

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
MESTRADO PROFISSIONAL EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO LEITE E
DERIVADOS**

MARIANA CABRAL MASELLI DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO MILKTECH NA DETECÇÃO DE FRAUDE POR ADIÇÃO DE ÁGUA
EM COMPARAÇÃO AO CRIOSCÓPIO**

JUIZ DE FORA

2018

MARIANA CABRAL MASELLI DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO MILKTECH NA DETECÇÃO DE FRAUDE POR ADIÇÃO DE ÁGUA
EM COMPARAÇÃO AO CRIOSCÓPIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados.

Orientadora: Prof.^a. Dr^a. Maria José Valenzuela Bell

JUIZ DE FORA

2018

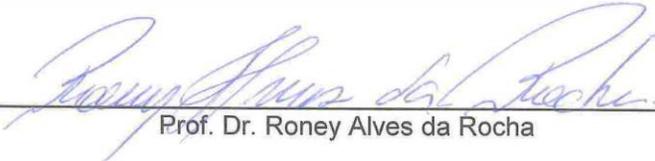
**Avaliação do Milktech na detecção de fraude por adição de
água em comparação ao Crioscópio**

Mariana Cabral Maselli de Oliveira

ORIENTADOR (A): Profª Drª Maria José Valenzuela Bell

Dissertação de Mestrado submetida ao Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados, da Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados.

Aprovada em 31/08/2018.



Prof. Dr. Roney Alves da Rocha



Prof. Dr. Marcio Roberto Silva



Profª Drª Maria José Valenzuela Bell

Dedico

Ao meu marido Frederico e meu filho Lucas por estarem sempre ao meu lado, me apoiando, incentivando e auxiliando nessa longa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Frederico pelo apoio, força e incentivo em todos os momentos. Essa conquista é nossa meu amor.

Ao meu filho Lucas pela compreensão nos momentos mais difíceis e por todo amor. Sua existência me faz ir adiante.

A minha cunhada e amiga Edith por toda ajuda, carinho, dedicação e paciência principalmente nos momentos mais difíceis. Obrigada de coração!

Aos meus familiares e amigos por toda torcida e incentivo nesse período.

A minha orientadora Profa. Dra. Maria José Valenzuela Bell, pela confiança, amizade, aprendizado e orientação durante toda minha caminhada.

Ao meu Prof. Márcio Roberto Silva da EMBRAPA por todo auxílio durante a disciplina, no decorrer do trabalho e principalmente no desfecho do mesmo referente à análise estatística e, a incansável paciência em demonstrar com tanto entusiasmo como conduzir e analisar de forma correta um projeto.

Aos professores da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), da Embrapa Gado de Leite e do Instituto de Laticínios Cândido Tostes por todo conhecimento compartilhado.

A Indústrias Flórida por acreditar nesse trabalho e permitir que o mesmo pudesse ser desenvolvido.

Aos meus amigos de trabalho e de vida Paula, Mauro e Lídia por todo apoio e dedicação a esse projeto. Sem vocês não seria possível.

Aos produtores rurais por toda colaboração e por permitirem que as análises pudessem ser realizadas.

A todos que direta ou indiretamente auxiliaram na construção desse projeto, muitíssimo obrigada!

“Cada sonho que você deixa para trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir.”

Steve Jobs

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo identificar através de análises estatísticas utilizando a metodologia Kappa, possíveis correlações existentes entre análises realizadas por uma nova metodologia (milktech) e pela metodologia padrão (crioscópio) em relação a adição fraudulenta de água em leite cru ainda nos tanques de expansão das propriedades, antes da chegada ao laticínio, evitando dessa maneira inúmeros prejuízos como o financeiro e a dificuldade no descarte do produto não conforme. Para isso foi utilizado um aparelho denominado milktech e realizada concomitantemente análises no crioscópio, utilizado hoje como método padrão para detecção de fraude por adição irregular de água no leite. Foram analisadas 250 amostras. Inicialmente as análises eram realizadas com o leite recebido no laticínio, sendo analisadas pelos dois métodos (milktech e crioscópio) e anotadas em formulário específico. Após esse período as amostras foram analisadas pelo milktech diretamente no tanque de expansão das propriedades da Zona da Mata Mineira, onde uma amostra era recolhida e levada ao laboratório para análise também no crioscópio e novamente pelo milktech, sendo os resultados anotados igualmente em formulário específico. Com a obtenção dos resultados foi realizada uma análise estatística de correlação dos dados coletados em campo pelo programa SPSS, indicando uma correlação significativa de 0,66 ($p < 0,001$) para os dados obtidos no laticínio e de 0,49 ($p = 0,007$) também significativo para os dados obtidos direto no tanque de expansão. Para os dois casos é necessária uma equação de ajuste para estimar o que seria o verdadeiro resultado, já que a diferença média entre os pares de amostras também foi significativa, sendo -0,014 (IC 95% -0,018 a -0,010) ($p < 0,001$) e -0,019 (IC 95% -0,027 a -0,011) ($p < 0,001$) respectivamente.

Palavras-chave: Leite, Adulterações, Crioscopia

ABSTRACT

This work aims to identify, through statistical analysis using the Kappa methodology, possible correlations between analyzes performed by a new methodology (milktech) and by the standard methodology (cryoscope) in relation to the fraudulent addition of water in raw milk still in the expansion tanks of the properties, before arriving at the dairy, thus avoiding numerous damages such as the financial and the difficulty in discarding the nonconforming product. For this, an apparatus called milktech was used and concomitantly performed in the cryoscope, used today as a standard method for detecting fraud by irregular addition of water in milk. 250 samples were analyzed. Initially the analyzes were performed with the milk received in the dairy, being analyzed by the two methods (milktech and cryoscope) and annotated in a specific form. After this period the samples were analyzed by milktech directly in the expansion tank of the properties of Zona da Mata Mineira, where a sample was collected and taken to the laboratory for analysis in the cryoscope and again by milktech, and the results were also annotated in a specific form. A statistical correlation analysis of the data collected in the field by the SPSS program was performed, indicating a significant correlation of 0.66 ($p < 0.001$) for the data obtained in the dairy industry and of 0.49 ($p = 0.007$) also significant for data obtained directly from the expansion tank. For both cases an adjustment equation is needed to estimate what the true result would be, since the mean difference between pairs of samples was also significant, being -0.014 (95% CI -0.018 to -0.010) ($p < 0.001$) and -0.019 (95% CI -0.027 to -0.011) ($p < 0.001$) respectively.

Keywords: Milk, Adulterations, Cryoscopy

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Imagem do crioscópio utilizado como medidor de referência da crioscopia e adição de água.....	22
Figura 2 –Milktech: Equipamento desenvolvido no Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais da UFJF.....	22
Figura 3 - Figura que mostra a relação entre a crioscopia acusada pelo milktech (Milktechlat, no laticínio) e a crioscopia acusada pelo crioscópio (criosc).....	42
Figura 4 - Figura mostrando a correlação entre as medidas de crioscopia (Milktechpro, na propriedade) e a crioscopia correspondente (criosc) medida na chegada do leite ao laticínio.....	43
Figura 5 - Figura mostrando a correlação entre os dados de crioscopia obtidos pelo Milktech no laticinio (Milktechlat) e na propriedade (Milktechpro).	45
Figura 6 - Tabela gerada pelo programa estatístico SPSS	45
Figura 7 - Tabela de análise da correlação do programa SPSS com os resultados coletados	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição Físico Química do Leite de Vaca Cru.....	16
Tabela 2 - Relação das amostras analisadas pelo Crioscópio e pelo Milktech no laticínio	33
Tabela 3 - Relação das amostras analisadas Crioscópio e pelo Milktech tanto no laticínio como no produtor	37
Tabela 4 - Parâmetros de Landis e Koch (1977) para interpretar a estatística de Kappa.....	47
Tabela 5 - Relação entre o número de amostras dentro e fora dos padrões em relação a Crioscopia indicadas pelo Milktech.....	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Conversão da densidade lida no termolactodensímetro para densidade a 15 °C. Valores em g/ml, omitindo-se os dois primeiros algarismos (1,0) – Temperatura entre 5 – 20 °C.....27

Quadro 2 - Conversão da densidade lida no termolactodensímetro para densidade a 15 °C. Valores em g/ml, omitindo-se os dois primeiros algarismos (1,0) – Temperatura entre 21 – 35 °C.....27

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1 O LEITE	15
3.2 ADULTERAÇÃO EM LEITE DE VACA CRU.....	17
3.2.1 ADIÇÃO DE ÁGUA	18
3.2.2 RECONSTITUINTES DE DENSIDADE	18
3.2.3 CONSERVADORES OU CONSERVANTES	18
3.2.4 ANTIBIÓTICOS.....	19
3.2.5 ALCALINOS/NEUTRALIZANTES/REDUTORES DE ACIDEZ....	19
3.2.6 FRAUDES MISTAS OU MISTURAS PRÉ-BALANCEADAS.....	19
3.3 PROPOSTA: Utilização de uma nova metodologia para detecção de fraude por aguagem em leite cru diretamente no tanque de expansão	21
3.4 O MILKTECH	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 MILKTECH – FUNCIONAMENTO	30
4.2. NO LATICÍNIO	31
4.3. NAS PROPRIEDADES RURAIS DA ZONA DA MATA MINEIRA	32
4.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	41
5 RESULTADOS	41
6 CONCLUSÃO.....	49
CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

O leite bovino é um dos alimentos mais produzidos e consumidos em todo o mundo, sendo essencial fonte de nutrientes na dieta humana. Sua composição é rica em gorduras, proteínas, vitaminas, cálcio, sais, entre outros, com mais de cem mil constituintes como vitaminas e minerais (WALASTRA E JENNESS, 1987). Por se tratar de um produto importante na alimentação as exigências estão cada vez maiores por parte da indústria, órgãos fiscalizadores e dos próprios consumidores. Do ponto de vista tecnológico, a qualidade da matéria prima é um dos maiores entraves ao desenvolvimento e consolidação da indústria de laticínios no Brasil (PEDRAS, 2007).

A demanda por produtos lácteos com maior vida de prateleira e a conservação das características sensoriais, nutritivas e de segurança são requisitos cada vez mais importantes para o consumidor, para a indústria e conseqüentemente para o produtor, visto que a qualidade do leite tem como ponto de partida o local de produção. O principal conceito de qualidade é que não há como melhorá-la depois que o leite deixa a fazenda (FONSECA & SANTOS, 2007).

A melhoria da qualidade do leite resulta em um maior rendimento e qualidade dos derivados lácteos produzidos, trazendo benefícios para a indústria e para o consumidor. São diversos os fatores que contribuem para a perda dessa qualidade, entre eles: doença no rebanho, falta de higiene na ordenha e com os utensílios usados, qualidade da água, acondicionamento, transporte inadequado e adulteração após o processo de ordenha (CORTEZ E CORTEZ, 2008).

Considera-se leite fraudado, adulterado ou falsificado quando este for adicionado de água, tiver sofrido subtração de qualquer dos seus componentes ou for adicionado de substâncias conservadoras ou de quaisquer elementos estranhos à sua composição (BRASIL, 1997).

A qualidade dos alimentos é um problema mundial, sendo necessária a detecção de produtos fraudados e de qualidade inferior no mercado. Nas indústrias de laticínios, os principais prejuízos com as fraudes são a redução do rendimento de alguns produtos lácteos, a diminuição do valor nutricional, a alteração da qualidade dos

produtos beneficiados e o risco aos consumidores em virtude da presença de substâncias que podem causar mal a saúde, tais como agente antimicrobiano, reconstituente de densidade e neutralizante de acidez entre outras. Inicialmente, as adulterações do leite almejavam o aumento do volume, por meio da adição de água, e desnate para produção de creme de leite. Posteriormente, foram surgindo novos tipos de adulterações, como adição de soro de leite, de substâncias conservantes (peróxido de hidrogênio), neutralizantes (hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio) e reconstituintes da densidade e crioscopia (sal, açúcar, maltodextrina).

Moore et al. (2012) criaram um banco de dados sobre fraudes em alimentos entre 1980 e 2010. Dentre as adulterações relatadas em periódicos acadêmicos, a adulteração em leite ocupou a segunda posição, atrás apenas da adulteração em azeite.

A fraude mais comumente observada envolve a adição de água associada a restauradores de densidade ou soro de leite para aumentar o volume; substâncias neutralizantes como bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio para neutralizar a acidez causada por microrganismos; e conservantes como hipoclorito, cloro, peróxido de hidrogênio, formaldeído e bactericidas ou substâncias bacteriostáticas para controlar o crescimento de microrganismos e prolongar a vida de prateleira do produto (KARTHEEK et al., 2011).

Além da motivação financeira, a dificuldade na detecção de fraudes apenas através de testes de rotina incita práticas defraudadoras do leite (KARTHEEK et al., 2011).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) publicou, em 2002, a Instrução Normativa nº 51, IN 51 e em 29 de dezembro de 2011 publicou a Instrução Normativa nº 62, IN 62, onde regulamenta a produção, identidade, qualidade, coleta e transporte do leite tipo A, leite cru refrigerado e leite pasteurizado. A IN 62 altera basicamente o cronograma que rege os parâmetros de qualidade do leite.

Nesse contexto, o presente estudo traz uma análise comparativa entre duas técnicas (Metodologia padrão e nova metodologia) analíticas instrumentais empregadas na detecção de adulteração por adição irregular de água em leite de vaca cru diretamente no tanque de expansão de propriedades rurais, intensificando desta forma

que a indústria e, conseqüentemente o consumidor não receba um produto de qualidade duvidosa.

2.OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Testar, comparar e aplicar o uso da nova tecnologia (milktech) em substituição a metodologia oficial utilizada para detecção de fraude no leite principalmente por adição de água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar possíveis fraudes no leite cru ainda nos tanques de expansão das propriedades rurais.
- Detectar adição irregular de água no leite cru ainda nos tanques de expansão das propriedades rurais.
- Verificar a existência de correlação entre os dois métodos (crioscópio e milktech)
- Incentivar o uso da nova metodologia estudada

3.REVISÃO DE LITERATURA

3.1. O LEITE

Segundo a Instrução Normativa nº62 de 29/12/2011 do MAPA: O leite é o produto oriundo da ordenha completa, em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas. Todavia, o leite de outros animais deve denominar-se segundo a espécie de que proceda (BRASIL, 2011).

A composição do leite é importante para garantir sua qualidade nutricional e aptidão para consumo humano. O leite possui em torno de cem mil constituintes distintos. Contudo, a composição aproximada do leite pode ser apresentada segundo a **Tabela 1** abaixo.

Tabela 1 - Composição Físico Química do Leite de Vaca Cru

CONSTITUINTE	TEOR %	VARIAÇÃO %
Água	87,3	85,5 – 88,7
Lactose	4,6	3,8 – 5,3
Gordura	3,9	2,4 – 5,5
Proteína	3,5	2,3 – 4,4
Substâncias minerais	0,6	0,5 – 0,8
Ácidos orgânicos	0,1	0,1 – 0,2

FONTE: Adaptado de SAADE, J., SILVEIRA Junior, L., LOPES, D.F.

O leite é considerado uma das principais fontes de riboflavina (vitamina B2), que atua como coenzima nos processos metabólicos da cadeia respiratória. Da mesma forma, a vitamina A importante para a saúde ocular e na manutenção e multiplicação celular, apresenta-se com teor significativo no leite. Interessante ressaltar que, por ser uma vitamina lipossolúvel, os leites semidesnatado e desnatado possuem menor quantidade dessa substância quando comparada ao leite integral (PEREIRA, 2014). Tal produto é considerado também o principal alimento fonte de cálcio para a nutrição humana (FAO, 2013). Desta forma, caso o consumo de leite não esteja de acordo com o preconizado, há indícios de que essa inadequação se reflita também na ingestão de cálcio (FREIRE E COZZOLINO, 2009).

Devido ao seu perfil nutricional, o leite tem sido estudado em pesquisas que versam sobre a importância de sua ingestão nas diferentes fases da vida, assim como em potenciais benefícios à saúde atribuídos a seu consumo, desde que associado a hábitos de vida saudáveis, como uma alimentação equilibrada e a prática regular de atividade física (FAO, 2013).

Em relação a parte microbiológica, o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Leite Cru Refrigerado inserido na Instrução Normativa nº62 apresenta requisitos que definem o controle da qualidade do leite, como os limites para contagem bacteriana total (CBT) e contagem de células somáticas (CCS), sendo:

- **CBT: até 30/06/2018** padrão máximo de **300.000 UFC/ml** e somente para as regiões Norte e Nordeste até 30/06/2019. A partir dessas datas, o índice deverá cair para máximo de **100.000 UFC/ml**.
- **CCS: até 30/06/2018** padrão máximo de **500.000 céls./ml** e somente para as regiões Norte e Nordeste até 30/06/2019. A partir dessas datas, o índice deverá cair para máximo de **400.000 céls./ml**.

O leite também apresenta sais, os quais formam ânions e cátions que respondem pelas propriedades elétricas do leite. Os mais importantes são Na^+ , K^+ e Cl^- (ZANINELLI & TANGORRA, 2007). Estes íons são transportados pelas células da glândula mamária a partir do sangue em condições normais (SANTOS, 2005). Há alguns trabalhos na literatura que demonstram que medidas elétricas podem ser utilizadas para a detecção de mastite (NORBERG et al., 2006), já que nessa situação as concentrações de Na^+ e Cl^- ficam elevada, assim como a condutividade elétrica.

3.2. ADULTERAÇÃO EM LEITE DE VACA CRU

A adulteração da matéria prima torna-se um grande desafio para a indústria, a qual implementa rigoroso padrão de análises técnicas para o rastreamento das possíveis adulterações, com intuito da melhoria da qualidade de seu produto. As análises mais utilizadas são: determinação da acidez, índice crioscópico, densidade, percentual de gordura, extrato seco desengordurado (ESD), extrato seco total (EST), proteína, além de verificação de neutralizantes de acidez e reconstituintes de densidade.

As principais fraudes no leite são:

3.2.1. ADIÇÃO DE ÁGUA

Em se tratando de leite é o tipo de fraude mais antigo, simples e comum que se tem conhecimento. Essa fraude acarreta diminuição do valor nutricional, aumento dos custos com transporte e da energia empregada no processamento, queda de rendimento na fabricação de derivados (FURTADO, 2010).

3.2.2. RECONSTITUINTES DE DENSIDADE

Trata-se de substâncias que são adicionadas com o objetivo de recompor a densidade de um leite original mascarando uma fraude com água, ou soro oriundo da fabricação de queijo. São exemplos de reconstituintes, o cloreto de sódio, o açúcar, o álcool e a maltodextrina (FURTADO, 2010).

3.2.3. CONSERVADORES OU CONSERVANTES

Normalmente se utilizam substâncias químicas ou outros agentes, os quais exercem ação sobre o desenvolvimento dos microrganismos, pois, retardam a multiplicação. Em leite fluido, são substâncias adicionadas fraudulentamente, no intuito de aumentar a vida útil do produto, a exemplo do formaldeído, peróxido de hidrogênio (água oxigenada), entre outros. Peróxido é usado como conservante do leite, pois,

possui ação bactericida (mata a bactéria) e/ou bacteriostática (detém o crescimento de bactérias) na microbiota presente. O emprego de tais substâncias conservadoras possui ação prejudicial à saúde do consumidor e a certas aplicações (FURTADO, 2010).

3.2.4. ANTIBIÓTICOS

Mesmo que incorporados acidentalmente, como por exemplo, quando o gado está em tratamento veterinário e não há o descarte do leite no prazo adequado, esta incorporação é condenada. Em caso de tratamento veterinário; segundo a legislação o animal em tratamento, deve ser afastado do resto do rebanho por um período de 72 horas. Entretanto, o tempo de eliminação depende de uma série de fatores como via de inoculação, dose, estado fisiológico da glândula mamária e tipo de antibiótico, podendo alcançar até 141 horas (FURTADO, 2010).

3.2.5. ALCALINOS/NEUTRALIZANTES/REDUTORES DE ACIDEZ

Neutralizantes da acidez: são normalmente empregados para mascarar a acidez produzida pelos micro-organismos. Seu uso acarreta resultados de análises indicando baixa acidez e alto pH. As substâncias neutralizantes são adicionadas no intuito de retirar a acidez desenvolvida por micro-organismos, que desdobram a lactose em ácido láctico. A neutralização ilegal da acidez pode mascarar a acidez real tornando um leite de péssima qualidade em um leite aceitável segundo a legislação brasileira. São exemplos de redutores de acidez o bicarbonato de sódio e o hidróxido de sódio (FURTADO, 2010).

3.2.6. FRAUDES MISTAS OU MISTURAS PRÉ-BALANCEADAS

Esta é sem dúvida uma das fraudes que mais preocupam, uma vez que é mais difícil de ser detectada. O objetivo é mascarar adulterações com água e soro, principalmente, e que combinam estes adulterantes a outros elementos, como sal,

açúcar e amiláceos, mencionados anteriormente. Estas combinações visam corrigir, principalmente, a densidade e o ponto de congelamento (crioscopia) do leite.

Dentre essas fraudes, a adição de água ao leite ainda é a prática mais usual na adulteração da matéria prima por parte dos produtores que visam aumentar o volume de “leite” e, conseqüentemente aumentar o lucro (Abrantes, 2015). Por esta razão, indústrias de laticínios monitoram de perto esse tipo de fraude por parte dos fornecedores de leite e podem estabelecer padrões adicionais para pagamento por qualidade. Além disso, as fraudes mistas citadas acima vêm sofrendo um crescente aumento já que sua detecção se torna mais difícil devido à combinação com outros elementos além da água, burlando, por exemplo, a identificação de fraude por aguagem pelo método do crioscópio (FURTADO, 2010).

A Instrução Normativa nº 68, de 12 de dezembro de 2006, contém os métodos analíticos oficiais físico-químicos para controle de leite e produtos lácteos (BRASIL, 2006).

O leite cru refrigerado na propriedade rural e transportado a granel, deverá ser analisado pelo estabelecimento industrial beneficiador, no seu próprio laboratório, para cada compartimento de cada tanque móvel utilizado no seu transporte, em relação aos seguintes parâmetros de qualidade (BRASIL, 2011):

- ❖ Avaliação sensorial: aspecto e coloração
- ❖ Avaliação sensorial: odor
- ❖ Matéria Gorda (g/100 g)
- ❖ Densidade relativa a 15 °C
- ❖ Acidez titulável (g ácido láctico/100 ml)
- ❖ Extrato seco desengordurado (g/100 g)
- ❖ Extrato seco total (g/100 g)
- ❖ Temperatura (°C)
- ❖ Teste do alizarol
- ❖ Índice crioscópico
- ❖ Proteína Total (g/100 g)
- ❖ Densidade
- ❖ Pesquisa de resíduos de antibióticos
- ❖ Pesquisa de resíduos de outros agentes inibidores do crescimento microbiano:
 - Peróxido de hidrogênio
 - Formaldeído

- Sanitizantes (cloro e hipocloritos)
- ❖ Pesquisa de reconstituintes da crioscopia
 - Álcool etílico
- ❖ Pesquisa de reconstituintes da densidade
 - Sacarose
 - Cloretos
 - Amido
- ❖ Pesquisa de neutralizantes da acidez
 - pH
 - Hidróxido de sódio
 - Carbonatos e Bicarbonatos

Diante do aumento da descoberta de fraudes no leite é de suma importância o rigoroso controle de qualidade das indústrias, porém, tais análises oficiais possuem baixo rendimento analítico e mão de obra especializada e, ainda assim, estão sujeitas a falha na detecção de determinadas fraudes, apesar de serem utilizadas pela maior parte dos laticínios.

Nesse contexto, a utilização de novas metodologias que consigam identificar de forma mais rigorosa esses tipos de fraudes devem ser cada vez mais colocados em práticas diárias para uma maior garantia de qualidade da matéria prima utilizada.

3.3. PROPOSTA: Utilização de uma nova metodologia para detecção de fraude por aguagem em leite cru diretamente no tanque de expansão

Para o monitoramento dessas fraudes, as empresas lançam mão do índice crioscópico ou crioscopia, que é a medida do ponto de congelamento do leite ou da depressão do ponto de congelamento do leite em relação ao da água. O teste é realizado em um aparelho denominado crioscópio (Figura 1), no qual a amostra do leite é congelada e o ponto de congelamento é lido em um termômetro muito preciso, sendo estabelecido um padrão de $-0,530\text{ }^{\circ}\text{H}$ a $-0,555\text{ }^{\circ}\text{H}$. A crioscopia indica a temperatura de congelamento do leite, sendo que essa medição do ponto de congelamento é usada como forma de detectar fraude por adição de água. O ponto de congelamento é determinado, principalmente, pelos elementos solúveis do leite, em especial a lactose.

Essa análise representa um importante atributo qualitativo do leite “in natura” e um determinante da autenticidade do leite de consumo.

No entanto, esse tipo de fraude é normalmente realizado nos tanques na própria fazenda, ou mesmo, no caminhão, durante o transporte até o laticínio. Dessa forma, a necessidade de se realizar o rastreamento de um leite fraudado na própria propriedade tem se tornado cada vez maior com intuito de diminuição dos gastos em logística levando ao descarte da matéria prima inidônea. Pensado nisso foi desenvolvido um aparelho portátil conhecido como milktech.



Figura 1- Imagem do crioscópio utilizado como medidor de referência da crioscopia e adição de água.



Figura 2 –Milktech: Equipamento desenvolvido no Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais da UFJF.

3.4. O MILKTECH

Neste projeto propõem-se testar um equipamento desenvolvido na UFJF, o milktech (depósito de patente número PI0805121-6, Brasil). O equipamento que demorou dez anos para ser desenvolvido detecta o problema em poucos segundos. A ferramenta foi criada para ser usada principalmente em fazendas, para testar o leite de cada propriedade, antes de chegar ao laticínio.

A ideia de criar o equipamento surgiu após a verificação de que em torno de 50% dos produtos testados apresentavam adulterações, porém, o diagnóstico ficava comprometido, já que as análises feitas através do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) podem demorar até um mês para ficarem prontas, e o produto pode acabar indo para o mercado, mesmo irregular. O teste feito pelo aparelho dura aproximadamente 15 segundos. A ferramenta mede a temperatura e faz o processamento para avaliar a qualidade do leite, se está, ou não, bom para consumo.

A legislação específica é bem clara no que diz respeito às fraudes, quando no Artigo 543 do RIISPOA cita: "... o leite não pode conter nenhuma substância estranha adicionada..." Exceção se aplica ao Leite UHT, que pode conter os aditivos citrato ou fosfato de sódio como estabilizantes.

Tal aparelho amplia a verificação da adulteração no leite por adição de água, informando a crioscopia de maneira indireta, a partir da correlação que existe entre as grandezas elétricas medidas por ele e a crioscopia tradicional, ou de outros reconstituintes. Habitualmente os compradores tinham apenas a possibilidade de checar o acréscimo de água, prática mais comum, pelo crioscópio. Este equipamento não detectava outras substâncias, como sal, açúcar, álcool, soda cáustica e água oxigenada, que são colocadas no leite para recuperá-lo ou burlar a conferência do crioscópio, o que atualmente tornou-se possível.

O crioscópio é um equipamento grande e pesado e necessita de uma fonte de tensão alternada, ao contrário, o milktech é portátil, com bateria recarregável e mais barato, podendo ser levado até o tanque (NASCIMENTO, 2016).

Sendo assim, a realização de análises comparativas de fraude por adição de água no leite pelo método de crioscopia e pelo milktech, tanto do leite recebido nas Indústrias, como do leite direto no tanque torna-se cada vez mais necessária, assim

como o aprimoramento, incentivo e validação da aplicabilidade das análises realizadas pelo milktech.

4.MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas 250 amostras de leite cru refrigerado coletados de diversos produtores da região da Zona da Mata Mineira e Campo das Vertentes, e recebido em caminhões isotérmicos pelo laticínio localizado em Juiz de Fora em um universo em torno de 30 amostras diárias recebidas. Tais amostras eram analisadas através dos testes de plataforma, ou seja, pelas análises obrigatórias do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) como: Alizarol, determinação da acidez, índice crioscópico, densidade, percentual de gordura, extrato seco desengordurado (ESD), extrato seco total (EST), proteína, além de verificação de neutralizantes de acidez e reconstituintes de densidade seguindo a metodologia descrita abaixo (Pereira, 2001). As análises foram feitas ao longo de 2 anos, com início em junho de 2017 e distribuídas ao longo do tempo para que este não fosse um interferente na elaboração do projeto.

Além das análises obrigatórias de recepção as amostras eram igualmente analisadas pelo novo equipamento, o milktech e os dados anotados em planilha específica para posterior comparação. Em um segundo momento as análises eram realizadas pelo milktech diretamente no tanque de expansão das propriedades, antes da sua chegada ao laticínio e as amostras coletadas in loco eram posteriormente analisadas pelos dois métodos (crioscópio e milktech) novamente no laticínio e, os dados gerados em todas as situações eram anotados em planilha específica para comparação.

Antes de cada análise realizada com o milktech, era realizada uma calibração com uma amostra de leite cru que estivesse dentro dos padrões de qualidade. No caso das análises realizadas diretamente nas propriedades, o leite cru que foi utilizado para a finalidade de calibração foi transportado em uma garrafa plástica

de um litro e dentro de uma caixa térmica com gelo para que a temperatura se mantivesse estável.

As análises oficiais foram realizadas da seguinte forma na indústria em questão:

a) ACIDEZ

- Coletou-se 10 ml de amostra de leite em um béquer;
- Adicionou-se 4 a 5 gotas de fenolftaleína a 1%;
- Solução dornic (1/9 N de NaOH);
- Realizou-se a titulação com solução dornic até o aparecimento de discreta coloração rósea, permanente por pelo menos 30 segundos;
- O resultado correspondente à leitura na bureta (acidímetro próprio) do volume de solução consumida.

Faixa de acidez aceitável para o produto: 14 a 18 °D.

b) DETERMINAÇÃO DE PH

- Coletou-se 50 ml de amostra de leite em um béquer;
- Introduziu-se o eletrodo na amostra;
- Aguardou-se estabilização do valor no painel e fez-se a leitura;

***pHmetro de bancada – Marca Ohaus, com correção de temperatura.**

c) DENSIDADE

- Transferiu-se 500 ml de leite para uma proveta, evitando formação de espuma e incorporação de ar;
- Introduziu-se cuidadosamente o termolactodensímetro perfeitamente limpo e seco, girando-o para romper a tensão superficial;
- Após a estabilização, realizou-se a leitura da temperatura e da densidade;

- Caso a temperatura de leitura não seja exatamente 15 °C, corrigir a densidade lida para densidade a 15°C por meio do **Quadro 01** ou da fórmula abaixo;

$$\bullet \quad d_{15} = d_{\text{lida}} + (T - 15) \times K$$

Em que:

d_{15} : densidade corrigida para 15 °C;

d_{lida} : densidade lida no termolactodensímetro;

T: temperatura lida no termolactodensímetro;

K: fator que apresenta os seguintes valores, de acordo com a temperatura da amostra:

- K = 0,2 (temperatura até 25 °C)
- K = 0,25 (temperatura entre 25,1 e 30 °C)
- K = 0,3 (temperatura superior a 30,1 °C).

Quadro 1. Conversão da densidade lida no termolactodensímetro para densidade a 15° C. Valores em g/mL, omitindo-se os dois primeiros algarismos (1,0) – temperaturas entre 5-20° C

		T e m p e r a t u r a															
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D e n s i d a d e	20	180	182	184	186	188	190	192	194	196	198	200	202	204	206	208	210
	21	190	192	194	196	198	200	202	204	206	208	210	212	214	216	218	220
	22	200	202	204	206	208	210	212	214	216	218	220	222	224	226	228	230
	23	210	212	214	216	218	220	222	224	226	228	230	232	234	236	238	240
	24	220	222	224	226	228	230	232	234	236	238	240	242	244	246	248	250
	25	230	232	234	236	238	240	242	244	246	248	250	252	254	256	258	260
	26	240	242	244	246	248	250	252	254	256	258	260	262	264	266	268	270
	27	250	252	254	256	258	260	262	264	266	268	270	272	274	276	278	280
	28	260	262	264	266	268	270	272	274	276	278	280	282	284	286	288	290
	29	270	272	274	276	278	280	282	284	286	288	290	292	294	296	298	300
	30	280	282	284	286	288	290	292	294	296	298	300	302	304	306	308	310
	31	290	292	294	296	298	300	302	304	306	308	310	312	314	316	318	320
	32	300	302	304	306	308	310	312	314	316	318	320	322	324	326	328	330
	33	310	312	314	316	318	320	322	324	326	328	330	332	334	336	338	340
	34	320	322	324	326	328	330	332	334	336	338	340	342	344	346	348	350
	35	330	332	334	336	338	340	342	344	346	348	350	352	354	356	358	360

Quadro 2. Conversão da densidade lida no termolactodensímetro para densidade a 15° C. Valores em g/mL, omitindo-se os dois primeiros algarismos (1,0) – temperaturas entre 21-35° C

		T e m p e r a t u r a														
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
D e n s i d a d e	20	212	214	216	218	220	228	230	233	235	238	248	251	254	257	260
	21	222	224	226	228	230	238	240	243	245	248	258	261	264	267	270
	22	232	234	236	238	240	248	250	253	255	258	268	271	274	277	280
	23	242	244	246	248	250	258	260	263	265	268	278	281	284	287	290
	24	252	254	256	258	260	268	270	273	275	278	288	291	294	297	300
	25	262	264	266	268	270	278	280	283	285	288	298	301	304	307	310
	26	272	274	276	278	280	288	290	293	295	298	308	311	314	317	320
	27	282	284	286	288	290	298	300	303	305	308	318	321	324	327	330
	28	292	294	296	298	300	308	310	313	315	318	328	331	334	337	340
	29	302	304	306	308	310	318	320	323	325	328	338	341	344	347	350
	30	312	314	316	318	320	328	330	333	335	338	348	351	354	357	360
	31	322	324	326	328	330	338	340	343	345	348	358	361	364	367	370
	32	332	334	336	338	340	348	350	353	355	358	368	371	374	377	380
	33	342	344	346	348	350	358	360	363	365	368	378	381	384	387	390
	34	352	354	356	358	360	368	370	373	375	378	388	391	394	397	400
	35	362	364	366	368	370	378	380	383	385	388	398	401	404	407	410

O resultado é expresso em gramas/litro, (g/L) ou gramas por ml.

Ex: 1.032,2 g/L ou 1,032 g/ml.

Faixa de densidade aceitável para o produto: 1.028,0 a 1.034,0 g/L.

d) CRIOSCOPIA

- Utilizou-se 2,5 mL da amostra de leite a ser analisada em tubo próprio (limpo e seco) para crioscopia, introduzindo-o no equipamento (Crioscópio).

O padrão de crioscopia para o leite no recebimento está entre -0,530 e -0,555 °H.

*Crioscópio modelo ITR

Para resultados inferiores ao padrão fazer o cálculo da estimativa de fraude por adição de água, com base na seguinte fórmula:

$$\%H_2O = \frac{T - T_A}{T} (100 - ES)$$

Em que:

%H₂O: porcentagem de fraude com água;

T: depressão do ponto de congelamento do leite genuíno;

T_A: depressão do ponto de congelamento da amostra;

ES: porcentagem de extrato seco total da amostra.

Caso o resultado precise ser expresso em °C, fazer a conversão entre as unidades:

$$DPC_{°C} = DPC_{°H} \div 1,03562$$

e) ALIZAROL

- Pipetou-se para um tubo de ensaio 5 ml de leite;
- Adicionou-se 5 ml de alizarol (iniciar com 76 °GL);
- Homogeneizou-se.

O resultado no geral deve ser um líquido de coloração rósea lisa e sem grumos aderidos a parede do tubo para considerar o leite bom; Coloração amarela para leite ácido e uma coloração violácea para leite alcalino.

f) GORDURA / EST / ESD / PTN

Na indústria em questão tais testes foram realizados por um aparelho denominado Ecomilk*, no qual, através de uma amostra de leite analisa-se os parâmetros em questão liberando o resultado em poucos minutos.

***Ecomilk marca Cap-Lab**

g) ANTIBIÓTICOS

O teste foi realizado por meio de kit's rápidos de detecção, onde o resultado é visualizado qualitativamente em uma fita indicativa após 5 minutos do início da análise.

h) CLORETOS

- Coletou-se 10 ml de amostra de leite em um béquer;
- Adicionou-se 0,5 mL da solução de cromato de potássio 5% e 4,5 mL da solução de nitrato de prata 0,1 N;
- Realizou-se agitação e verificação da coloração da mistura.

Coloração amarela: presença de cloretos (resultado positivo).

Observação: *O resultado positivo de coloração amarela indica a presença de cloretos em quantidades superiores à faixa normal (0,08 a 0,1 %).*

i) FORMOL

- Coletou-se 2 ml de amostra de leite em um béquer;
- Adicionou-se 2 ml de ácido clorídrico e 0,5mL de cloreto férrico 2,5%;
- Realizou-se agitação e foi submetido à ebulição;
- Observou-se a coloração da mistura.

Coloração violácea: presença de formol (resultado positivo).

j) HIPOCLORITOS

- Coletou-se 5 ml de amostra de leite em um béquer;
- Adicionou-se 0,5 mL de iodeto de potássio 7,5%;
- Realizou-se agitação e observação da coloração da mistura.

Coloração amarela: presença de hipocloritos (positivo).

I) NEUTRALIZANTES DE ACIDEZ

- Adicionou-se 5 ml de leite e 10 ml de álcool etílico neutralizado;
- Agitou-se e adicionou-se 2 gotas de solução de ácido rosólico a 2 %;
- Observou-se a coloração da mistura após agitação.

Positivo: coloração vermelho-carmim.

4.1. MILKTECH – FUNCIONAMENTO

O milktech é um aparelho baseado em medidas elétricas, sob patente no PI0805121-6, cujo hardware e software foram desenvolvidos no grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais da UFJF. Os dados são coletados e processados por um microprocessador, que armazena, processa e fornece o resultado das análises e forma rápida e reprodutível. Cada teste leva aproximadamente 15 segundos para ser realizado. O equipamento permite o registro das informações por produtor, podendo gerar um relatório, no qual são fornecidas as informações de volume analisado, temperatura, crioscopia e porcentagem de água detectada (nos casos de eventual fraude). Utiliza baterias que permitem autonomia de aproximadamente 12h de medidas em campo. Também pode ser recarregado no próprio caminhão, utilizando o carregador automotivo de 12 V.

O milktech fornece informações quantitativas de adição de água (em %), juntamente com a crioscopia relacionada. Além disso, fornece informações qualitativas nos casos de adição de cloretos, bicarbonato de sódio e soda cáustica. Nesta situação, fornece a informação:

“SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ”.

No caso de leite em conformidade, pode fornecer as informações:

1. **LEITE BOM** e a crioscopia relacionada.
2. **LEITE REGULAR** e a crioscopia relacionada.

Neste caso, a informação “REGULAR” indica que o leite está dentro das especificações, porém muito próximo ao limite. Dessa forma, o leite REGULAR é ainda um leite considerado bom.

O milktech foi utilizado em duas situações diferentes: no laticínio, de forma simultânea às análises de rotina, e num segundo momento, na propriedade, antes do leite ser coletado pelo caminhão. Para tanto foi estabelecida a seguinte rotina: Primeiramente, o milktech foi utilizado no laticínio. Nesta etapa foram realizadas em torno de 300 análises.

Na segunda etapa, O milktech foi utilizado nas propriedades, nos tanques de armazenamento, antes de ser coletado pelo caminhão.

Nos dois casos, os resultados mostrados pelo Milktech foram comparados aos obtidos no laticínio pelo crioscópio.

4.2. NO LATICÍNIO

As mesmas amostras foram analisadas simultaneamente pelo Milktech, sendo o mesmo calibrado antecipadamente a cada análise com uma amostra controle e, os dados obtidos lançados em planilha específica (**Tabela 2**) para posterior comparação dos resultados. Em sequência tais resultados eram submetidos as análises estatísticas pelo programa SPSS e comparados.

As análises foram realizadas levando-se em conta as diferentes linhas de leite coletadas e em períodos distintos, assim como em dias aleatórios e em diferentes horários do dia para que os resultados gerados não tivessem nenhum interferente externo.

As amostras que apresentaram algum tipo de alteração no resultado, independente da metodologia aplicada foram enviadas ao laboratório localizado no departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora para realização de testes mais sensíveis de detecção, apresentando ou confirmando um determinado resultado com maior confiabilidade, como no caso da presença de cloretos, por exemplo.

4.3. NAS PROPRIEDADES RURAIS DA ZONA DA MATA MINEIRA

Em um segundo momento 60 análises foram realizadas pelo MilkTech diretamente no tanque de expansão de diversas propriedades na região de Chácara – MG, Náutico – MG e Silveirânia - MG sendo os resultados anotados novamente em planilha específica. Antes de cada análise o equipamento foi calibrado com um leite cru de procedência conhecida e da qual as análises se apresentavam dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento para posterior leitura da amostra de leite do tanque de expansão. Além disso, uma amostra desse leite analisado era coletada em frascos plásticos de 200 ml e acondicionadas em caixas térmicas com gelo, sendo levadas ao final para o laticínio e submetidas mais uma vez por análises pelo Milktech e concomitantemente pelo crioscópio. Da mesma forma no final das análises, os resultados obtidos eram anotados igualmente em formulário específico. Após a análise de todos os dados, os resultados foram lançados no programa de base de dados estatísticos SPSS para comparação dos mesmos.

Tabela 2 - Relação das amostras analisadas pelo Crioscópio e pelo Milktech no laticínio

AMOSTRA	CRIOSCÓPIO			MILKTECH 01		RESULTADO
	CRIO.	% DE ÁGUA	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM
AMOSTRA 1	-0,547	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ *
AMOSTRA 2	-0,534	0,00	10,5	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 3	-0,525	0,94	17,2	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 4	-0,543	0,00	18,1	-0,530	0,00	LEITE REGULAR
AMOSTRA 5	-0,535	0,00	16,8	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 6	-0,535	0,00	17,7	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 7	-0,569	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ *
AMOSTRA 8	-0,544	0,00	13,3	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 9	-0,537	0,00	11,2	-0,531	0,00	LEITE REGULAR

AMOSTRA	CRIOSCÓPIO			MILKTECH 01		RESULTADO
	CRIO.	% DE ÁGUA	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM
AMOSTRA 10	-0,542	0,00	4,8	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 11	-0,537	0,00	5,9	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 12	-0,540	0,00	7,0	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 13	-0,542	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ *
AMOSTRA 14	-0,534	0,00	8,0	-0,525	0,94	LEITE REGULAR
AMOSTRA 15	-0,544	0,00	7,3	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 16	-0,540	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ *
AMOSTRA 17	-0,543	0,00	6,0	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 18	-0,546	0,00	5,7	-0,533		LEITE REGULAR
AMOSTRA 19	-0,547	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ *

AMOSTRA	CRIOSCÓPIO			MILKTECH 01		RESULTADO
	CRIO.	% DE ÁGUA	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM
AMOSTRA 20	-0,544	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ *
AMOSTRA 21	-0,550	0,00	10,0	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 22	-0,537	0,00	82,0	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 23	-0,531	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ **
AMOSTRA 24	-0,560	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ *
AMOSTRA 25	-0,532	0,00	10,2	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 26	-0,544	0,00	12,2	-0,539	0,00	LEITE REGULAR
AMOSTRA 27	-0,545	0,00	8,2	-0,530	0,00	LEITE BOM
AMOSTRA 28	-0,581	0,00				SUSPEITO / ADIÇÃO DE RECONSTITUINTES OU ALTA ACIDEZ *
AMOSTRA 29	-0,546	0,00	9,6	-0,526	0,75	LEITE REGULAR

AMOSTRA	CRIOSCÓPIO			MILKTECH 01		RESULTADO
	CRIO.	% DE ÁGUA	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM
AMOSTRA 30	-0,512	3,39	9,8	-0,530	0,00	LEITE BOM

Fonte: A autora

***Leite com presença de cloreto em teste de confirmação de fraude.**

****Leite com presença de bicarbonato em teste de confirmação de fraude.**

Tabela 3 - Relação das amostras analisadas Crioscópio e pelo Milktech tanto no laticínio como no produtor

AMOSTRA	CRIOSCÓPIO			MILKTECH LATICÍNIO		RESULTADO	MILKTECH PRODUTOR			RESULTADO
	CRIO.	%DE ÁGUA	TEMP.	CRIO.	%DE ÁGUA	MENSAGEM	TEMP.	CRIO.	%DE ÁGUA	MENSAGEM
AMOSTRA 1	-0,533		14,7	-0,530		LEITE BOM	7,8	-0,530		LEITE BOM
AMOSTRA 2	-0,546		11,9	-0,530		LEITE BOM	6,5	-0,530		LEITE BOM
AMOSTRA 3	-0,561		6,0	-0,540		LEITE REGULAR	4,0	-0,538		LEITE REGULAR
AMOSTRA 4	-0,542		10,0	-0,530		LEITE BOM	7,1	-0,529		LEITE REGULAR
AMOSTRA 5	-0,540		12,6	-0,530		LEITE BOM	9,3	-0,530		LEITE BOM
AMOSTRA 6	-0,555		13,6	-0,530		LEITE BOM	4,8	-0,540		LEITE REGULAR
AMOSTRA 7	-0,553		12,6	-0,530		LEITE BOM	9,0	-0,530		LEITE BOM
AMOSTRA 8	-0,554		9,0	-0,530		LEITE BOM	8,0	-0,530		LEITE BOM

AMOSTRA	CRIOSCÓPIO		MILKTECH LATICÍNIO		RESULTADO	MILKTECH PRODUTOR			RESULTADO	
	CRIO.	% DE ÁGUA	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM
AMOSTRA 9	-0,531		8,3	-0,530		LEITE BOM	6,6	-0,530		LEITE BOM
AMOSTRA 10	-0,565		7,9	-0,538		LEITE REGULAR				SUSPEITO *
AMOSTRA 11	-0,545		9,1	-0,530		LEITE BOM	8,9	-0,530		LEITE BOM
AMOSTRA 12	-0,546		11,0	-0,534		LEITE REGULAR	7,0	-0,538		LEITE REGULAR
AMOSTRA 13	-0,549		10,0	-0,530		LEITE BOM	5,0	-0,553		LEITE REGULAR
AMOSTRA 14	-0,545		10,5	-0,530		LEITE REGULAR	6,6	-0,540		LEITE REGULAR
AMOSTRA 15	-0,561					SUSPEITO				SUSPEITO *
AMOSTRA 16	-0,544		12,5	-0,529		REGULAR	7,4	-0,530		BOM
AMOSTRA 17	-0,542		11,9	-0,530		BOM	7,2	-0,530		BOM
AMOSTRA 18	-0,548		12,2	-0,530		BOM	7,2	-0,530		BOM

AMOSTRA	CRIOSCÓPIO		MILKTECH LATICÍNIO		RESULTADO	MILKTECH PRODUTOR			RESULTADO	
	CRIO.	% DE ÁGUA	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM
AMOSTRA 19	-0,538		13,5	-0,527		REGULAR	7,3	-0,520		REGULAR
AMOSTRA 20	-0,545		12,7	-0,522		REGULAR	11,0	-0,452	4,8	SUSPEITO *
AMOSTRA 21	-0,557					SUSPEITO	7,6	-0,535		REGULAR
AMOSTRA 22	-0,544		12,0	-0,528		REGULAR	8,2	-0,521		REGULAR
AMOSTRA 23	-0,550		12,1	-0,530		BOM	7,4	-0,530		BOM
AMOSTRA 24	-0,487	8,11	12,3	-0,521		REGULAR	6,8	-0,466	2,6	SUSPEITO **
AMOSTRA 25	-0,545		11,7	-0,527		REGULAR	7,4	-0,466	2,8	SUSPEITO *
AMOSTRA 26	-0,544		12,1	-0,530		BOM	6,9	-0,529		REGULAR
AMOSTRA 27	-0,549		12,0	-0,528		REGULAR	7,2	-0,527		REGULAR
AMOSTRA 28	-0,544		12,5	-0,529		REGULAR	7,4	-0,530		BOM

AMOSTRA	CRIOSCÓPIO		MILKTECH LATICÍNIO		RESULTADO	MILKTECH PRODUTOR			RESULTADO	
	CRIO.	% DE ÁGUA	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM	TEMP.	CRIO.	% DE ÁGUA	MENSAGEM
AMOSTRA 29	-0,542		11,9	-0,530		BOM	7,2	-0,530		BOM
AMOSTRA 30	-0,548		12,2	-0,530		BOM	7,2	-0,530		BOM

Fonte: A autora

***Leite com presença de cloreto em teste de confirmação de fraude.**

****Leite com presença de bicarbonato em teste de confirmação de fraude.**

4.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram analisados pelo programa SPSS versão 20.0 que é um dos programas de análise estatística mais usados nas ciências sociais. Teve a sua primeira versão em 1968 e, também é usado por pesquisadores de mercado, na pesquisa relacionada com a saúde, no governo, educação e outros setores. Originalmente o aplicativo foi criado para grandes computadores.

A correlação entre o resultado do milktech e o resultado da crioscopia pelo método padrão foi determinada para avaliar uma possível relação entre as duas medidas pareadas.

A correlação entre duas variáveis pode ser calculada quando se deseja saber se a variação de uma delas acompanha direta ou inversamente proporcional a variação da outra, desde que cada um desses pares de informação tenha sido colhido de uma mesma amostra experimental. E que nenhuma razão biológica possa ser localizada para justificar uma dependência entre elas.

Como o trabalho fornece tanto dados quantitativos como qualitativos, foram usados dois tipos de análises de correlação, sendo a de Pearson para os dados quantitativos, determinada usando o Software IBM SPSS Statistics (**Figura 6**) e para dados qualitativos foi determinada pela estatística Kappa (**Figura 7**), usando o Software online Open Epi.

A Metodologia Kappa é utilizada para comparar métodos, diagnósticos ou instrumentos iguais aplicados por avaliadores diferentes e vice versa, quantificando o grau de concordância entre variáveis qualitativas. Estima a estabilidade de uma medida quando a mesma é repetida em idênticas condições. Neste trabalho foi utilizada para verificar os dados qualitativos coletados obtidos por análises pareadas pelo método novo e pelo método padrão.

5.RESULTADOS

Verificou-se que as análises das amostras pareadas de leite pelos dois métodos, crioscópio e milktech, obtiveram correlação significativa, tanto dos dados analisados somente no laticínio (**Figura 3**), como dos dados analisados diretamente na propriedade (**Figura 4**), indicando valores de 0,66 ($p < 0,001$) e 0,49 ($p = 0,007$), respectivamente. Para os dois casos é necessária uma equação de ajuste para estimar o que seria o verdadeiro resultado já que a diferença média entre os pares das amostras pareadas também foi significativa, sendo -0,014 (IC 95% -0,018 a -0,010) ($p < 0,001$) e -0,019 (IC 95% -0,027 a -0,011) ($p < 0,001$), respectivamente.

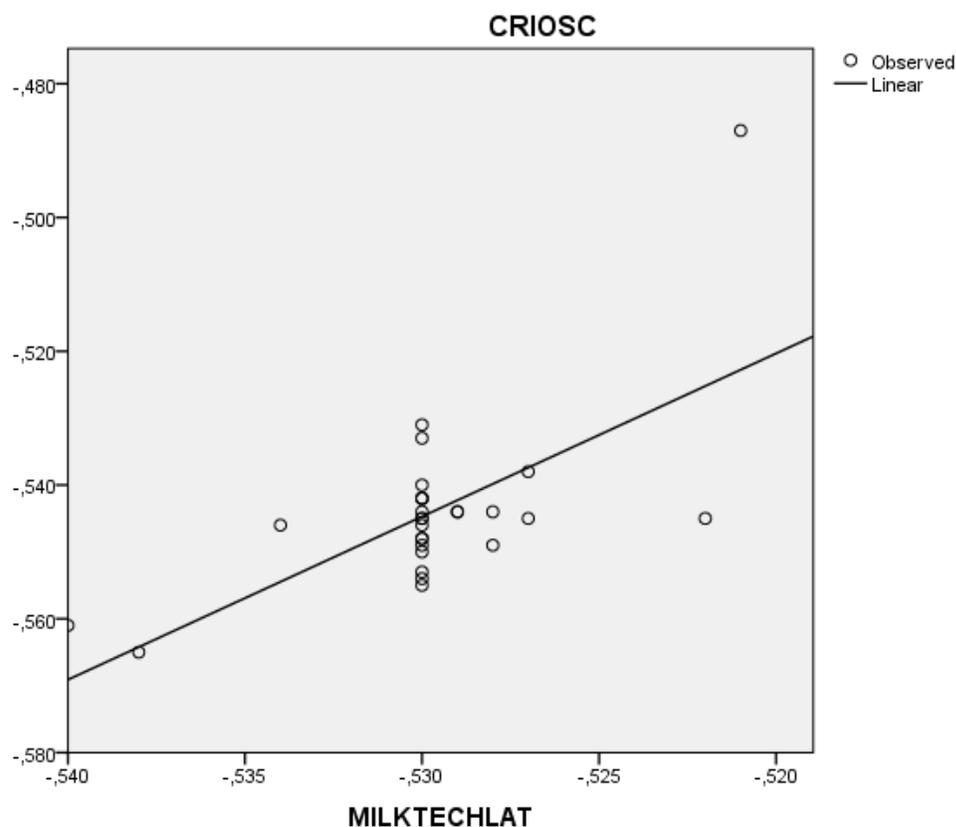


Figura 3 - Figura que mostra a relação entre a crioscopia acusada pelo milktech (Milktechlat, no laticínio) e a crioscopia acusada pelo crioscópio (criosc).

- A linha contínua indica a correlação linear entre as duas grandezas.

A curva de ajuste das análises pareadas pelos dois métodos em amostras analisadas no laticínio foi:

$\hat{y} = 0,74 + 2,43x$, sendo \hat{y} o valor estimado do crioscópio e x o valor da leitura pelo milktech analisado no laticínio.

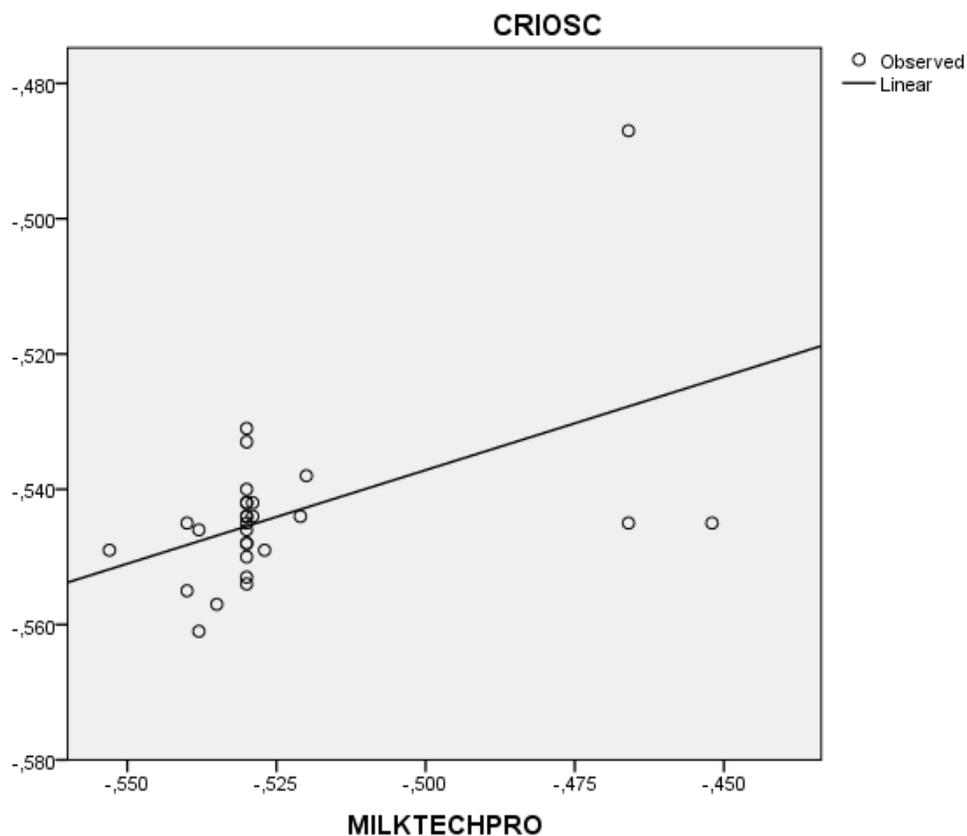


Figura 4 - Figura mostrando a correlação entre as medidas de crioscopia (Milktechpro, na propriedade) e a crioscopia correspondente (criosc) medida na chegada do leite ao laticínio.

- A linha contínua indica a correlação linear entre as duas grandezas.

A curva de ajuste das análises pareadas entre os dois métodos usando amostras analisadas diretamente na propriedade e comparando-as com a do crioscópio realizada no laticínio foi:

$\hat{y} = -0,39 + 0,27x$, sendo \hat{y} o valor estimado do crioscópio e x o valor da leitura pelo milktech analisado na propriedade de origem.

Aparentemente a correlação dos resultados dos métodos realizados com amostras pareadas de mesma idade, ambas ao chegarem ao laticínio ($r=0,66$) foi maior que aquela ($r=0,49$) resultante das comparações de amostras pareadas com idades diferentes, envolvendo amostras originais (Milktech) e nos pares das mesmas amostras ao chegarem ao laticínio (Crioscópio).

Por outro lado, verificou-se que a correlação dos dados gerados pelo milktech nas amostras analisadas no laticínios e no mesmo equipamento pelas amostras analisadas diretamente no tanque de expansão das propriedades (**Figura 5**) foi de 0,73 ($p < 0,001$), portanto significativa, o que enfatiza e justifica a necessidade da realização das 2 calibrações conforme realizado, antes de cada análise. No entanto, a diferença entre os pares de amostras foi de -0,0057 (IC 95% -0,014 a 0,0025), portanto não significativa ($p = 0,16$) demonstrando assim, que não é necessária uma equação de ajuste para estimar o que seria o verdadeiro resultado por um ou outro método. Ou seja, o resultado verificado na propriedade está sendo o mesmo verificado pelo laboratório quando usado o milktech. Isso mostra que as leituras pelo milktech poderiam ser feitas tanto na propriedade de origem como no laticínio e, que isto não interferiria no resultado. Porém, tal resultado precisa ser comprovado em outras amostras pareadas com maiores variações de tempo entre a coleta e a chegada ao laticínio. A combinação de ambos os resultados do milktech e a relação diretamente proporcional entre um e outro é a apresentada a seguir na figura 5:

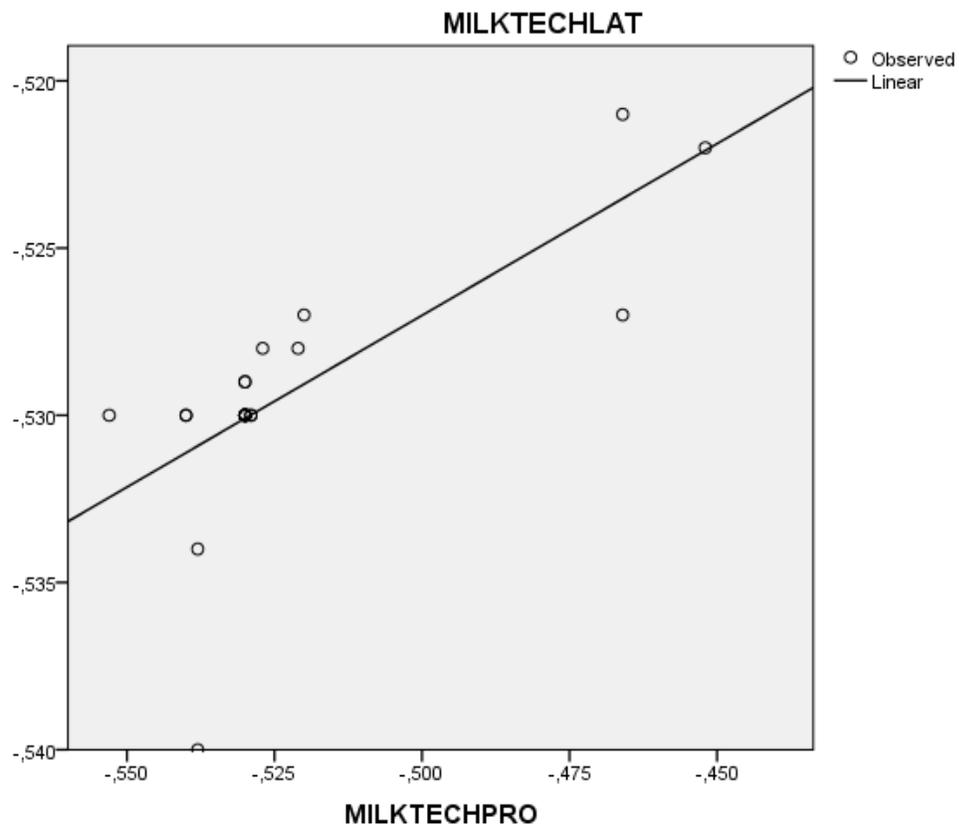


Figura 5 - Figura mostrando a correlação entre os dados de crioscopia obtidos pelo Milktech no laticínio (Milktechlat) e na propriedade (Milktechpro).

- A linha contínua indica a correlação linear entre as duas grandezas.

Quando verificado a concordância categórica entre as análises do Milktech no laticínio e as análises do mesmo equipamento no produtor observa-se:

Houve um total de 19 pares concordantes (12+6+1) das 30 análises realizadas (12+4+2+6+4+1+1), ou seja, 63,33% de concordância.

		LATICÍNIO		
		BOM	REGULAR	SUSPEITO
PRODUTOR	BOM	12	4	0
	REGULAR	2	6	4
	SUSPEITO	0	1	1

Figura 6 - Tabela gerada pelo programa estatístico SPSS

A Metodologia Kappa foi utilizada para comparar métodos diagnósticos ou instrumentos diferentes aplicados por avaliadores idênticos, quantificando o grau de concordância. Neste trabalho foi utilizada para verificar os dados qualitativos gerados por ambos os equipamentos.

Kappa com ponderação linear			
Intervalo de confiança 95%			
Kappa observado	Erro padrão	Limite Inferior	Limite superior
0,486	0,1146	0,2615	0,7105
0,7664	Máximo kappa ponderado linear possível, dadas as frequências marginais observadas		
0,6341	Observada como proporção do máximo possível		
Kappa com ponderação quadrática			
Intervalo de confiança 95%			
Kappa observado	Erro padrão	Limite Inferior	Limite superior
0,6154	0,1417	0,3377	0,8931
0,6853	Máximo kappa quadrático ponderado possível, dadas as frequências marginais observadas		
0,898	Observada como proporção do máximo possível		

Figura 7 - Tabela de análise da correlação do programa SPSS com os resultados coletados

***Kappa com ponderação linear = 0,486 (IC95% = 0,261 – 0,710) ou 48,6%.**

***Kappa com ponderação quadrática = 0,615 (IC95% = 0,337 – 0,893) ou 61,5%.**

Nota-se que ambos os testes, seja com peso linear ou quadrático, mostraram que o nível de concordância foi diferente de zero, portanto significativo entre os dois métodos testados.

Landis & Koch (1977) estabeleceram classificações para interpretar a magnitude da estatística de Kappa como apresentados na tabela 4:

Tabela 4 - Parâmetros de Landis e Koch (1977) para interpretar a estatística de Kappa.

ESTATÍSTICA KAPPA	QUALIDADE DA CLASSIFICAÇÃO
<0,00	Péssima
0,00 - 0,20	Ruim
0,21 - 0,40	Razoável
0,41 - 0,60	Boa
0,61 - 0,80	Muito boa
0,81 - 1,00	Excelente

Fonte: Landis & Koch (1977)

No entanto, quando utilizamos o conceito de “regular” sendo similar ao conceito de “bom”, já que verificando os dados percebe-se que os valores regulares tendem a ser mais próximos ao limiar desse conceito, podemos criar o seguinte quadro abaixo, enfatizando que a maior parte dos dados analisados nos dois cenários (laticínio e produtor) obtiveram resultados positivos. Tal ajuste pode ser realizado diretamente no equipamento, reduzindo-se ou aumentando o intervalo do limite de detecção de determinada análise.

Tabela 5 - Relação entre o número de amostras dentro e fora dos padrões em relação a Crioscopia indicadas pelo Milktech

		MILKTECH LATICÍNIO	
		BOM	SUSPEITO
MILKTECH PRODUTOR	BOM	24	4
	SUSPEITO	0	2

Fonte: A autora

Sendo as mesmas 30 análises (24+4+2), porém, com 26 pares concordantes (24+2).

Em estudos anteriores, foi realizada uma avaliação estatística e validação do modelo descritivo / preditivo utilizado pelo milktech (NASCIMENTO et al., 2013). Após a regressão pelo método dos mínimos quadrados com base no experimento, o modelo linear não mostrou falta de ajuste apresentando normalidade (Kolmogorov-Smirnov) e homocedasticidade (Levene) nos diversos pontos estudados.

Analisando os resultados obtidos neste trabalho pôde-se verificar que as análises realizadas pelos dois métodos apresentaram igualmente correlação significativa, indicando a possibilidade do uso da técnica.

Como toda amostra suspeita, indicada tanto pelo milktech como pelo método tradicional ou por ambos, foram enviadas ao laboratório localizado no departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora e submetidas à análise por métodos mais sensíveis como os de infravermelho, por exemplo, cria-se respaldo para análise e comparação dos resultados gerados. Dessa forma, a sugerida fraude pôde ser confirmada, gerando dados estatísticos para validação da nova tecnologia desenvolvida.

Um exemplo dessas fraudes foi a adulteração por cloreto, onde o equipamento milktech foi eficaz para detecção da mesma enquanto, somente a utilização do crioscópio e das análises complementares de recepção não foram suficientes para detectar tal adulteração, demonstrando mais uma vez a importância da utilização do equipamento como método de análise complementar na triagem e recepção do leite que é recebido nas indústrias.

O aparelho referente ao estudo traz uma nova perspectiva em relação à detecção de leite adulterado ainda na propriedade, evitando-se gastos desnecessários com transporte e, inúmeros transtornos em relação ao descarte de leite inadequado, favorecendo dessa forma a garantia da qualidade do leite recebido para processamento e conseqüentemente dos produtos finais.

6.CONCLUSÃO

No presente trabalho verificou-se uma correlação significativa entre os métodos crioscópio (padrão) e o milktech (nova metodologia) na detecção de fraude por adição irregular, principalmente de água, em leite comercializado cru. Depreende-se deste resultado que o método padrão pode ser substituído pelo novo para o objetivo de determinação da crioscopia.

Também verificou-se uma correlação significativa entre a leitura do novo método realizada de forma pareada na propriedade e na chegada no laticínio. Assim, a determinação da crioscopia pelo novo método portátil poderia ser realizada nas propriedades de origem, seja nos tanques de expansão individuais ou comunitários, não havendo a necessidade de aguardar a chegada ao laticínio para que a referida análise seja realizada. Com esta nova aplicação do método portátil, o descarte adequado do leite irregular deixaria de ser um grande entrave para as empresas, quem nem receberiam esse produto.

Enfim, os resultados deste estudo demonstram que o Milktech constitui-se em nova perspectiva na detecção de fraude por adição de água.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O controle de qualidade do leite deve envolver muito mais do que um simples controle laboratorial preconizado pela legislação vigente. Os resultados analíticos devem ser confiáveis, além de rápidos e com menor custo operacional, resultando em benefícios imediatos para todos os envolvidos na cadeia produtiva do leite.

Os prejuízos causados à indústria e ao consumidor devem ser mais bem avaliados, não somente do ponto de vista econômico, mas também com relação aos riscos potenciais à saúde do consumidor em decorrência dos produtos adicionados (principalmente antibióticos e conservadores). A fraude constitui crime, além de representar risco à saúde do consumidor. Fazendo-se necessário o desenvolvimento de métodos eficazes para verificação da qualidade do leite.

No presente trabalho pôde-se verificar que o nível de concordância foi diferente de zero, logo, significativo entre os dois métodos testados: crioscópio (padrão) e milktech (nova metodologia), viabilizando assim sua utilização na detecção de possíveis fraudes na matéria prima ainda nas propriedades.

REFERÊNCIAS

Abrantes, Maria Rociene, Carla da Silva Campêlo, and Jean Berg Alves da Silva. "Fraude em leite: Métodos de detecção e implicações para o consumidor." **Revista do Instituto Adolfo Lutz** 73.3 (2015): 244-251.

Brasil, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal. (2002, 20 de setembro). O leite tipo B, do leite tipo C, do leite pasteurizado e do leite cru refrigerated the preparation of milk of refrigerated and its transport a granel, in conformity Os Estados Unidos apóiam a presente Instrução Normativa (Instrução Normativa nº 51, de 18 de setembro de 2002). **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, seção 1, p. 13.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 62, de 20 de setembro de 2011. **Diário Oficial da União**, 30 dez. 2011. Seção 1, p.9.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 68, de 12 de dezembro de 2006. Oficializa os métodos analíticos oficiais físico-químicos, para controle de leite e produtos lácteos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 14 dez. 2006. Seção 1, p. 8.

Brasil, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2011, 29 de dezembro). Surgem os analíticos físicos-químicos, para controle de leite e produtos lácteos (Instrução Normativa nº 62, de 29 de dezembro de 2011). **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**.

CORTEZ, M. A. S.; CORTEZ, N. M. S. Qualidade do leite: boas práticas agropecuárias e ordem higiênica. Niterói: **EDUFF**, p. 77. 2008.

CRUZ, E. N.; SANTOS, E. P. Agugem do leite: métodos básicos de identificação. In: XI ENCONTRO DE INICIAÇÃO A DOCÊNCIA., Centro de Ciências Humanas Sociais e Agrárias/Departamento de Tecnologia Rural/Monitoria. UFPB-PPG. 2008.

Furtado, MAM e Vilela, MAP (1996). Fraudes em leite de consumo: limites de detecção. **Revista Leite e Derivados**, 29, 14-18.

Dean AG, Sullivan KM, Soe MM. **OpenEpi: Open Source Epidemiologic Statistics for Public Health**. Disponível em: <https://www.OpenEpi.com>.

Handford, CE, Campbell, K. e Elliott, CT. (2016). Impactos da fraude do leite

na segurança alimentar e nutricional, com ênfase especial nos países em desenvolvimento. **Revisões abrangentes em Ciência de Alimentos e Segurança Alimentar**, 15 (1), 130-142.

Mabrook, MF e Petty, MC (2002). Aplicação de medidas elétricas de admitância ao controle de qualidade do leite. *Sensores e Atuadores*. **B, Chemical**, 84(2-3), 136-141. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00014-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00014-X).

Milktech. (2011). Marcas: RPI n ° 2138, 27/12/2011. Patente PI0805121-6 A2. Brasília: INPI.

NASCIMENTO, Wesley William Gonçalves et al . Results from portable and of low cost equipment developed for detection of milk adulterations. **Food Sci. Technol**, Campinas , v. 37, n. spe, p. 38-41, Dec. 2017. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612017000700038&lng=en&nrm=iso>. access on 29 June 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-457x.06617>

Nascimento, WWG, Oliveira, MAL, Furtado, MAM, Anjos, VC e Bell, MJV (2013). Desenvolvimento e otimização de metodologia alternativa para detecção de adulteração de leite por água. **Jornal de Ciência e Engenharia de Alimentos**, 3, 363-370.

NASCIMENTO, W.W.G.1a ; SOUZA, M.P.F 1b; VALENTE A.C.M.M.1c ; ANJOS, V.2a; BELL, M.J.V2b; FURTADO, M.A.M.3 ; “Resultados parciais a partir de equipamento Milktech desenvolvido para detecção de adulterações em leite” XXV **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos** (2016).

NORBERG, E., ROGERS, G. W., ODEGARD, J., COOPER, J. B., MADSEN, P., Short Communication: Genetic Correlation Between Test-Day. **Journal of Dairy Science**, v.87, pp 1917-1924, 2006.

OLIVEIRA, WPS, AN OLIVEIRA, and AJ MESQUITA. "Avaliação da metodologia de infravermelho para determinação índice crioscópico do leite cru." **CONGRESSO BRASILEIRO DE QUALIDADE DO LEITE**. Vol. 2. 2006.

PEREIRA, D.B.C.; SILVA, P.H.F. da; COSTA Jr. L.C.G.; OLIVEIRA, L.L. de. **Físico-Química do Leite e Derivados – Métodos Analíticos**. 2ª Edição. Juiz de Fora: 2001. 236p.

SAADE, J., SILVEIRA Junior, L., LOPES, D.F. et al. *Análise de gorduras e proteínas em leite bovino pela espectroscopia Raman no infravermelho próximo*, **PUBVET**, v.2 n.4, Jan4. 2008

SANTOS, M. V. **Uso da condutividade elétrica do leite para detecção da mastite.** Radares técnicos. Milkpoint. 2005. Disponível em <www.milkpoint.com.br>. Acesso em 16.06.2018.

SILVA, Dr^a ADRIANA CRISTINA DE OLIVEIRA, CARLOS ADAM CONTE JÚNIOR, and Produtos de Origem Animal. "AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DE DIFERENTES METODOLOGIAS PARA DETECÇÃO DE FRAUDES EM LEITE."

Software SPSS® (IBM SPSS Statistics para Windows, versão 20.0, 2011, EUA). <https://www.ibm.com/analytics/spss-statistics-software>.

Walstra, P .; Jenness, R. (1987). *Química y física lactológica* . Saragoça: Acribia SA

WANDERLEY, Carolina Hood, et al. "Avaliação da sensibilidade de métodos analíticos para verificar fraude em leite fluido." *Revista de Ciências da Vida* 33.1/2 (2013): 54-63.

ZANINELLI, M., TANGORRA, F.M., Development and testing of a “free-flow” conductimetric milk meter. **Computers and Electronics in Agriculture**, v.57, pp 166–176, July 2018.

Zhang, W., & Xue, J. (2016). Fraude e adulteração de alimentos com motivação econômica na China: uma análise baseada em 1553 reportagens da mídia. **Food Control** , 67, 192-198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.0>

[3.004](#).