

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Análise Comparativa entre Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e
Análise por Combustão Direta (LECO) para Determinação de Proteína em
Alimentos: Uma Abordagem sob a ISO17025**

Gustavo Lopes Campanha

Campo Grande – MS

2024

Gustavo Lopes Campanha

**Análise Comparativa entre Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e
Análise por Combustão Direta (LECO) para Determinação de Proteína em
Alimentos: Uma Abordagem sob a ISO17025**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Instituto de Química como requisito básico para a conclusão do Curso de Química Bacharelado em Química Tecnológica

Orientador (a): Prof. Dr. Sérgio Carvalho de Araújo

Campo Grande - MS

2024

GUSTAVO LOPES CAMPANHA

**ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) E ANÁLISE POR COMBUSTÃO
DIRETA (LECO) PARA DETERMINAÇÃO DE PROTEÍNA EM
ALIMENTOS: UMA ABORDAGEM SOB A ISO17025**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Bacharel, no Curso de Química tecnológica da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Campo Grande, 27 de Fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Sérgio Carvalho – (INQUI - UFMS) – Orientador

Prof. Carlos Nazario – (INQUI - UFMS)

Mestranda - Maria Eduarda Maranni – (INQUI - UFMS)

**Dedico este trabalho a todos os
amigos e familiares que por muitas
vezes não mediram esforços ao me
ajudar e incentivar. Sem vocês nada
Seria possível.**

AGRADECIMENTOS

Obrigado!

Nem sempre foi fácil, nem sempre foi tranquilo, nem sempre foi afável, mas sempre foi amor, o amor incondicional de minha família por mim, que mesmo de longe não medem esforços pra me apoiar. Mesmo quando pensava em desistir.

Dois anos de estágio que me permitiram evoluir como pessoa, como adulto, como filho, como namorado. Dois anos dedicando a vida solitária com o stress do trabalho e dos estudos. Mas também dois anos de apoio de pessoas que foram as responsáveis por quem sou.

Gislene Aparecida Lopes Campanha, carrega o nome de Nossa Senhora Aparecida. Mãe admirável e amável, se dedicando dia e noite como professora do ensino médio de ensino em escola pública, para garantir uma vida próspera aos seus quatro filhos e marido. Dona Gi, a mulher que mais amei e amarei um dia, um exemplo pra mim de dedicação e luta, nunca me fez desistir, e nunca desistirei por ela.

Valdir Perez Campanha, seu “Dir”, pai, amigo, artista nato, comunicador de primeira, é até engraçado pensar que de um homem que exala carisma tenha crescido quatro filhos tímidos e vergonhosos. Mesmo com a vida sendo difícil, nunca deixou seu sorriso ser apagado, e repassa aos filhos todo amor que outrora não foi dado. Grande parte do meu sentimentalismo vem deste homem que em momento algum me deixou desamparado, de fisionomia esguia e um sorriso de orelha a orelha, sente a dor do mais pequeno animal.

Arlete Ferreira Lopes, o que dizer do amor da minha vida, vózinha doce e humilde, me doou seus cachos e seu jeito meigo, suas palavras de conforto e sabedoria da vida. Mesmo não sabendo usar celular, sempre pedia pra conversar comigo ou saber como estou e que em um singelo conselho, me fez despertar inspiração e sonhos.

Oswaldo Ferreira Lopes, seus Osvaldinho, avô doce e simples, me ensinou perseverança, luta, e a nunca desistir dos meus sonhos. Sempre liga para ter uma simples notícia, de estender o que tem para que eu não passe dificuldades ou tristezas. Comprou o notebook que uso, com seu dinheiro suado, para que eu conseguisse realizar meus sonhos.

Juliana, Natália e Letícia Lopes Campanha, minhas irmãs, as mulheres mais lindas do mundo, minhas bebês, mesmo que a maioria já está ali perto. Foram esperança quando nada mais fazia sentido,

foram luz em meio a escuridão. Minhas meninas, minhas mulheres, minhas eternas caçulas, tato morre de orgulho das conquistas e sonhos, pois dão gás a realização dos meus.

Larissa de Oliveira Amarilla, a primeira amiga que fiz nesta etapa, chegar de outro estado não é fácil, mas ter pessoas incríveis ao seu lado deixa o processo mais fácil. Minha melhor amiga, minha companheira, a mulher mais inteligente e incrível, dos conselhos e dos atrasos, sempre me fazendo continuar e persistir.

Victor Hugo de Oliveira Ruas, o amor da minha vida, minha alma gêmea, me ajudou lado a lado com apoio e carinho, quando por noites me sentia com dúvida, ou estagnado. Me apresentou o amor incondicional, o amar e ser amado, a amizade verdadeira, dar sem receber. Mesmo quando chegava cansado após um dia cansativo de aula e trabalho, me dava ânimo para continuar e fazer valer o nosso sonho.

Maria Eduarda, Igor, Manuella, Nilson, Luiz, Maria Eduarda, Vitória, amigos que a faculdade me deu, tornaram o processo mais fácil e prazeroso, minha família longe de casa. Obrigada por cada risada, cada conselho, cada bronca. Em especial aos três primeiros, entramos juntos, cada um seguindo seu rumo na reta final, mas a admiração e a felicidade do crescimento sempre estarão presentes.

Larissa, Gabrielle, José, Alícia, Aline, Dalmer, Marcos, Matheus, Emília, Fernando, Rafael, Isabella, Paloma, Sabrina, Luiza, Guilherme, amigos que o trabalho me deu. Me fizeram crescer profissionalmente e como pessoa. Estar a maior parte do dia longe de casa na maioria das vezes é desgastante e cansativo, mas estas pessoas tornaram o processo mais feliz.

Obrigado a todos pelos anos de apoio e dedicação comigo, não tenho palavras para escrever, a grandiosidade da gratidão que sinto. O mais puro e singelo, Obrigado.

RESUMO

A determinação precisa e confiável do teor de proteína em alimentos é crucial para garantir a qualidade nutricional e a segurança alimentar. Nesse contexto, a escolha do método analítico adequado desempenha um papel fundamental. Este trabalho se propõe a investigar a viabilidade e os benefícios da utilização da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) em comparação com a Análise por Combustão Direta (LECO) para determinação de proteína em alimentos. A importância dessa investigação reside na busca por métodos analíticos mais eficientes, econômicos e acessíveis, que possam ser implementados em diversos contextos laboratoriais, contribuindo para a democratização do acesso à análise de alimentos. Além disso, a compreensão das vantagens e limitações de cada método permitirá uma escolha mais informada por parte dos profissionais da área de alimentos e laboratórios de controle de qualidade. Ao abordar essa questão sob a ótica da norma ISO17025, que estabelece requisitos para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, este trabalho visa contribuir para a validação e certificação de métodos analíticos em conformidade com padrões internacionais de qualidade.

Palavras-chave: Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), Análise por Combustão Direta (LECO), determinação de proteína, alimentos, custo-benefício, eficácia analítica.

ABSTRACT

The precise and reliable determination of protein content in foods is crucial for ensuring nutritional quality and food safety. In this context, the selection of an appropriate analytical method plays a pivotal role. This study aims to investigate the feasibility and benefits of using Near-Infrared Spectroscopy (NIR) compared to Direct Combustion Analysis (LECO) for protein determination in foods. The significance of this investigation lies in the pursuit of more efficient, economical, and accessible analytical methods that can be implemented in various laboratory settings, thereby contributing to the democratization of access to food analysis. Additionally, understanding the advantages and limitations of each method will enable more informed decision-making by food industry professionals and quality control laboratories. By addressing this issue from the perspective of ISO17025, which establishes requirements for the competence of testing and calibration laboratories, this study aims to contribute to the validation and certification of analytical methods in compliance with international quality standards.

Keywords: Near Infrared Spectroscopy (NIR), Direct Combustion Analysis (LECO), protein determination, food, cost-effectiveness, analytical efficacy.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NIR – Espectroscopia no infravermelha próximo;

Bias - Diferença entre o valor esperado e o valor real;

SD – Desvio padrão;

SEP – Erro padrão de previsão;

SEIP - Exatidão do instrumento;

RMSEP – Erro quadrático médio de previsão;

RMSECV – Erro quadrático médio de validação cruzada;

$y_1 - y_1 / y_{ical} - y_{ical} / P_{ij} - P_i / y_{iprev} - y_{iprev} / y_i$ – Valor de referência - valor previsto;

$z / n_{cal} / n_{prev} / n$ - Número de amostra;

CAGR – Tabela de crescimento anual;

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada;

IN – Instrução Normativa;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. JUSTIFICATIVA	12
3. OBJETIVOS	15
3.1 GERAL	15
3.2 ESPECÍFICOS	15
4.1 Obtenção da curva analítica do método NIR	23
4.2 Validação curva	23
4.3 Repetibilidade e exatidão	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 Obtenção da curva de calibração	29
5.2 Validação NIR	31
5.2.1 Cálculo de repetibilidade	31
5.2.2 Cálculo de exatidão	32
5.3 NIR x LECO	33
5.3.1 Custo operacional	33
5.3.2 MANUTENÇÃO	34
5.3.3 CUSTO DO EQUIPAMENTO	34
5.3.4 TEMPO DE ANÁLISE	35
5.4 ISO17025	36
5.4.1 Carta controle NIR x LECO	36
6. CONCLUSÕES	38
7. REFERÊNCIAS	39
ANEXO A – Passo a passo na criação da curva analítica e validação.	40
ANEXO B – Planilha de custo da análise LECO.	45

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores compostos nutricionais fornecidos para humanos e animais, é a proteína, obtida por animais, fungos ou vegetais [1-3].

Com a demanda de uma vida mais saudável e razões éticas, a procura pela substituição de proteína animal pela vegetal se torna mais recorrente [4] com uma previsão de crescimento entre 2021-2026 de 7,54% CAGR (Compound Annual Growth Rate) [5].

Estudos apontam que na década de 1990, cerca de 4% da população do Reino Unido se autodenominava vegetariana, com uma crescente ideológica muito pautada na redução da carne vermelha, onde é estimado que atualmente cerca de 7 milhões de pessoas evitam tal consumo, optando por fontes vegetais de proteína [6].

A porcentagem de proteína na embalagem, em produtos alimentícios, é de vital importância, sendo seu esclarecimento visado por lei na RDC 429/2020 e a IN 75/2020 [7].

Existem diversos equipamentos que permitem a medição deste fator, sendo o Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), Análise por Combustão Direta (LECO, método DUMAS) e o Kjeldahl os mais utilizados por empresas do ramo alimentício.

O NIR, utiliza do espectro eletromagnético na região de 780 a 2.500 nanômetros, medindo a luz dispersa de uma amostra sem que altere o material de partida, convertendo os dados obtidos nas informações necessárias [8]. Calibrado por meio de medições espectroscópicas coletando diversos pontos em centenas de amostras nas condições de interesse. [9]

Em 1975 o NIR foi adotado pela Comissão Canadense de Grãos como método oficial de análise de proteínas de trigo [10].

Utilizando método Dumas, LECO chega como um equipamento fácil, para amostras heterogêneas de difícil preparo ou baixo nível de analito, determinando proteína por combustão. O sistema utiliza forno de combustão de cerâmica em alta temperatura, lidando com massa de amostra macro rapidamente. Operando de 1100°C a 1450°C garantindo a oxidação completa, varre os gases da combustão por um resfriador termoelétrico removendo a umidade. Os gases gerados atingem o equilíbrio por mistura no coletor, posteriormente sendo uma alíquota extraída e introduzida no gás inerte para análise. O analito é lido pelo detector indicando a quantidade de nitrogênio presente na

amostra em diferença ao padrão. O valor é calculado corrigindo em uma multiplicação de 6,25 retornando valores de proteína. O valor é definido pelo produto, sendo para proteína de soja 6,25 em relação ao nitrogênio definido pela diferença de padrão. Os resíduos gerados são removidos pelos seguintes processos: Um tubo de redução aquecido, cheio de cobre, é usado para converter espécies de óxido de nitrogênio em N₂ removendo o excesso de oxigênio. O dióxido de carbono é removido pelo LECOSORB e a água pela anidrona, dois reagentes da própria marca. [11]

Laboratórios e seus ensaios acreditados pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, apresentam um índice de satisfação para ensaios creditados de 100% desde 2018 [12], promovendo uma melhor transparência de resultados, tendo papel fundamental na confiabilidade analítica de um laboratório, garantindo adequação das análises de interesse.

Problemáticas de qual método é mais eficaz para determinar o teor de proteína de soja se apresentam desafiadores considerando as particularidades dos dois métodos investigados nesse trabalho, as suas vantagens e desvantagens bem como na facilidade da obtenção e no tratamento dos dados e informações obtidas.

2. JUSTIFICATIVA

Diversos alimentos vegetais surgem como alternativa de suprir o consumo de proteína animal. Na decisão mais útil, foi avaliado a equivalência nutricional das fontes alternativas de proteína. Proteína de soja e a de milho, tomam a dianteira quanto ao teor proteico sendo de 40% e 45% respectivamente. Sendo a proteína de soja, rica em todos aminoácidos necessários tomando a frente no quesito geral de qualidade [13]

O NIR é uma técnica analítica que explora a interação entre a luz no espectro do infravermelho próximo (comprimentos de onda entre aproximadamente 780 a 2500 nanômetros) e as moléculas presentes em uma amostra. Quando a luz NIR incide na amostra, parte dela é absorvida, refletida ou transmitida, dependendo das características moleculares da substância.

Essa interação gera um espectro característico, que é uma representação gráfica da intensidade da luz em função do comprimento de onda. A partir desse espectro, é possível obter informações sobre a composição química e estrutural da amostra, pois diferentes moléculas absorvem a luz NIR de maneiras distintas, resultando em padrões espectrais únicos.

Os equipamentos de NIR geralmente consistem em uma fonte de luz NIR, um sistema óptico para direcionar a luz para a amostra e coletar a luz refletida ou transmitida, um espectrômetro para separar a luz em diferentes comprimentos de onda e um detector para medir a intensidade da luz em cada comprimento de onda. Os dados espectrais são então processados utilizando técnicas estatísticas e modelos matemáticos para extrair informações relevantes sobre a amostra.

Já o LECO é um analisador de proteína que utiliza o método de combustão para determinar o teor de proteína bruta em uma amostra.

O funcionamento básico do LECO envolve a combustão da amostra em uma atmosfera de oxigênio puro a altas temperaturas. Durante a combustão, o nitrogênio presente na amostra é convertido em óxido de nitrogênio, que é então separado e quantificado por um detector térmico ou quimiluminescente. A quantidade de nitrogênio detectada é então utilizada para calcular o teor de proteína bruta da amostra, utilizando fatores de conversão específicos para diferentes tipos de amostras.

A validação é um procedimento utilizado para poder garantir que um método de análise não oficial tenha evidências quanto a sua aplicabilidade e confiabilidade para uso na rotina. Para isso são seguidas as etapas a seguir conforme estabelecido na norma da AOCS, “Sociedade Americana de Químicos e Óleos”, sexta edição, sendo realizado um estudo estatístico para julgar se o método desenvolvido está apto para ser empregado na rotina ou não.

Regulamentado pelo INMETRO, a acreditação ISO17025 é o ponto máximo que um laboratório pode ter em confiabilidade analítica. Seu escopo trata de diversos parâmetros a serem adequados até a auditoria de acreditação e as demais auditorias de fiscalização pós certificado. Um dos parâmetros encontrados no escopo, diz respeito a cartas controle e confirmação da eficácia do método. Dentro do contexto da norma ISO/IEC 17025, as cartas de controle são uma ferramenta essencial para garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados produzidos por laboratórios de calibração e ensaio. Elas são parte integrante do Controle Estatístico de Processo (CEP) e são usadas para monitorar e controlar a variabilidade dos processos analíticos ao longo do tempo. Ao implementar a ISO/IEC 17025, os laboratórios são incentivados a utilizar cartas de controle para acompanhar a estabilidade dos resultados, identificar tendências ou desvios significativos e tomar ações corretivas quando necessário. As cartas de controle ajudam os laboratórios a demonstrarem conformidade com os requisitos da norma, especificamente no que diz respeito à competência técnica, rastreabilidade dos resultados e garantia da qualidade. Além disso, as cartas de controle são uma ferramenta valiosa durante as auditorias de acreditação, pois fornecem evidências objetivas do controle e monitoramento

contínuo dos processos analíticos. Portanto, dentro do escopo da ISO/IEC 17025, as cartas de controle desempenham um papel fundamental na garantia da qualidade e na confiabilidade dos resultados produzidos pelos laboratórios de calibração e ensaio.

Bias (viés): No contexto da determinação de proteína utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), o "bias" se refere a qualquer desvio sistemático nas medições espectrais que afeta a precisão da estimativa da concentração de proteína na amostra. Esse viés pode surgir de várias fontes, como variações na composição da amostra, interferência de outros componentes da amostra, variações nas condições de medição, problemas de calibração ou até mesmo erros no processamento dos dados. O bias no NIR pode resultar em uma superestimação ou subestimação sistemática da concentração de proteína na amostra. É importante identificar e corrigir esses desvios para garantir que as estimativas de concentração de proteína sejam precisas e confiáveis. Isso geralmente envolve a realização de calibrações adequadas, incluindo uma ampla gama de amostras representativas e a implementação de procedimentos de controle de qualidade rigorosos para monitorar e minimizar quaisquer fontes potenciais de viés.

RMSEP (Raiz do Erro Quadrático Médio da Previsão): É uma medida da diferença entre os valores observados e os valores previstos por um modelo. O RMSEP é calculado tomando a raiz quadrada da média dos quadrados das diferenças entre os valores observados e previstos.

SEP (Erro Padrão de Previsão): É a medida da dispersão dos valores observados em relação aos valores previstos. É uma estimativa do erro padrão da diferença entre os valores observados e previstos.

RPD (Razão de Desempenho para Desvio): É uma medida de quão bem um modelo de calibração de dados está performando em comparação com a variação intrínseca dos dados. Quanto maior o RPD, melhor o desempenho do modelo em relação à variabilidade dos dados.

R² (Coeficiente de Determinação): É uma medida de quão bem os valores observados são previstos pelos valores estimados pelo modelo. R² varia entre 0 e 1, sendo 1 indicativo de um ajuste perfeito do modelo aos dados observados.

3. OBJETIVOS

3.1 GERAL

Avaliar criticamente a viabilidade da substituição do método de Análise por Combustão Direta (LECO) na análise de proteína por Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), visando a redução de custos e a ampliação do acesso à análise elementar em alimentos.

3.2 ESPECÍFICOS

Investigar estratégias para otimizar a precisão da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), visando superar desafios práticos e analíticos, bem como analisar o impacto da substituição do método LECO pelo NIR na redução de custos e na acessibilidade da análise de proteína em alimentos. Além disso, avaliar a conformidade dos resultados obtidos pelo método NIR com os padrões estabelecidos pela norma ISO17025, garantindo a validade e a confiabilidade dos dados analíticos, e comparar a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos por ambas as técnicas em amostras representativas de alimentos, após realizar uma revisão teórica das técnicas NIR e LECO, destacando suas vantagens, desafios e aplicações na determinação de proteína em alimentos.

Além disso, foi realizada uma análise do custo-benefício da substituição do método LECO pelo NIR, considerando não apenas os custos diretos dos equipamentos e reagentes, mas também os custos operacionais e de manutenção.

4. METODOLOGIA DA PESQUISA

Essa metodologia permitiu uma investigação abrangente e sistemática das questões relacionadas à comparação entre os métodos de análise de proteína em alimentos, fornecendo insights valiosos para a prática laboratorial e industrial.

Os custos exigidos pelos equipamentos NIR e LECO foram retirados do banco de dados das seguintes empresas:

Tabela 1. Tabela de custos

EMPRESA	CUSTOS
LECO	Reagentes e equipamento
BRUKER	Lâmpada de tungstênio e equipamento NIR
WHITE MARTINS	Gases

Os dados foram coletados do produto denominado neste projeto de produto X, derivado da soja, sendo todas as análises realizadas desse mesmo produto.

As amostras foram realizadas pela coleta da amostra X do processo produtivo após todo o processo de preparação e extrusão, chegando já em pó para análise. Sendo assim os valores oscilam até a estabilidade produtiva.

Tabela 2. Especificação técnica do equipamento NIR.

MODELO	MPA II
MARCA	BRUKER
SOFTWARE	OPUS VERSÃO 8.1.7

Figura 1: Equipamento NIR.

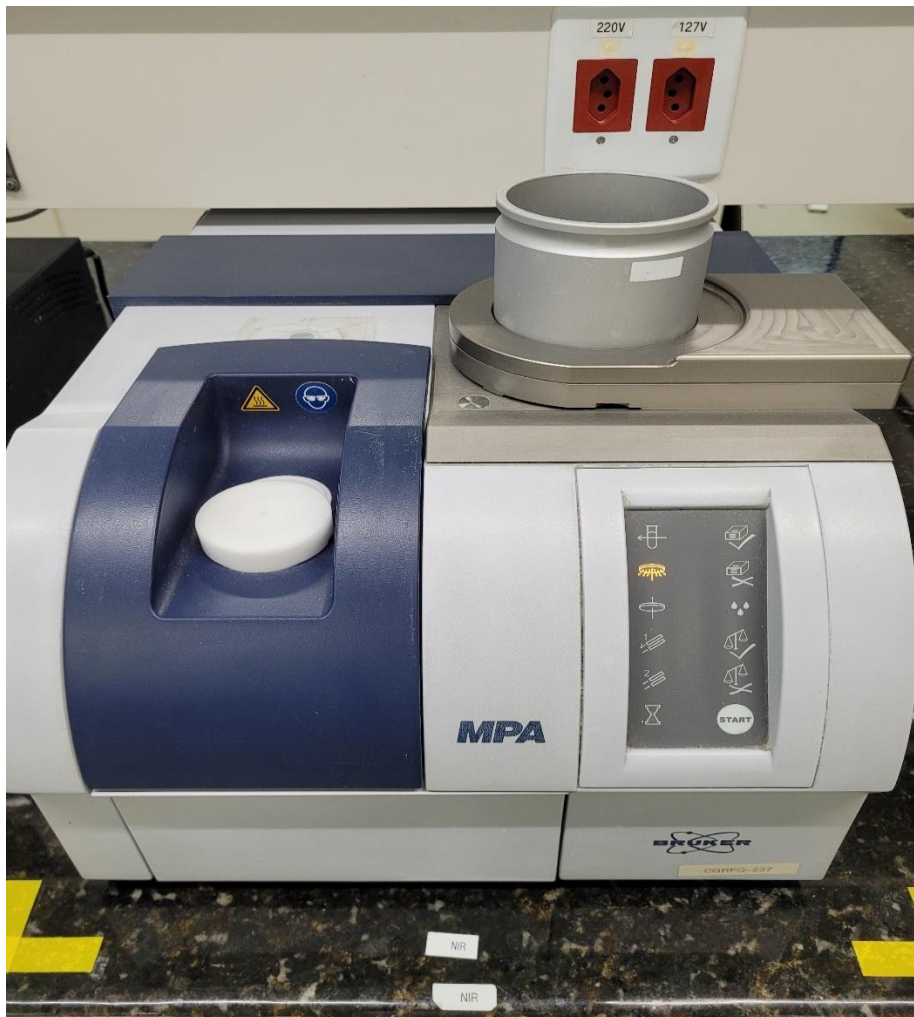
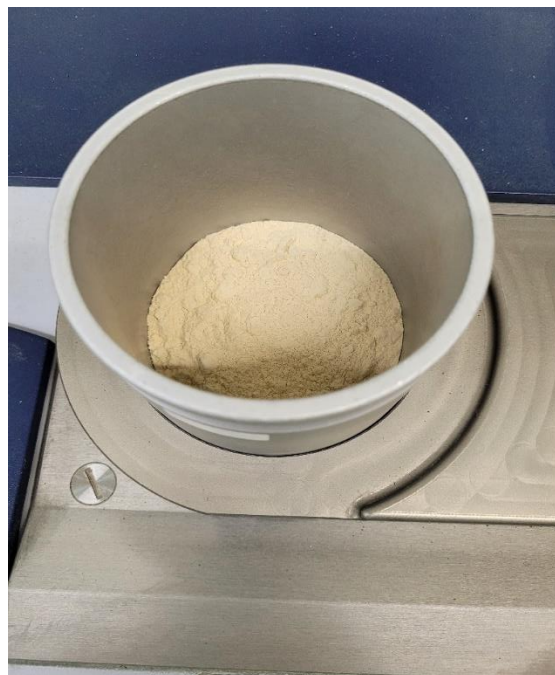


Figura 2: Ponto infravermelho para detecção.



Figura 3: Amostra para leitura



Para a determinação dos espectros NIR, a amostra foi adicionada ao recipiente como indicado na figura 3 de modo que toda sua base esteja com amostra, sem que possua espaços soltos. Após isso foi selecionado o produto e lido a amostra. Pela lei de Lambert-Beer, retorna espectros que são absorvidos em diferentes comprimentos de onda.

Tabela 3. Especificação técnica do equipamento LECO.

MODELO	TRUMAC
MARCA	LECO
SOFTWARE	CORNESTONE

Figura 4: Equipamento LECO



Figura 5: Amostra para leitura



Figura 6: Garra pega a amostra levando para o forno



Figura 7: Amostra sendo levada para o forno

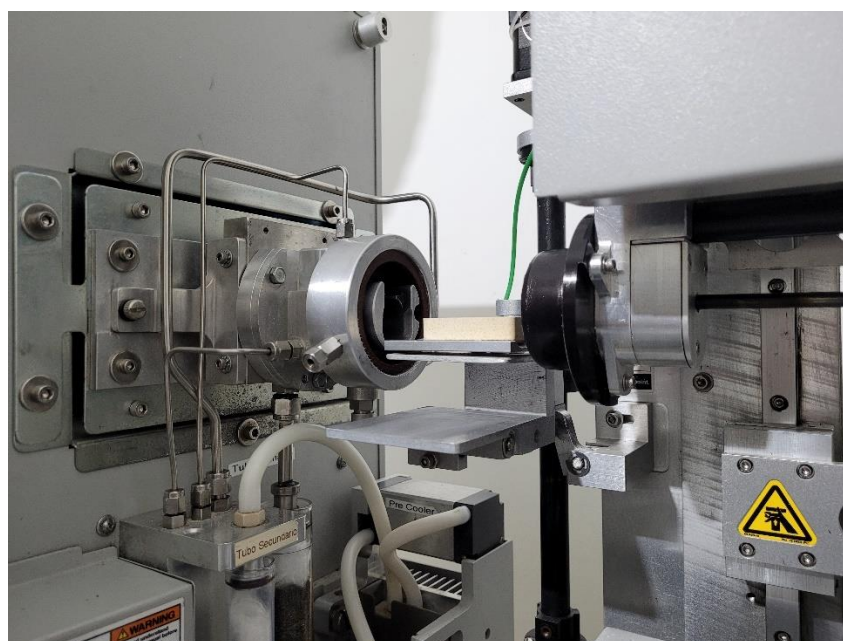


Figura 8: Pinça empurra a amostra no forno



Para a determinação de proteína pelo método LECO foi adicionado 0,2500 g aproximadamente da amostra em uma barquinha de cerâmica. A mesma foi colocada em um carrossel. A garra pega a barquinha e leva ao forno onde ocorrerá todo o processo. Ocorre a combustão do sólido, e retirado a umidade. Em seguida o nitrogênio gerado é lido pela diferença de padrão, retornando valor que é multiplicado por 6,25 dando o teor de proteína.

Através do diagrama apresentado a seguir será possível visualizar melhor as etapas de criação da curva e validação do método de determinação de proteína por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).

Figura 9: Diagrama de blocos criação e validação da curva NIR com base LECO.

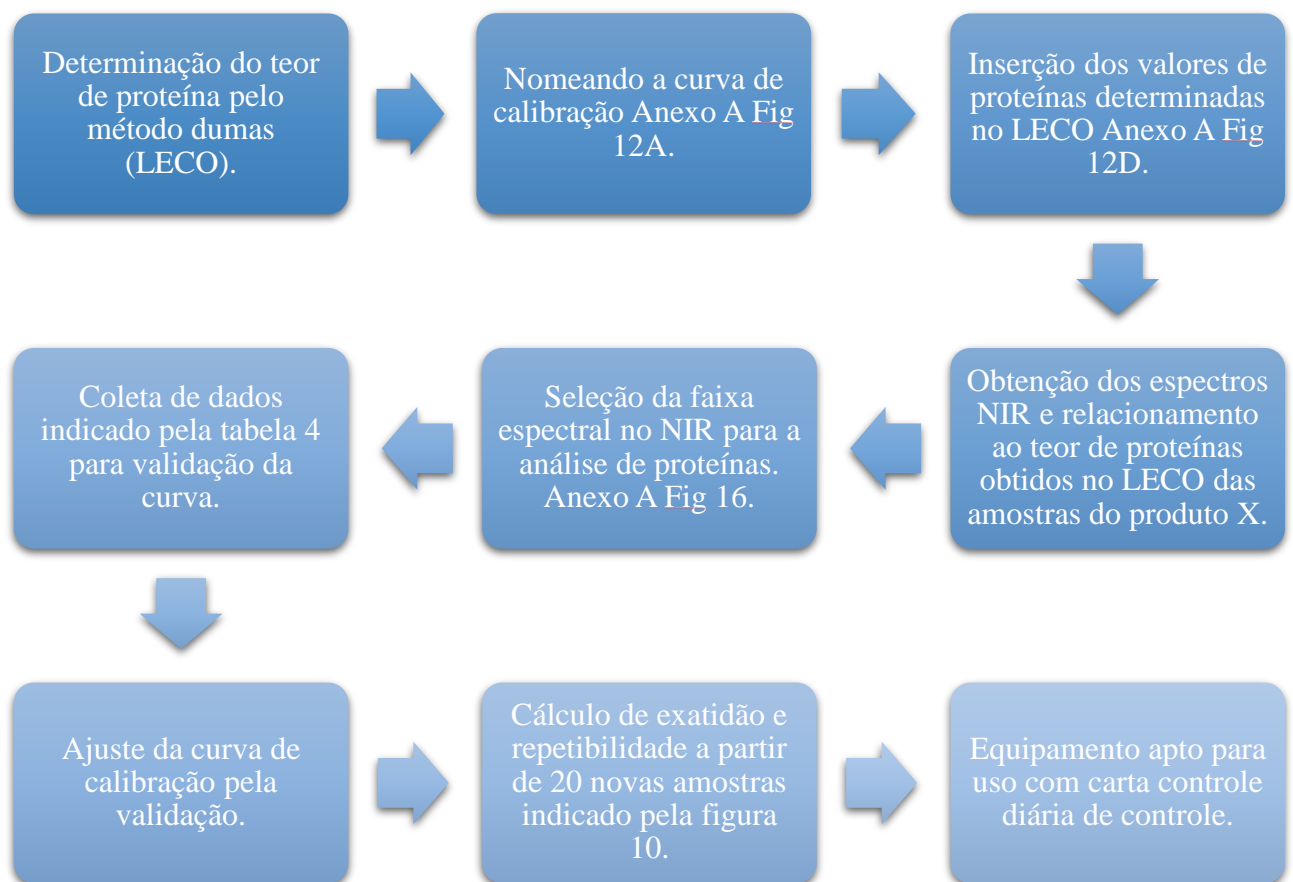


Diagrama de bloco das etapas realizadas na criação, validação da curva NIR e carta controle posterior a validação.

4.1 Obtenção da curva analítica do método NIR

A pesquisa foi conduzida em etapas distintas, iniciando com a coleta de amostras representativas indicado pela tabela 5 de um produto alimentício denominado nesse trabalho de produto X, a base de soja do processo produtivo de duas em duas horas, para criação da curva analítica. Em seguida foi passado no NIR, as mesmas amostras indicando para o equipamento que o espectro gerado possui valor de proteína conhecida, definida pelo LECO. Para confirmar a curva foi necessário determinar a faixa espectral que determinam proteína, sendo de 7000 a 6000 nanômetros relativos a absorção dos modos vibracionais de OH encontrando água, e 5000 a 4500 nanômetros relativos a absorção dos modos vibracionais de CH, faixas que definem proteína. Tais dados em nanômetros foram fornecidos pela própria marca. As amostras em todas as análises foram preparadas em temperatura ambiente e moídas.

4.2 Validação curva

Após a obtenção dos resultados descritos no tópico 4.1, foi realizada a validação da curva por 145 amostras significativas, validando e ajustando a curva de calibração criada. Os dados coletados foram analisados e calculado um BIAS de ajuste pelo próprio software.

Tabela 4. Leituras comparativas LECO x NIR e ajuste de BIAS NIR

	Data	Horário	LECO	NIR	Diff	Outlier? (Y/N)	Ajuste de bias	
							NIR	Diff
1	21/09/2023	07h	68,67	68,56	0,11	N	68,54214	0,127862
2	21/09/2023	09h	70,14	69,83	0,31	N	69,81214	0,327862
3	21/09/2023	11h	70,2	69,76	0,44	N	69,74214	0,457862
4	21/09/2023	13h	70,22	70,08	0,14	N	70,06214	0,157862
5	21/09/2023	15h	69,85	69,52	0,33	N	69,50214	0,347862
6	22/09/2023	07h	69,98	69,23	0,75	N	69,21214	0,767862
7	22/09/2023	09h	69,43	69,28	0,15	N	69,26214	0,167862
8	22/09/2023	11h	67,81	69,18	-1,37	N	69,16214	-1,35214
9	22/09/2023	13h	69,08	69,08	0	N	69,06214	0,017862
10	22/09/2023	15h	70,81	70,24	0,57	N	70,22214	0,587862
11	23/09/2013	07h	69,29	69,08	0,21	N	69,06214	0,227862
12	23/09/2013	09h	70,98	70,29	0,69	N	70,27214	0,707862
13	23/09/2013	11h	70,18	69,96	0,22	N	69,94214	0,237862
14	23/09/2013	13h	69,91	70	-0,09	N	69,98214	-0,07214
15	23/09/2013	15h	69,34	69,53	-0,19	N	69,51214	-0,17214
16	24/09/2023	07h	70,23	70,1	0,13	N	70,08214	0,147862
17	24/09/2023	09h	69,18	69,18	0	N	69,16214	0,017862
18	24/09/2023	11h	69,23	69,24	-0,01	N	69,22214	0,007862
19	24/09/2023	13h	69,1	69,08	0,02	N	69,06214	0,037862
20	24/09/2023	15h	67,16	68,98	-1,82	N	68,96214	-1,80214
21	25/09/2023	07h	69,32	69,01	0,31	N	68,99214	0,327862
22	25/09/2023	09h	69,69	69,61	0,08	N	69,59214	0,097862
23	25/09/2023	11h	70,05	70,01	0,04	N	69,99214	0,057862
24	25/09/2023	13h	70,05	70,11	-0,06	N	70,09214	-0,04214
25	25/09/2023	15h	68,79	68,42	0,37	N	68,40214	0,387862
26	26/09/2023	07h	68,87	68,63	0,24	N	68,61214	0,257862
27	26/09/2023	09h	68,96	68,01	0,95	N	67,99214	0,967862
28	26/09/2023	11h	68,33	67,99	0,34	N	67,97214	0,357862
29	26/09/2023	13h	69,39	68,24	1,15	N	68,22214	1,167862
30	26/09/2023	15h	68,28	68,29	-0,01	N	68,27214	0,007862
31	27/09/2023	07h	67,89	68,39	-0,5	N	68,37214	-0,48214
32	27/09/2023	09h	67,59	66,03	1,56	N	66,01214	1,577862
33	27/09/2023	11h	69,09	68,65	0,44	N	68,63214	0,457862
34	27/09/2023	13h	69,38	68,75	0,63	N	68,73214	0,647862
35	27/09/2023	15h	68,88	68,32	0,56	N	68,30214	0,577862
36	28/09/2023	07h	69,03	68,39	0,64	N	68,37214	0,657862

Tabela 4. Leituras comparativas LECO x NIR e ajuste de BIAS NIR – **continuação**

37	28/09/2023	09h	69,09	68,72	0,37	N	68,70214	0,387862
38	28/09/2023	11h	68,54	68,66	-0,12	N	68,64214	-0,10214
39	28/09/2023	13h	68,97	68,02	0,95	N	68,00214	0,967862
40	28/09/2023	15h	69,31	68,85	0,46	N	68,83214	0,477862
41	29/09/2023	07h	69,04	69,14	-0,1	N	69,12214	-0,08214
42	29/09/2023	09h	68,66	68,64	0,02	N	68,62214	0,037862
43	29/09/2023	11h	69,03	69,08	-0,05	N	69,06214	-0,03214
44	29/09/2023	13h	69,12	68,92	0,2	N	68,90214	0,217862
45	29/09/2023	15h	69,82	69,13	0,69	N	69,11214	0,707862
46	30/09/2023	07h	68,35	69,36	-1,01	N	69,34214	-0,99214
47	30/09/2023	09h	69,79	69,47	0,32	N	69,45214	0,337862
48	30/09/2023	11h	69,4	68,98	0,42	N	68,96214	0,437862
49	30/09/2023	13h	69,4	68,88	0,52	N	68,86214	0,537862
50	30/09/2023	15h	69,98	68,73	1,25	N	68,71214	1,267862
51	01/10/2023	07h	68,81	69,28	-0,47	N	69,26214	-0,45214
52	01/10/2023	09h	69,16	69,18	-0,02	N	69,16214	-0,00214
53	01/10/2023	11h	69,5	69,42	0,08	N	69,40214	0,097862
54	01/10/2023	13h	68,79	69,35	-0,56	N	69,33214	-0,54214
55	01/10/2023	15h	68,72	69,26	-0,54	N	69,24214	-0,52214
56	02/10/2023	07h	68,81	69,15	-0,34	N	69,13214	-0,32214
57	02/10/2023	09h	69,36	69,38	-0,02	N	69,36214	-0,00214
58	02/10/2023	11h	69,15	68,5	0,65	N	68,48214	0,667862
59	02/10/2023	13h	68,42	68,82	-0,4	N	68,80214	-0,38214
60	02/10/2023	15h	68,47	68,79	-0,32	N	68,77214	-0,30214
61	03/10/2023	07h	68,63	68,79	-0,16	N	68,77214	-0,14214
62	03/10/2023	09h	69,38	69,22	0,16	N	69,20214	0,177862
63	03/10/2023	11h	68,86	68,84	0,02	N	68,82214	0,037862
64	03/10/2023	13h	67,41	68,98	-1,57	N	68,96214	-1,55214
65	03/10/2023	15h	67,96	68,04	-0,08	N	68,02214	-0,06214
66	04/10/2023	07h	68,51	68,93	-0,42	N	68,91214	-0,40214
67	04/10/2023	09h	68,81	68,97	-0,16	N	68,95214	-0,14214
68	04/10/2023	11h	68,23	68,45	-0,22	N	68,43214	-0,20214
69	04/10/2023	13h	68,52	68,63	-0,11	N	68,61214	-0,09214
70	04/10/2023	15h	68,45	68,12	0,33	N	68,10214	0,347862
71	05/10/2023	07h	68,26	67,34	0,92	N	67,32214	0,937862
72	05/10/2023	09h	67,34	66,62	0,72	N	66,60214	0,737862
73	05/10/2023	11h	67,63	65,77	1,86	N	65,75214	1,877862
74	05/10/2023	13h	67,08	66,93	0,15	N	66,91214	0,167862
75	05/10/2023	15h	67,92	65,4	2,52	N	65,38214	2,537862
76	06/10/2023	07h	68,13	67,57	0,56	N	67,55214	0,577862
77	06/10/2023	09h	66,77	65,73	1,04	N	65,71214	1,057862
78	06/10/2023	11h	68,04	66,59	1,45	N	66,57214	1,467862

Tabela 4. Leituras comparativas LECO x NIR e ajuste de BIAS NIR – **continuação**

79	06/10/2023	13h	66,72	66,55	0,17	N	66,53214	0,187862
80	06/10/2023	15h	68,79	68,44	0,35	N	68,42214	0,367862
81	07/10/2023	07h	69,82	69,1	0,72	N	69,08214	0,737862
82	07/10/2023	09h	68,47	68,38	0,09	N	68,36214	0,107862
83	07/10/2023	11h	68,31	67,68	0,63	N	67,66214	0,647862
84	07/10/2023	13h	68,2	68,51	-0,31	N	68,49214	-0,29214
85	07/10/2023	15h	68,94	68,57	0,37	N	68,55214	0,387862
86	08/10/2023	07h	67,19	67,66	-0,47	N	67,64214	-0,45214
87	08/10/2023	09h	67,31	67,83	-0,52	N	67,81214	-0,50214
88	08/10/2023	11h	67,26	67,88	-0,62	N	67,86214	-0,60214
89	08/10/2023	13h	67,89	68,5	-0,61	N	68,48214	-0,59214
90	08/10/2023	15h	67,51	68,55	-1,04	N	68,53214	-1,02214
91	09/10/2023	07h	67,66	68,61	-0,95	N	68,59214	-0,93214
92	09/10/2023	09h	67,63	67,77	-0,14	N	67,75214	-0,12214
93	09/10/2023	11h	68,51	67,8	0,71	N	67,78214	0,727862
94	09/10/2023	13h	68,65	67,85	0,8	N	67,83214	0,817862
95	09/10/2023	15h	69,75	69,79	-0,04	N	69,77214	-0,02214
96	10/10/2023	07h	69,71	69,89	-0,18	N	69,87214	-0,16214
97	10/10/2023	09h	69,89	69,96	-0,07	N	69,94214	-0,05214
98	10/10/2023	11h	66,96	67,02	-0,06	N	67,00214	-0,04214
99	10/10/2023	13h	67,16	67,12	0,04	N	67,10214	0,057862
100	10/10/2023	15h	67,04	67,18	-0,14	N	67,16214	-0,12214
101	11/10/2023	07h	68,39	68,76	-0,37	N	68,74214	-0,35214
102	11/10/2023	09h	68,42	68,73	-0,31	N	68,71214	-0,29214
103	11/10/2023	11h	69,17	68,86	0,31	N	68,84214	0,327862
104	11/10/2023	13h	66,35	66,83	-0,48	N	66,81214	-0,46214
105	11/10/2023	15h	66,34	66,88	-0,54	N	66,86214	-0,52214
106	12/10/2023	07h	66,21	66,97	-0,76	N	66,95214	-0,74214
107	12/10/2023	09h	65,55	65,33	0,22	N	65,31214	0,237862
108	12/10/2023	11h	64,63	65,43	-0,8	N	65,41214	-0,78214
109	12/10/2023	13h	64,83	65,38	-0,55	N	65,36214	-0,53214
110	12/10/2023	15h	64,28	65,36	-1,08	N	65,34214	-1,06214
111	13/10/2023	07h	64,23	65,45	-1,22	N	65,43214	-1,20214
112	13/10/2023	09h	64,15	65,62	-1,47	N	65,60214	-1,45214
113	13/10/2023	11h	67,15	67,5	-0,35	N	67,48214	-0,33214
114	13/10/2023	13h	67,15	67,44	-0,29	N	67,42214	-0,27214
115	13/10/2023	15h	67,63	67,36	0,27	N	67,34214	0,287862
116	14/10/2023	07h	69,13	69,56	-0,43	N	69,54214	-0,41214
117	14/10/2023	09h	69,06	69,7	-0,64	N	69,68214	-0,62214
118	14/10/2023	11h	68,9	69,66	-0,76	N	69,64214	-0,74214
119	14/10/2023	13h	68,84	69,56	-0,72	N	69,54214	-0,70214
120	14/10/2023	15h	68,79	69,52	-0,73	N	69,50214	-0,71214

Tabela 4. Leituras comparativas LECO x NIR e ajuste de BIAS NIR – **continuação**

121	15/10/2023	07h	68,96	69,56	-0,6	N	69,54214	-0,58214
122	15/10/2023	09h	68,96	69,43	-0,47	N	69,41214	-0,45214
123	15/10/2023	11h	69,19	69,42	-0,23	N	69,40214	-0,21214
124	15/10/2023	13h	69,14	69,47	-0,33	N	69,45214	-0,31214
125	15/10/2023	15h	65,6	66,55	-0,95	N	66,53214	-0,93214
126	16/10/2023	07h	65,78	66,7	-0,92	N	66,68214	-0,90214
127	16/10/2023	09h	65,96	66,61	-0,65	N	66,59214	-0,63214
128	16/10/2023	11h	66,27	65,83	0,44	N	65,81214	0,457862
129	16/10/2023	13h	66,33	66,51	-0,18	N	66,49214	-0,16214
130	16/10/2023	15h	66,4	65,57	0,83	N	65,55214	0,847862
131	17/10/2023	07h	69,11	69,5	-0,39	N	69,48214	-0,37214
132	17/10/2023	09h	69,32	69,55	-0,23	N	69,53214	-0,21214
133	17/10/2023	11h	68,99	69,6	-0,61	N	69,58214	-0,59214
134	17/10/2023	13h	68,3	68,05	0,25	N	68,03214	0,267862
135	17/10/2023	15h	68,21	68,19	0,02	N	68,17214	0,037862
136	18/10/2023	07h	68,13	68,27	-0,14	N	68,25214	-0,12214
137	18/10/2023	09h	67,95	68,99	-1,04	N	68,97214	-1,02214
138	18/10/2023	11h	68,68	69,13	-0,45	N	69,11214	-0,43214
139	18/10/2023	13h	68,53	69,16	-0,63	N	69,14214	-0,61214
140	18/10/2023	15h	68,33	67,95	0,38	N	67,93214	0,397862
141	19/10/2023	07h	68,39	67,97	0,42	N	67,95214	0,437862
142	19/10/2023	09h	68,41	68,23	0,18	N	68,21214	0,197862
143	19/10/2023	11h	69,05	69,6	-0,55	N	69,58214	-0,53214
144	19/10/2023	13h	69,15	69,76	-0,61	N	69,74214	-0,59214
145	19/10/2023	15h	69,32	69,8	-0,48	N	69,78214	-0,46214

4.3 Repetibilidade e exatidão

Para determinar a repetibilidade e exatidão foi realizado uma nova amostragem NIR, utilizando vinte amostras em triplicata. Para verificar a repetibilidade e exatidão do equipamento, foi calculado o desvio padrão dos resultados do teor de proteínas obtidos. Os resultados obtidos são apresentados na figura 10.

Figura 10: Resultados via úmida (LECO) x NIR e desvio padrão

Amostra	Via Úmida	NIR	SD
	Proteína as is	Proteína as is	$(P_j - P_i)^2$
1	67,19	67,66	0,221
	67,31	67,83	0,270
	67,26	67,88	0,384
2	67,89	68,5	0,372
	67,51	68,55	1,082
	67,66	68,61	0,903
3	67,63	67,77	0,020
	68,51	67,8	0,504
	68,65	67,85	0,640
4	69,75	69,79	0,002
	69,71	69,89	0,032
	69,89	69,96	0,005
5	66,96	67,02	0,004
	67,16	67,12	0,002
	67,04	67,18	0,020
6	68,39	68,76	0,137
	68,42	68,73	0,096
	69,17	68,86	0,096
7	66,35	66,83	0,230
	66,34	66,88	0,292
	66,21	66,97	0,578
8	65,55	65,33	0,048
	64,63	65,43	0,640
	64,83	65,38	0,302
9	64,28	65,36	1,166
	64,23	65,45	1,488
	64,15	65,62	2,161
10	67,15	67,5	0,122
	67,15	67,44	0,084
	67,63	67,36	0,073
11	69,13	69,56	0,185
	69,06	69,7	0,410
	68,9	69,66	0,578
12	68,84	69,56	0,518
	68,79	69,52	0,533
	68,96	69,56	0,360
13	68,96	69,43	0,221
	69,19	69,42	0,053
	69,14	69,47	0,109
14	65,6	66,55	0,903
	65,78	66,7	0,846
	65,96	66,61	0,423
15	66,27	65,83	0,194
	66,33	66,51	0,032
	66,4	65,57	0,689
16	69,11	69,5	0,152
	69,32	69,55	0,053
	68,99	69,6	0,372
17	68,3	68,05	0,063
	68,21	68,19	0,000
	68,13	68,27	0,020
18	67,95	68,99	1,082
	68,68	69,13	0,202
	68,53	69,16	0,397
19	68,33	67,95	0,144
	68,39	67,97	0,176
	68,41	68,23	0,032
20	69,05	69,6	0,302
	69,15	69,76	0,372
	69,32	69,8	0,230
	MÉDIA	0,226	
	SD	0,735	
	SEIP	0,883	

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 (P_{ij} - P_i)^2}{2n}}$$

$$SEIP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Obtenção da curva de calibração

A tabela 5 apresenta o teor de proteínas do produtos X determinado pelo método LECO.

Tabela 5. Teor de proteína do produto X determinado pelo método LECO.

Teor de proteína (%)	HORÁRIO
63,41	08H
63,7	10H
63,78	12H
64,72	14H
64,75	16H
64,95	08H
65,01	10H
64,37	12H
65,20	14H
64,42	16H
64,55	08H
64,23	10H
64,48	12H
64,59	14H
65,06	16H
64,95	08H
64,44	10H
65,94	12H
64,42	14H
65,70	08H
65,50	10H
64,99	12H
64,37	14H
65,41	16H
64,60	08H
65,21	10H
65,27	12H

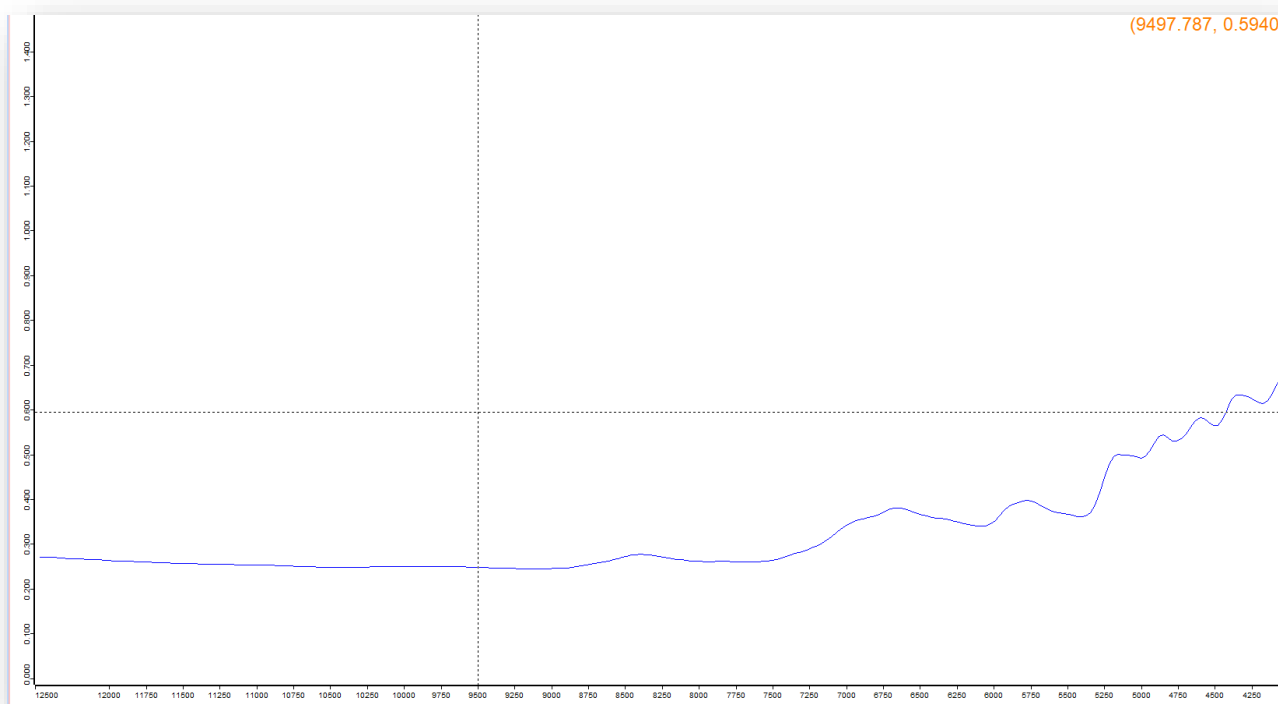
Tabela 5. Teor de proteína do produto X determinado pelo método LECO - **continuação**

64,98	14H
64,57	16H
65,69	08H
65,35	10H
64,99	12H
65,64	14H

Os valores obtidos estão dentro da faixa esperada para o produto em análise que é de 65%.

Sendo um método LECO um método estabelecido e validado para a determinação do teor de proteínas em alimentos, os dados obtidos e apresentados na tabela 5 serão utilizados para obtenção da curva de calibração para determinação de proteína pelo método NIR.

Figura 11: Espectro coletado.



O equipamento aplica uma varredura no espectro aplicando derivada e vetorial retornando bandas mais largas e limpas. Com isso o valor é aumentado possuindo bandas em 9000 nanômetros em contraponto aos espectros conhecidos e comuns em infravermelho.

5.2 Validação NIR

Através dos dados apresentados na tabela 6, foi possível avaliar que a comparação de dados de 252 leituras de amostras com medidas em triplicata teve uma excelente precisão entre as amostras comparativas NIR x LECO analisadas. Os pontos que distanciavam da curva de calibração foram retirados (outliers) para construção e avaliação da curva de calibração do método, com isso não é necessário adicionar mais dados. O equipamento gera um diagnóstico indicado pela tabela 6, a partir dos valores da validação da tabela 4.

Tabela 6. Dados validados

Número de amostras	145
Bias calculada	0,648
RMSEP	0,65
SEP	0,199
RPD	3,08
R2	89,48
Modelo RMSECV	0,619
Relação (RMSEP/RMSECV)	1,05
Relação (SEP/RMSECV)	0,321

Esses parâmetros apresentados pela tabela 6 são úteis para avaliar a precisão e o desempenho estatísticos e de aprendizado de máquina em prever ou estimar valores com base em dados observados.

Os valores resultantes validam a curva como correta e pronta para uso. Qualquer valor fora, é indicado pelo software indicando o que é necessário ser corrigido.

5.2.1 Cálculo de repetibilidade

O cálculo de repetibilidade é fundamental na validação do NIR (Espectroscopia no infravermelho próximo) porque ajuda a garantir a confiabilidade e consistência das medições realizadas pelo equipamento. Repetibilidade refere-se à capacidade do instrumento de produzir resultados consistentes quando a mesma amostra é medida repetidamente sob as mesmas condições operacionais. A falta de repetibilidade pode levar a resultados inconsistentes e imprecisos, o que compromete a confiabilidade das análises realizadas.

A análise de repetibilidade realizada, conforme descrito na figura 10, envolveu a avaliação de 20 amostras em triplicatas para cada parâmetro validado. Esse método robusto permitiu uma avaliação abrangente da consistência e precisão das medições realizadas pelo espectroscópio de infravermelho próximo (NIR).

Os valores de desvio padrão (SD) para o parâmetro de Teor de Proteína foi de 0,703% de proteína. Esse resultado destaca a excelente consistência das medições, indicando uma repetibilidade altamente satisfatória do instrumento.

A obtenção de um valor de SD tão baixo demonstra a confiabilidade do equipamento NIR para realizar análises precisas e consistentes. Esse resultado é fundamental para garantir a qualidade e confiabilidade das análises realizadas.

Em resumo, a análise de repetibilidade realizada evidencia a robustez do instrumento NIR e sua capacidade de fornecer resultados consistentes e confiáveis. Essa validação reforça a confiança na utilização do espectroscópio NIR para uma ampla gama de aplicações analíticas, garantindo decisões informadas e precisas com base em dados confiáveis e consistentes.

5.2.2 Cálculo de exatidão

Na avaliação da exatidão do método, o desvio padrão (SD) apresentou um valor de 0,883% de proteína. Esse valor reflete a consistência e precisão das medições do teor de proteína realizadas pelo método NIR nessas amostras específicas. Esse resultado é considerado altamente satisfatório, pois indica que as medidas do teor de proteína em cada uma das 20 amostras analisadas foram consistentes entre si, com uma variabilidade mínima em relação ao valor de referência esperado.

Tal precisão é crucial em análises quantitativas, como a determinação do teor de proteína em amostras, pois garante que os resultados obtidos sejam confiáveis e replicáveis. A baixa dispersão das medições em torno do valor de referência sugere que o método NIR é robusto e confiável para essa

aplicação específica, fornecendo informações precisas e consistentes sobre o teor de proteína das amostras analisadas.

Definidos pelo laboratório, os valores para repetibilidade e exatidão precisam estar dentro de uma faixa para que sejam utilizadas e validadas. Para amostra x os valores definidos são:

0 a 1: Muito bom, valores conformes prontos.

1 a 2: Ponto de observação e vistoria.

Acima de 3: Necessário ajustes.

5.3 NIR x LECO

A fim de democratizar o acesso aos dados analíticos, foi-se levantando questões quanto ao custo dos dois métodos na confecção de dados, ao longo de dias em uso. Os seguintes pontos foram abordados quanto a vantagem e desvantagem dos equipamentos:

5.3.1 Custo operacional

Levantamento foi realizado analisando amostra por amostra, uma a uma, a fim de determinar o valor real gasto em cada análise.

A análise dos custos operacionais apresentados na Tabela 8 anexo B revela que o equipamento LECO possui um custo por análise consideravelmente mais elevado. Essa disparidade de custos representa uma desvantagem significativa para o uso do equipamento LECO em comparação com o NIR, uma alternativa melhor economicamente.

Ao examinar os detalhes dos custos por análise, observamos que uma variedade de reagentes, gases e materiais/vidrarias é necessária para cada análise de proteína realizada pelo equipamento LECO. Esses custos, que incluem desde reagentes como EDTA e Glicina até gases como oxigênio e hélio, além de materiais como crucíveis e tubos de combustão interna, somam-se para criar um panorama geral de custo por análise consideravelmente elevado.

Essa elevação dos custos operacionais pode representar uma barreira significativa para a adoção e utilização do equipamento LECO em laboratórios e instituições que buscam otimizar seus recursos financeiros. Portanto, embora o equipamento possa oferecer vantagens em termos de desempenho ou

capacidades analíticas específicas, é importante considerar cuidadosamente os custos operacionais associados ao seu uso.

Em contraste, o NIR, apresenta custos operacionais nulos devido à sua capacidade de realizar análises diretas e não destrutivas, eliminando a necessidade de reagentes caros e materiais consumíveis. Isso faz com que o NIR seja uma opção mais econômica e acessível para laboratórios que buscam reduzir custos sem comprometer a qualidade das análises.

Custos por análise:

Panorama geral de custo por análise LECO

O equipamento LECO possui um custo por análise de cerca de R\$ 117 aproximadamente, indicado pelo anexo B tabela 8 e 9. Este valor indicado apenas pela análise, sendo necessário adicionar valor para a infraestrutura que abriga o equipamento, e aos funcionários que operam. Já o NIR possui custo nulo por análise utilizando apenas energia elétrica nas análises e os custos por local e funcionários como o LECO. Este ponto define o NIR como mais rentável economicamente, uma vez que possui custo inicial de equipamento bem menor que o LECO.

NIR: NIR possui custo operacional nulo, pois utiliza apenas de energia elétrica, assim como LECO.

5.3.2 MANUTENÇÃO

LECO:

Manutenção preventiva realizada pelo técnico especializado: R\$ 40.000.

NIR:

Troca da lâmpada de tungstênio a cada seis meses: R\$ 169,50.

Troca de sílica: Vem uma porção com equipamento que é reciclado até que apresente uma anomalia, sendo trocado.

5.3.3 CUSTO DO EQUIPAMENTO

Na seção 5.2.2 sobre manutenção, podemos observar que tanto o equipamento LECO quanto o NIR possuem necessidades de manutenção distintas, cada uma com seus respectivos custos associados.

Para o equipamento LECO, a manutenção preventiva é realizada por um técnico especializado, o que implica um custo fixo de R\$ 40.000. Esse tipo de serviço geralmente envolve inspeções regulares, calibrações e ajustes para garantir o funcionamento adequado do equipamento e prevenir possíveis falhas.

Por outro lado, o NIR requer uma manutenção mais regular e específica. Isso inclui a troca da lâmpada de tungstênio a cada seis meses, com um custo de R\$ 169,50 por troca. Além disso, é necessário realizar a troca da sílica uma vez por semana, embora o custo dessa substituição seja baixo.

Em comparação, enquanto a manutenção do LECO envolve um custo inicial significativo, ela é realizada com menor frequência e pode ser mais abrangente. Por outro lado, o NIR demanda manutenções mais frequentes, porém com custos menores a cada intervalo de tempo.

LECO:

Valor agregado: R\$ 800.000.

NIR:

Valor agregado: R\$ 250.000.

5.3.4 TEMPO DE ANÁLISE

O tempo de análise também é um ponto de interesse:

LECO: Seis minutos para leitura. Oito minutos totais para preparação e leitura.

NIR: Trinta segundos. Um minuto total para preparação e leitura.

5.4 ISO17025

5.4.1 Carta controle NIR x LECO

Para garantir a eficácia do equipamento, e a conformidade com a norma ISO17025, é elaborada a carta controle comparativa entre o método NIR, e o método de referência Dumas (LECO), uma vez ao dia.

A cada cem pontos, da carta controle indicada pela tabela 7, são adicionados os pontos de diferença no software minitab, fornecido pelo NIR. Este calcula os limites mínimos e máximos. A partir de então toda diferença precisa estar dentro desta faixa. Valores fora indica “não conforme”, sendo assim necessário tratativas para diminuir os desvios. As tratativas mais abordadas são a troca de sílica e de reagentes. Após isso e realizado novamente a leitura, se estiver dentro do range é anotado estes valores, se permanecer fora é adicionado os valores iniciais “não conforme”, com a tratativa. Pontos não conforme precisam ser tratados para que não sejam “Não conformidades” e afetem na acreditação.

Exemplificando, valores fora do range determinado pelos limites é dado como não conformidade. As não conformidades precisam ser sanadas de acordo com o escopo ISO17025, para isso é realizado limpeza nos equipamentos, troca de reagentes e realizado uma nova leitura. Caso o valor de dentro, é anotado como conforme, caso de fora, é dado como não conforme, porém com a tratativa já realizada.

Tabela 7. Comparativo carta controle NIR.

Data	Resultado 1 - LECO	Resultado 2 - NIR	Diferença
12/09/2023	68,67	67,95	0,72
13/09/2023	67,79	67,79	0,00
14/09/2023	68,12	67,84	0,28
15/09/2023	67,98	67,19	0,79
16/09/2023	68,34	67,56	0,78
17/09/2023	68,78	68,05	0,73
18/09/2023	68,20	67,63	0,57
19/09/2023	67,37	67,40	-0,03
20/09/2023	67,20	66,91	0,29
21/09/2023	68,42	67,64	0,78
22/09/2023	67,55	67,82	-0,27

Tabela 7. Comparativo carta controle NIR – continuação

23/09/2023	67,23	67,33	-0,10
24/09/2023	67,48	67,74	-0,26
25/09/2023	67,59	67,60	-0,01
26/09/2023	68,06	67,97	0,09
27/09/2023	67,95	67,52	0,43
28/09/2023	67,44	67,16	0,28
29/09/2023	68,94	68,89	0,05
30/09/2023	67,42	67,14	0,28
01/10/2023	68,70	68,04	0,66
02/10/2023	68,50	68,07	0,43
03/10/2023	67,99	68,01	-0,02
04/10/2023	67,37	67,28	0,09
05/10/2023	68,41	67,85	0,56
06/10/2023	67,60	67,36	0,24
07/10/2023	68,21	67,45	0,76
08/10/2023	68,27	68,03	0,24
09/10/2023	67,98	67,64	0,34
10/10/2023	67,57	67,08	0,49
11/10/2023	68,69	68,00	0,69
12/10/2023	68,35	67,65	0,70
13/10/2023	67,99	67,99	0,00
14/10/2023	68,64	68,64	0,00
15/10/2023	67,13	67,44	-0,31
16/10/2023	68,22	68,14	0,08
17/10/2023	67,53	67,39	0,14
18/10/2023	66,93	67,32	-0,39
19/10/2023	66,73	66,76	-0,03
20/10/2023	67,74	67,04	0,70
21/10/2023	66,82	66,98	-0,16
22/10/2023	66,06	66,35	-0,29
23/10/2023	66,84	66,76	0,08
24/10/2023	66,36	66,71	-0,35
25/10/2023	67,18	67,01	0,17
26/10/2023	67,40	66,95	0,45
27/10/2023	67,31	66,90	0,41
28/10/2023	68,39	67,88	0,51
29/10/2023	67,52	67,24	0,28
30/10/2023	68,11	66,99	1,12
31/10/2023	70,44	69,50	0,94
01/11/2023	68,20	67,75	0,45

Tabela 7. Comparativo carta controle NIR – **continuação**

02/11/2023	66,77	67,16	-0,39
03/11/2023	68,79	67,61	1,18
04/11/2023	67,58	67,33	0,25
05/11/2023	67,90	67,37	0,53
06/11/2023	67,08	67,02	0,06
07/11/2023	67,60	67,76	-0,16
08/11/2023	66,34	66,31	0,03
09/11/2023	68,58	67,87	0,71
10/11/2023	68,46	67,93	0,53
11/11/2023	68,88	68,10	0,78
12/11/2023	68,18	67,80	0,38
13/11/2023	68,22	67,68	0,54
14/11/2023	68,29	67,99	0,30
15/11/2023	68,11	67,67	0,44
16/11/2023	67,81	67,59	0,22
17/11/2023	67,76	67,72	0,04
18/11/2023	67,31	67,81	-0,50
19/11/2023	67,61	67,50	0,11
20/11/2023	68,52	67,92	0,60
21/11/2023	67,45	67,38	0,07

6. CONCLUSÕES

Com base nos dados analíticos de proteína obtidos pelos métodos LECO e NIR ao longo de um período específico amostral, apresentam resultados bastante próximos em geral, sugerindo uma concordância satisfatória entre eles. A diferença média entre os resultados é relativamente pequena, o que indica uma consistência aceitável nas análises realizadas.

Diante da análise comparativa entre os custos operacionais, de manutenção e do próprio equipamento, torna-se evidente a vantagem do NIR (Espectroscopia no Infravermelho Próximo) sobre o método convencional como o LECO. Enquanto o LECO apresenta custos significativos em reagentes, gases e manutenção preventiva, além de um investimento inicial substancial, o NIR se destaca pela sua operação de baixo custo, praticamente nula, e por um valor de aquisição mais acessível. Dessa forma, a implementação do NIR não apenas democratiza o acesso aos dados analíticos, mas também representa uma escolha financeiramente mais vantajosa, permitindo que mais laboratórios e instituições possam usufruir dos benefícios da análise de dados de forma eficiente e econômica.

7. REFERÊNCIAS

- [1] SÁ, A. G. A.; MORENO, Y. M. F.; CARCIOFI, B. A. M. Plant proteins as high-quality nutritional source for human diet. *Trends in Food Science & Technology*, v. 97, p. 170–184, 1 mar. 2020. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643821017734> >. Acesso em: 16 de novembro de 2023.
- [2] AIKING, H. Future protein supply. *Trends in food science & technology*, v. 22, n. 2–3, p. 112–120, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092422441000107X>>. Acesso em: 16 de novembro de 2023.
- [3] KAHLON, T. S.; WOODRUFF, C. L. In vitro binding of bile acids by soy protein, pinto beans, black beans and wheat gluten. *Food Chemistry*, v. 79, n. 4, p. 425–429, dez. 2002.
- [4] SMIL, V. Nitrogen and food production: Proteins for human diets. *Ambio*, v. 31, n. 2, p. 126–131, 2002. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S277298502300042X> >. Acesso em: 16 de novembro de 2023.
- [5] Tamanho do mercado de proteína texturizada de soja e análise de participação- Relatório de pesquisa da indústria- Tendências de crescimento. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/global-textured-soy-protein-market>>. Acesso em: 16 de novembro de 2023.
- [6] SADLER, M. J. Meat alternatives — market developments and health benefits. *Trends in food science & technology*, v. 15, n. 5, p. 250–260, 2004. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224403002073>>. Acesso em: 16 de novembro de 2023.
- [7] Rotulagem nutricional: definido prazo para uso de embalagens antigas. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2023/rotulagem-nutricional-definido-prazo-para-uso-de-embalagens-antigas>>. Acesso em: 16 de novembro de 2024.
- [8] Espectroscopia de infravermelho próximo - Visão geral. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/spectroscopy/near-infrared-spectroscopy>>. 16 de novembro de 2024.
- [9] HAGERAATS, S. et al. Fully non-invasive measurement of protein content in soybean based on spectral characteristics of the pod. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 119, p. 105245, 1 jun. 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157523001199>>

Acesso em: 16 de novembro de 2023.

[10] FERREIRA, D. S. et al. Comparison and application of near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy for determination of quality parameters in soybean samples. Food Control, v. 35, n. 1, p. 227–232, jan. 2014. Disponível em: <>. Acesso em: 16 de novembro de 2023.

[11] Determinador Macro série 928. Disponível em: <https://pt.leco.com/product/928-series>. Acesso em: 16 de novembro de 2023

[12] Ensaios dentro do escopo de acreditação. Disponível em: <https://www.gov.br/int/pt-br/servicos-tecnologicos/ensaios-acreditacao>. Acesso em: 16 de novembro de 2023.

[13] RUTWICK SURYA ULHAS et al. A review of alternative proteins for vegan diets: Sources, physico-chemical properties, nutritional equivalency, and consumer acceptance. Food Research International, p. 113479–113479. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096399692301027X#b0605>. Acesso em: 16 de novembro de 2023

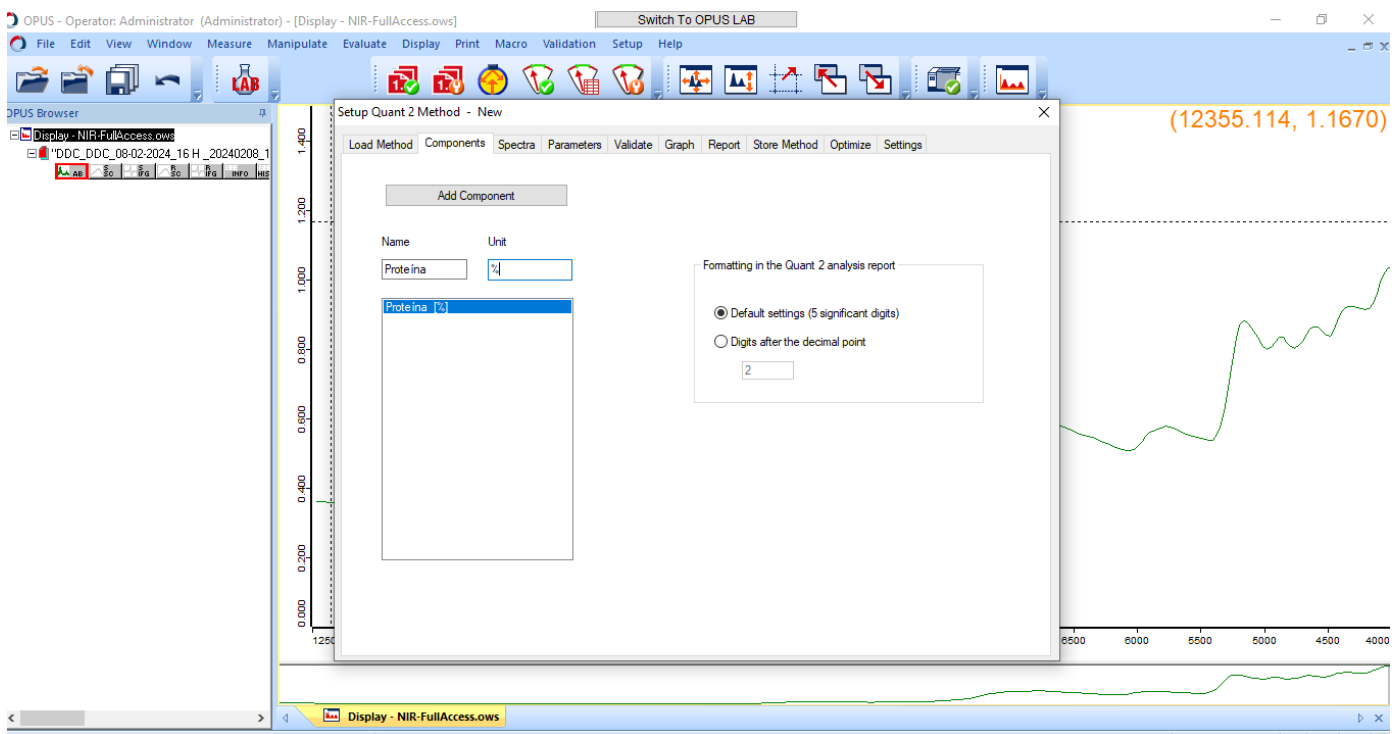
ANEXO A – Passo a passo na criação da curva analítica e validação.

Figura 12A: Obtenção da curva de calibração NIR. Tela de entrada do software OPUS

The screenshot shows the OPUS software interface for product setup. At the top, it displays 'OPUS/LAB Product Setup, Operator: Administrator' and a 'Switch To OPUS' button. The main area is divided into sections for 'Product Group' (PROTEÍNA) and 'Product' (AMOSTRA X), each with 'New' and 'Delete' buttons. Below this is a navigation bar with tabs: Experiment, Background, Multi Evaluation, QUANT, IDENT, Storing Options, Product Info, and Log/report. The 'Experiment' tab is active, showing settings for 'Sampling accessory' (Esfera de Integração) and 'Experiment' (Soy_IntegratSphere_64scans_64res.XF). Under 'Multiple measurements', 'Average of' is selected with a value of 1. The 'Mode' section has 'User defined' selected, with a 'Parameter' button. At the bottom, there are 'Save' and 'Back' buttons.

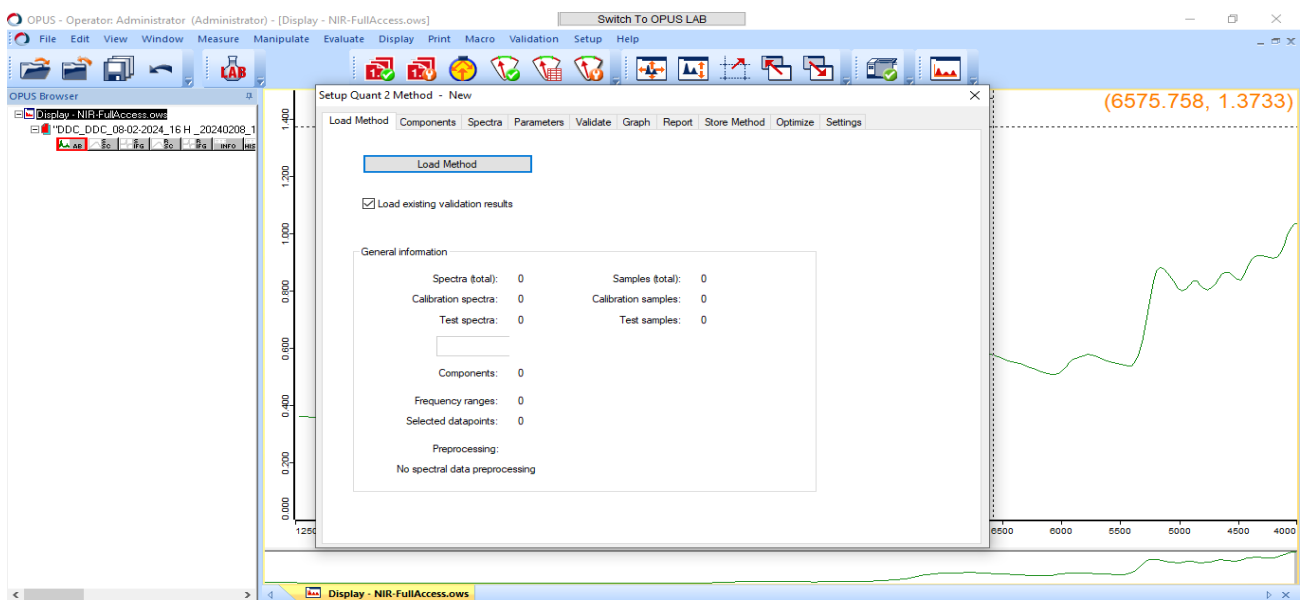
Fonte: Software OPUS, NIR

Figura 12B: Obtenção da curva de calibração NIR. Definição de parâmetros de análise



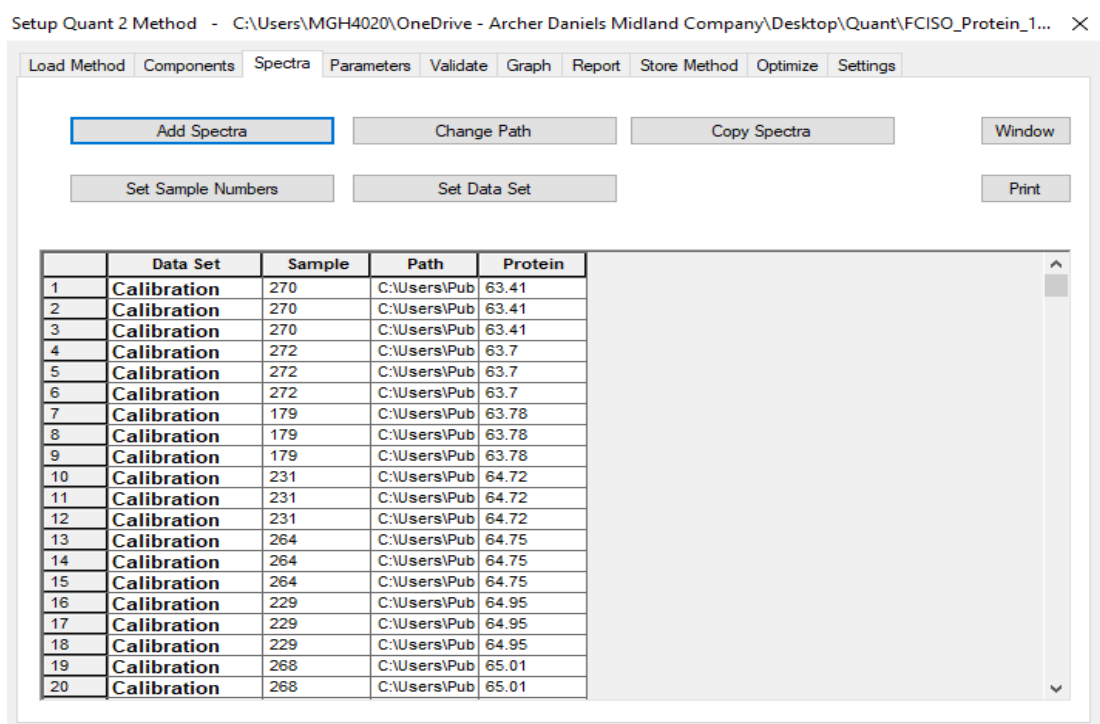
Fonte: Software OPUS, NIR

Figura 12C: Obtenção da curva de calibração NIR. Definição de parâmetros de análise. Criação de método, curva analítica



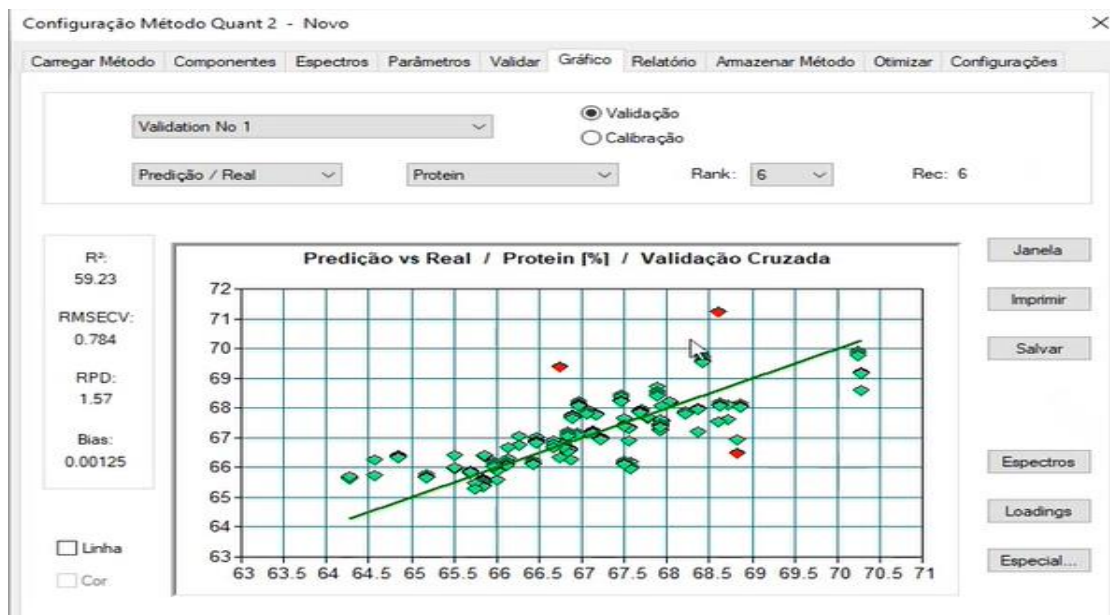
Fonte: Software OPUS, NIR

Figura 12D: Obtenção da curva de calibração NIR. Definição de parâmetros de análise. Inserção dos valores da análise LECO apresentados na tabela 5



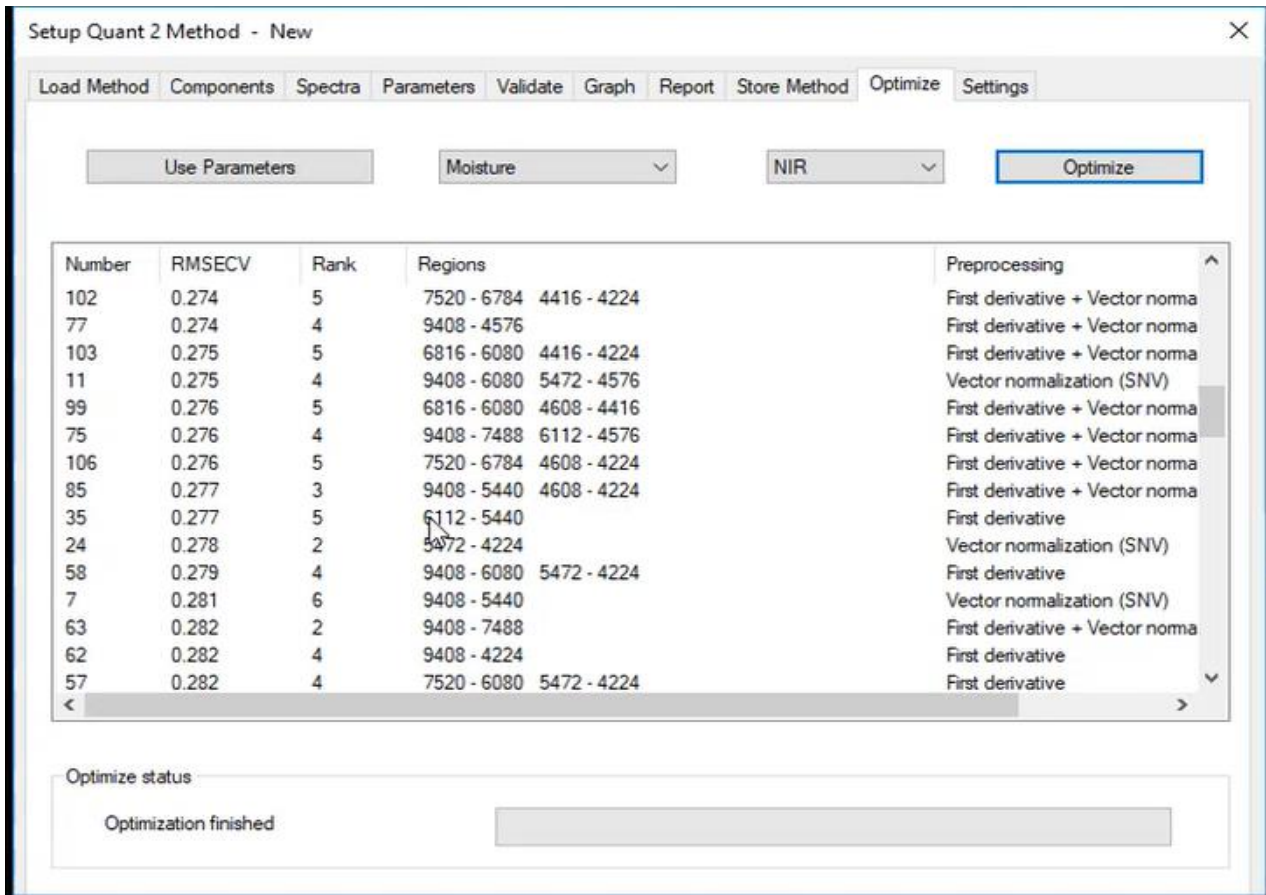
Fonte: Software OPUS, NIR

Figura 13: Gráfico dos pontos da curva de validação



Fonte: Software OPUS, NIR

Figura 14: Interface de seleção de faixa de trabalho



Fonte: Software OPUS, NIR

Figura 15: Comparação proteína LECO versus NIR e ajustes de bias

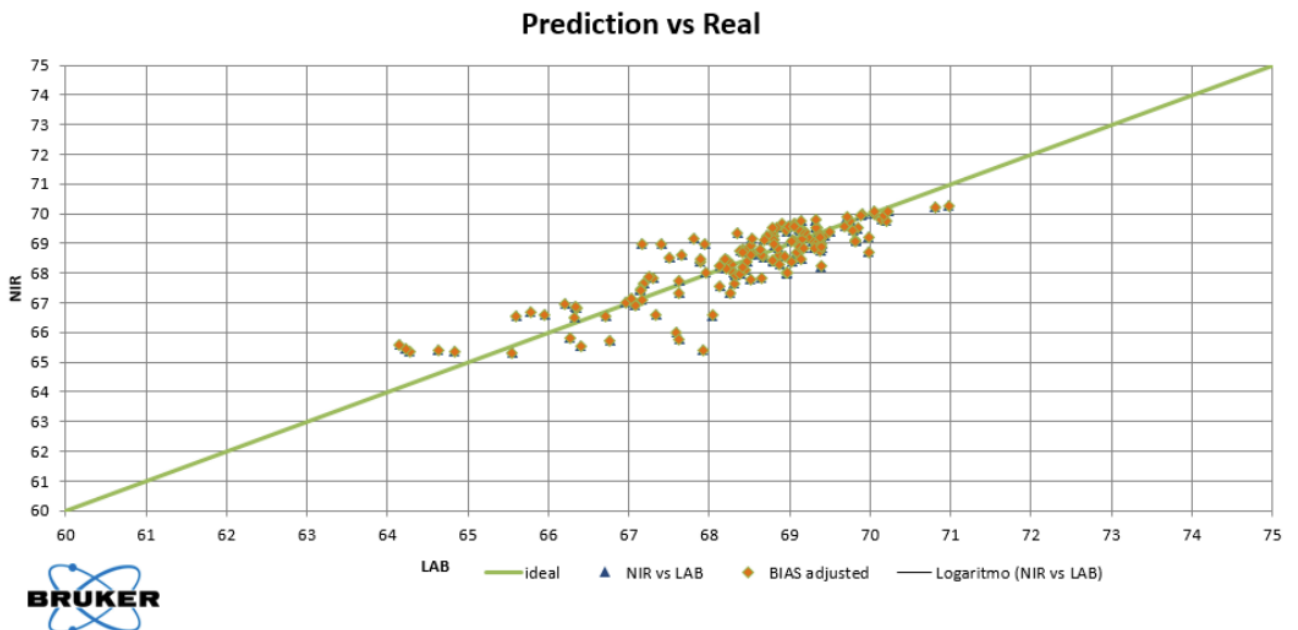


Figura 16: Comparação fornecida pelo equipamento

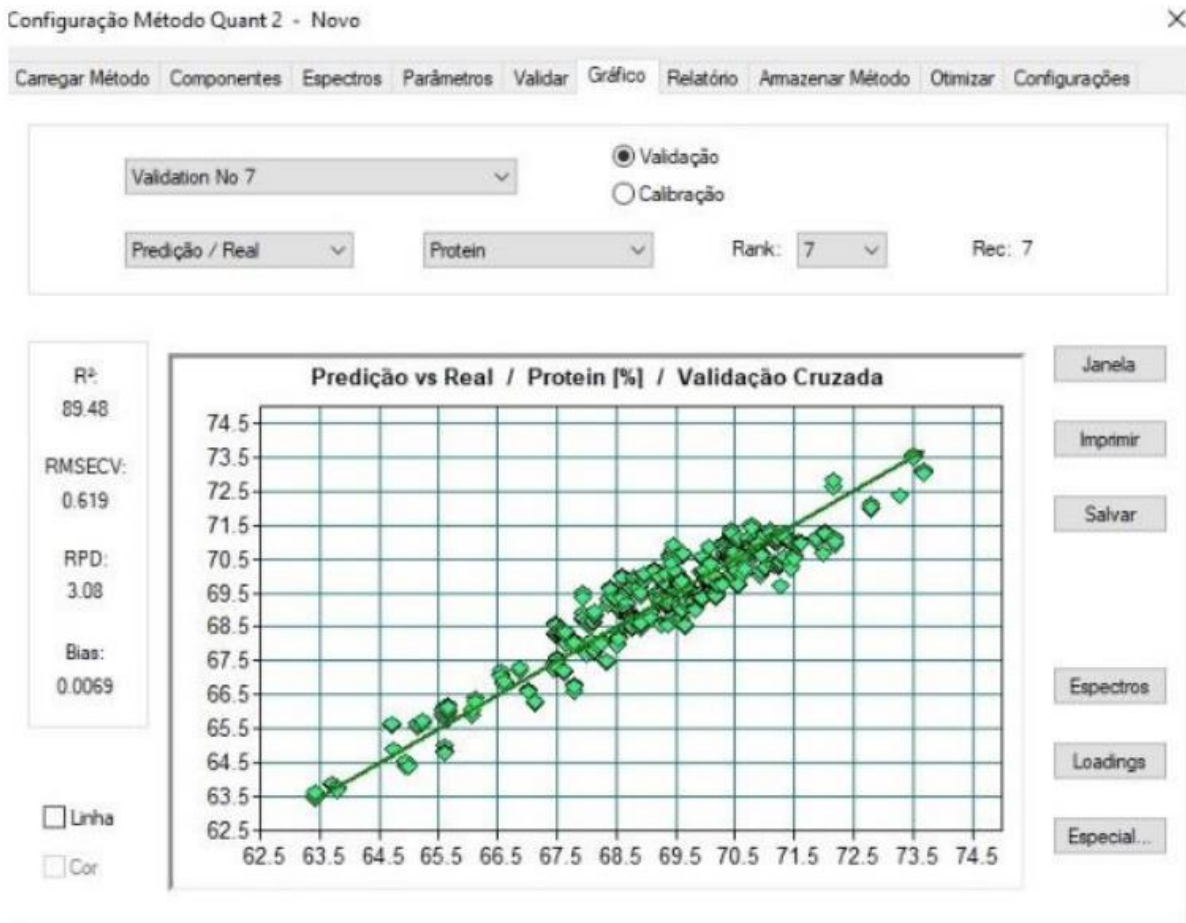
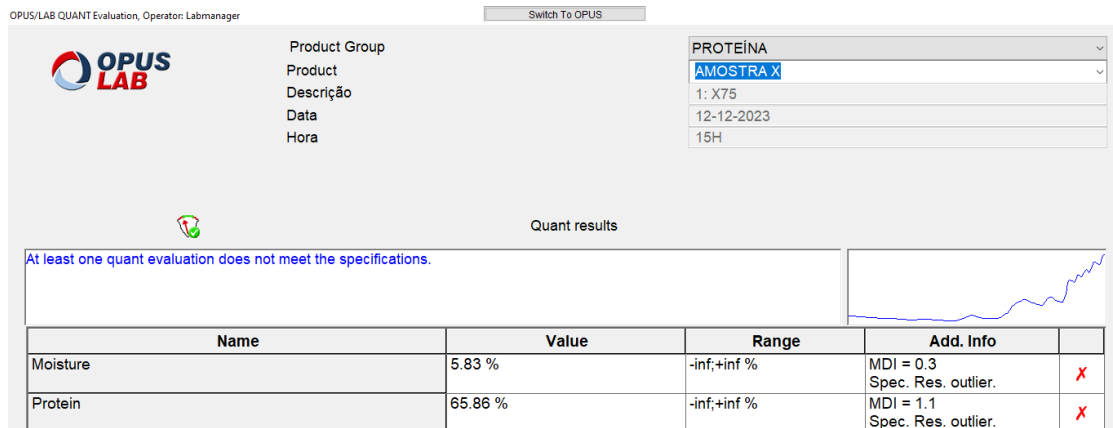


Figura 17: Determinação de proteína do produto X pelo método NIR após toda validação



ANEXO B – Planilha de custo da análise LECO.

Tabela 8. Panorama geral de custo por análise LECO

PROTEÍNA					
Reagentes	Quantidade p/ 1 análise	Unidade		Custo R\$/unidade 1 análise	Custo (R\$) / análise
EDTA 50g	0,75	g		8,86	6,64
Lã de aço454GR.	445	g		203,28	0,29
Anydrone 454g	500	g		469,70	1,20
Lecosorb 500g	500	g		1.184,50	8,88
N-Catalist 50g	50	g		1.331,00	16,64
lã vidro 200g	500	g		942,83	1,18
Copper turning 60g	50	g		942,83	7,48
Copper stick 100g	5	g		4,06	1,87
Barquinha 60 unidades	1	unidade		20,00	20,00
Glicina 50g	2	grama		24,86	12,43
Soma					76,61
Gases	Consumo	Unidad e		Custo R\$/m3	Custo (R\$) /análise
Oxigênio 9,5m ³	0,0633	m ³		199,00	12,60
Hélio 9,5m ³	0,0158	m ³		121,00	1,92
Ar Sintético 9,5m ³	0,0158	m ²		64,89	1,03
<u>Soma</u>					15,55
Materiais/Vidrarias	Durabilidade/ Consumo	Unidad e		Custo R\$	Custo (R\$) / análise
Crucible	600	análises		400,00	0,67
Assy Tube Boros Filter 1.0 X 11.39 W/sle	600	análises		540,23	0,90
Tubo lança cerâmica	1000	análises		508,23	0,51

Tabela 8. Panorama geral de custo por análise LECO - **continuação**

Tubo combustão interna	1000	análises	1278,00	1,28
Tubo catalítico	600	análises	683,23	1,14
Soma				4,49
Barca de níquel 100 unidades	1	unidade	13,00	13,00

Reagentes	96,64
Gases	15,55

custo 1 análise Proteína 116,68

Tabela 9. Panorama geral de custo por análise NIR

PROTEÍNA	
Custo por reagente	R\$ 0
Custo por vidraria	R\$ 0
Custo por gases	R\$ 0