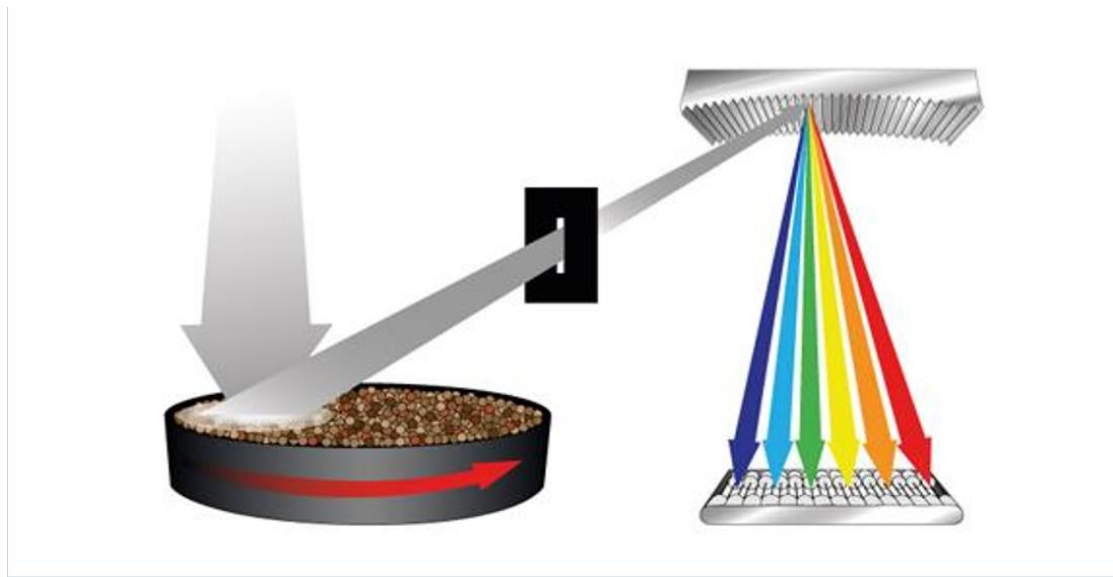


Inovação no Controle de Qualidade de Alimentos



Renata Cerqueira
Especialista em Ciência dos
Alimentos

São Paulo
19/10/2018



Palestrante

Renata Cerqueira

Técnica Química, Farmacêutica-Bioquímica, com especializações em Qualidade e Produtividade, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Cosméticos e Segurança dos Alimentos e mestranda em Toxicologia de Alimentos.

Atuou na Grace do Brasil, Hersheys, IFF, Firmenich, Arcade, Robertet e nas áreas de Pesquisa e Desenvolvimento, Controle e Garantia da Qualidade e atualmente trabalha na Cargill.



Conteúdo

- ☐ Era da Qualidade
- ☐ Controle de Qualidade
- ☐ Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)
- ☐ Aplicação de análises físico-químicas de alimentos no NIR

Fundamentos da Espectroscopia
no Infravermelho (MIR)

ERAS DA QUALIDADE

Séculos XVIII e XIX	1900	1930	1950	1970	Século XXI
Era Pré Revolução Industrial e Revolução Industrial	Era da Inspeção	Era do Controle Estatístico Da Qualidade	Era da Garantia Da Qualidade	Era da Gestão Estratégica Da Qualidade	Presente e Futuro da Gestão da Qualidade



Eras da Qualidade

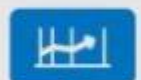


1. Era da Inspeção

- Produtos são verificados um a um
- Cliente participa da Inspeção
- Inspeção encontra defeitos, mas não produz qualidade

2. Era do Controle Estatístico

- Produtos são verificados por amostragem
- Departamento especializado faz inspeção da qualidade
 - Ênfase na localização de defeitos

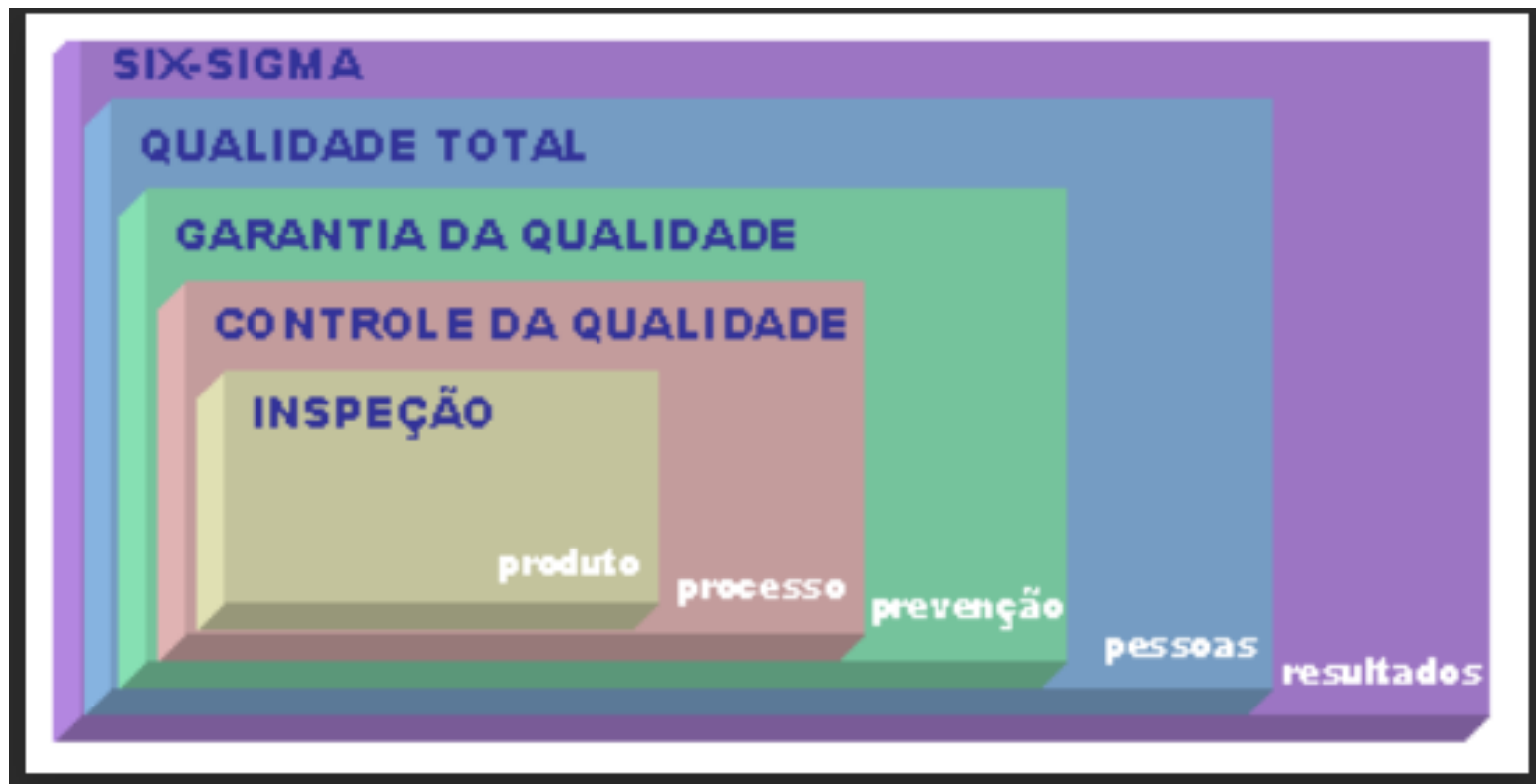


3. Era da Qualidade Total

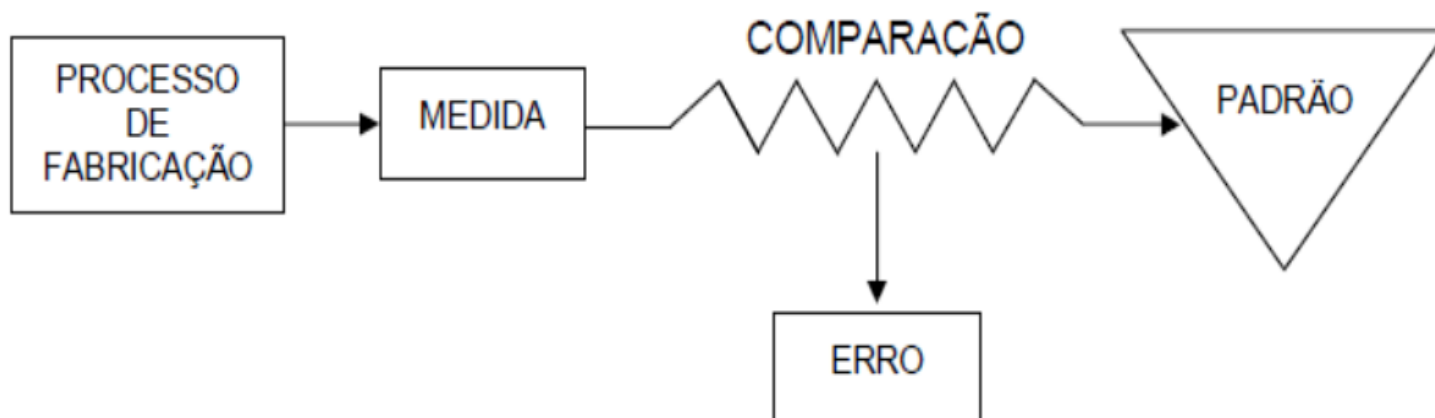
- Processo produtivo é controlado
- Toda a empresa é responsável
- Ênfase na prevenção dos defeitos
- Qualidade assegurada

EVOLUÇÃO DO CONCEITO DE QUALIDADE





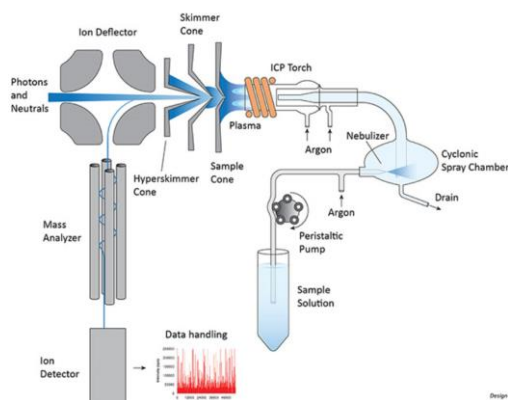
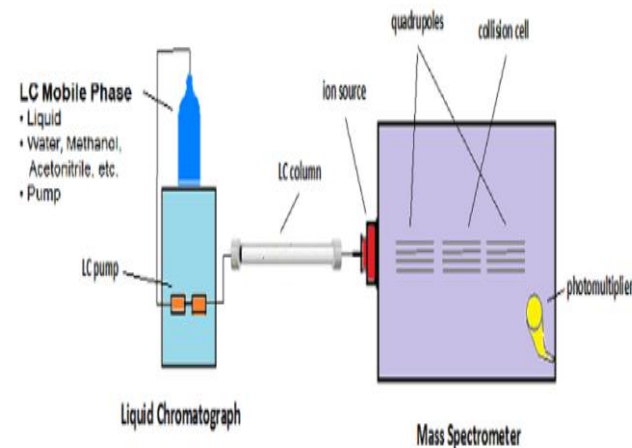
Processo Analítico



Requisitos Analíticos

LC/MS/MS

- ❑ Amostras;
- ❑ Equipamentos analíticos;
- ❑ Geração de resíduos;
- ❑ Alta resolução para atingir limites estatutários, regulatórios e clientes;
- ❑ Mão de obra altamente qualificada;
- ❑ Caso haja reprovação, alta taxa de descarte e produto não conforme

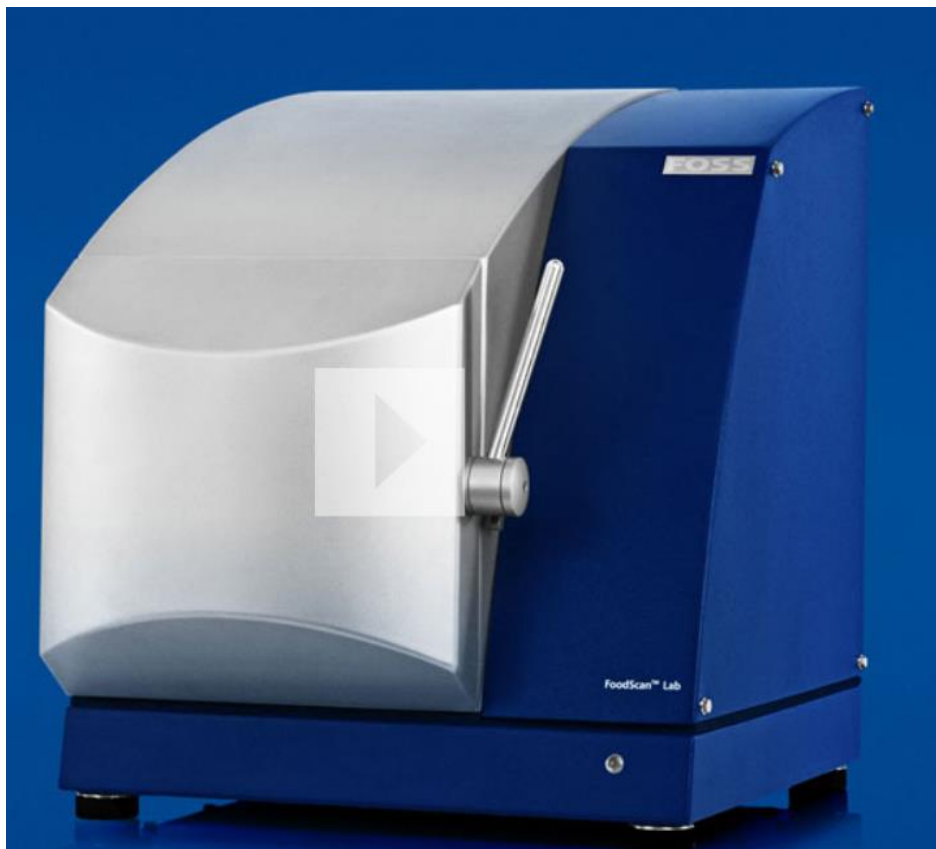


Desafios

- ☐ É possível o operador controlar a qualidade do produto?
- ☐ É possível não utilizar solvente?
- ☐ É possível não preparar amostras?
- ☐ É possível obter vários parâmetros em minutos?



Leituras NIR



<https://www.youtube.com/watch?v=SC4xuvLqHnA>

<https://www.youtube.com/watch?v=CAAKWT1TFfs>

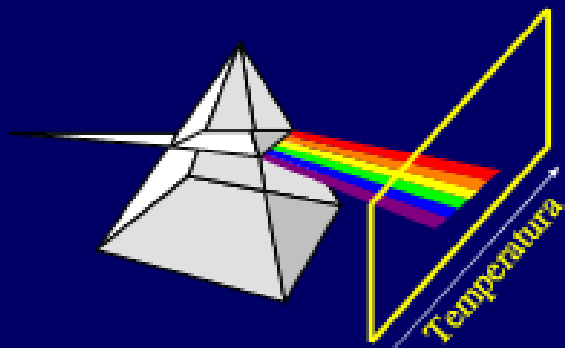
<https://www.youtube.com/watch?v=vh-kmJPTgPY>

<https://www.youtube.com/watch?v=ak5M9qiaRzM>

História

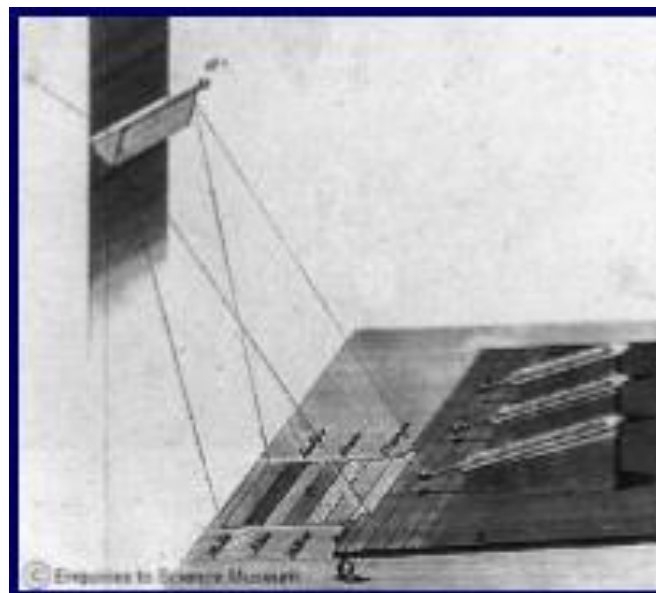
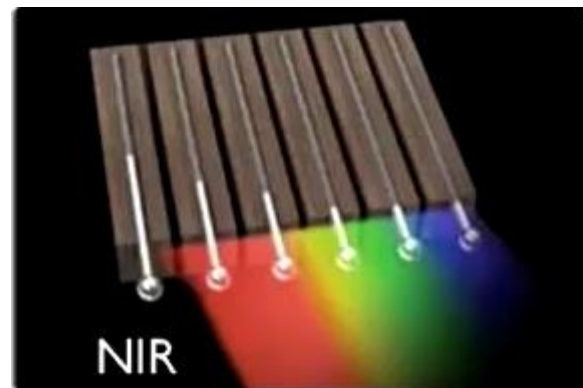
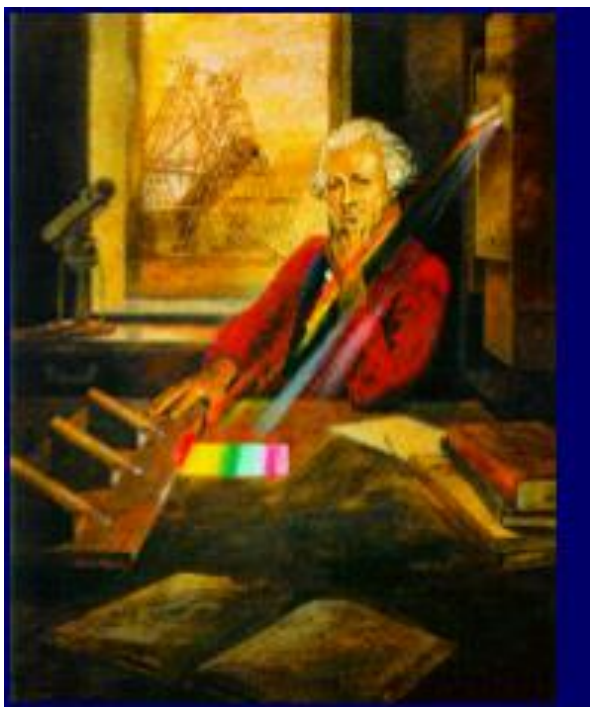
Experimento de Herschel

Demonstração da existência da radiação no
Infravermelho Próximo - NIR (1800)

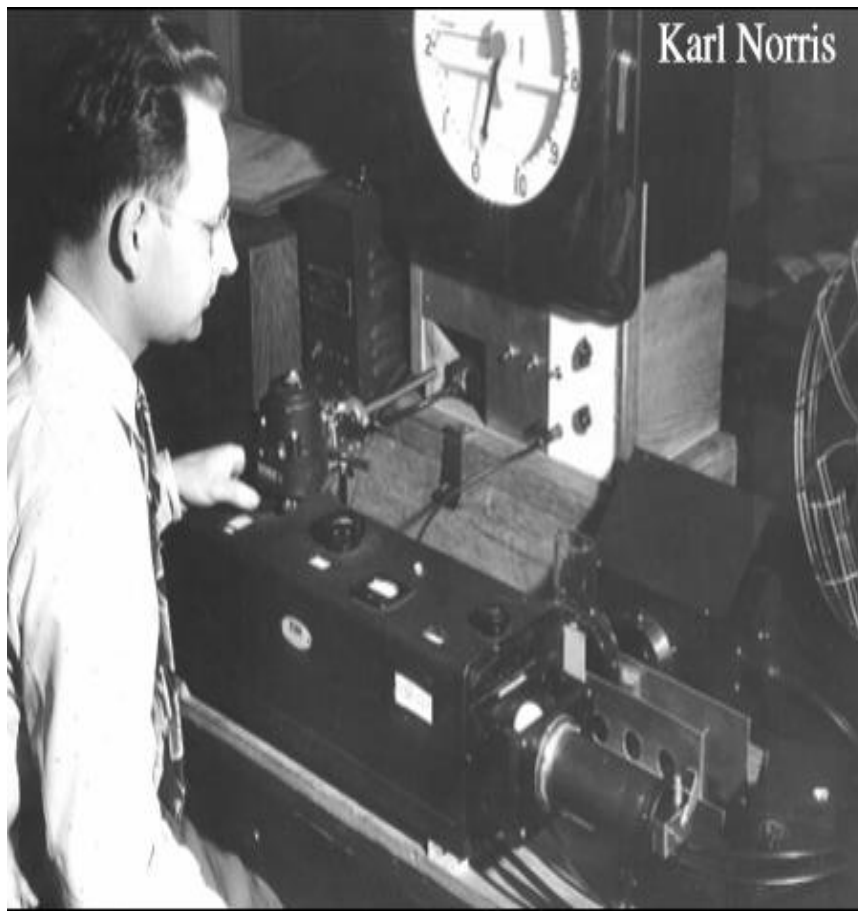




História

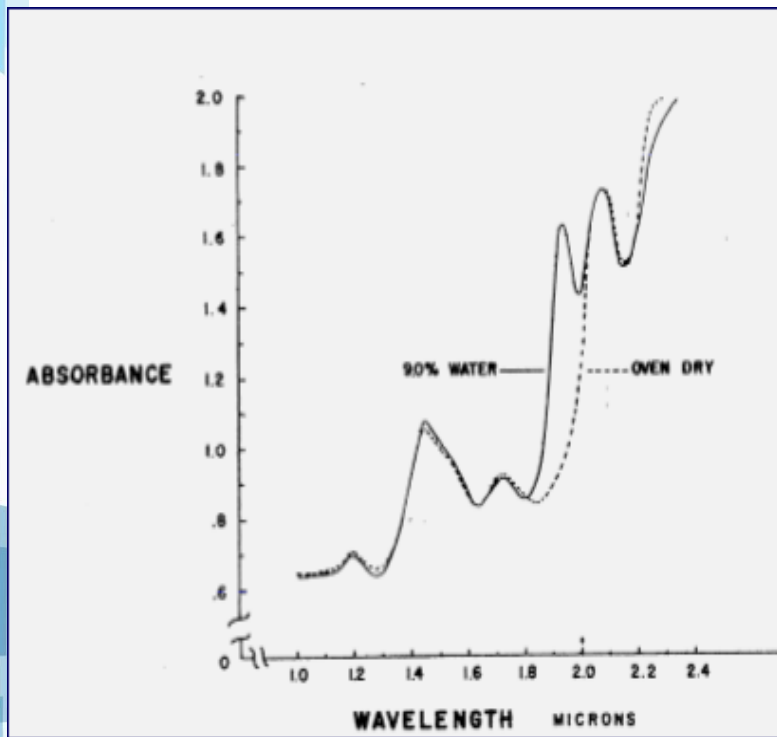


História



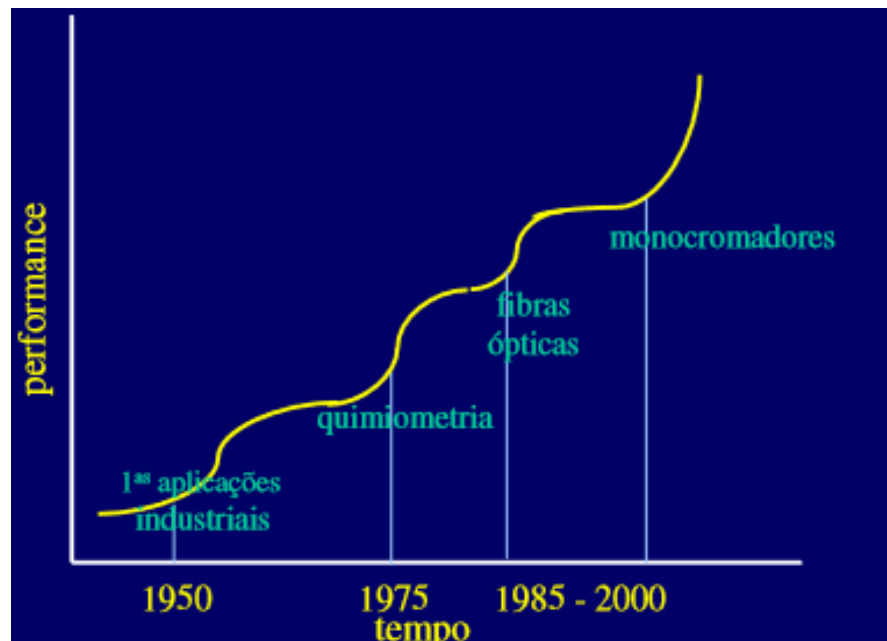
- ▶ A região do NIR foi descoberta em 1800;
- ▶ Redescoberta e desenvolvida no início de 1950 por Karl Norris;
- ▶ Colocada em prática em 1970 por Phil Williams;
- ▶ Primeiro uso na indústria de cereais – umidade;
- ▶ Primeiro livro sobre espectroscopia NIR foi lançado em 1987 por Brian Osborne.

História

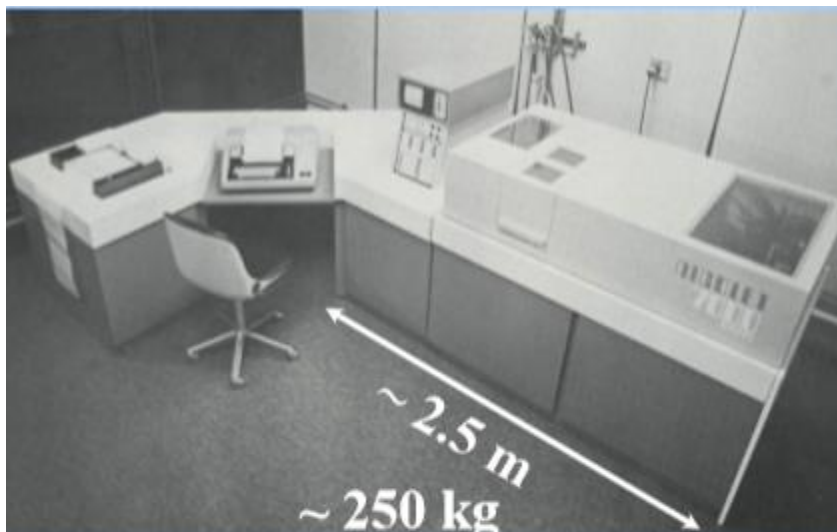




História



Evolução da Espectroscopia



**Nicolet FT-IR
1975**



**VIAVI Solutions
(formerly JDSU)
2015**



**On-Site
Analysis**

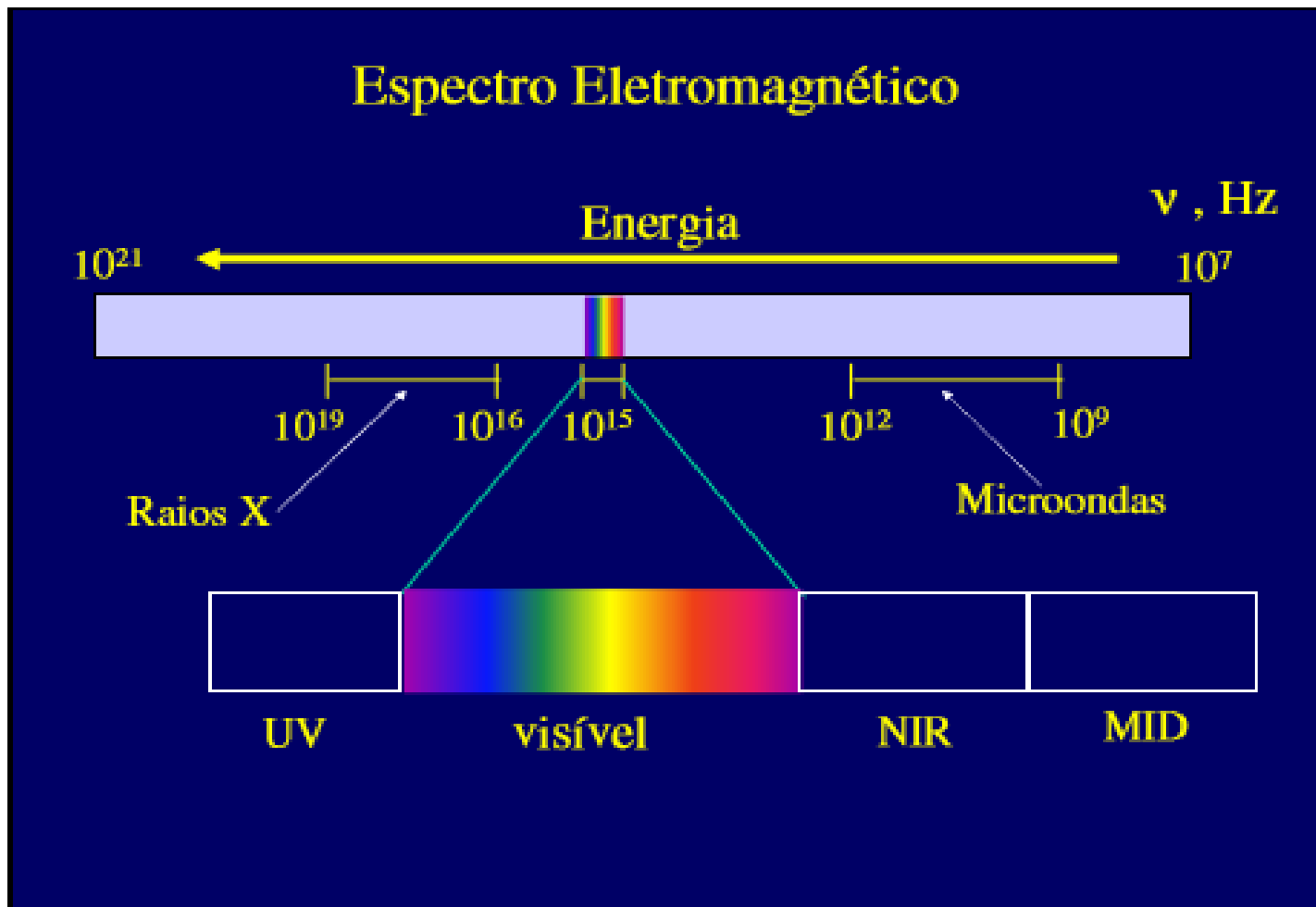
Espectroscopia

Métodos Espectroscópicos Ópticos



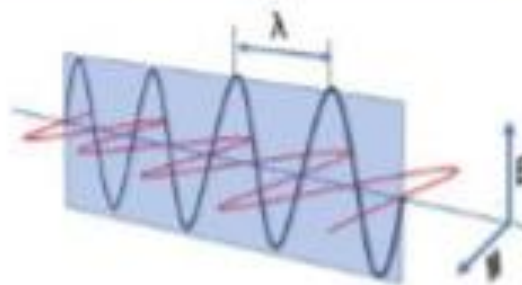
-
- Conceitos - fundamentos, origem da informação
 - Instrumentação - meio - qualidade da informação
 - Tratamento de dados - interpretação e extração de informação relevante

Espectroscopia

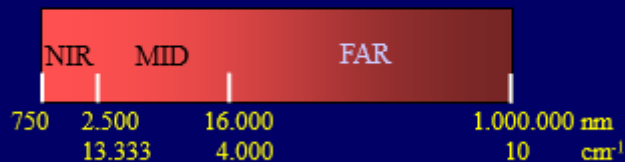


Espectroscopia

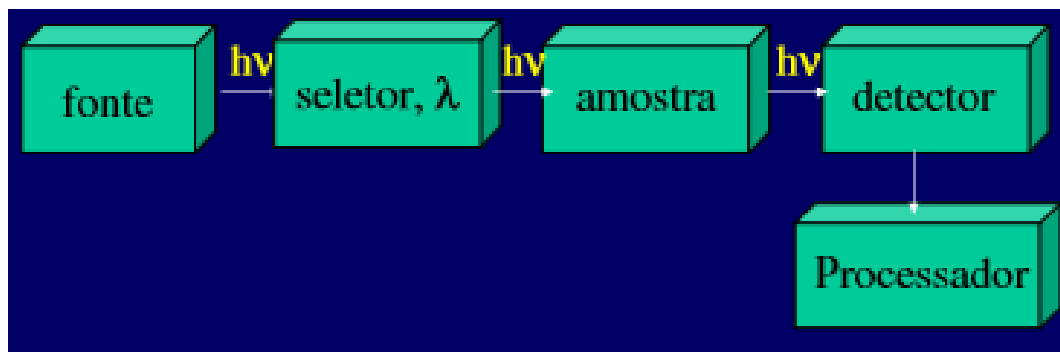
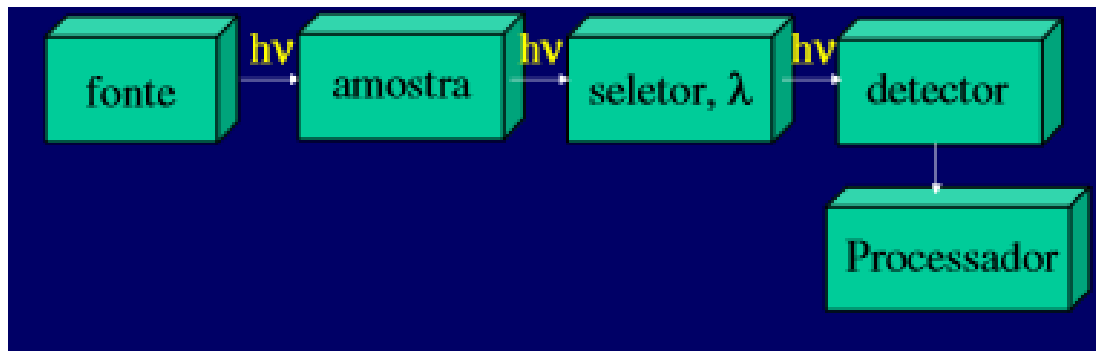
	THz	MIR	NIR	VISÍVEL/UV
λ , nm	100.000	10.000	1.000	100
cm^{-1}	100	1.000	10.000	100.000
Hz	$3,0 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{13}$	$3,0 \times 10^{14}$	$3,0 \times 10^{15}$
kJ mol^{-1}	1,2	12	120	1200
eV	$1,2 \times 10^{-3}$	0,12	1,24	$1,24 \times 10^3$



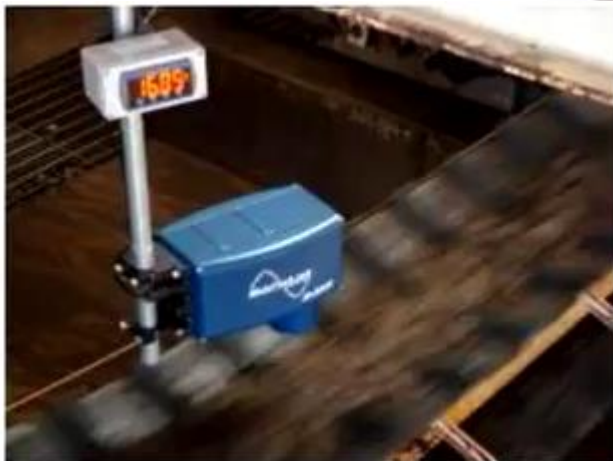
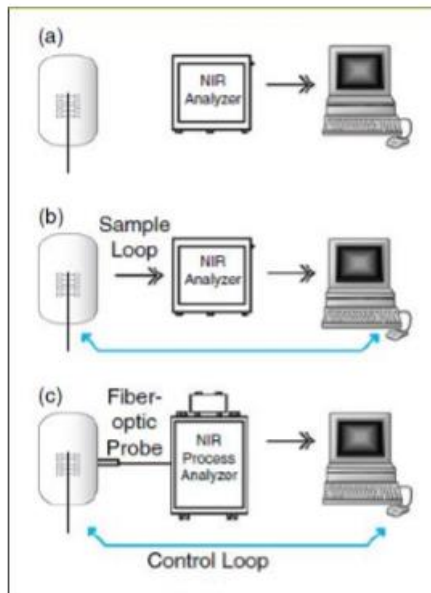
Infravermelho e Infravermelho Próximo (Absorção)



Componentes Básicos do Equipamento



Equipamentos de Processo



Medidas Espectroscópicas NIR

MIR - 4.000 - 400 cm^{-1}

Transições Fundamentais

Todos os grupos funcionais são detectáveis

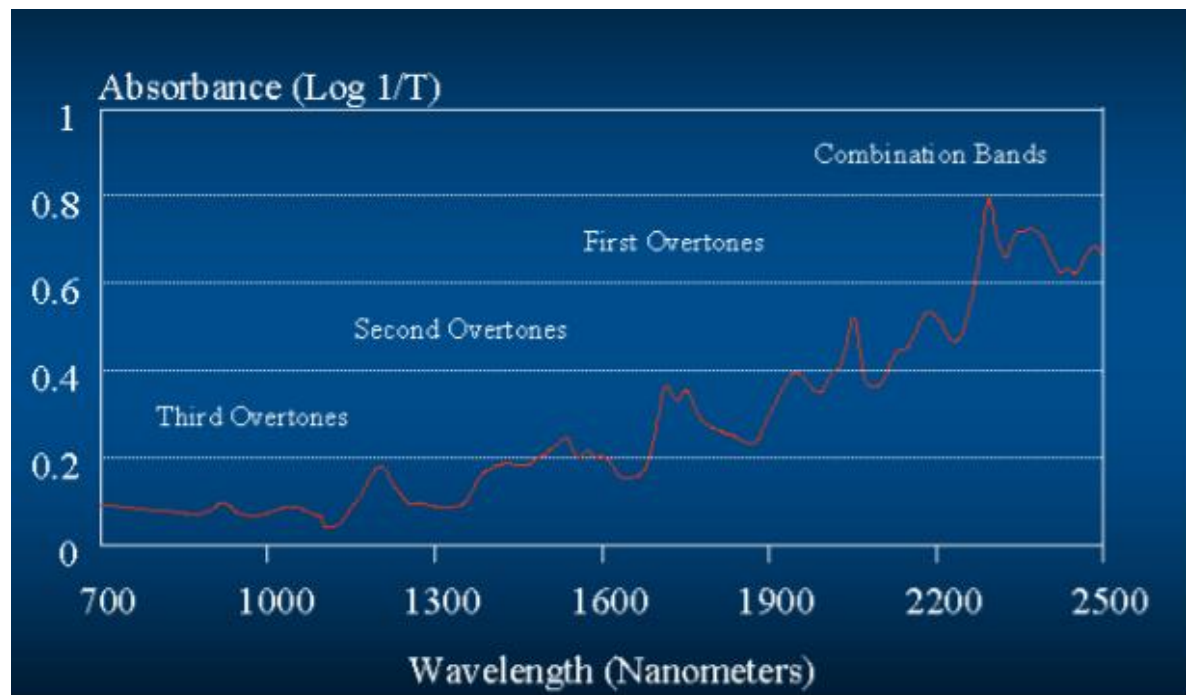
NIR - 10.000 - 4.000 cm^{-1}
1.000 - 2.500 nm

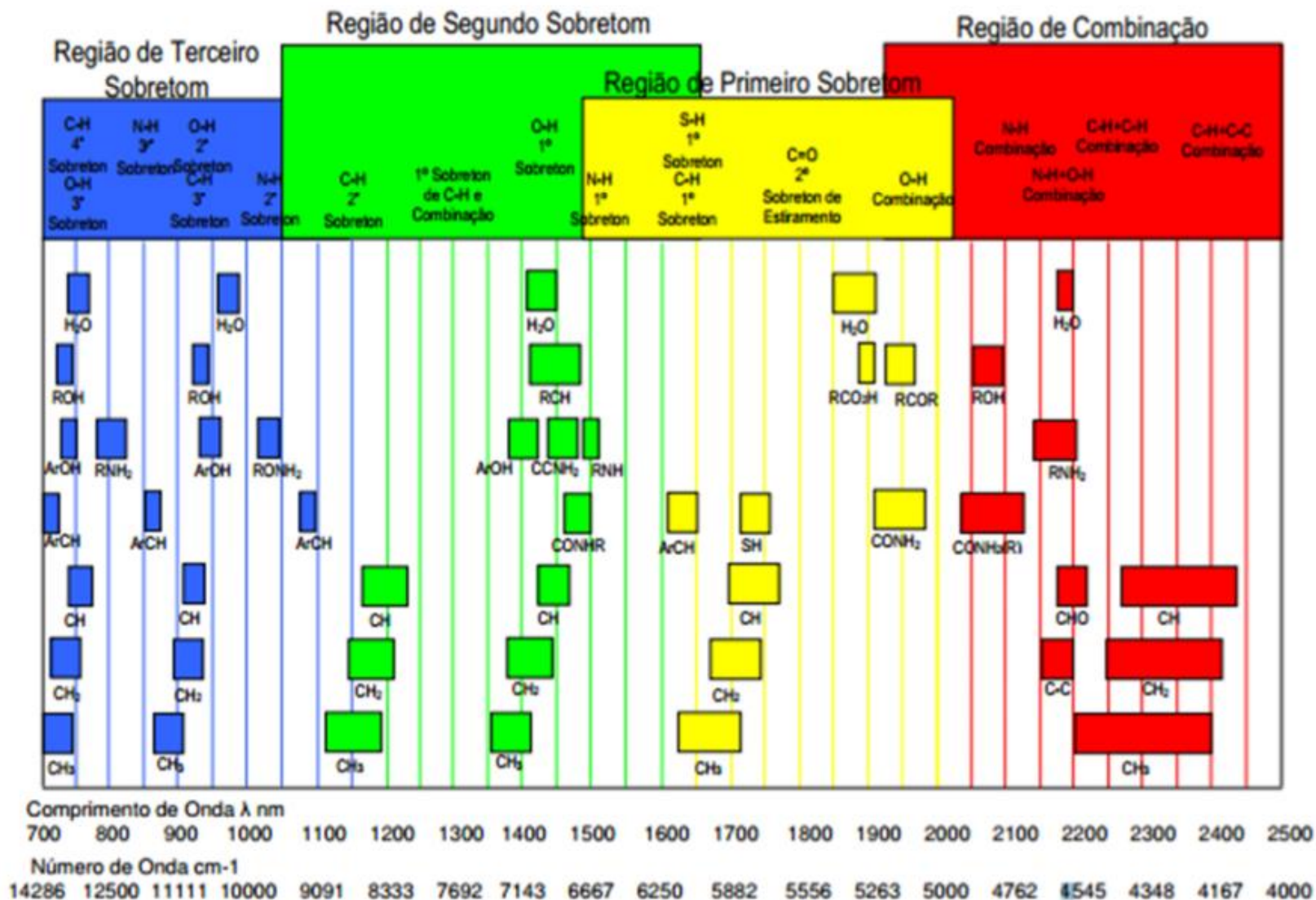
Sobretons / Combinações

Primariamente: C-H, O-H, N-H, C=O

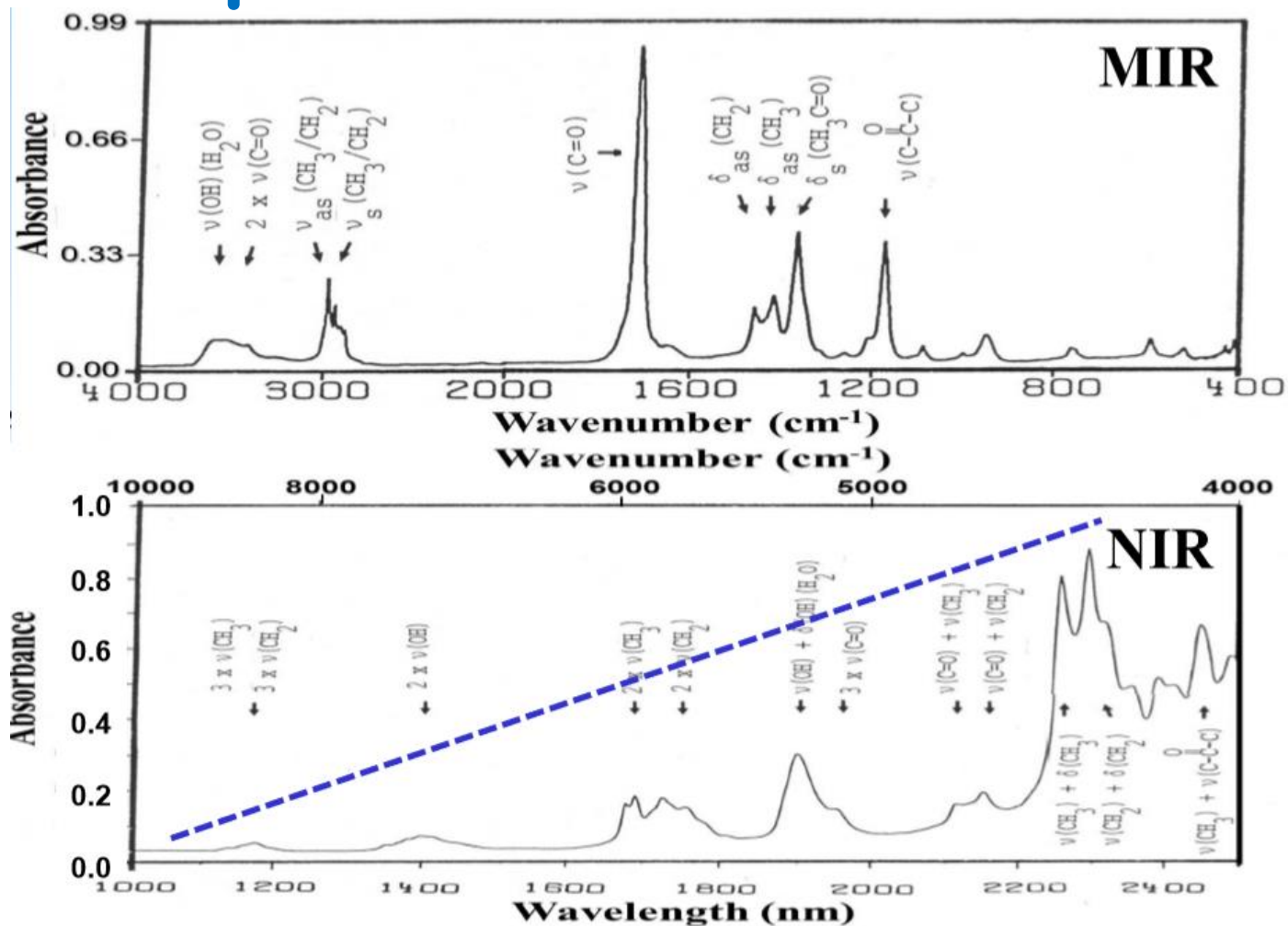
Infravermelho Próximo

Comprimento de Onda, nm	2500	C - H	Combinação de Vibrações
	2200	O - H N - H	Combinação de Vibrações
	1800	C - H	Primeiro Sobretom
	1600	N - H O - H	Primeiro Sobretom
	1420	C - H	Sobretom de Combinações
	1300	C - H	Segundo Sobretom
	1100		
	900	N - H C - H	Terceiro Sobretom
	800		

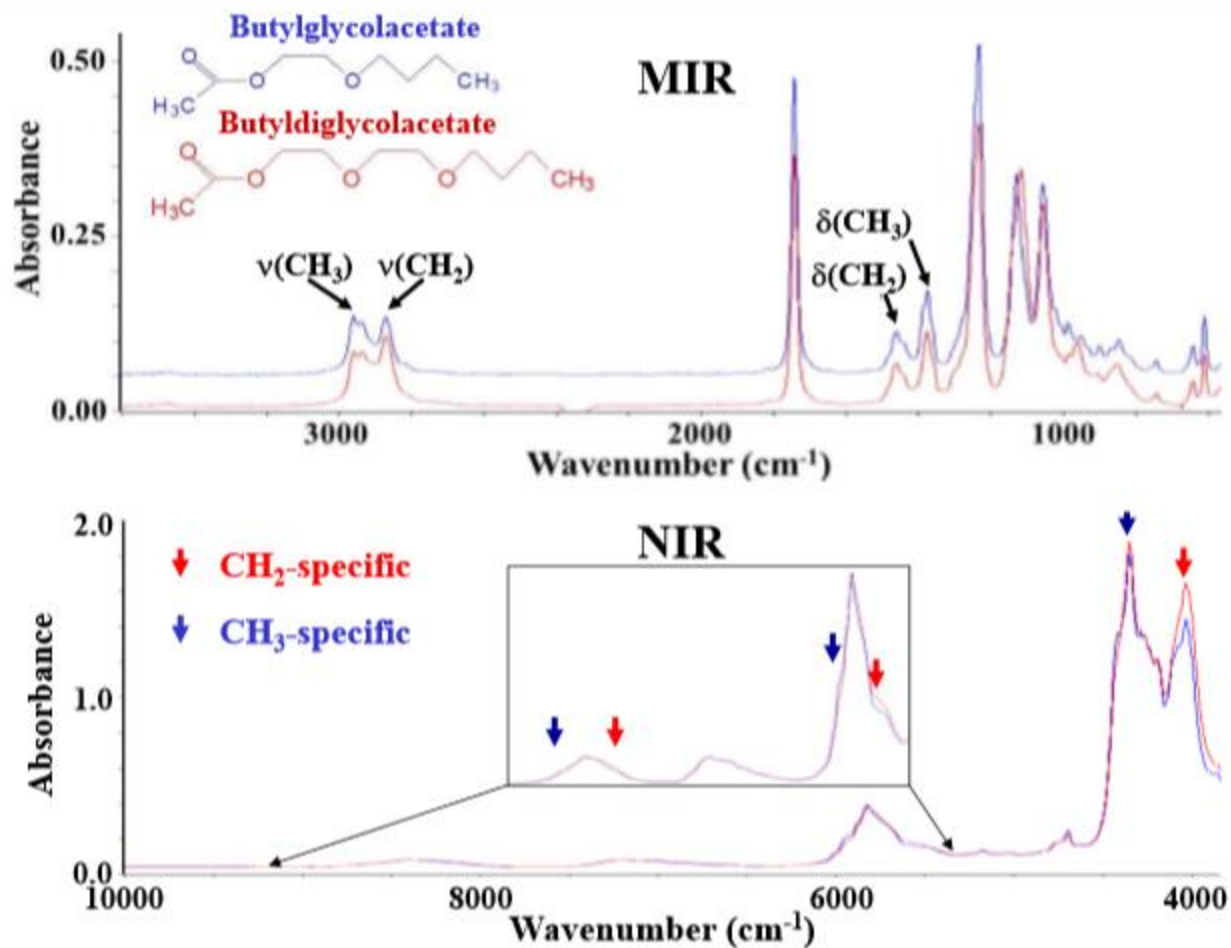




Espectros NIR x MIR



Espectros NIR x MIR



Espectros NIR x MIR

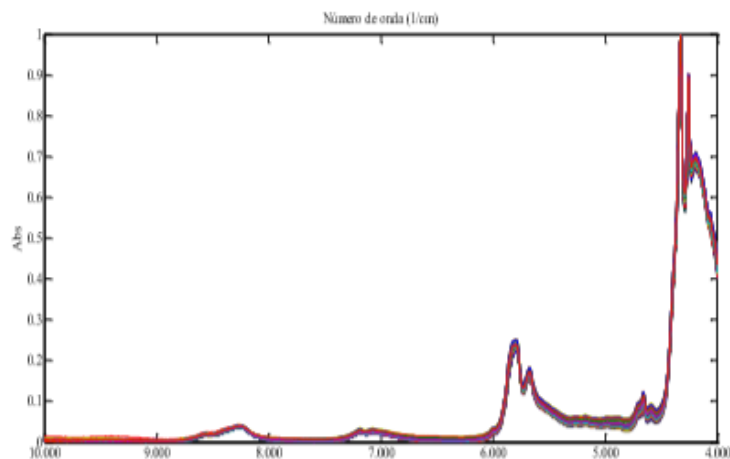


Figura 2. Espectro normalizado das amostras de óleo na faixa de 10.000 a 4.000 cm^{-1} (FT-NIR).

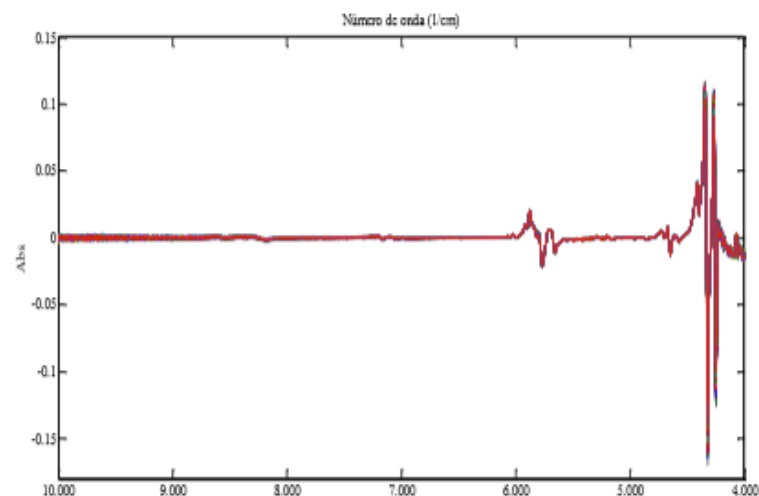


Figura 4. Espectros das amostras de óleos com aplicação da correção por SNV e primeira derivada (FT-NIR).

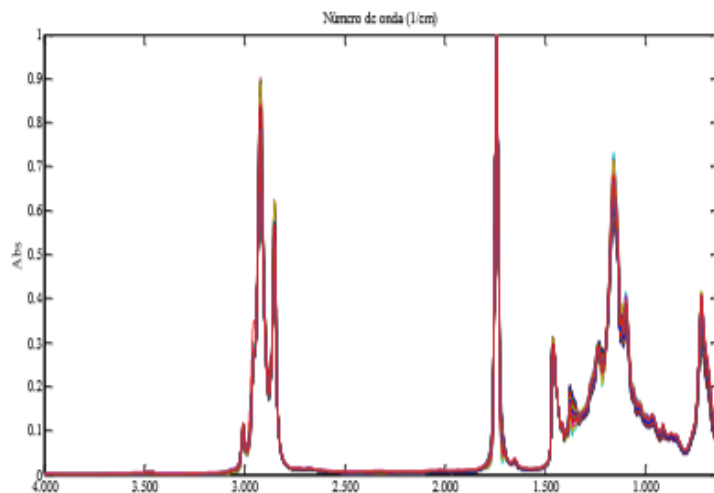
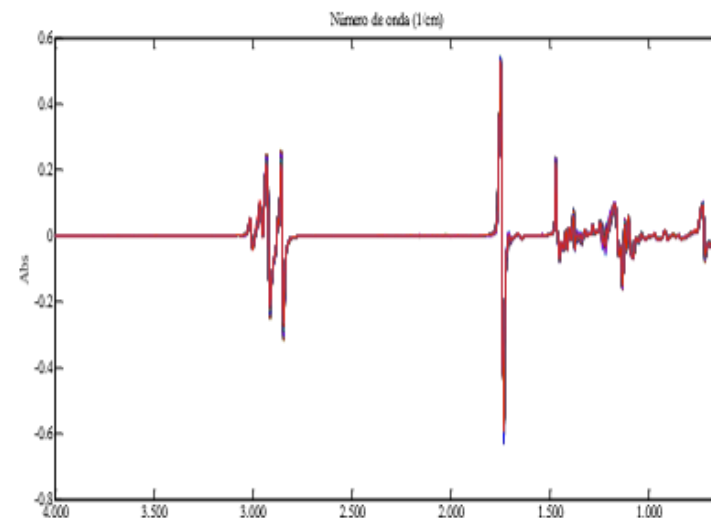


Figura 3. Espectro normalizado das amostras de óleo na faixa de 4.000 a 650 cm^{-1} (FT-MIR).



Leituras no NIR

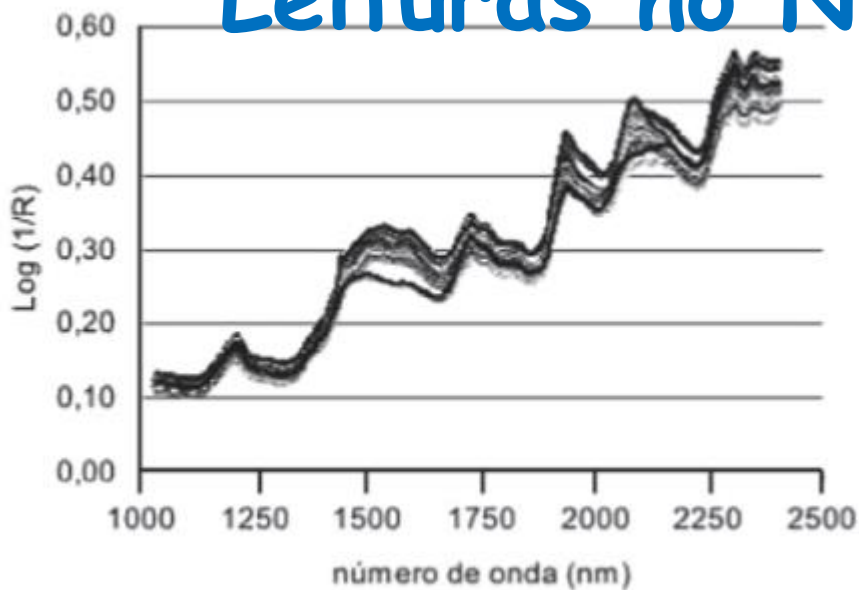


Figura 3. Conjunto de espectros NIR das amostras de leite em pó puras e adulteradas após tratamento com MSC



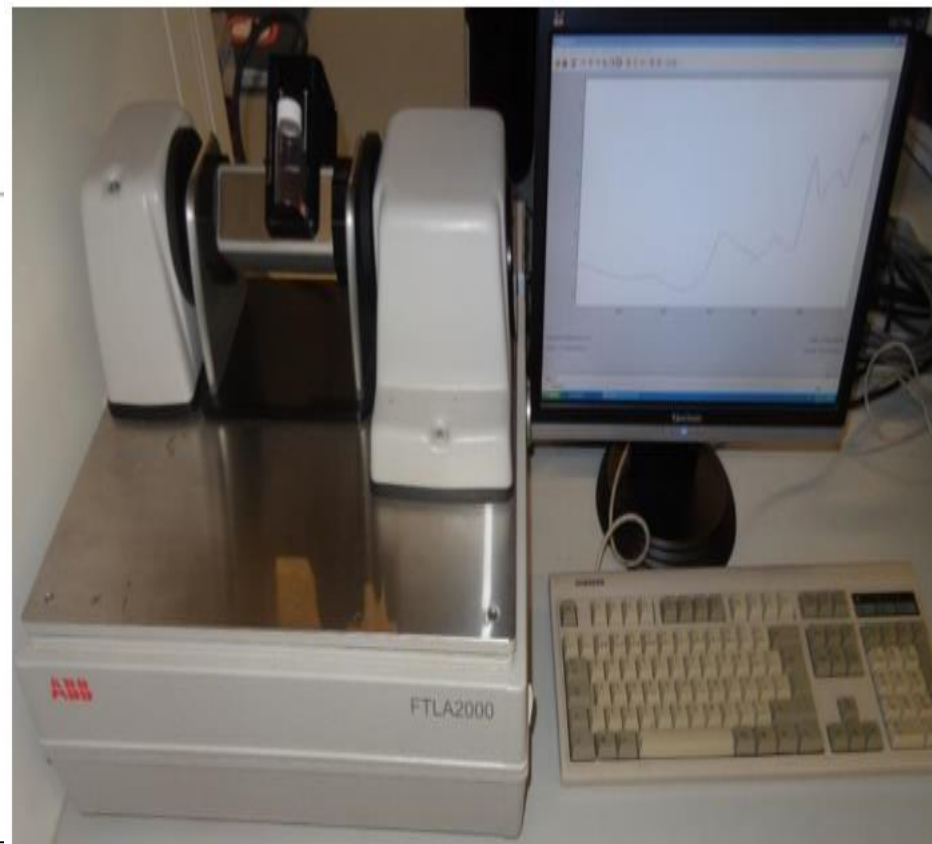
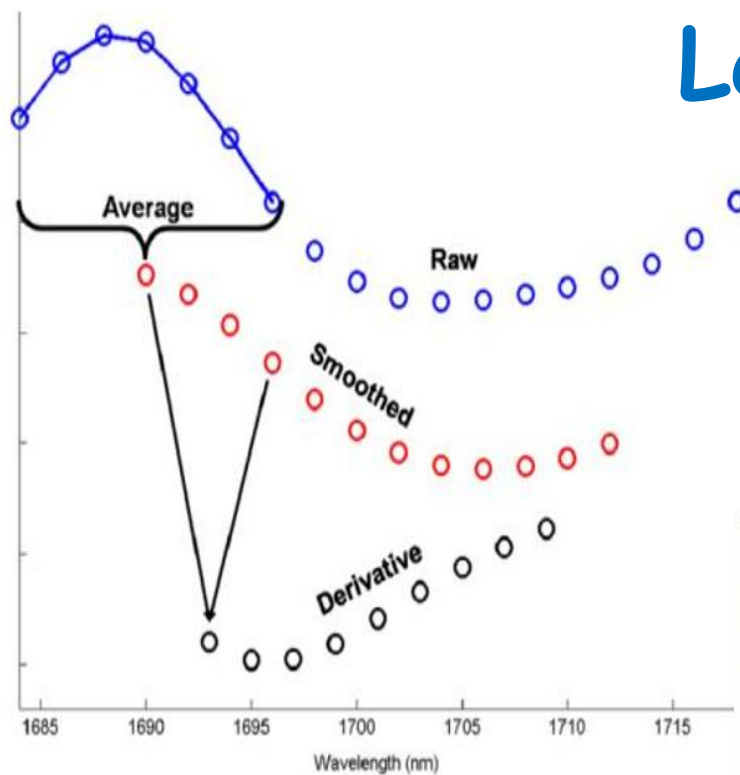
Leituras NIR



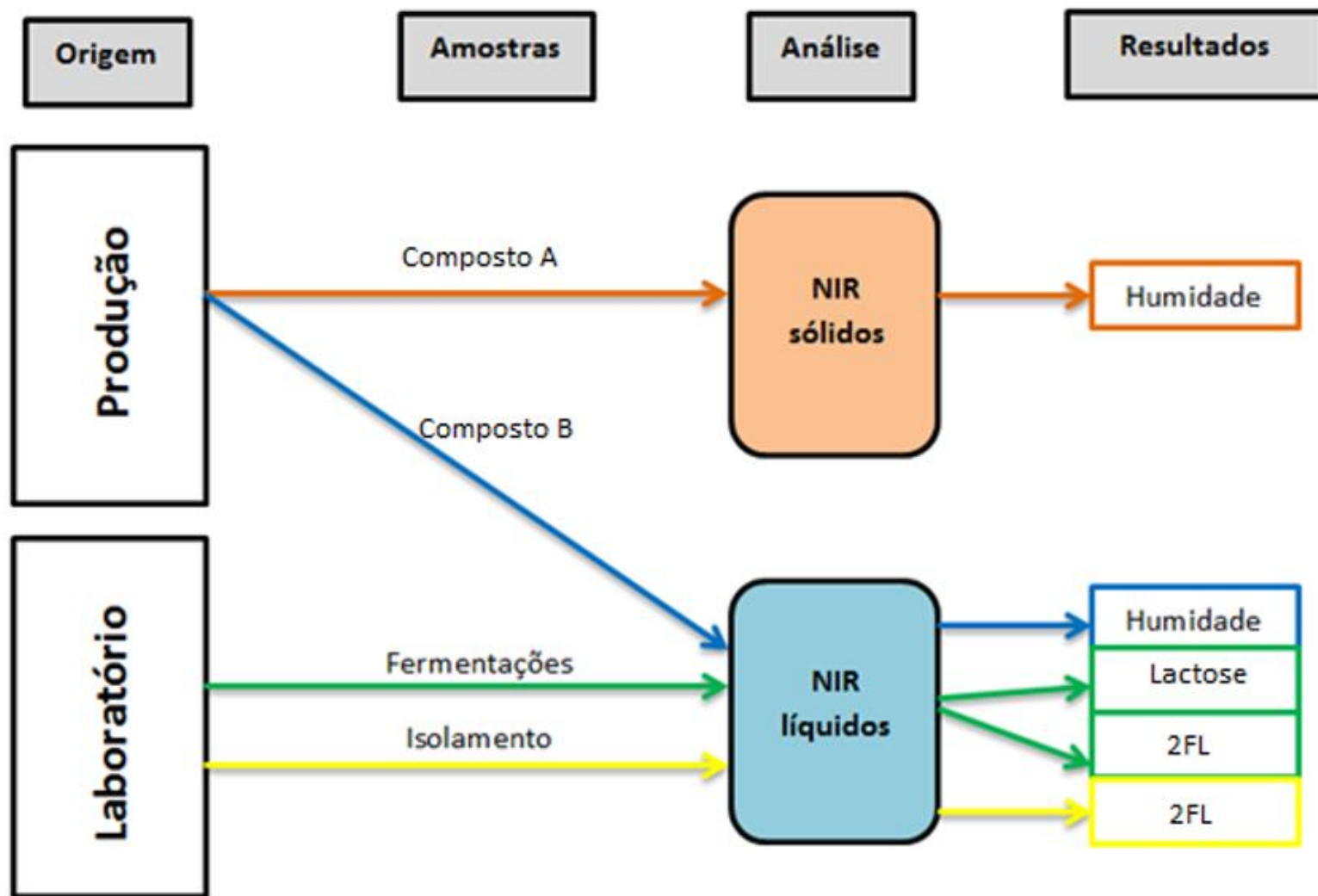
Sugar Analysis



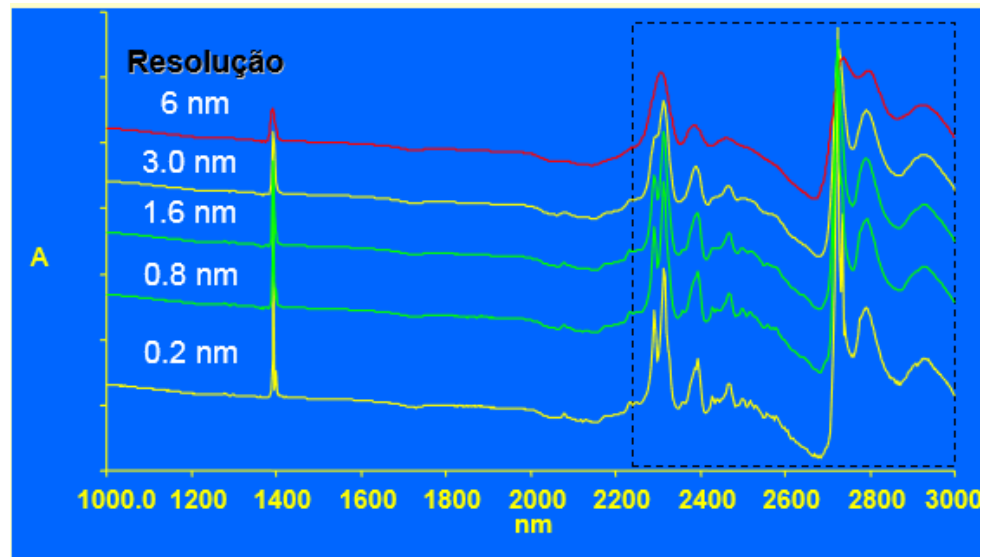
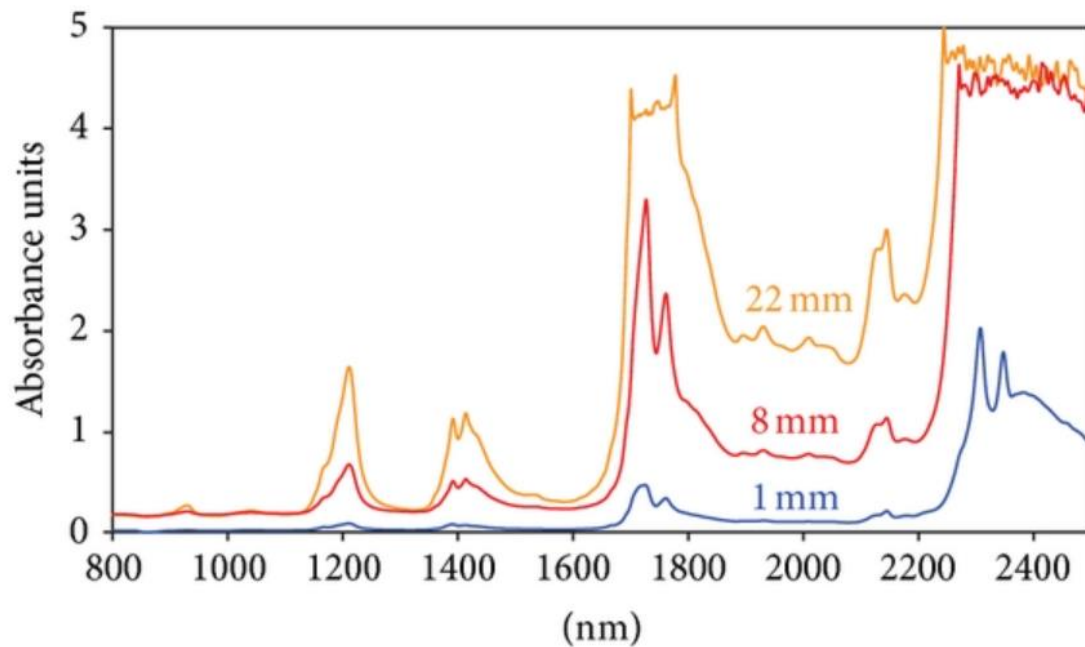
Leituras NIR

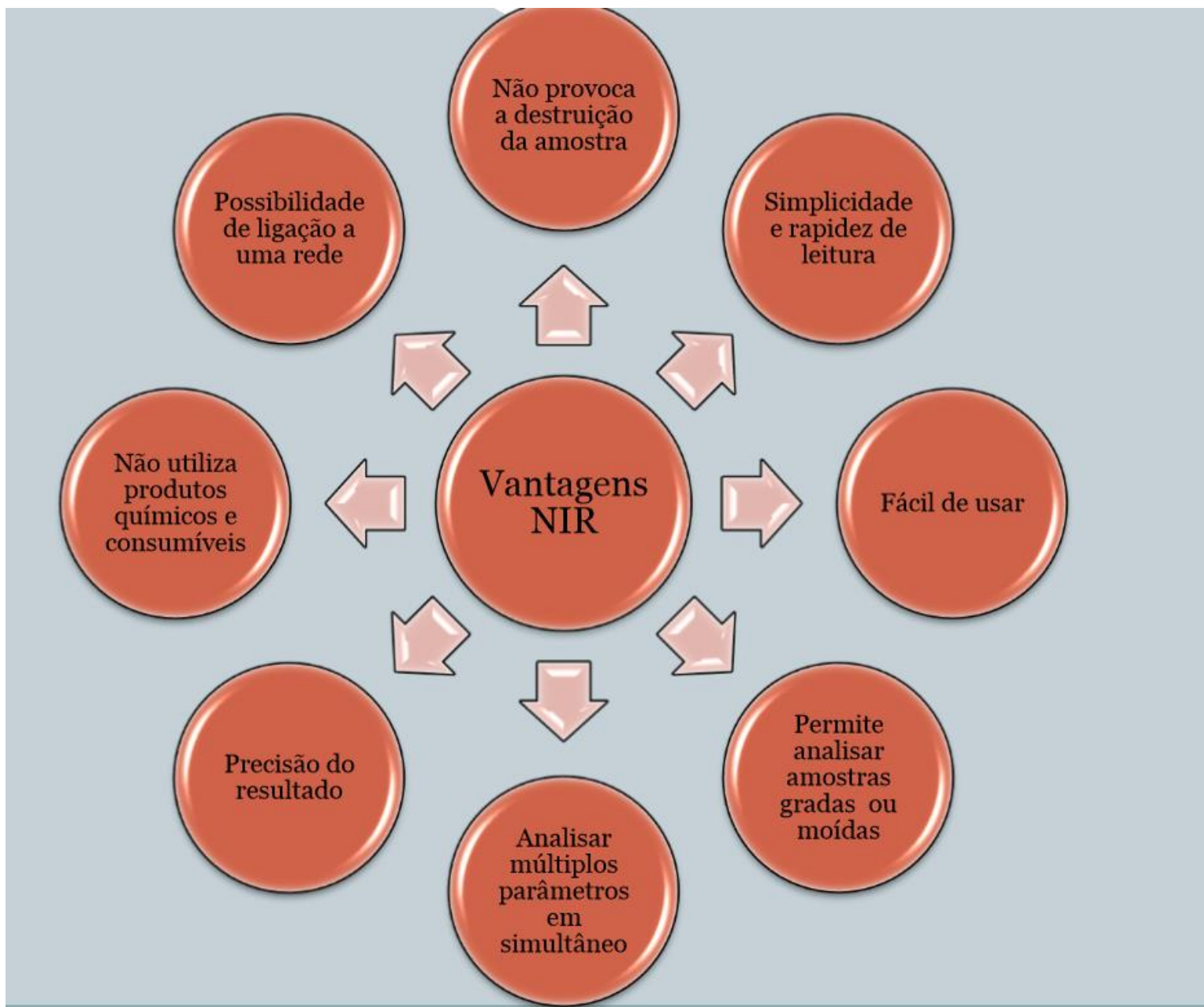


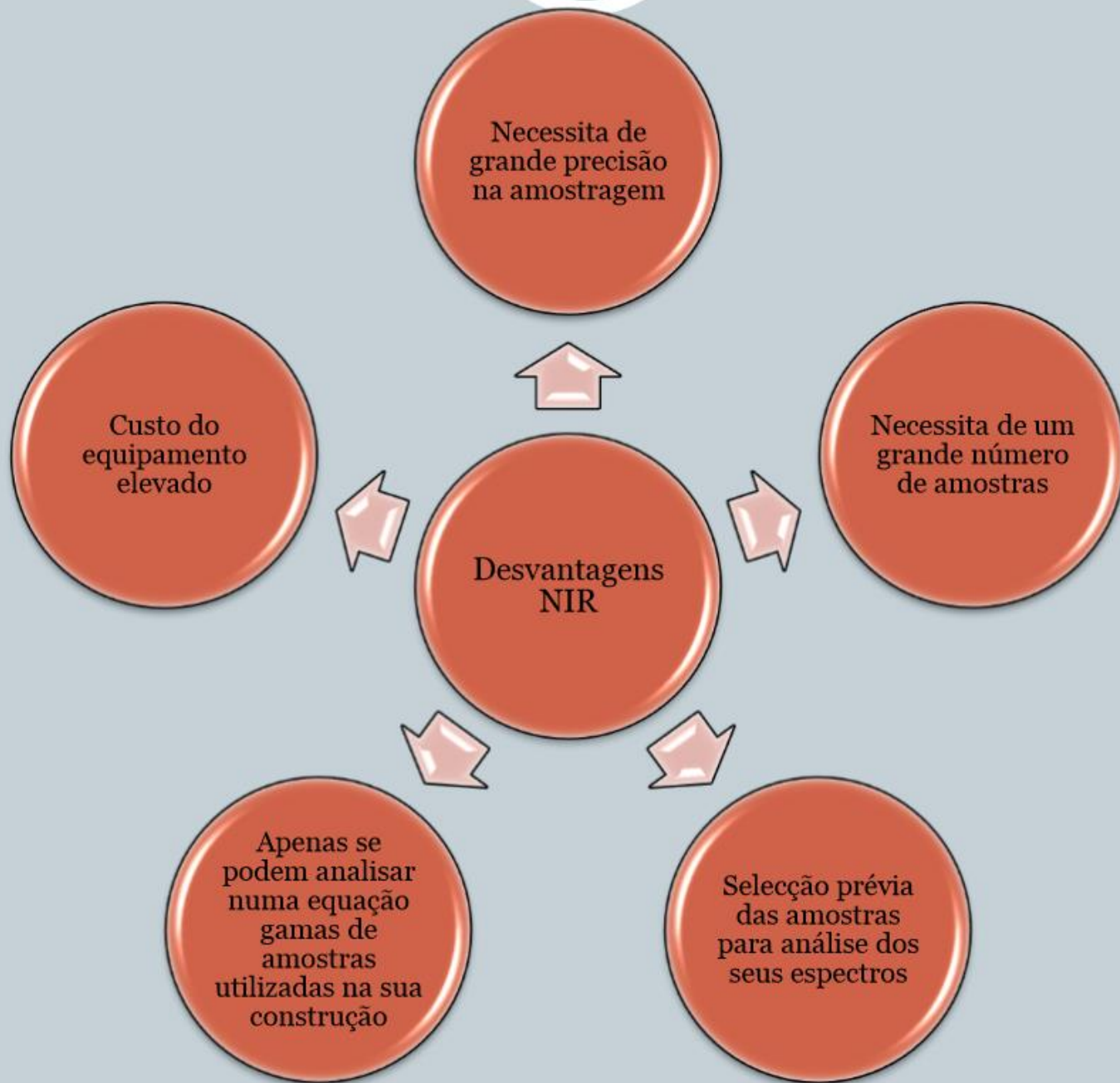
Etapas do Processo Analítico



Espectros no NIR









Comparativo NIR x MIR

NIR

Vantagens

Equipamento mais barato que o MIR

Componentes mais robustos

Possui flexibilidade para facilitar análise, pode fazer análise por reflectância ou transmissão.

Variedade de tipos de amostras

Desvantagens

Absorção significativa de bandas que incluem átomo de hidrogênio. Grupos funcionais como C=O (carbonila) e C-N não produzem bandas identificáveis.

As bandas de absorção são muito largas e sobrepostas, de modo que muitas amostras quimicamente diferentes dão origem a perfis espectrais quase indistinguíveis

MIR

Vibrações fundamentais das ligações moleculares ocorrendo “fingerprint”, produzindo perfil espectral mais sensível

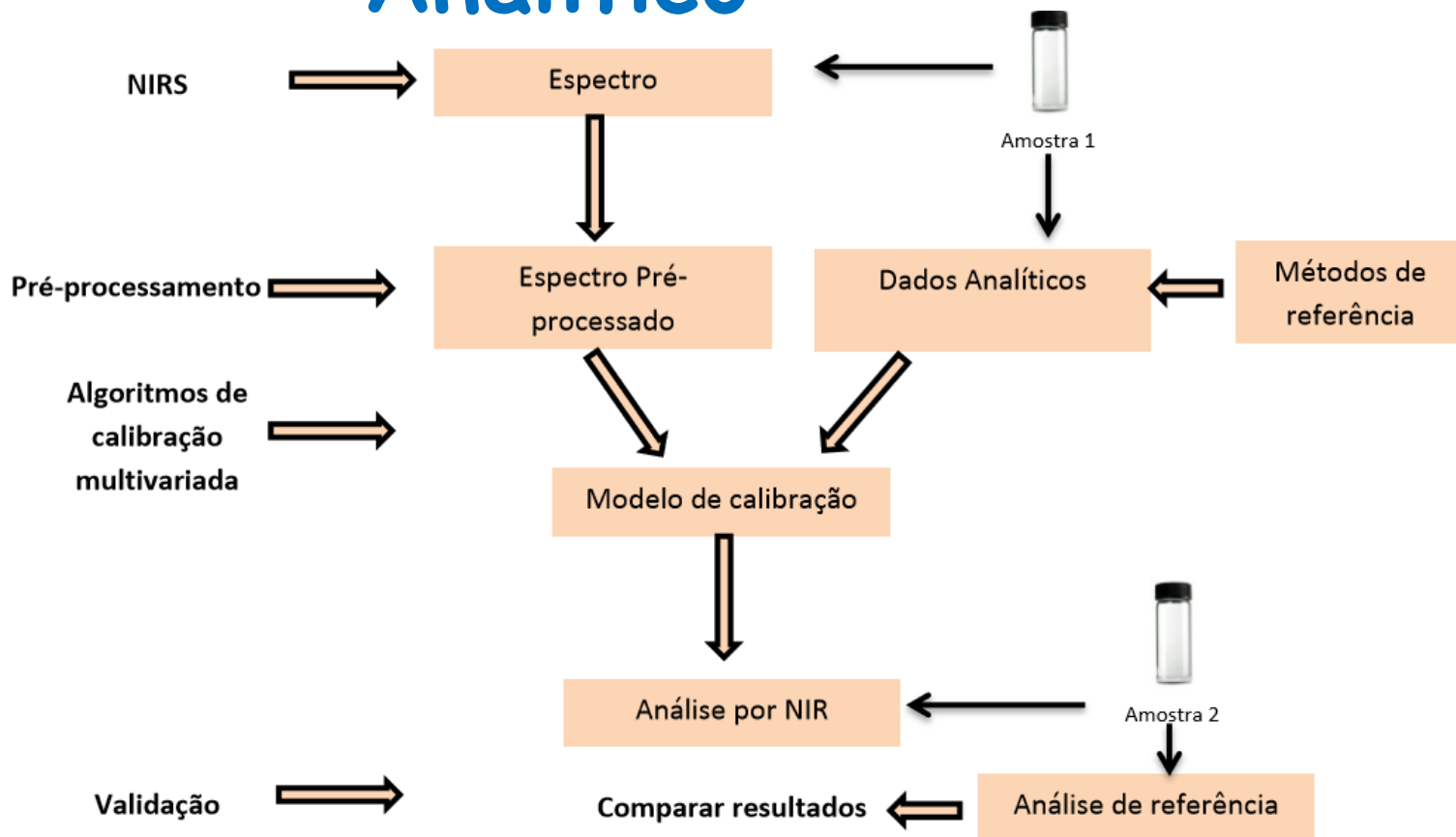
É possível melhorar sinal ruído, possibilitando precisão.

Algumas bandas de absorção são tão fortes no infravermelho (O-H na água, por exemplo). Isso torna a amostragem de transmissão praticamente impossível para muitas amostras, e os métodos de reflectância devem ser usados no lugar.

Pouco volume de amostra utilizado, possibilitando maior erro.



Etapas do Processo Analítico





Quimiometria

Ramo da ciência cujo objetivo é o de utilizar técnicas matemáticas (principalmente estatísticas) no tratamento e interpretação de dados químicos.”

Quimiometria – outras definições

“Disciplina da química que usa métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para fornecer o máximo de informação na análise de dados de natureza multivariada” (Kowalski).*

“Utilização de técnicas estatísticas e matemáticas para analisar dados químicos” (Beeb et al).

“O processo completo no qual dados são transformados em informação usada para tomada de decisão” (Beeb et al).

“Veículos que auxiliam os químicos a atingirem de forma mais eficiente na direção do maior conhecimento” (Kowalski).*

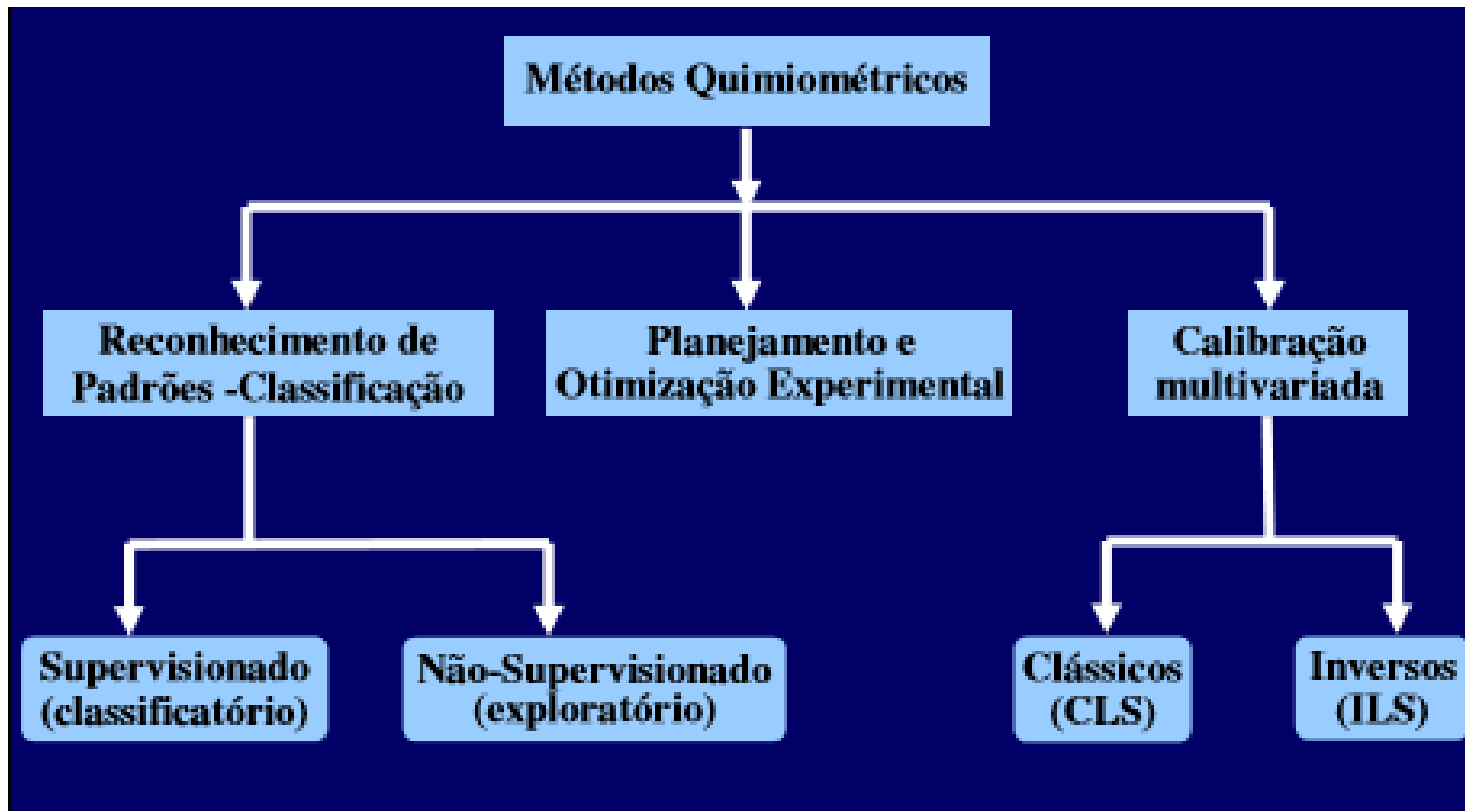
Quimiometria

O que é Quimiometria?

- 40 % Conhecimento da aplicação
- 30 % Senso comum
- 20 % Estatística
- 10 % Matemática



Classificação dos Métodos Quimiométricos



Aplicação em Alimentos

Tabela 3: Figuras de mérito do modelo PLS para os parâmetros físico-químicos da soja.

Figuras de mérito	Índice de acidez (%)	Lipídios totais (%)	Proteína bruta (%)	Umidade (%)
R_{cal}	0,8589	0,8811	0,8879	0,8721
R_{val}	0,8541	0,8290	0,8963	0,8370
R^2_{cal}	0,7378	0,7763	0,7884	0,7606
R^2_{val}	0,7295	0,6873	0,8034	0,7006
RMSEC	0,1970	0,7504	0,5135	0,9715
RMSEP	0,1694	0,6747	0,4552	0,9914
RPD_{cal}	1,7661	1,6906	2,0377	1,8851
RPD_{val}	1,8525	1,6213	2,2596	1,8250
Sensibilidade	$3,346 \times 10^{-4}$	$9,468 \times 10^{-5}$	$1,614 \times 10^{-4}$	$6,747 \times 10^{-5}$
Sensibilidade Analítica	18,0102	5,3872	9,6200	3,5593
Inversa da Sensibilidade Analítica	0,0555	0,1856	0,1039	0,2810
Limite de Detecção	0,1832	0,6126	0,3430	0,9271
Limite de Quantificação	0,5552	1,8562	1,0395	2,8095

R_{cal} – Coeficiente de correlação de calibração; R_{val} – Coeficiente de correlação de validação; R^2_{cal} – Coeficiente de determinação de calibração; R^2_{val} – Coeficiente de determinação de validação; RMSEC – Raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração; RMSEP – Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão; RPD_{cal} –

Aplicação em Alimentos

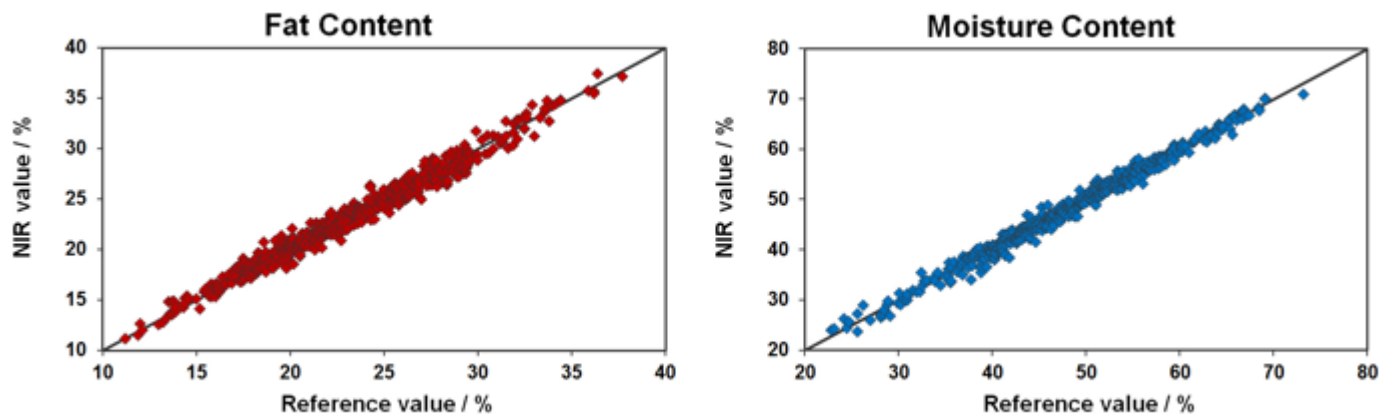
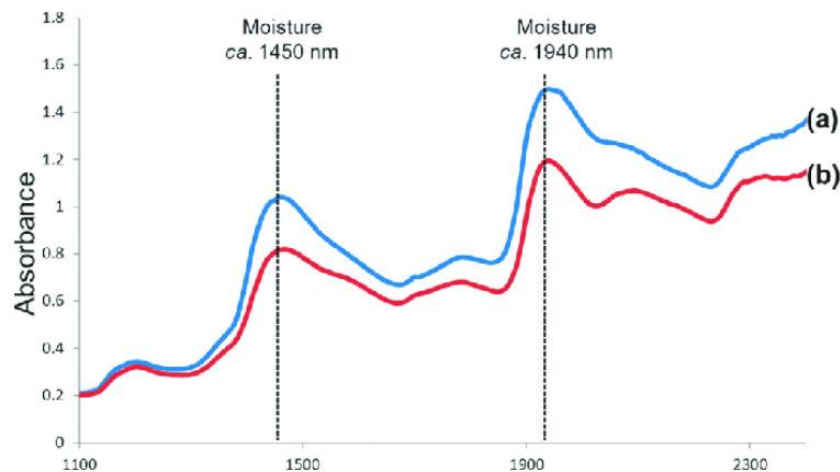


Fig. 6 Average spectra of small areas of the image of the slice of bread (a) fresh and (b) after being dried for 1 h at 60 °C, illustrating reduced absorption at the respective moisture bands (1440 to 1470 nm and 1920 to 1940 nm).



Aplicação em Alimentos

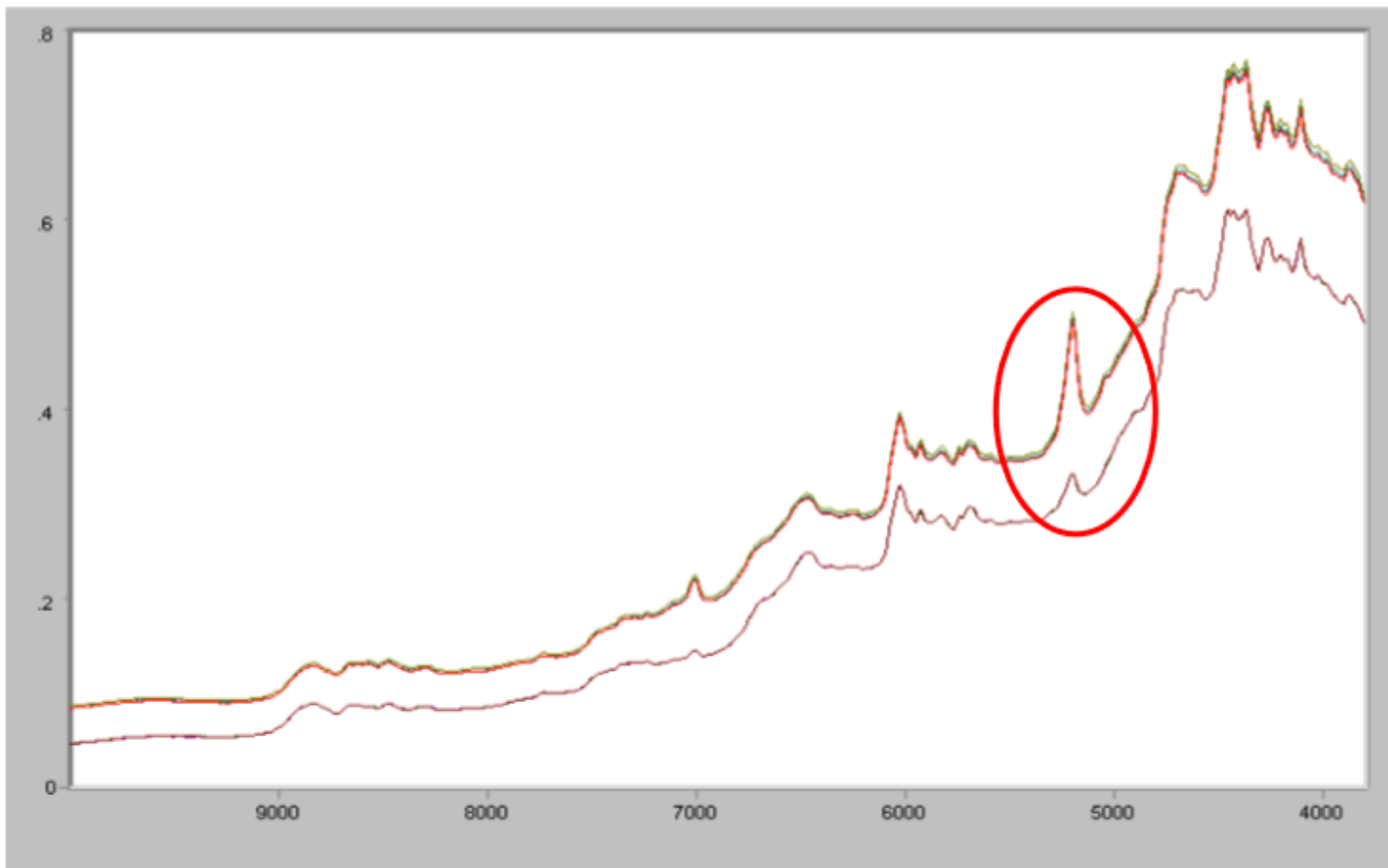


Figura 18 - Espectros de duas amostras do composto A com diferentes teores de humidade.

Aplicação em Alimentos

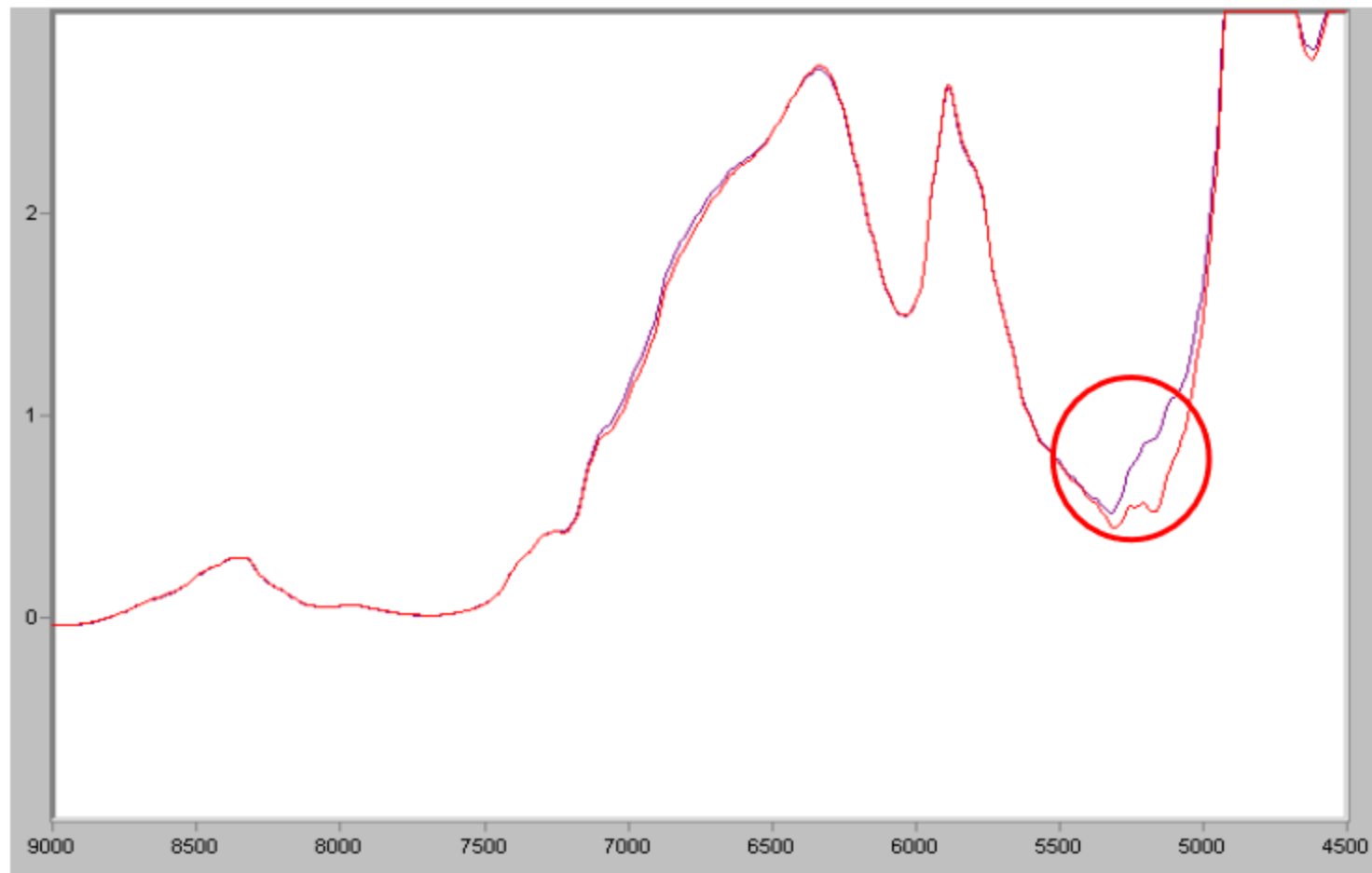


Figura 26 - Espectros de duas amostras do composto B com diferentes teores de humidade.

Aplicação em Alimentos

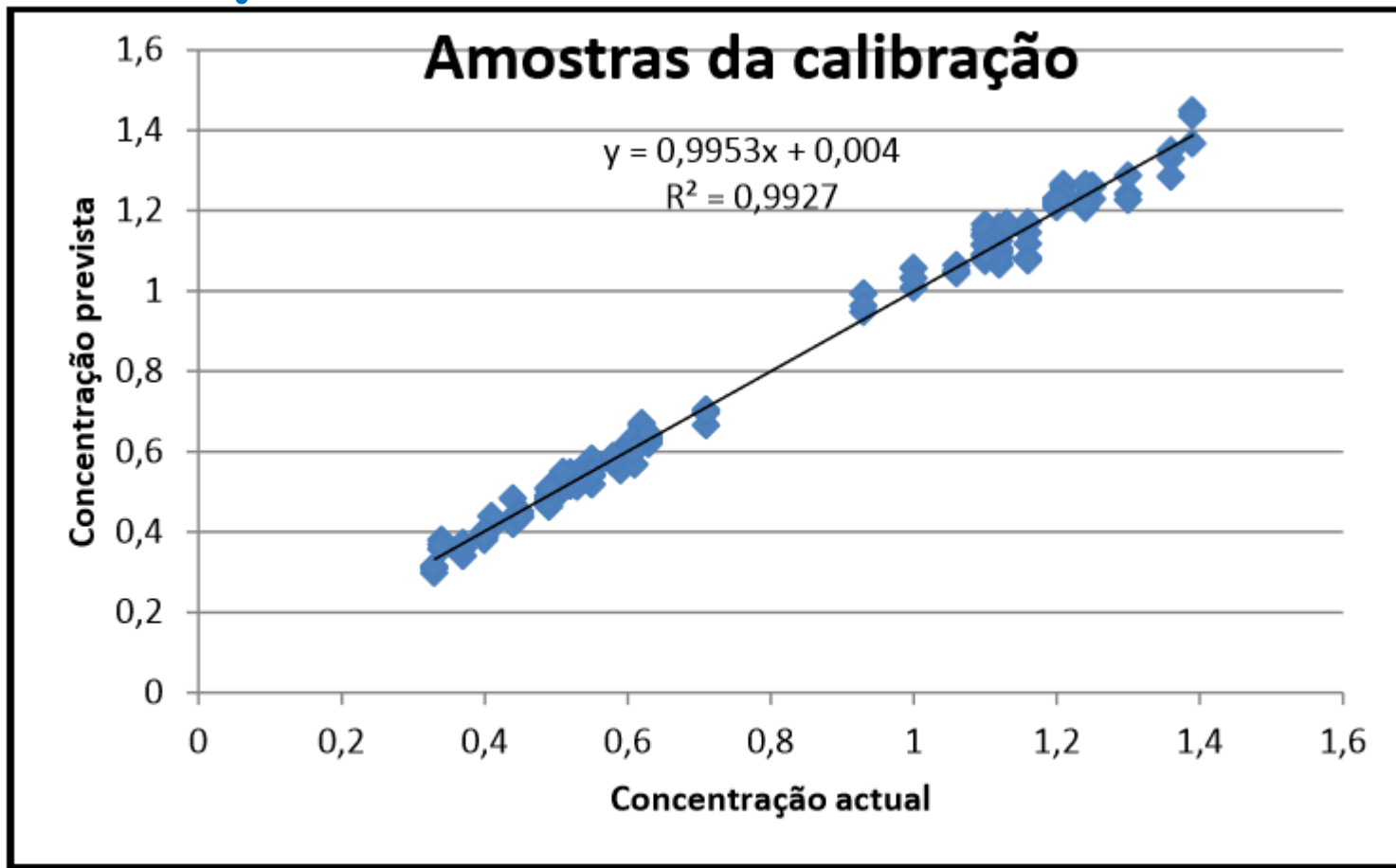


Figura 20 - Concentração Prevista vs Concentração Actual para o composto A.

Aplicação em Alimentos

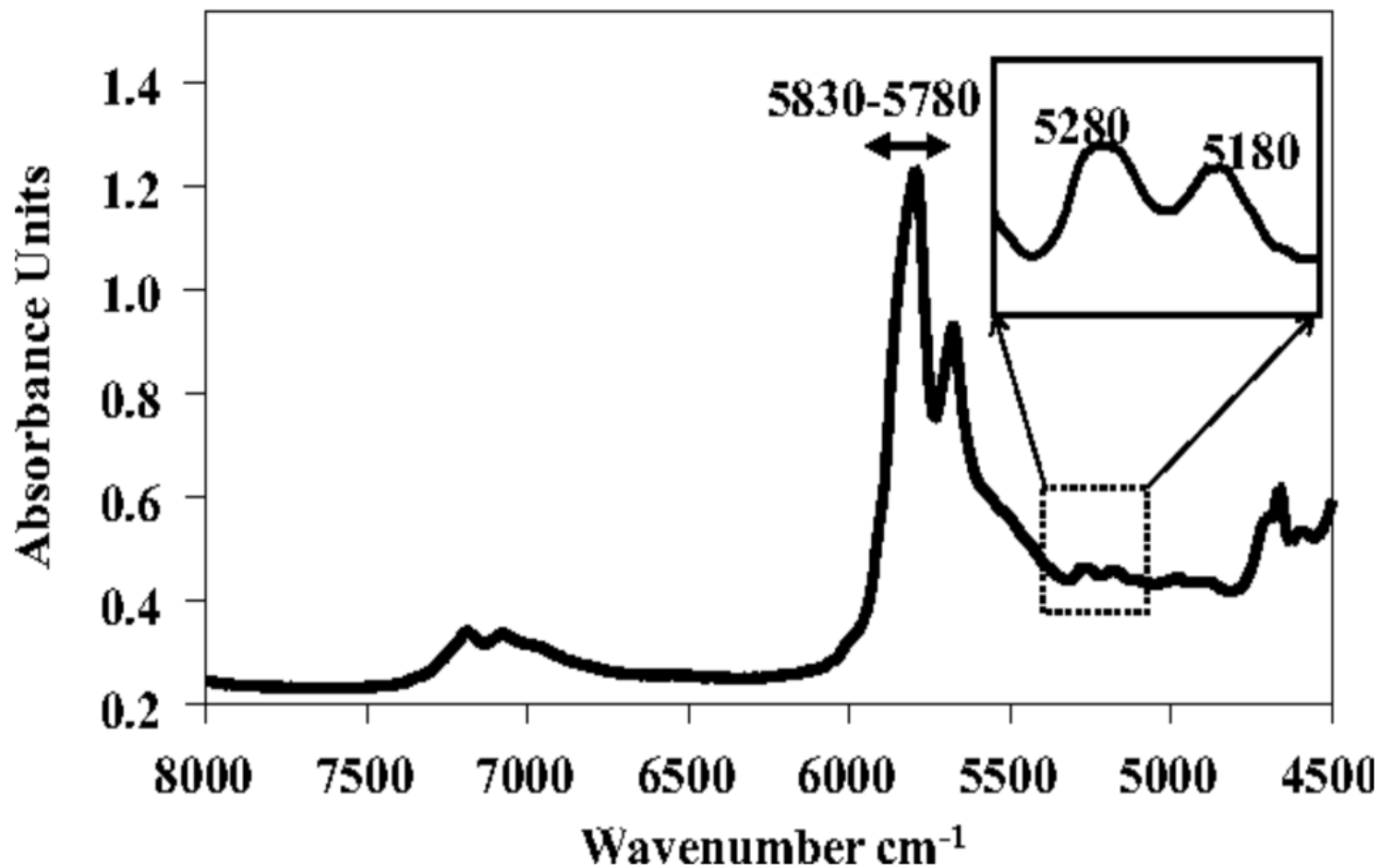
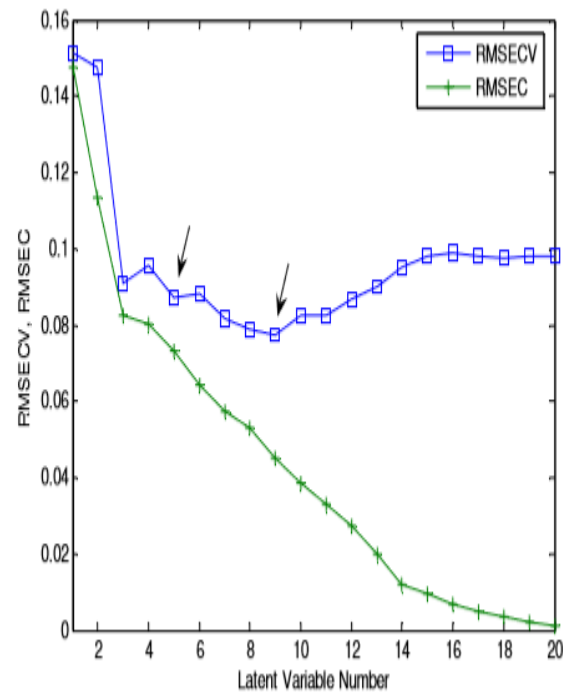
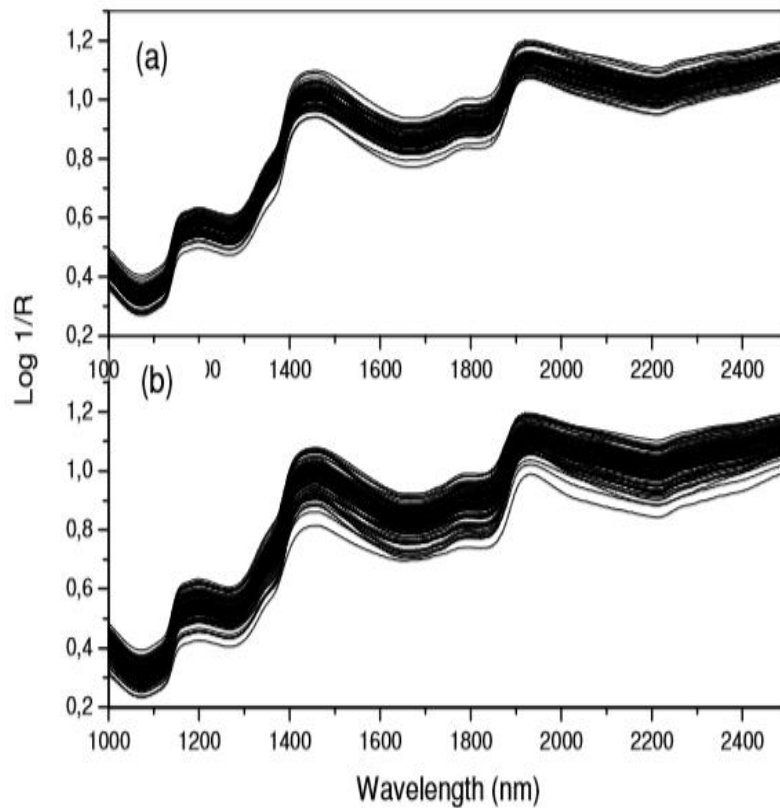
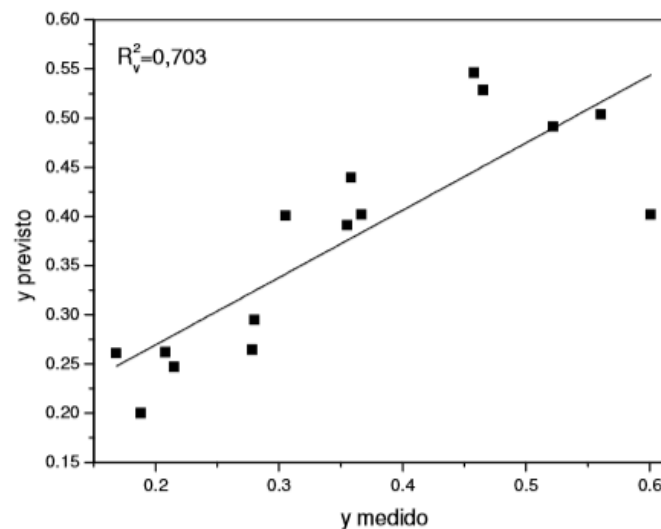
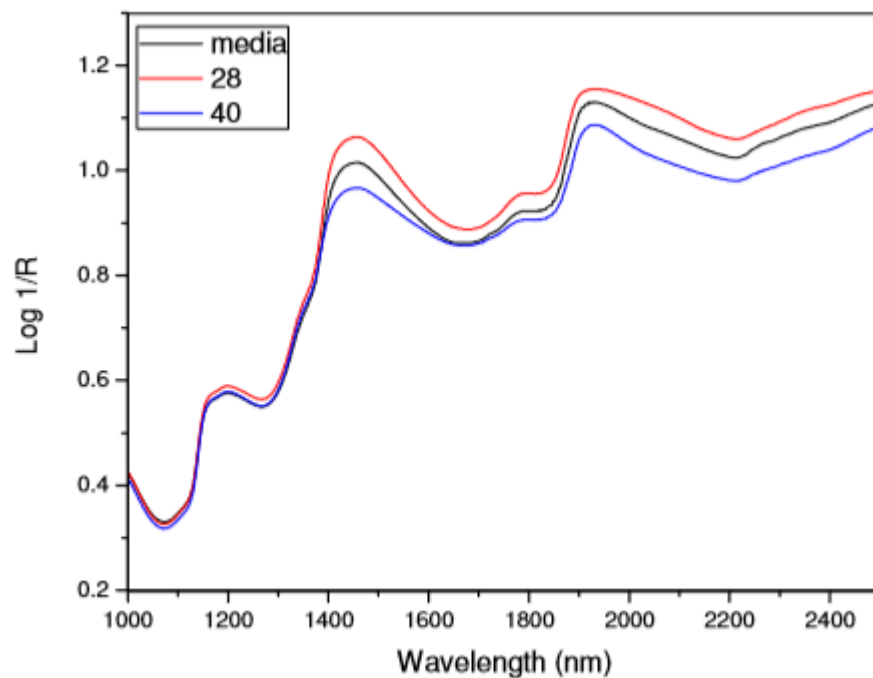


Fig. 1 FT-NIR absorption spectrum of an extra virgin olive oil (EVOO) showing the presence of weak yet highly characteristic bands at 5180 and 5280 cm^{-1}

Frutos de Maracujá



Carotenóides Totais



Aplicação em Alimentos

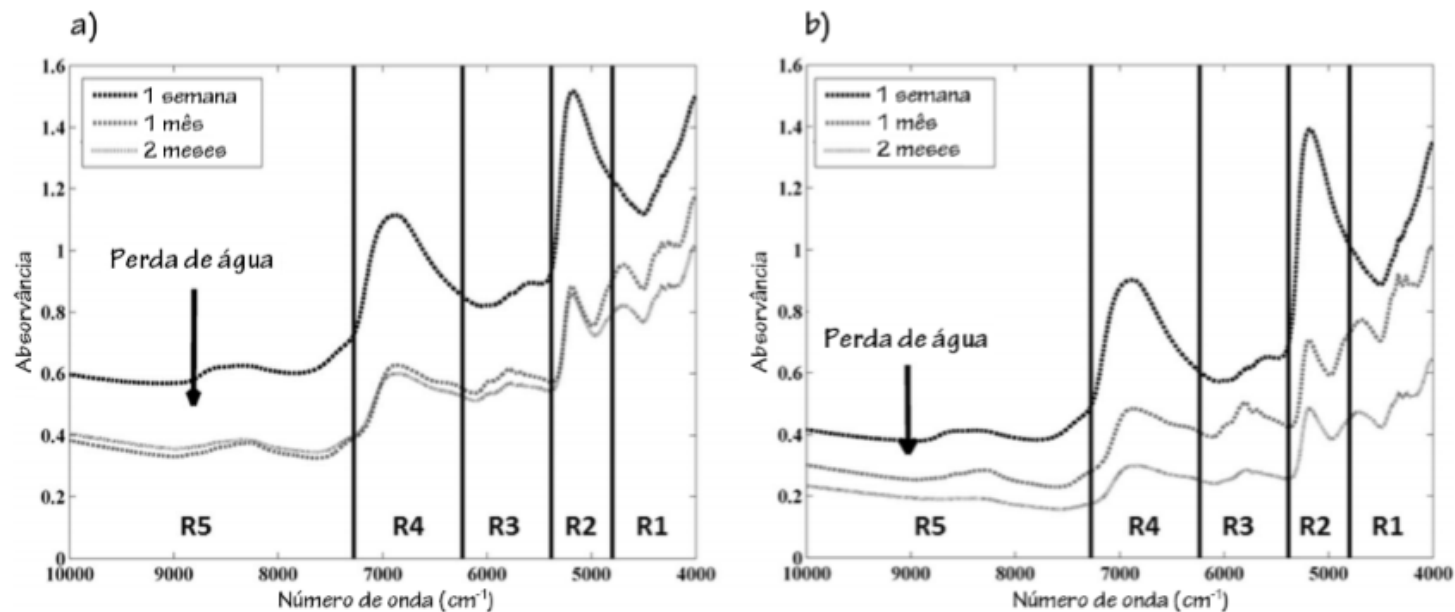


Figura 18 – Exemplo de espectros NIR da mistura de grainhas, películas e hastes obtidos para as amostras de bagaço inteiras (a) e moídas (b) nos diferentes tempos de armazenamento: R1 (4800-4035cm⁻¹), R2 (5385-4800cm⁻¹), R3 (6235-5385cm⁻¹), R4 (7275-6235cm⁻¹) e R5 (9975-7275cm⁻¹).

Aplicação em Alimentos

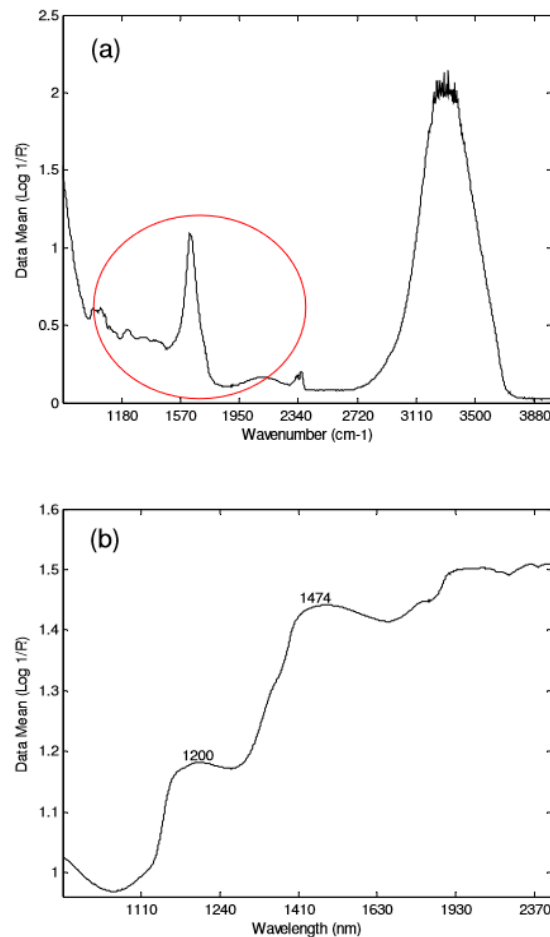
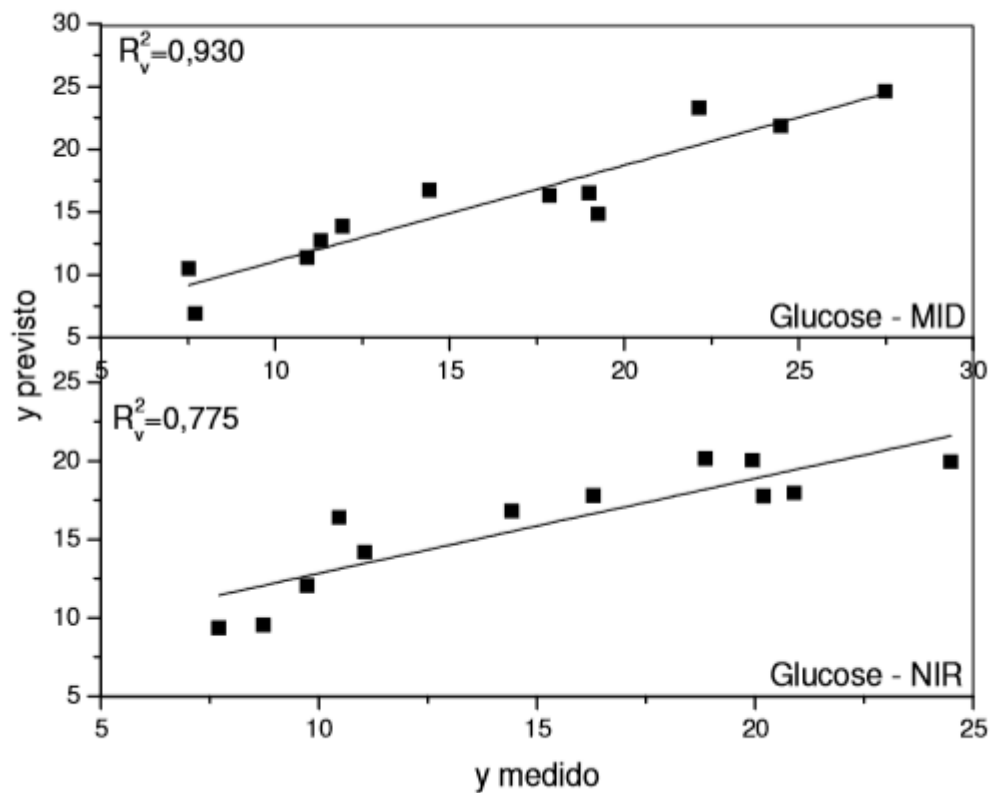


FIGURA 3.2 – MÉDIA DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE AMOSTRAS DE POLPA IN NATURA DE MARACUJÁ: (a) MID NO INTERVALO DE 800 a 4000 cm-1 (b) NIR NO INTERVALO DE 1000 A 2500 nm

Aplicação em Alimentos



Aplicação em Alimentos

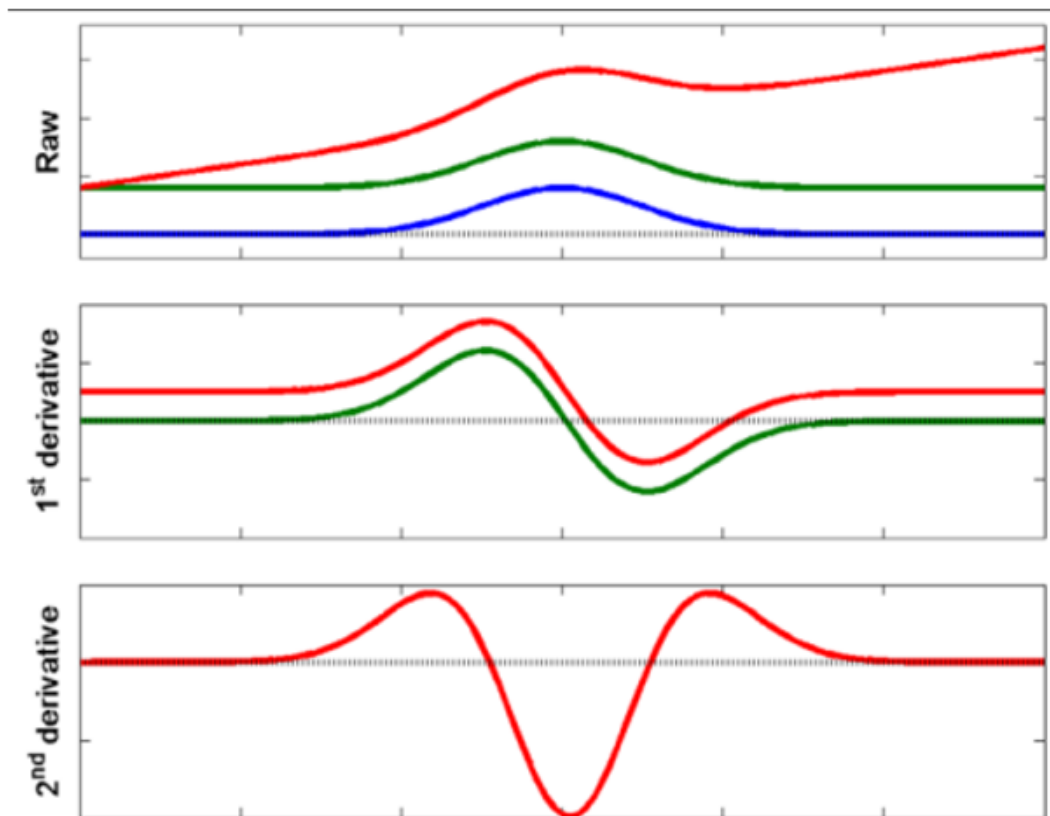
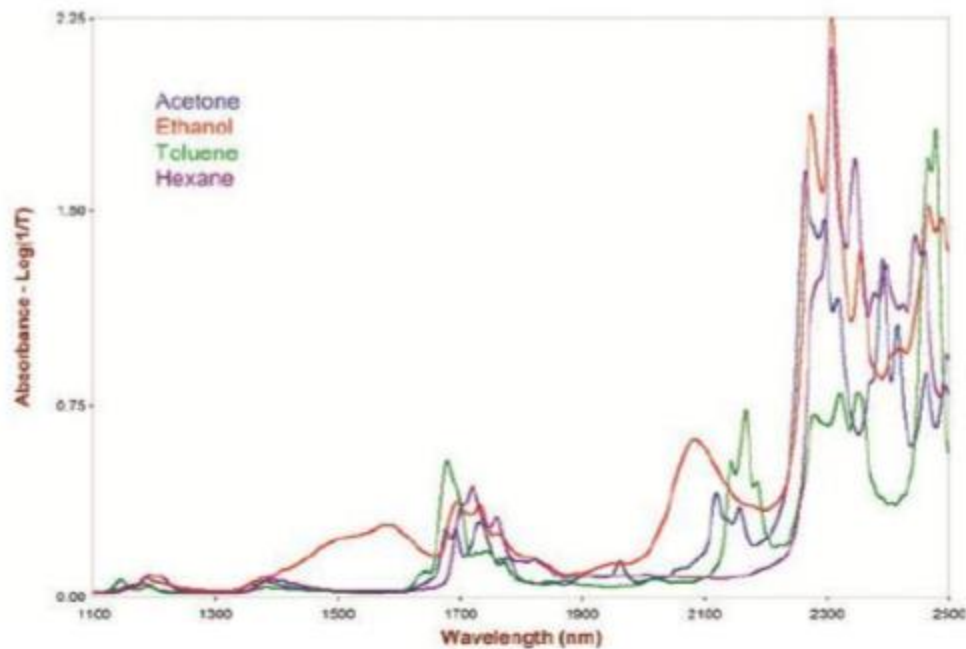
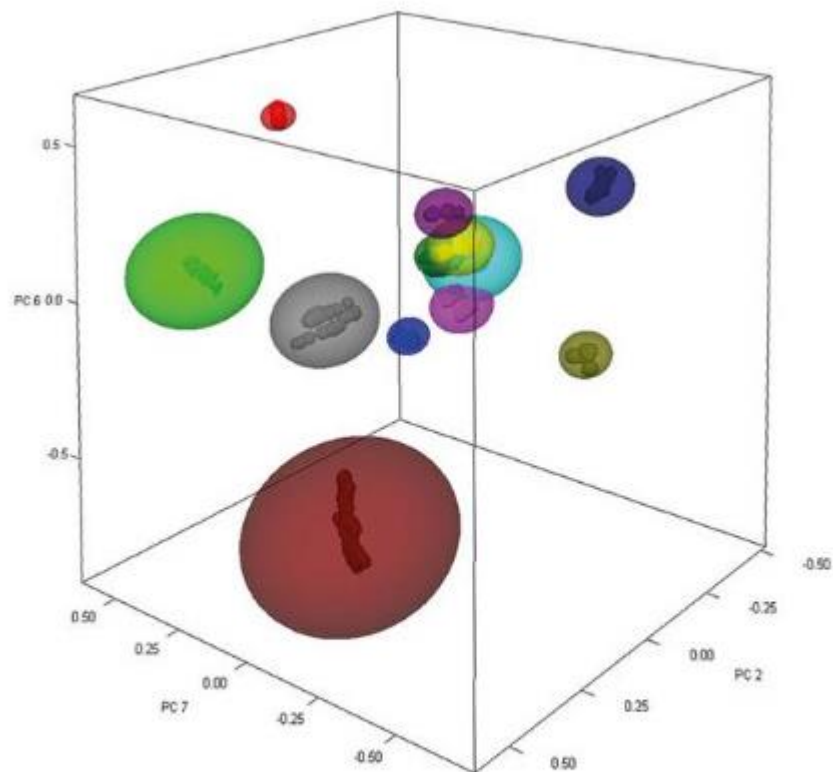
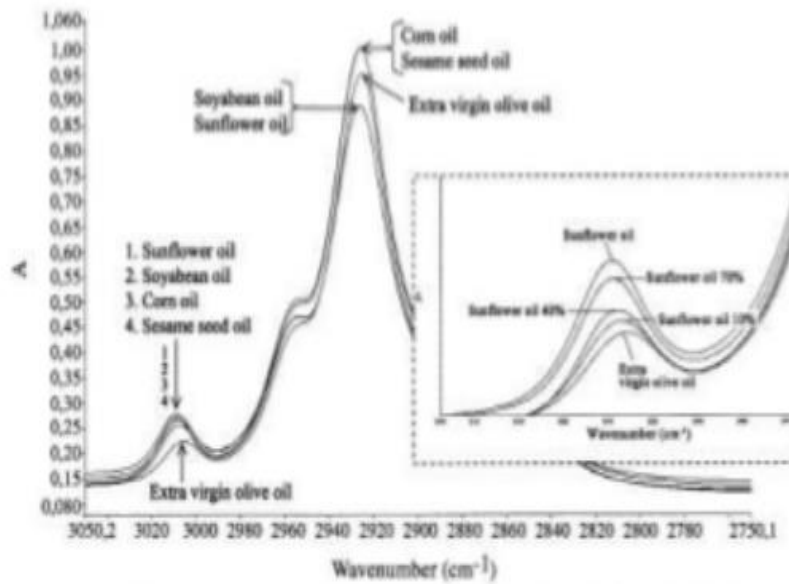


Figura 11 - Efeito da aplicação de derivadas a um espectro NIR (adaptado de ¹⁷⁸)

Aplicação em Alimentos

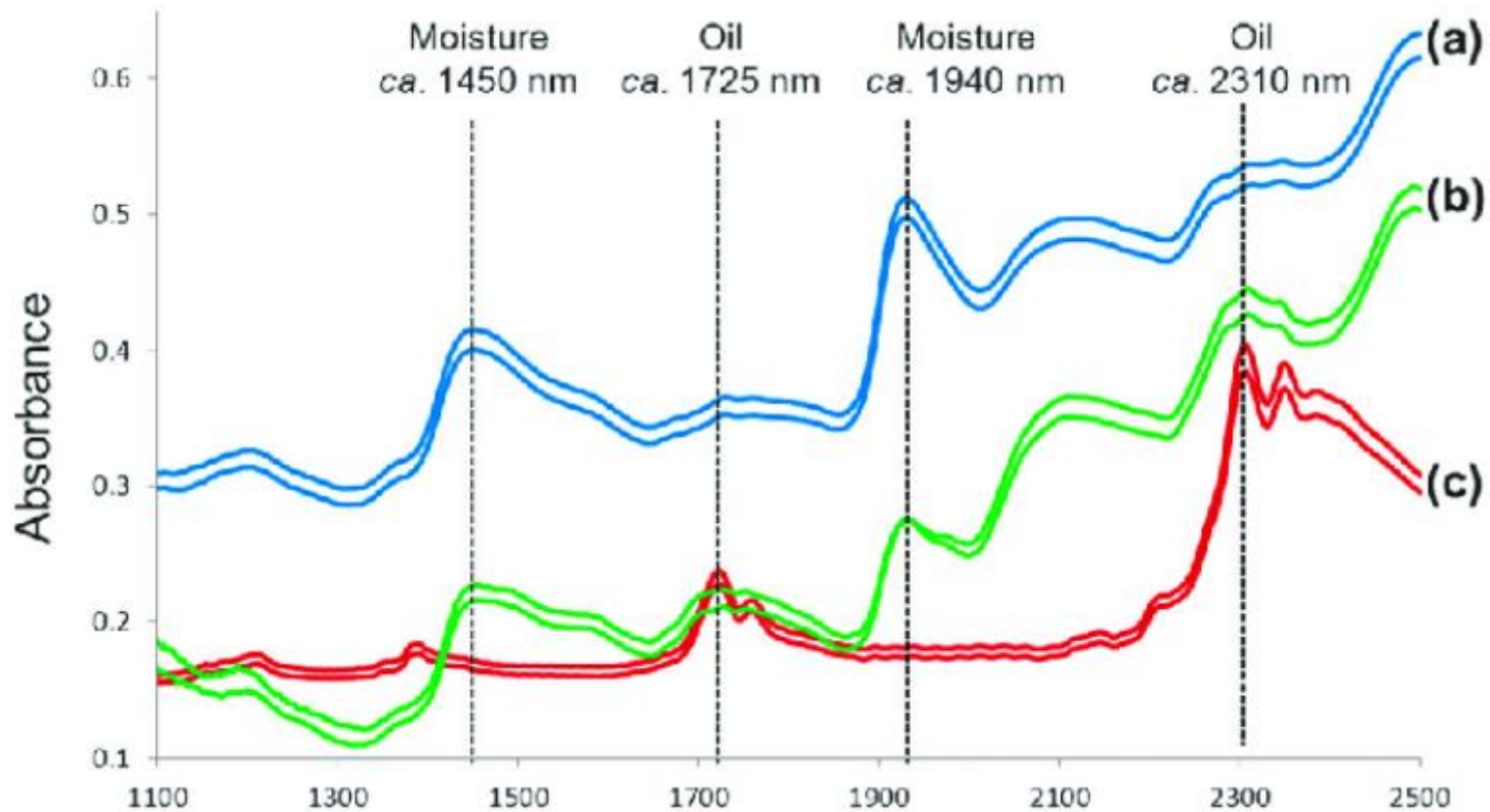


Aplicação em Alimentos

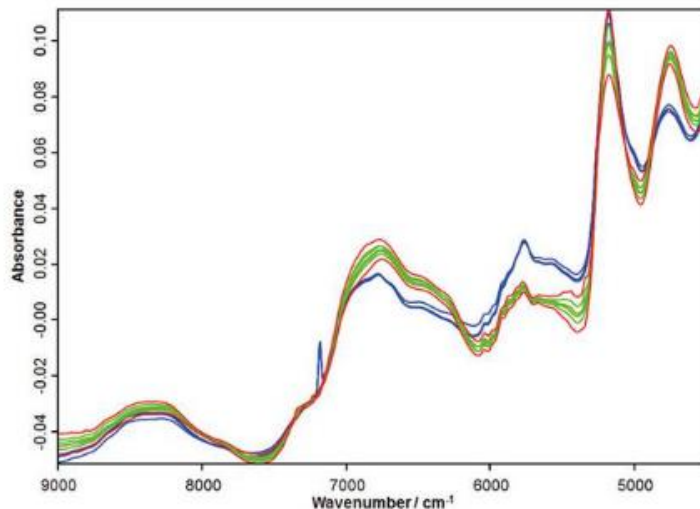


3D scores plots showing different material groups in an identification library

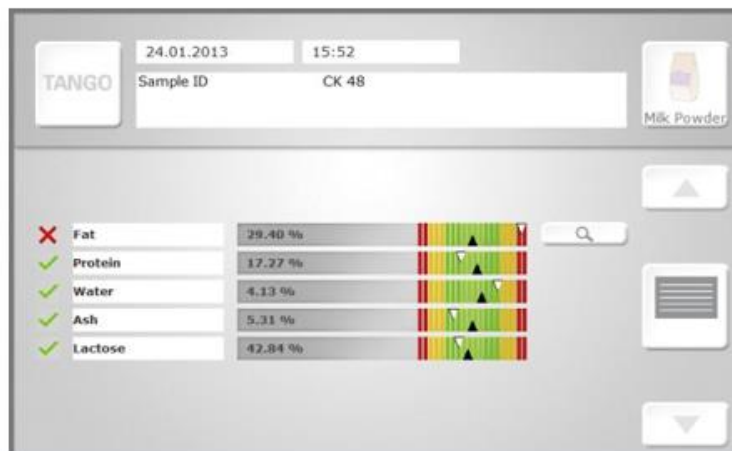
Aplicação em Alimentos



Aplicação em Alimentos



Display of reference spectra in a conformity test method (green) with spectra detected as outliers (blue)



Aplicação em Alimentos



Aplicação em Alimentos





Aplicação em Alimentos



Aplicação em Alimentos

Pontos de teste FT-NIR no processo típico de Secagem do Leite em Pó

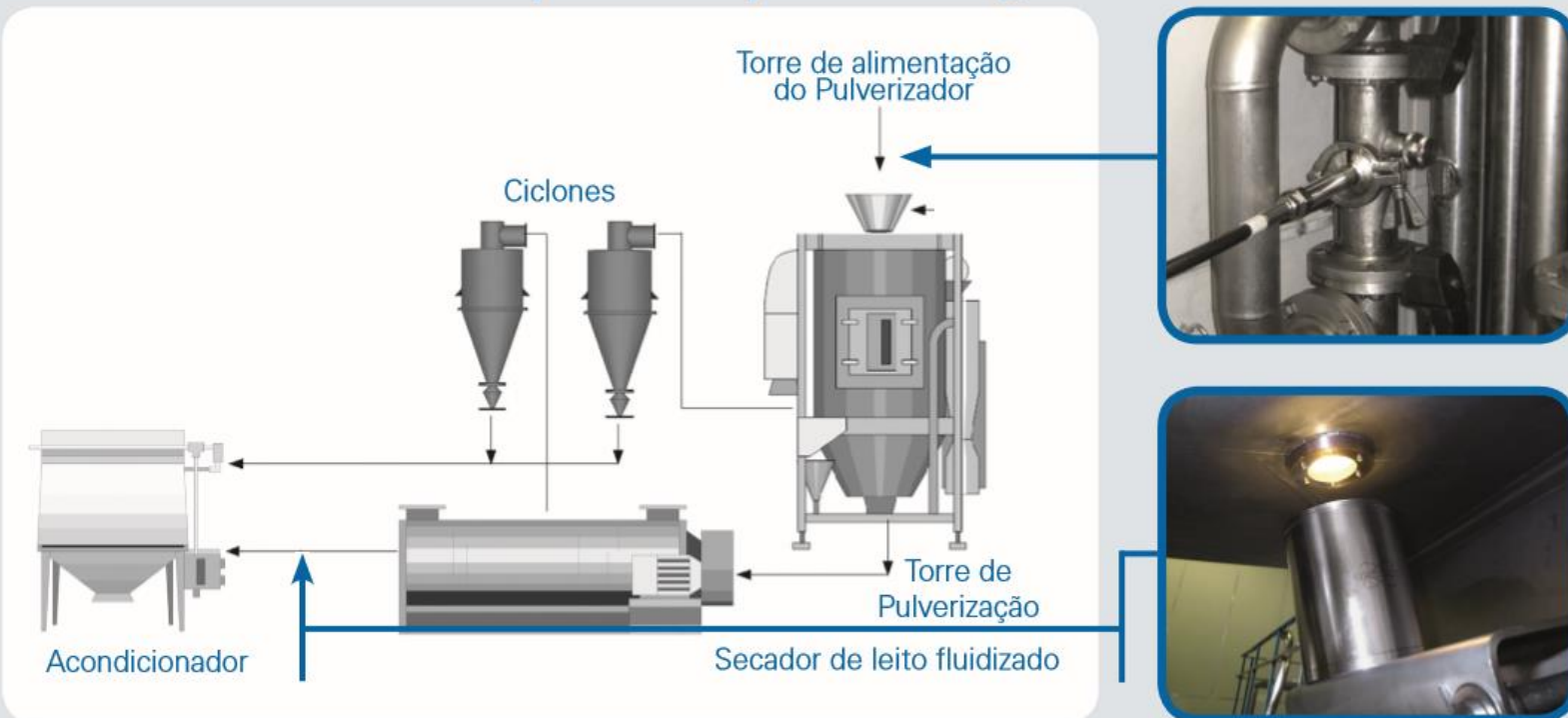
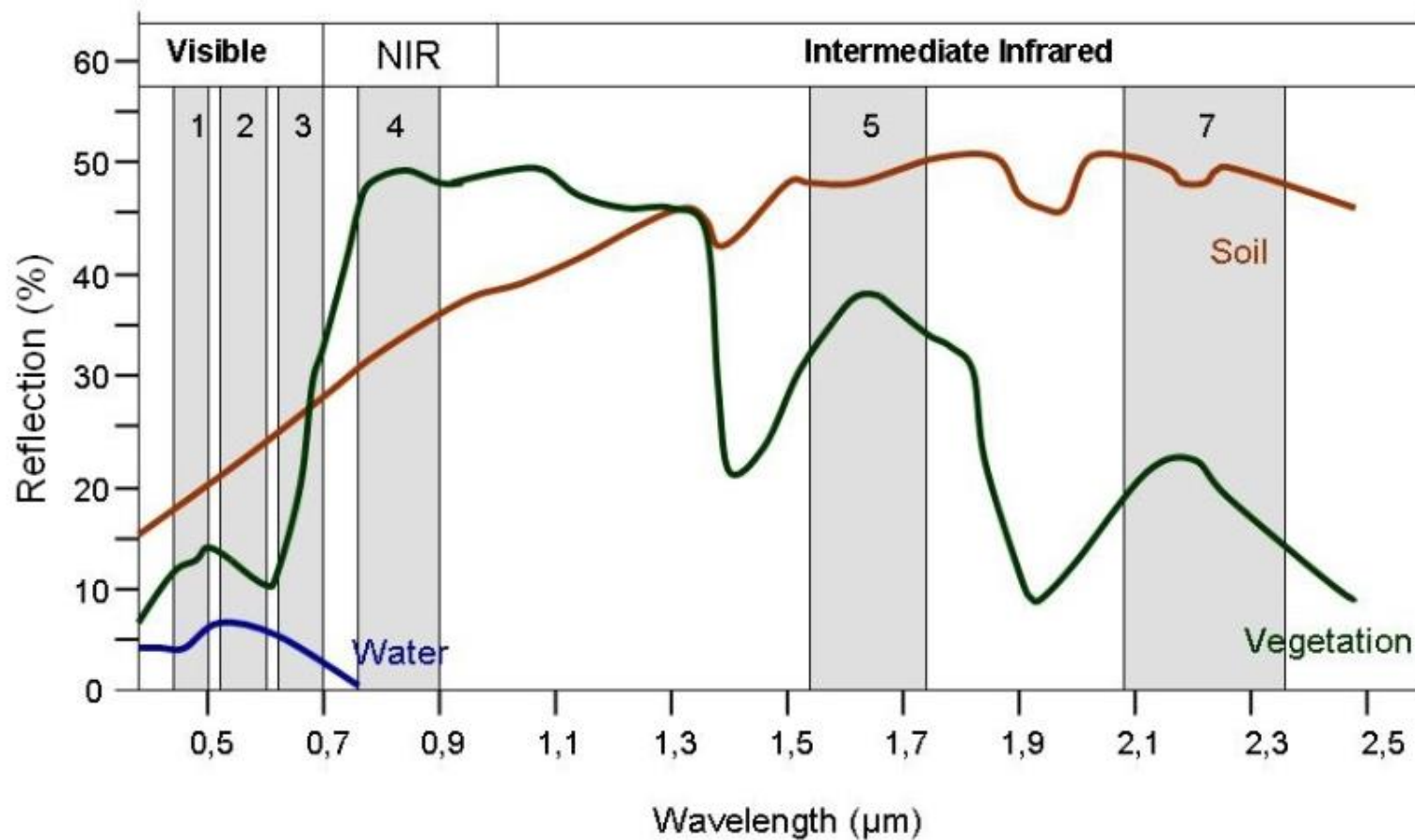


Figura 4: Análise on-line no processo de produção do Leite em Pó. Superior: controle da entrada da torre de alimentação do pulverizador ou alternativamente no tanque de alimentação usando uma sonda de transfectância. Inferior: análise do pó livre em contato com a sonda para sólidos na peneira (sifter) do secador de leite fluidizado.

Aplicação em Alimentos



Aplicação em Alimentos

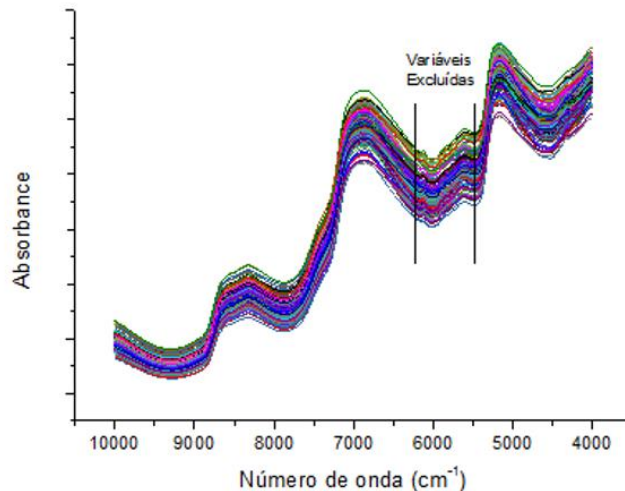


Figura 24 - Sinais das 300 laranjas obtidos por NIR, originais sem tratamento com as variáveis excluídas (valores médios)

Tabela 4 - Modelos de calibração PLS-NIR

NIR	Fatores	SEV	r Val	SEC	r Cal	n Cal
SST(°Brix)	14	0,64	0,88	0,53	0,93	192
pH	17	0,12	0,87	0,10	0,92	192
ATT(g/100g Ac. Cítrico)	17	0,13	0,84	0,10	0,92	192
Ratio(SST/ATT)	11	2,62	0,40	2,39	0,56	192
Massa fresca(g)	9	25,16	0,63	20,2	0,79	192
Diâmetro longitudinal(mm)	10	4,17	0,68	3,01	0,85	192
Diâmetro transversal(mm)	10	3,65	0,61	2,62	0,82	192

SST = Sólidos solúveis totais; ATT = Acidez total titulável; Ratio = razão SST/ATT; SEV, SEC = erro padrão da validação e calibração; n Cal = universo amostral; r Val e Cal = coef. de correlação de Pearson da validação e calibração.

Aplicação em Alimentos

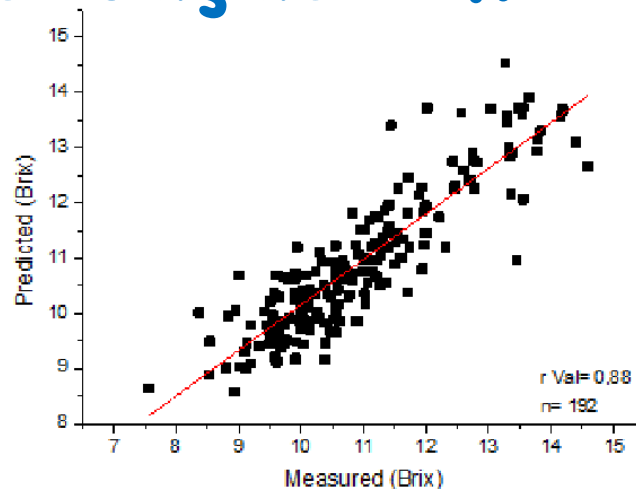


Figura 26 - Sólidos solúveis dos frutos medidos e preditos pelo modelo PLS-NIR no conjunto de validação interna

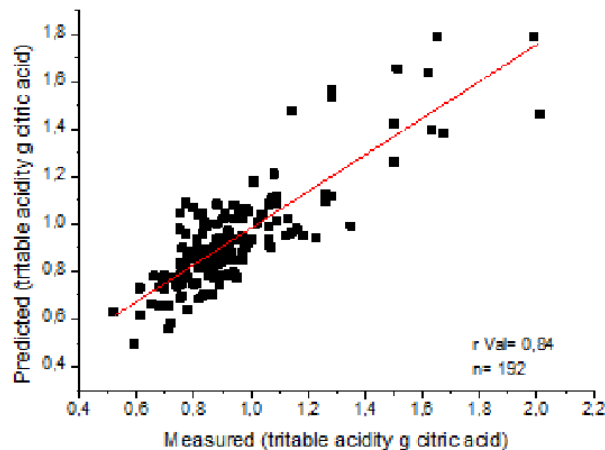


Figura 27 - Acidez total titulável dos frutos medidos e preditos pelo modelo PLS-NIR no conjunto de validação interna

Aplicação em Alimentos

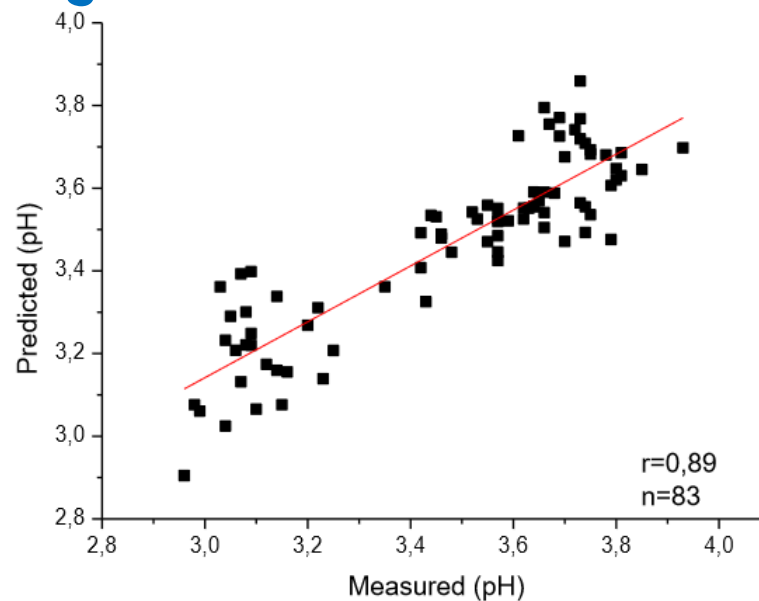


Figura 28 - Potencial Hidrogeniônico dos frutos medidos e preditos pelo modelo PLS-NIR no conjunto de validação interna

Tabela 5 - Modelos PLS-NIR em conjunto de validação externa

Análises	SEP	r	Fatores	n
SST (°brix)	0,71	0,92	14,00	83
pH	0,13	0,89	18,00	83
ATT(g/100g Ac. Cítrico)	0,30	0,92	17,00	83

SEP = Erro padrão da predição; r = coeficiente de Pearson da predição; n = universo amostral

Aplicação em Alimentos

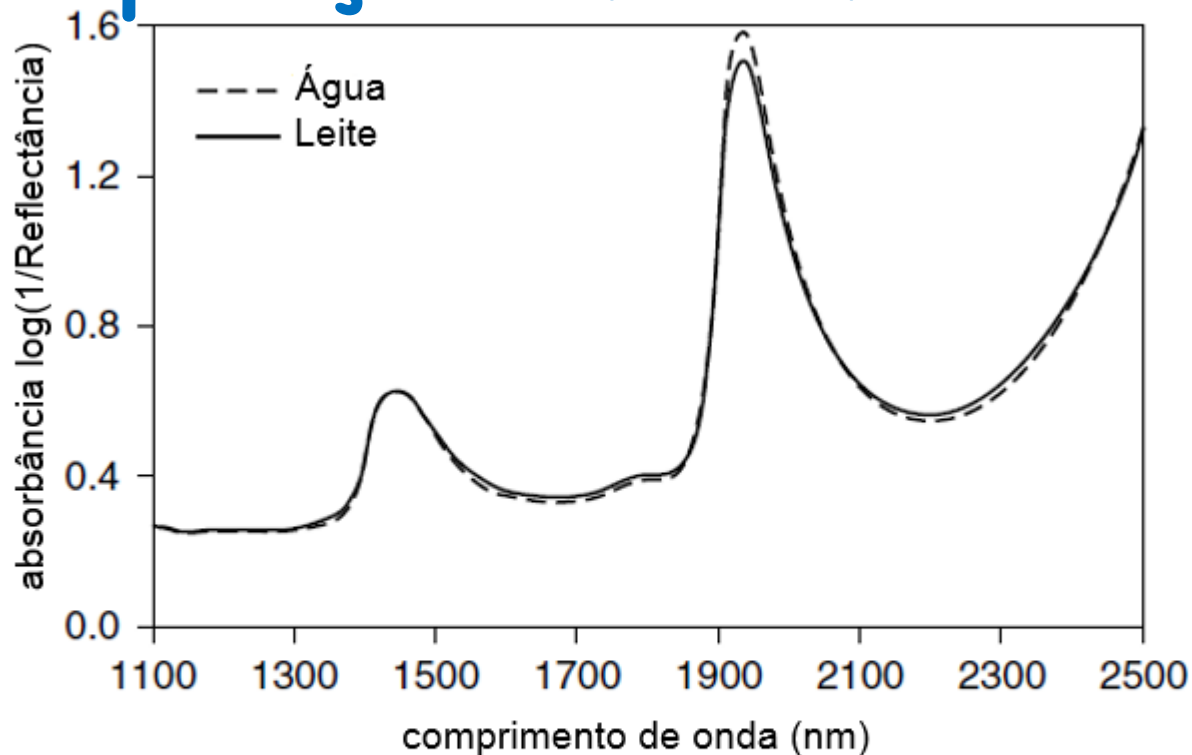


Figura 2.8 – Espectro de reflectância NIR do leite e da água. Adaptado de Burns e Ciurczak (2008).

Aplicação em Alimentos

Tabela 1: Variações nos valores obtidos pelos métodos de referência para amostras de soja trituradas

Índice de acidez (%)	Proteína bruta (%)	Lipídios totais (%)	Umidade (%)
0,22 - 4,36	33,09 - 40,11	16,04 - 26,33	1,17 - 9,76

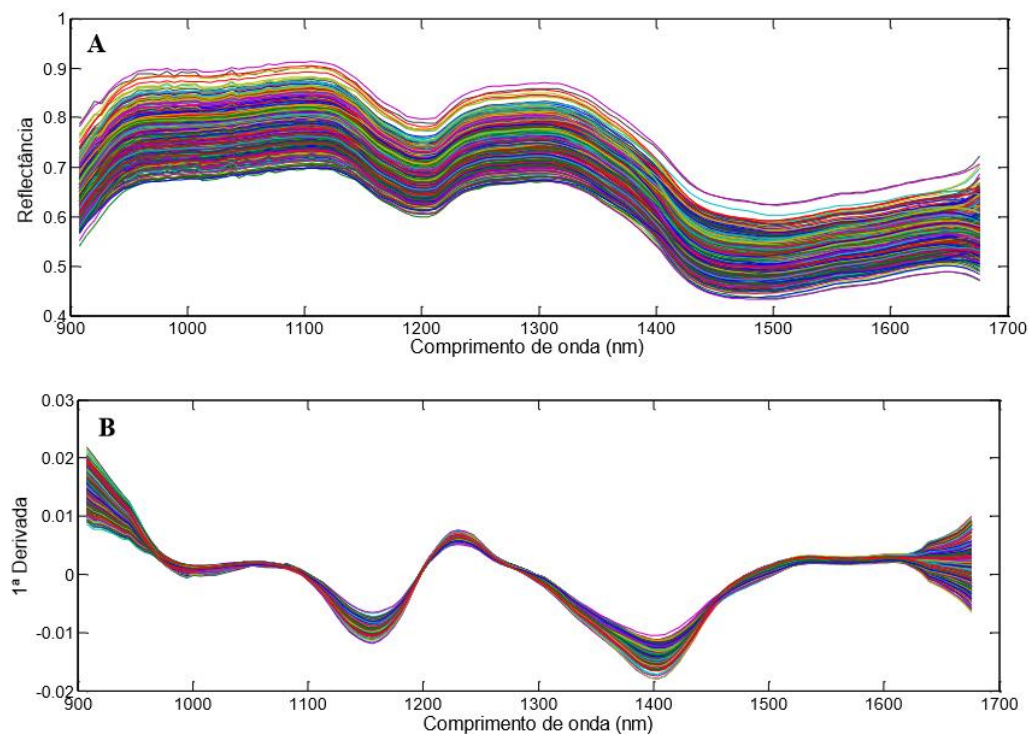


Figura 2: Espectros de infravermelho próximo obtidos a partir de soja triturada (A) sem pré-processamento e (B) após aplicação de primeira derivada.



Aplicação em Alimentos

Tabela 2: Conjuntos de amostras utilizados para a construção dos modelos e *outliers* detectados e removidos para cada parâmetro.

Parâmetro	Conjunto de Calibração	Conjunto de Validação	<i>Outliers</i>
Índice de acidez	348	175	69
Proteína bruta	342	170	80
Lipídios totais	346	154	92
Umidade	349	158	85

Aplicação em Alimentos

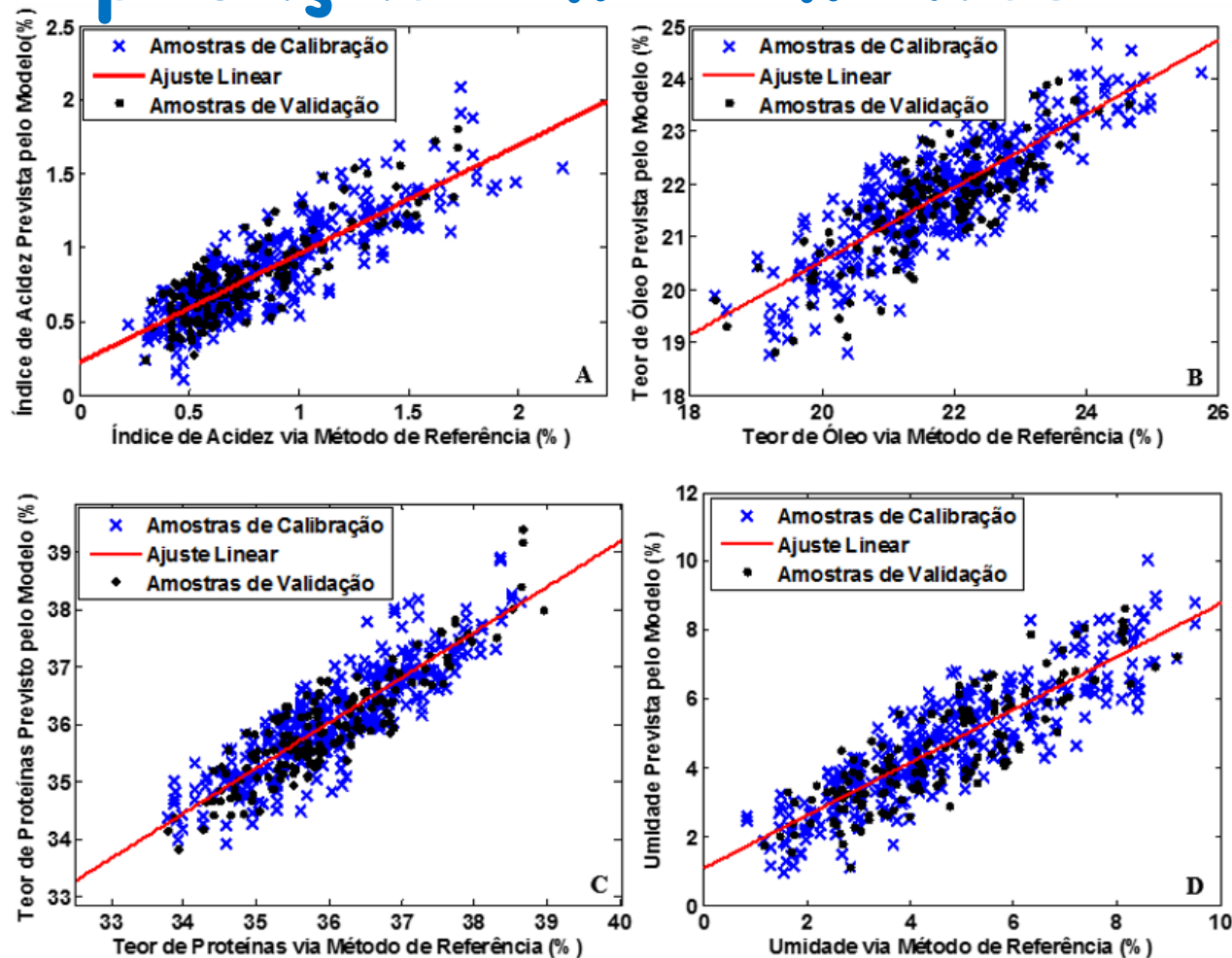


Figura 4: (A) Ajuste do modelo para índice de acidez; (B) Ajuste do modelo para lipídios totais; (C) Ajuste do modelo para proteína bruta e (D) Ajuste do modelo para teor de umidade. (x) Amostras de Calibração (●) Amostras de Validação.

Aplicação em Alimentos

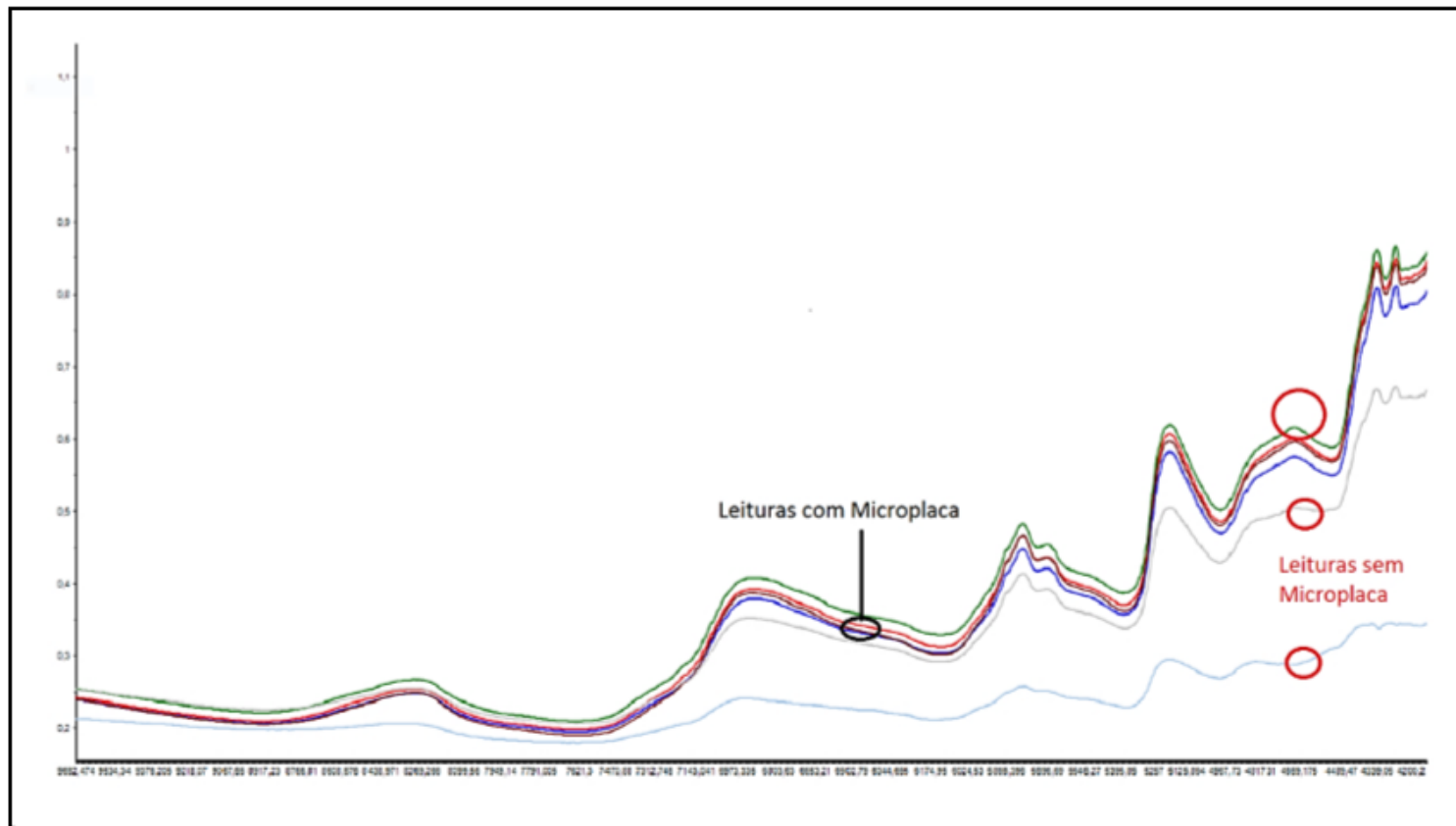


Figura 2. Diferenças entre leituras de uma mesma amostra de polpa de açaí seca e lida com e sem a microplaca de alumínio.

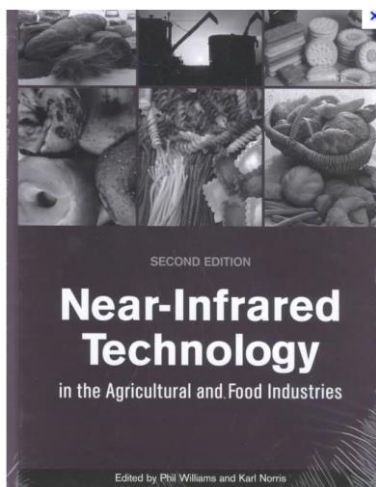
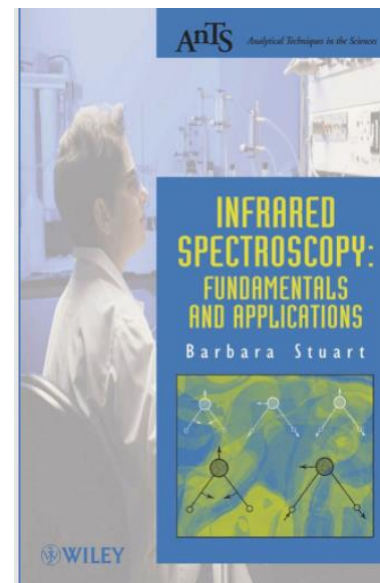
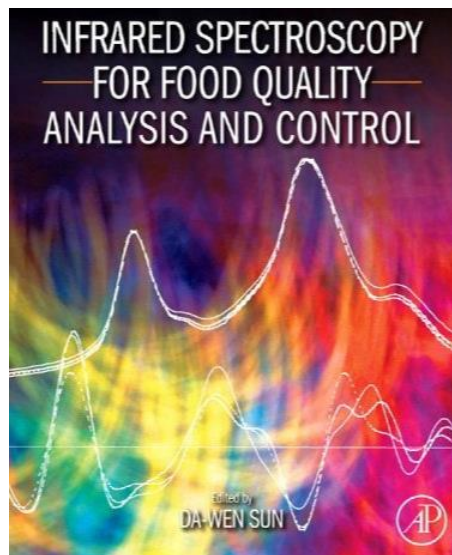
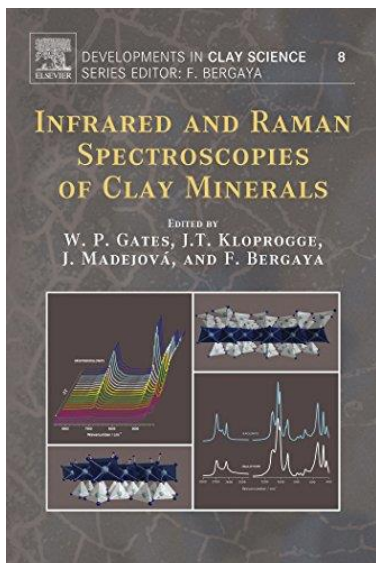
Proteína e Percentual
Lipídico



Considerações Finais

- ❑ NIR é utilizado para análise de constituintes em teores em percentuais, possui limitação para compostos orgânicos;
- ❑ NIR não é a técnica a ser aplicada em concentrações baixas (mg, μg)
- ❑ Técnicas complexas são necessárias para atendimento de requisitos estatutários, regulamentares e requisitos de cliente (mg, μg , ng) ;
- ❑ MIR normalmente é utilizado para detecção fraudes, ou em aplicações onde o NIR não atende

Referências





Bibliografia

- Oliveira, G. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DO MARACUJÁ (*Passiflora edulis* f. *Flavicarpa*) POR ESPECTROSCOPIA MID E NIR E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA, 2014 Tese Universidade Federal do Paraná
- Machado, S. S. Quantificação da capacidade antioxidante e compostos fenólicos em resíduos vitivinícolas por espectroscopia de infravermelho próximo. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto. 2015
- Milani, M.P. Modelos de classificação de sistemas de produção de leite e quantificação de ácidos graxos por espectroscopia NIR. 2016 Tese. Universidade Federal de Santa Maria.
- Flores, D. Sistemas não invasivos para classificação de laranjas por meio de parâmetros físico-químicos.”.Dissertação. 2015. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz



Bibliografia

- . Pasquini, Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications, J. Braz. Chem. Soc., 14, 198-219 (2003).
- Phil Williams and Karl Norris, Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, 2nd ed., AACC Inc, St. Paul, MI, 2001.
- Donald A. Burns and Emil W. Ciurczak, Handbook of NearInfrared Analysis, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
- Santos, L. Métodos Alternativos para análise rápida de parâmetros de qualidade da soja. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2017.
- J.J.Workman Jr., Interpretative Spectroscopy for Near Infrared, Appl. Spectrosc. Rev., 31, 251-320 (1996). 5. L. Bokobza, Near Infrared Spectroscopy, J. NIRS, 6, 3-17 (1998).
- <https://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/viewFile/3754/3008>





Dúvidas?



Renata Cerqueira

E-mail: renata_cerqueirafar@yahoo.com.br