

## 1 INTRODUÇÃO

As características físico-químicas e variação da composição bioquímica dos leites de vaca e cabra podem ser alteradas devido a alguns fatores tais como: nutricionais, ambientais, fraudes do processo, fatores genéticos.

A análise de espectroscopia no infravermelho médio (MIR), estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Os espectros fornecem as transições (diferenças de energia entre os níveis) e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos.

Os procedimentos analíticos de referência oficial para análise de umidade, gordura, proteína e lactose levam muito tempo para satisfazer e controlar um processo de fabricação. A análise rápida do leite para gordura, proteína e sólidos totais por espectroscopia de infravermelho de absorção tem um impacto significativo na indústria de laticínios e é um método aprovado pela AOAC (WEAVER,1984).

A espectroscopia de lente térmica permite a obtenção de valores precisos de difusividade térmica em materiais transparentes e em temperatura ambiente, sendo uma poderosa ferramenta na análise das propriedades térmico-ópticas para esses tipos de materiais (FALCÃO, 2009).

A espectroscopia no infravermelho médio e espectroscopia de lente térmica são técnicas não destrutivas, ou seja, não destroem a amostra após serem analisadas e podem ser analisadas em temperatura ambiente, porém as duas técnicas são bem diferentes, já que espectroscopia de lente térmica é específica para o estudo de amostras transparentes.

O objetivo geral deste trabalho foi aplicar a metodologia de espectroscopia de infravermelho para análise dos compostos orgânicos do leite em pó de vaca e cabra e introduzir a espectroscopia de lente térmica como um método para determinar as propriedades térmicas da gordura do leite e gordura do leite de cabra. Os objetivos específicos foram: caracterização dos principais compostos orgânicos do leite em pó de vaca e cabra utilizando a metodologia de espectroscopia por infravermelho médio de forma qualitativa. Investigar o uso de espectroscopia de lente térmica para análise da gordura extraídas do leite em pó de vaca e cabra. Determinar os valores da difusividade térmica da gordura do leite de vaca e gordura do leite de cabra em temperatura ambiente.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1- O Leite

É uma emulsão de matéria gordurosa em um líquido que contém numerosos elementos, formando uma solução verdadeira, com elementos na forma coloidal e em suspensão, necessários a manutenção e ao desenvolvimento de um indivíduo (OLIVEIRA, 2009; ABREU, 2011).

A maior variabilidade de composição é exibida pela fração lipídica. A composição é influenciada pela dieta do animal. No passado os criadores selecionavam as vacas por sua alta produção de gordura, em virtude do valor econômico desse constituinte. Atualmente, dá-se mais importância ao conteúdo protéico. Nesse sentido, os criadores estão começando a selecionar os animais pela maior proporção de proteína/gordura e pelo maior rendimento protéico (DAMODARAN et al, 2010).

A lactose constitui o principal glúcido do leite, sendo a primeira fonte energética do lactente. Está presente na maioria dos leites de diferentes mamíferos, podendo perfazer até 10 % do teor total dos constituintes. No leite de vaca representa 30 % do valor calórico e é fonte principal da galactose. A lactose é considerada uma molécula prébiótica, pois favorece o desenvolvimento da bactéria *bífido* e aumenta a absorção de cálcio e vitamina D (PERRONE, 2011).

Existe no mercado brasileiro uma grande variedade de opções de leite fluido, leites pasteurizados de diferentes tipos, esterilizados, ultrapasteurizados, com baixo teor de lactose, com adição de vitaminas e/ou sais minerais, com substituição da gordura animal por vegetal, entre outros, que diferem entre si quer em relação aos aspectos higiênico-sanitários da produção, quer no tocante aos aspectos tecnológicos de beneficiamento (OLIVEIRA, 2009).

O leite em pó é um dos principais lácteos concentrados produzidos no Brasil, podendo ser obtido na forma de pó particulado ou aglomerado, também conhecidos como leite em pó convencional e leite em pó instantâneo. O consumidor anseia por um leite em pó facilmente solúvel e que após sua dissolução apresente características sensoriais do leite *in natura*. O leite em pó instantâneo visa atender a consumidores mais exigentes quanto à praticidade e a qualidade. Diversos fatores estão relacionados à obtenção de leite em pó instantâneo, dentre os quais podemos destacar a gordura livre, densidade da partícula, aglomeração, intensidade do tratamento térmico, presença de lactose amorfa, retorno de finos para câmara de secagem, tipo de atomizador e equipamento de secagem empregado (PERRONE et al, 2008).

Um produto instantâneo é caracterizado por ser de rápido preparo quando imerso em um líquido e de fácil solubilização (AGUILERA et al, 1995). Isso ocorre devido à incorporação de ar no interior das partículas do produto em pó, criando caminhos preferenciais para difusão do líquido. O processo de instantaneização permite melhorar a apresentação visual do produto e incrementar as características reológicas e de fluxo (PELEG & HOLLENBACH, 1984).

Diversos fatores contribuem para a obtenção do leite em pó instantâneo, passando por características físico-químicas, como intensidade da coprecipitação proteica e presença de lactose amorfa, até características do equipamento, como tipo de atomizador, presença de fluidizador e intensidade da aglomeração. O entendimento dos principais aspectos tecnológicos que interferem na solubilidade é ferramenta primordial para a produção do leite em pó instantâneo (PERRONE et al, 2008).

As principais consequências da concentração dos sólidos por meio da evaporação a vácuo e da secagem são a diminuição da atividade de água, a mudança do equilíbrio salino, modificações das propriedades físico-químicas, a saber: aumento da pressão osmótica, diminuição da temperatura de congelamento e da condutividade térmica, aumento da temperatura de ebulição, da condutividade elétrica, da densidade, do índice de refração e o aumento da viscosidade (WALSTRA et al, 2001).

O Brasil ainda está abaixo da média de consumo recomendado pela Organização Mundial de Saúde que é de 175 litros/hab/ano, chegando a menos de 140 litros/hab/ano. Algumas ações dos governos dos diferentes países de incentivo ao consumo e a oferta crescente de novos produtos tais como os alimentos funcionais à base de leite, o leite com controle de lactose, as linhas de produtos específicas para gestantes, recém-nascidos e adolescentes, entre outras, trabalham a favor do aumento do consumo e do mercado internacional de leite e derivados (LEITE, 2009).

A demanda nacional por grandes volumes de leite de boa qualidade faz com que a pecuária leiteira seja bastante competitiva. Assim, é necessário quantificar e conhecer os parâmetros que podem interferir nos resultados obtidos na análise da qualidade do leite, diagnosticando os pontos que devem ser corrigidos, a fim de gerar ganhos efetivos na atividade. O setor laticinista tem passado por uma crescente demanda de produtos láteos de alta qualidade, levando a progressiva adaptação deste importante segmento às exigências do mercado consumidor. Dessa forma, em vários países, já existe o pagamento diferenciado para produtores que forneçam leite com teores mais elevados de gordura e proteína, além de outros parâmetros de qualidade considerados essenciais (OLIVEIRA, 2011).

O atual nível de desenvolvimento da pecuária leiteira no Brasil demanda a existência de recursos laboratoriais que proporcionam informações de qualidade em tempo adequado para o contínuo crescimento do setor laticinista (SILVEIRA, 2004).

Destaca-se também a importância da análise de leite individual para monitoramento da qualidade e identificação de problemas críticos. Dentre outros enfoques que têm como requisito a análise de qualidade do leite está o melhoramento genético, com objetivo de seleção de animais que produzam leite com maior teor de sólidos, manejo nutricional e controle e prevenção de mastite (REIS et al., 2007).

## 2.2 - Gordura do leite

A gordura do leite é quase que totalmente constituída de triacilgliceróis (99%); apresenta-se na forma de glóbulos, sendo revestida por uma membrana e composta de fosfolipídios e proteínas. O triacilgliceróis possui significativa quantidade de ácidos graxos saturados de cadeia curta, enquanto os fosfolipídios possuem também baixo teor de ácidos graxos insaturados (6%). Embora os principais ácidos graxos presentes na gordura do leite sejam o palmítico, oléico e esteárico, esta diferencia-se das demais gorduras animais pela quantidade significativa de ácido graxo de cadeia curta ( $C_4$  a  $C_{12}$ ) que apresenta, como ilustra a tabela 1 (ARAÚJO, 2011).

A gordura, que também é sintetizada pelo retículo endoplasmático, é direcionada para o lado citoplasmático da membrana onde é coletada na forma de gotículas lipídicas. Essas gotículas se movem para a membrana plasmática apical, onde são expelidas para o lúmen alveolar por pinocitose, adquirindo, assim, um revestimento de membrana plasmática em sua superfície. A presença dessa membrana causa consequências importantes às características de processamento dos produtos lácteos (DAMODARAN et al; 2010).

Existem importantes diferenças entre ácidos graxos saturados e insaturados. A posição das duplas ligações da molécula influi em suas propriedades, mas estas dependem mais da forma isomérica, ou seja, a orientação molecular nas duplas ligações. Os ácidos graxos insaturados podem estar presentes como isômeros *cis* ou *trans*, que contêm maior ponto de fusão e são considerados nutricionalmente indesejáveis. O ácido oléico (forma *cis*) tem ponto de fusão em 14 °C e ácido eláidico tem ponto de fusão em 45 °C quando está na forma *trans*. O leite bovino contém 5 % de ácidos graxos *trans*, considerado baixo em comparação com óleos vegetais hidrogenados, que podem ter 50 % de ácidos graxos *trans* (OLIVEIRA, 2009).

**Tabela 1 - Composição aproximada (%) dos principais ácidos graxos em leite de vaca e leite de cabra.**

Ácido graxo	Vaca	Cabra	Fórmula
4:0 Ác. Butírico	3,6	4,8	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$
6:0 Ác. Caprónico	2,0	2,3	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$
8:0 Ác. Caprílico	1,3	2,7	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$
10:0 Ác. Cáprico	2,6	9,5	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$
<b>Total cadeia curta</b>	<b>9,5</b>	<b>19,3</b>	
12:0 Ác. Láurico	3,0	4,4	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$
14:0 Ác. mirístico	11,2	10,0	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-COOH}$
16:0 Ác. palmítico	29,0	25,0	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$
18:0 Ác. esteárico	13,0	9,3	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$
<b>Total saturado</b>	<b>56,2</b>	<b>48,7</b>	
16:1 Ác. palmitoleico	2,6	2,0	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
18,1 Ác. Oleico	24,4	21,0	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
18:1 trans	3,0	-	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
<b>Total monoinsaturado</b>	<b>30,0</b>	<b>23,0</b>	
18:2 Ác. linoleico	2,6	2,3	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$
18:3 Ác. linolênico	1,7	1,0	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH=CH-CH}_2\text{)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$
<b>Total poli-insaturado</b>	<b>4,3</b>	<b>3,3</b>	

Fonte : ARAÚJO (2011).

Em particular, os ácidos graxos de cadeia curta, butírico (C4:0), caproico (C6:0), caprílico (C8:0) e cáprico (C10:0), são abundantes na gordura de ruminantes (Tabela 1). Em torno de 40 % do total de ácidos graxos consiste de saturados ácido palmítico (C16:0) e esteárico (18:0); os demais saturados são o láurico (C12:0) e mirístico (C14:0). Entre os insaturados, o ácido oleico (C18:1) é abundante (aproximadamente 30% do total), mas a porcentagem pode variar com a alimentação do animal. O nível de ácidos graxos

poli-insaturados é baixo: 2,6% para o linoléico (C18:2) e 1,7 % para o linolênico (C18:3) (ARAÚJO, 2011).

As propriedades físicas de gorduras e óleos comestíveis dependem, em especial, de sua estrutura molecular, suas interações e da organização das moléculas de triacilgliceróis que eles contêm. Em particular, a força das interações de atração entre as moléculas e a efetividade de seu empacotamento em uma fase condensada determina muito seu comportamento térmico, sua densidade e suas propriedades reológicas (DAMODARAN, 2010).

As interações de van der Waals entre ácidos graxos insaturados são relativamente fracas. Portanto, esses ácidos ocorrem mais no estado líquido, a temperatura ambiente, ou seja, seu ponto de fusão/temperatura de solidificação é relativamente baixo. Quanto mais ligações duplas forem adicionadas, mais curvada se tornará a molécula, mais fracas as interações de van der Waals e menor o ponto de fusão. Os ácidos graxos com ligações duplas na configuração *trans* são mais lineares que os ácidos graxos na configuração *cis*, o que resulta em ligações mais fortes e pontos de fusão mais elevados (DAMODARAN, 2010).

Ácidos graxos ômega-3 ( $\omega$ -3) é uma classe de ácidos graxos poli-insaturados formados pelos ácidos  $\alpha$ -linolênico (AAL), eicosapentanóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA). Como o organismo não consegue produzir essas gorduras em quantidade suficiente, ele retira dos alimentos que são ingeridos. Os  $\omega$ -3 existem em grandes concentrações nos peixes e nos frutos do mar, mas também podem ser encontrados em alguns vegetais. Dentre os principais óleos extraídos de sementes, o de linhaça contém o maior teor (57%) de ácido graxo  $\omega$ -3 (ácido linolênico). São encontrados, sobretudo, nos óleos de girassol, canola, soja e gergelim (OLIVEIRA, 2009).

A oxidação da gordura do leite pode ocorrer por mecanismos fotooxidativos ou ser catalisada por íons metálicos. O complexo formado pela interação da fosfatidil etanolamina com íons metálicos facilita a formação de peróxido na interface da emulsão óleo/água. (ARAÚJO, 2011). Os lipídeos desempenham um papel importante na qualidade dos alimentos, pois contribuem com atributos como textura, sabor, nutrição e densidade calórica, sua manipulação tem tido uma ênfase especial na pesquisa e no desenvolvimento de alimentos nas últimas décadas. A estabilidade física deles é importante para a qualidade do alimento, já que muitos lipídeos existem como dispersões/emulsões, sendo termodinamicamente instáveis. Para que se efetuem mudanças na composição de lipídeos, como garantia de produção de alimentos de alta qualidade, o conhecimento básico das suas propriedades químicas e físicas é indispensável (FENEMA, 2010).

No leite são encontrados potentes catalisadores da oxidação de lipídeos (100 µg a 250 µg de ferro/g e 20 µg a 40 µg de cobre/kg). A integridade dos glóbulos de gordura parece ser a principal causa do efeito protetor da oxidação da gordura, além da presença de antioxidantes. O ácido ascórbico, encontrado no leite pasteurizado em concentrações de 15,0 mg/L a 18,0 mg/L, atua como antioxidante. Sua concentração diminui durante o armazenamento e desaparece uma semana após a pasteurização. O tocoferol também está presente e funciona como antioxidante. Entretanto, a maior proteção do leite à oxidação é proveniente da interação das caseínas com os metais ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), evitando o contato do metal com o triacilglicerol (ARAÚJO, 2011).

A estabilidade do leite em pó integral se deve a proteção dos glóbulos de gordura por uma camada de lactose, o que evita o contato do oxigênio com a gordura, além da formação de antioxidantes durante a secagem a temperatura elevada. No geral, a estabilidade do leite em pó integral é comprometida pela proximidade de metais com os lipídeos. O leite em pó desnatado não apresenta problemas oxidativos, em virtude da remoção de lipídeos durante o processamento, podendo ser armazenado à temperatura ambiente por período acima de um ano (ARAÚJO, 2011).

Muitas alterações físicas e químicas resultam da migração de umidade que pode estar relacionada com a transição vítrea. Os pós, em determinadas condições de temperatura e umidade, tornam-se adesivos e podem formar grumos, a água faz ligação entre os grãos de pó, característica que é denominada de coalescência. Em alimentos preparados a partir da mistura de ingredientes diversos, esse problema pode ocorrer quando se adicionam ingredientes de alta  $A_w$  (atividade de água) ou higroscópicos como os pós (GAVA et al, 2008).

Os fatores físicos que influenciam na vida de prateleira de sistemas alimentícios incluem cristalização, adesividade e textura. A taxa de cristalização aumenta com a elevação do teor de umidade, limitando a vida-de-prateleira. A velocidade de cristalização também aumenta; em função da temperatura acima da temperatura de transição vítrea, de forma proporcional à intensidade de saturação do sistema aquoso (RIBEIRO, 2007).

A gordura é constituída por um grande número de substâncias com estrutura química diversa, sendo a fração mais variável do leite, pois varia de ordenha para ordenha, durante a ordenha de um animal para outro, e varia também a composição. As propriedades dos diferentes ácidos graxos dos distintos tipos de fosfolipídios e as diversas substâncias insaponificáveis não são fixas. O perfil de ácidos graxos da gordura do leite bovino mostra um marcado padrão sazonal, especialmente quando as vacas são alimentadas em pastagens de

verão (OLIVEIRA, 2009).

Os glóbulos de gordura são as maiores partículas do leite, variando em diâmetro, entre 2 µm a 6 µm. A dispersão da luz por esses grandes glóbulos é responsável pela aparência “cremosa” do leite integral. Durante a secreção dos glóbulos de gordura pela membrana plasmática, o qual serve para estabilizar a emulsão de óleo em água. Esse revestimento de membrana contém proteínas da membrana celular, incluindo enzimas, além de cerca de 70% dos fosfolípidos e 85% de colesterol do leite. Muitas das enzimas que desempenham atividades importantes para as propriedades do leite estão associadas à membrana dos glóbulos de gordura. Essas enzimas incluem fosfatase alcalina, xantina oxidase, 5'- nucleotidase, sulfidril oxidase e fosfodiesterase (FENEMA, 2010).

Muitas das propriedades funcionais da gordura dependem da estrutura e das propriedades físicas dos lipídeos, que, por sua vez, dependem da composição química de suas moléculas (ORDÓÑEZ, 2005).

O conhecimento das propriedades ópticas dos lipídeos é importante para os químicos de alimentos, por uma série de razões. A princípio, as propriedades ópticas dos lipídeos influenciam na aparência geral de muitos alimentos. Em segundo lugar, algumas propriedades ópticas dos lipídeos (p.ex., índice de refração e espectro de absorção) podem ser usadas para a obtenção de informações relevantes sobre sua composição e sua qualidade. O índice de refração tende a aumentar com o crescimento da cadeia, aumento do número de ligações duplas e aumento da conjugação de ligações duplas (FENEMA, 2010).

As propriedades térmicas das gorduras têm grande importância em sua manipulação e em seu processamento, assim como no estudo das mudanças de fase. Essas propriedades variam de uma gordura a outra devido à sua composição distinta. As propriedades de uma gordura também variam dependendo das formas polimórficas e das quantidades relativas de sólido e líquido presentes. O índice de refração da gordura aumenta quando aumenta o comprimento da cadeia, bem como a insaturação (ORDÓÑEZ, 2005).

### **2.3 - Leite de cabra**

O leite de cabra possui teores de vitaminas próximos aos do leite de vaca. No geral, porém, o leite de cabra tem maior teor de vitaminas B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, ácido fólico e maior teor de vitamina A. O caroteno é convertido fisiologicamente pelas cabras em vitamina A, o que confere ao leite de cabra sua coloração esbranquiçada, pela ausência desse pigmento. Os

níveis de vitamina C e D do leite de cabra são um pouco menores que no leite de vaca. Com relação aos teores de minerais, o leite de cabra possui maior quantidade de potássio, cálcio, magnésio, fósforo, cloro e manganês, mas menor quantidade de sódio, ferro, zinco, enxofre e molibdênio, quando comparado ao leite de vaca (LISERRE et al., 2007).

A demanda por produtos de origem animal de qualidade torna-se cada vez mais visada pelo mercado consumidor gerando a busca pela produção e processamento de alimentos cada vez mais elaborados e com certificação de qualidade garantida. Tal fato não é diferente para o leite caprino, o qual necessita da aplicação de métodos de produção e beneficiamento diferenciados para que sejam oferecidos produtos melhorados (RAYNAL-LJUTOVAC et al., 2008).

No âmbito da pesquisa, a composição do leite caprino vem sendo estudada em diversas partes do mundo com intuito de obter qualidade e aceitação do produto, assim como acentuar substâncias benéficas a saúde humana. Entretanto, existem lacunas de informações sobre a composição química em regiões tropicais e em suas microrregiões, sobretudo a influência de múltiplos fatores, como raça, mestiçagem, ambiente, alimentação e período de lactação sobre a qualidade do leite produzido (COSTA et al., 2009).

Em torno de 74% do rebanho mundial de caprinos encontra-se difundidos nas regiões tropicais e áridas. No Brasil, cerca de 90% do rebanho caprino encontra-se na região Nordeste, principalmente na zona semi-árida. Constitui-se em uma espécie de expressiva importância econômica graças a sua rusticidade, que permite uma melhor adaptação às características do meio (DUBEUF et al., 2004). O Brasil é o maior produtor de leite de cabra da América do Sul. Dessa maneira, o uso de caprinos por produtor de leite pode tornar-se um importante instrumento na política de produção de alimentos, principalmente em regiões semi-áridas onde a precipitação pluvial e a temperatura não favorecem a exploração de bovinos leiteiros (IBGE, 2010).

A população de pequenos ruminantes é vista como uma fonte sustentável com excelente possibilidade de rentabilidade econômica e estabilidade demográfica, o que a torna de especial importância para as regiões áridas e semi-áridas. As raças nativas são exploradas nessas regiões em regimes extensivos ou semi-extensivos, porém, são animais valiosos devido a sua variabilidade genética e por possuírem custos de produção mais baixos devido ao uso apropriado dos recursos naturais (SANZ SAMPELAYO et al., 2007).

A ovinocaprinocultura se constitui numa atividade bastante desenvolvida no Sul e Nordeste do Brasil (ASSIS et al., 2003). A Zona da Mata de Minas Gerais, assim como a Região Serrana do Rio de Janeiro, apresentam grande potencial para a essa atividade

(CHAGAS et al., 2005).

A atividade produtiva do leite caprino expandiu-se com a especialização nos sistemas de produção. A abertura de laticínios possibilitou a pasteurização do leite, a fabricação de leite em pó e a produção de queijos, despertando a demanda principalmente em regiões metropolitanas (LUCENA, et al, 2008).

A caprinocultura leiteira tem aumentado sua participação no cenário agropecuário brasileiro de forma significativa nos últimos tempos, observando-se maior exigência do mercado consumidor por produto de qualidade. O leite de cabra é um alimento que fornece importantes nutrientes para a alimentação humana (CHAPAVAL, et al, 2009).

O termo qualidade aplicado ao leite de cabra, refere-se à higiene, composição, nível tecnológico e sanidade do rebanho, sendo que os principais meios para se atingir essa qualidade são: manter a saúde do úbere, ter um bom manejo de ordenha e controle zootécnico. Com isso, pode-se produzir um leite de cabra de melhor qualidade e mais adequado ao consumo humano (CHAPAVAL, et al, 2009).

As jovens empresas do setor de lácteos caprinos têm que procurar seguir certas estratégias de comercialização, segmentação de mercado e definição de mercado alvo; desenvolvimento de nichos de mercado sobre comportamento e necessidades do consumidor para desenvolvimento de produtos; elaboração de produtos diferenciados e de difícil imitação (HOFF et al, 2007).

Embora algumas empresas estejam se organizando para suprir a demanda de consumidores à cadeia do leite caprino continua desestruturada. Nesse contexto, ganham terreno aqueles que controlam todos os meios de produção desde o rebanho até a indústria de laticínios, e têm como meta a fabricação de produtos diferenciados. Outro fator preponderante é a necessidade latente de diversificação da produção em pequenas propriedades rurais, principalmente em áreas marginais em todas as regiões do Brasil onde a caprinocultura, por explorar melhor campos e pastagens, seria uma boa opção. Por esses motivos é importante a realização de estudos capazes de favorecer a cadeia de leite caprino, além de servir para estabelecer padrões de qualidade tanto na produção quanto na comercialização (CELIA, 2011).

Nos últimos trinta anos, especialmente em países da Europa e Estados Unidos, vêm ocorrendo uma redescoberta dos produtos derivados de leite, principalmente suas características tradicionais e nutricionais. Nessas circunstâncias, queijos e iogurtes de leite não bovino (cabra, búfala, ovelha, camela etc.) também ganham importância e reconhecimento (PARK & HAENLEIN, 2006).

Na Suíça se originou e se desenvolveu as raças de caprinos leiteiros com maior produtividade no mundo, são elas: a Alpina, Saanen, Toguenburg e Oberhasli. Essas raças são hoje exportadas para outros para outros países para melhorar rebanhos nativos ou para a criação de plantas comerciais (HAENLEIN, 2007).

No Brasil, a produção do leite de cabra está baseada em rebanhos de raças puras importadas da Europa e dos Estados Unidos, bem como de rebanhos formados a partir de cruzamento de animais nativos com animais de raças especializadas de origem européia (LUCENA, et al, 2008).

A partir do final da década de 1970, especialmente na região Sudeste, houve grande interesse pela caprinocultura leiteira. Com o objetivo de melhorar a produtividade dos rebanhos caprinos, especialmente na produção do leite, os produtores introduziram raças exóticas, como a Toggenburg, nos sistemas de criação brasileiros (LEBOEUF et al., 2008).

Na região Nordeste é comumente encontrado rebanhos leiteiros formados principalmente pelas raças Saanen, Alpina e Anglo-Nubiana e seus mestiços. Entretanto em virtude das condições climáticas, as raças puras apresentam baixa produtividade. De modo geral, animais de clima temperado apresentam uma queda de 40 % na produção quando explorados em regiões de clima quente (ARRUDA & COX, 1998).

#### **2.4 - Gordura do leite de cabra**

Ferreira & Queiroga (2003) trabalhando com três genótipos (Anglo Nubiano, Parda Alemã e British Alpine) verificaram que valores médios de teores de proteínas, lipídios, extrato seco total, cinzas e ácido láctico, sofreram influência significativa de raça, o que não aconteceu com os teores de lactose, tendo a raça Anglo Nubiana como a que apresentou os maiores valores.

O período de lactação assim como a raça representa, também, um fator de variação nas características da composição do leite caprino. Quanto mais o animal avança no seu período de lactação, mais haverá uma tendência de diminuição na quantidade de leite produzido, conseqüentemente no teor de lactose, com possível aumento em dois outros constituintes: gordura e proteína (COSTA et al, 2009).

Um estudo de perfil de ácidos graxos do leite de cabra em função de lactação observou variações, apresentando os maiores percentuais de ácidos graxos de cadeia curta na fase intermediária como também, os teores médios de ácidos graxos insaturados foram modificados por este fator, notando-se valores superiores na fase inicial da lactação (QUEIROGA et al, 2007).

A alimentação tem sido um fator preponderante na manipulação dos componentes do leite. Há um entendimento dominante que a gordura é o componente do leite que mais sofre influência da alimentação. Essas alterações não ocorrem somente com relação a sua concentração, mas também com a composição dos ácidos graxos. O comprimento da cadeia carbônica (cadeia curta ou longa), grau de saturação (saturada ou poli-saturada) e isomeria geométrica (cis ou trans) dos ácidos graxos exercem mudanças nas propriedades tecnológicas da gordura (COULON & PRIOLO, 2002).

A gordura do leite de ruminantes contém altos níveis de ácido butanóico (C4:0) e outros ácidos graxos de cadeia curta. A alta concentração de ácido butírico (butanoico) resulta da direta incorporação do  $\beta$ -hidroxibutirato, que é produzido por micro-organismos no rúmen, e é posteriormente reduzido a ácido butanóico; a concentração desse ácido na gordura é amplamente usada para detecção e quantificação da adulteração da manteiga com outras gorduras. A gordura do leite de ruminantes contém baixos níveis de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) em comparação com aquela de animais monogástricos (OLIVEIRA, 2009).

Os principais fatores que modificam a composição da gordura são: a natureza da fonte lipídica e a fonte de fibras das dietas (MORAND-FEHR et al., 2000). Desde a década de 1930, sabe-se que o teor de gordura diminui na medida em que o teor de concentrado se eleva na dieta. A hipótese tradicionalmente empregada para explicar a relação entre excesso de concentrado e baixa gordura centraliza-se na alteração da proporção de ácidos graxos produzidos no rúmen. O aumento no fornecimento de concentrado eleva a produção do ácido propiônico e láctico acarretando na redução do pH ruminal. Sob pH ruminal menor que 6,0, a degradação da fibra é bastante prejudicada, diminuindo a produção de ácido acético em contraposição ao ácido propiônico, que aumenta. Sendo o ácido acético o principal precursor da gordura do leite, a sua redução estaria então diretamente relacionada à queda na produção de gordura (NOCEK, 1997).

Modificações no nível, tipo de forragem e forma física podem alterar a composição de ácidos graxos e estes podem afetar a textura dos produtos processados (COSTA et al, 2009). Cabras alimentadas com níveis altos de forragens produziram conteúdos mais elevados dos ácidos graxos C4:0, C6:0, C18:0, C18:3 e C20:0 (LE DOUX et al, 2002).

As características físico-químicas e o perfil de ácidos graxos do leite de cabras Saanen em resposta a diferentes fontes de volumoso (feno de alfafa, feno de aveia, e silagem de milho) indicaram que a fonte de volumoso em dietas de cabras em lactação afeta a

composição em ácidos graxos sem alterar as características físico-químicas do leite caprino (TORII et al.,2004).

Os diferentes tipos de lipídeos dependem dos diferentes ácidos graxos que as compõem. As razões para suplementar pequenos ruminantes com lipídeos têm se tornado uma estratégia bastante estudada por diversos autores (CHILLIARD et al., 2003; SCHMIDELY et al.,2005) que observaram a exploração desses animais em zonas áridas frequentemente associados a alternância de escassez de comida.

Os estudos utilizando fontes de gorduras na alimentação de ruminantes são necessários pelo interesse que despertam por parte de pesquisadores em produzir alimentos diferenciados de origem animal e pela demanda do mercado consumidor em obter tais produtos (COSTA et al, 2009). Essa melhoria foi observada por SANZ SAMPELAYO et al. (2002), que estudaram o efeito da adição de 9% e 12% de gordura protegida rica em PUFAS e verificaram diminuição da proporção total de ácidos graxos saturados.

A gordura do leite de cabra é um nutriente muito importante e contribui significativamente com a formação do *flavour* caprino, especialmente pela relação lipídeos/lipólise. Vários autores sugerem que esta característica peculiar do leite caprino deve-se a presença de ácidos graxos de cadeia curta (capróico - C6:0, caprílico - C8:0, cáprico - C10:0) com teores duas vezes maiores que no leite de vaca, tornando-os química e sensorialmente distintos (DELACROIX-BUCHET & LAMBERET, 2000).

Estudando as características do sabor do leite de cabra, verificaram que podem ser atribuídas à presença de lipídios, particularmente sob a forma dos ácidos graxos de cadeia curta (capróico - C6:0, caprílico - C8:0 e cáprico - C10:0) quase três vezes que no leite de vaca e, quando rompida, ativa enzimas, liberando ácidos graxos voláteis e de odores desagradáveis (MORAND-FEHR et al.,2000).

Nos últimos anos, houve uma pesquisa que resultou em um número crescente de publicações destinadas a reconsiderar a atividade biológica significativa dos ácidos graxos presentes no leite em relação à saúde humana (IDF, 2007; STEIJNS, 2008; LECERF, 2008). Conseqüentemente, atualmente estamos vivenciando um processo de reavaliação da gordura láctea, devido aos benefícios funcionais para a saúde e prevenção de enfermidades crônicas em humanos. Em particular, cabe destacar a reconhecida atividade do ácido linoleico conjugado (CLA) na inibição de câncer, aterosclerose e melhoramento das funções imunológicas (PARODI, 2009).

Estudos recentes indicam que o consumo de leite e produtos lácteos tem uma evidência positiva para saúde humana e diminuem os riscos de enfermidades cardiovasculares

(CVD) e que a gordura láctea representa, não existe nenhuma evidência científica clara que demonstre que o consumo moderado tenha efeito negativo sobre CVD (ELWOOD et al, 2010).

Apesar do elevado teor de ácidos gordos saturados (65-70%) da fração da gordura do leite corresponda a apenas o ácido láurico (C12: 0), mirístico (C14: 0) e palmítico (C16: 0), podendo ser considerado desfavorável, se o consumo for excessivo (LEGRAND, 2008).

A composição química e sensorial do leite é modificada pela redução da ingestão de lipídios pelos animais, provocado o incremento dos ácidos graxos insaturados, alterando o *flavour* do leite caprino com evidência do sabor rançoso (COSTA et al.,2009).

O fato de o leite caprino apresentar uma composição química constituída de proteínas de alto valor biológico e ácidos graxos essenciais, além de seu conteúdo mineral e vitamínico, o qualifica como um alimento de alto valor nutricional, ainda representa grande importância na alimentação infantil pelas características de hipoalergenicidade e digestibilidade devido aos glóbulos de gordura diminuídos (HAENLEIN, 2004).

## 2.5- Espectroscopia no infravermelho

Várias técnicas permitem obter informações sobre estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas, podendo-se citar como exemplo: espectroscopia raman e infravermelho. A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas (SALA, 2008). Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes, sejam orgânicos e inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho (PAVIA et al, 2012).

A região denominada de infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de números de ondas entre  $14290\text{ cm}^{-1}$  -  $200\text{ cm}^{-1}$ , sendo denominado de infravermelho próximo. A região que apresenta número de ondas entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$ , sendo denominado infravermelho médio (BARBOSA, 2007). A tabela 2 apresenta as regiões espectrais do infravermelho.

**Tabela 2.0 - Regiões espectrais no infravermelho**

Região	Número de onda $\text{cm}^{-1}$	Amostra a que se aplica
Próximo	12800 a 400	Materiais comerciais sólidos ou líquidos e misturas gasosas.

Médio	4000 a 200	Sólidos, líquidos ou gases puros, misturas complexas de líquidos, sólidos ou gases
Distante	200 a 10	Espécies inorgânicas ou organometálicas puras e amostras atmosféricas
Mais usado	4000 a 670	Amostras sólidas, líquidas e gasosas.

---

Fonte : (HOLLER, 2009)

A absorção de radiação IR (região espectral do infravermelho) é limitada principalmente a espécies moleculares que possuem pequenas diferenças de energia entre diversos estados vibracionais e rotacionais. Para absorver a radiação IR, uma molécula deve sofrer uma variação no momento dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Apenas sob estas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos (HOLLER, 2009).

Os espectros fornecem as transições (diferenças de energia entre os níveis) e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas dependendo do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibrações na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (SALA, 2008).

Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas mais covalentes (PAVIA et al, 2012).

Uma maneira indireta de observar os espectros vibracionais, transferido para a região do visível as informações que seriam obtidas no infravermelho, é através do espalhamento raman, ou seja, do espalhamento inelástico de radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas. As frequências vibracionais são determinadas pelas diferenças entre as frequências das radiações espalhadas e a da radiação incidente (SALA, 2008).

Ao contrário da espectroscopia no IR-médio, os mais importantes usos da radiação NIR (infravermelho próximo) são em determinações quantitativas de rotina, de espécies como água, proteínas, hidrocarbonetos de baixa massa molar e gorduras em produtos agrícolas, alimentícias, petrolíferas e químicas (HOLLER, 2009).

No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Observa-se, contudo, que nem todas as ligações em uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo que a frequência de radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional. Apenas as ligações que têm momento dipolo que muda em função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho (PAVIA et al, 2012).

Nas últimas décadas, os métodos espectroscópicos, juntamente com as ferramentas quimiométricas, têm sido aplicados para avaliar a qualidade de produtos lácteos como uma alternativa para substituir os procedimentos de referência. Avaliaram os principais componentes (carboidratos, lipídeos e proteínas) de diferentes tipos de leite utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e calibração multivariada para análise quantitativa (INON et al, 2004).

Borin et al. (2006) propuseram um método de quantificação de soro, amido e sacarose no leite em pó empregando espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), calibração multivariada e técnicas de inteligência artificial. Karoui & Baerdemaeker (2007) discutiram o potencial de técnicas destrutíveis e não-destrutíveis, como espectroscopia no infravermelho, MIR e NIR, fluorescência e ressonância magnética nuclear acoplados com ferramentas quimiométricas para avaliação da qualidade e autenticidade de produtos lácteos. O emprego da técnica de espectroscopia no infravermelho com o auxílio de ferramentas quimiométricas para quantificação dos principais nutrientes das amostras de leite foi mostrado em vários trabalhos de WU e colaboradores (WU, FENG e HE, 2007; WU, HE e FENG, 2008; WU et al., 2008). Todos esses trabalhos apresentam resultados satisfatórios na avaliação dos principais componentes do leite.

A composição nutricional do leite em pó afeta o seu preço no mercado. Nos últimos anos, o consumo do leite em pó na China tem aumentado drasticamente; devido a isso, algumas fábricas começaram a produzir leite em pó com qualidade inferior, com pouca composição nutricional e de forma fraudulenta (adição da melanina), esse leite de qualidade inferior causou dezenas de mortes e centenas de doenças em crianças desnutridas. Esta tragédia poderia ter sido evitada se uma análise rápida e precisa fosse utilizada para determinar a qualidade do leite em pó, que por análise rápida dos padrões de qualidade do leite e pó, evitaria problemas futuros (WU et al, 2008).

O método Kjeldahl (HELRICHI, 1990), é largamente aplicado em análise de

alimentos, é usado como método de referência como padrão oficial de análises. No entanto, existem vários problemas do método Kjeldahl, ou seja, a análise é demorada e demanda muita poluição ao meio ambiente durante todas as etapas das análises (WU et al, 2008).

Medidas por espectroscopia no infravermelho médio (MIR) aplicada para detecção de diferenças de composição em base de vibrações de vários grupos químicos em comprimento de onda na região do infravermelho médio no intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  -  $4.000\text{ cm}^{-1}$  (REID et al, 2005). O potencial da capacidade de análise em alimentos tem sido demonstrado (DOWNEY et al, 1997; IRUDAYARAJ et al, 2003). O MIR fornece mais informações de frequências e intensidades que são mais intensos e mais fortes do que os NIR (CHUNG et al, 1999). Embora o estabelecimento de um modelo quimiométrico seja demorado, uma vez que o modelo é estabelecido, as análises podem ser realizadas dentro de um curto período de tempo (BRÁS et al, 2005).

Técnicas espectroscópicas têm sido cada vez mais utilizadas para análise da presença e concentrações de substâncias químicas em alimentos. Diferentes técnicas como a espectroscopia de absorção, eletrônica, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia raman, reflexão difusa, reflexão total atenuada e variáveis destas técnicas têm sido cada vez mais utilizadas juntamente com análises estatísticas multivariadas (MORGANO, 2005; FERRÃO, 2004).

As técnicas de espectroscopia no infravermelho tem expandindo suas aplicações industriais em virtude de sua praticidade e sensibilidade (KALASINKY, 1990). Este notável crescimento da utilização da espectroscopia no infravermelho médio (FERRÃO, 2004) nos últimos anos, e o contínuo desenvolvimento de métodos no infravermelho próximo (MORGANO, 2005) deve-se à procura de métodos analíticos rápidos e limpos, neste caso, evitando-se o emprego de reagentes agressivos ou a geração de resíduos danosos ao ambiente (HELFER et al, 2006).

A técnica que revolucionou os laboratórios de análise de leite fluido foi à espectroscopia no infravermelho médio, também chamada de MIR (infravermelho médio), que apresenta grandes vantagens em relação às técnicas anteriores, como a determinação de teores de proteína, gordura e lactose em uma única amostra sem tratamento prévio, rapidez analítica e possibilidade de automatização total do processo (RODRIGUEZ et al., 1997).

O processo de monitoração contínua é um requisito fundamental na indústria moderna de alimentos e tem se tornado cada vez mais importante. Recentemente uma série de métodos

instrumentais rápidos e precisos foram gradualmente introduzidos, pois possuem muitas vantagens comparadas a técnicas mais antigas (JANKOVSKÁ et al., 2003).

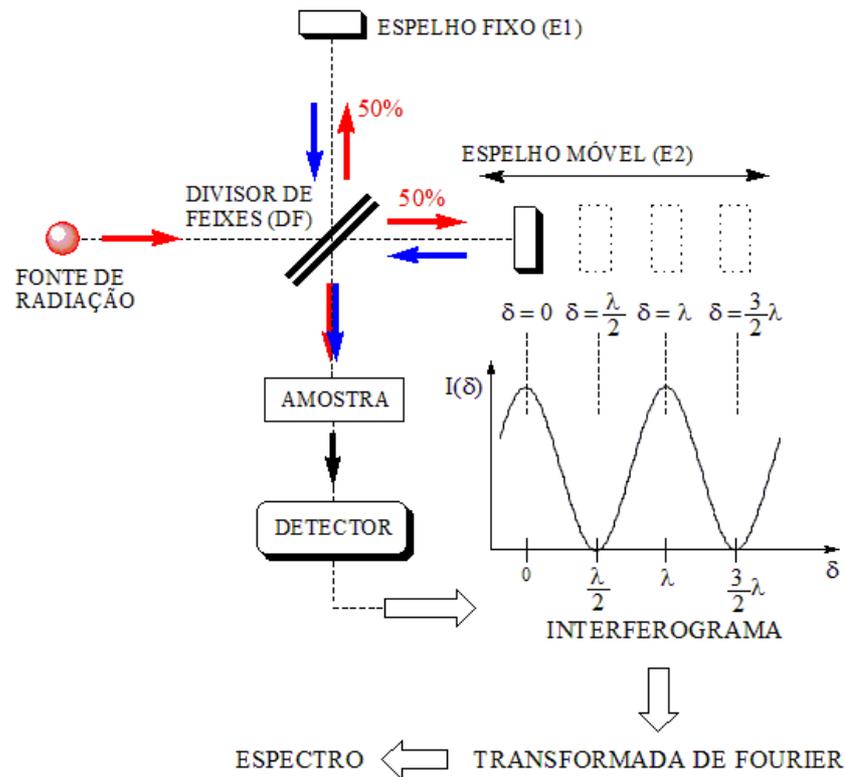
Uma das técnicas mais usuais para manipulação de amostras sólidas é o pastilhamento com KBr (Brometo de potássio). Os sais de haletos têm a propriedade de fluidez a frio, apresentando transparência similar ao vidro quando pressão suficiente é aplicada aos materiais finamente pulverizados. No emprego desta técnica, um miligrama ou menos da amostra finamente triturada é intensamente misturada com cerca de 100 mg de pó de brometo de potássio seco. A mistura pode ser feita com um almofariz e um pistilo ou, ainda, em um pequeno moinho de bolas. Esta mistura é, então, colocada sob pressão entre 10.000 a 15.000 libras por polegada quadrada em um molde especial para produzir um disco transparente. O disco é, então, colocado no feixe de radiação do instrumento para análise espectroscópica (HOLLER, 2009; PAVIA et al, 2012).

Sendo iônico, o KBr transmite através da maior parte da região IR, com um corte inferior em aproximadamente  $400\text{ cm}^{-1}$ . A troca iônica pode ocorrer com algumas amostras tais como cloretos de amônio e sais inorgânicos. Com o primeiro, bandas de brometo de amônio e sais inorgânicos. Com o primeiro, bandas de brometo de amônio são geralmente encontrados. Polimorfismo também pode ocorrer por causa das forças envolvidas ao triturar e prensar a pastilha. Isto pode converter um polimórfico em outro (HOLLER, 2009).

### ***2.5.1- Aspectos teóricos de espectroscopia no infravermelho***

O instrumento que se obtém o espectro de absorção no infravermelho de um composto é chamado de espectrômetro no infravermelho ou, mais precisamente, espectrofotômetro. Dois tipos de espectrômetros no infravermelho são bastante usados em laboratórios: instrumento dispersivo e o de transformada de Fourier (FT). Ambos oferecem espectros de compostos em uma faixa comum entre  $4.000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$ . Apesar de os dois produzirem espectros praticamente idênticos para um composto qualquer, espectros de infravermelho FT produzem o espectro muito mais rapidamente do que os instrumentos dispersivos (PAIVA, 2012). A figura 1 ilustra um diagrama esquemático de um espectrômetro de FTIR (espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier) básico.

### **Figura 1 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de FTIR**



Fonte: RODRIGUES, 2012.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem às variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem (SILVERSTEIN, 2007).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem às variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem (SILVERSTEIN, 2007).

No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na

molécula. Nem todas as ligações em uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho (PAIVA, 2012).

A radiação de comprimento de onda na região do ultravioleta (UV) possui energia capaz de causar transições eletrônicas em moléculas orgânicas. A ordem de grandeza da energia das radiações UV é comparável à de energia de ligações covalentes. Assim, muitos compostos orgânicos, quando irradiados com radiação UV, decompõem-se. A radiação na região do infravermelho (IV), no entanto, como possui maior comprimento de onda, apresenta menor energia. Dessa forma, esse tipo de radiação, quando interage com moléculas orgânicas, é suficiente apenas para causar alterações em modos vibracionais e rotacionais das moléculas. As discussões sobre os aspectos teóricos da espectroscopia no infravermelho serão simplificadas e apenas suficientes para o entendimento da natureza da interação da radiação infravermelho com uma amostra (BARBOSA, 2007).

Considerando o modelo clássico, uma molécula diatômica pode ser comparada com um sistema formado por esferas de massa  $m_1$  e  $m_2$  representando os átomos, unidas por uma ligação com propriedades parecidas com as de uma mola, cuja constante de força seja  $f$ . Analisado inicialmente o caso mais simples de uma molécula diatômica A-B, vemos que esta representa três graus de liberdade translacionais e dois rotacionais (nenhuma energia é detectada no processo envolvendo a rotação em torno do eixo da ligação A-B).

Os átomos podem também se mover um em relação ao outro, ou seja, o comprimento das ligações A-B podem aumentar ou diminuir. Nesse caso ocorre compressão ou estiramento da ligação, processos denominados genericamente vibração ou estiramento. Essa vibração corresponde a um grau de liberdade vibracional. A energia necessária para promover o estiramento depende das massas dos átomos e da constante de força ( $f$ ) da ligação. Isso pode ser entendido observando a lei de Hooke, que estabelece que, se uma mola é esticada de determinada quantidade  $x$ , existirá uma força oposta de restauração ( $F$ ), que é proporcional ao deslocamento  $x$ , conforme equação (I) (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN, 2007).

$$F = -fx \quad (\text{I})$$

A equação derivada da lei de Hooke, que estabelece a relação entre as massas de dois átomos, a constante de força da ligação e a frequência de oscilação é a equação (II), logo abaixo.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_1 m_2}} \quad (\text{II})$$

Em que:

$\bar{\nu}$  = número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ );

$c$  = velocidade da luz ( $\text{cm s}^{-1}$ );

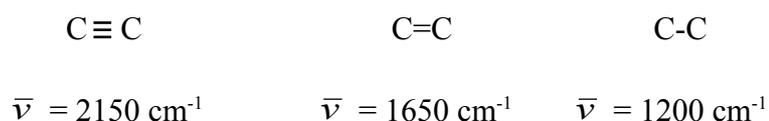
$f$  = constante de força de ligações ( $\text{dina cm}^{-1}$ );

$m_1$  e  $m_2$  = massas dos átomos (g).

Na realidade, o processo de absorção de radiação de um nível de energia para outro é quantizado, ocorrendo apenas em determinados comprimentos de onda, de modo que a energia da transição é dada pela equação (III)  $\Delta E = h\nu$  ( $h$  = constante de Planck;  $\nu$  = frequência da radiação). A equação (II) pode ser utilizada para calcular o valor aproximado do número de onda (ou a frequência) de absorção de determinada ligação (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN, 2007; HOLLER, 2009).

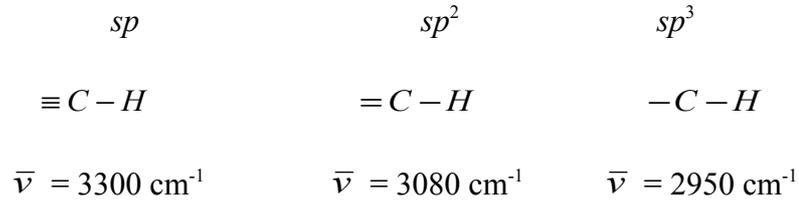
Como os valores de eletronegatividade aumentam na ordem  $C < N < O < F$ , as forças das ligações também aumentam na mesma ordem, e, como consequência, o que se observa é aumento nos números de onda de absorção na sequência indicada ( $C-H < N-H < O-H$  e  $F-H$ ) (BARBOSA, 2007).

De modo geral, quando consideramos átomos iguais, ligações triplas absorvem em maiores frequências que as duplas e estas, em valores maiores que as simples, como o exemplo a seguir:



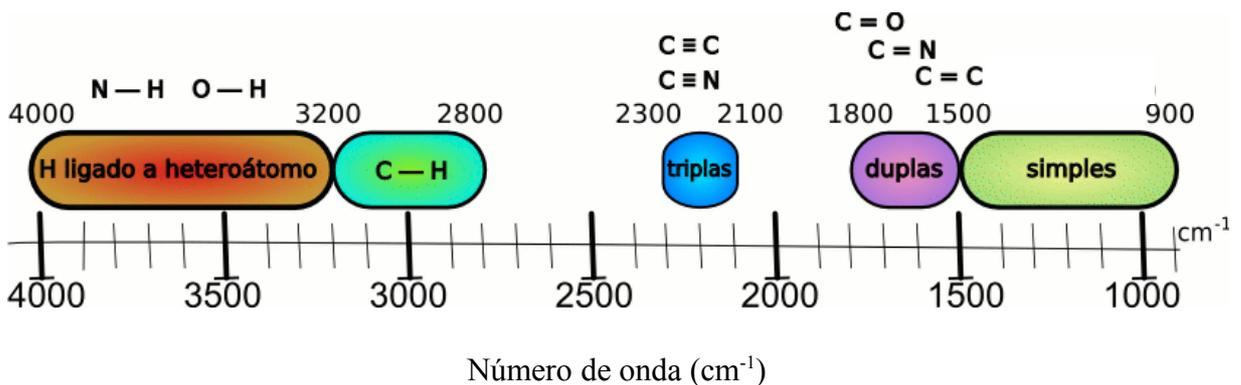
Essas diferenças se devem à maior constante de força da ligação triplíce em relação à ligação dupla e desta em relação à ligação simples. Os efeitos das constantes de força são também nitidamente observados nos casos das ligações C-H, formadas por átomos de carbono

com hibridações diferentes, ou seja, as ligações formadas por orbitais com maior caráter s são mais fortes ( $sp > sp^2 > sp^3$ ) e portanto, absorvem em maiores frequências:



Existem dois modos de estiramento (simétrico e assimétrico) e quatro deformações angulares, que podem ser simétrica e assimétrica e no plano e fora do plano. Para cada tipo de deformação angular, utilizamos denominações e símbolos diferentes (tesoura,  $\delta$ ; balanço  $\rho$ ; torção,  $\tau$ ; sacudida,  $\omega$ ); porém na maioria das vezes, é utilizado o estiramento pelo símbolo  $\nu$  e as deformações angulares genericamente pelo símbolo  $\delta$ . Quando for o caso, cada um desses símbolos será seguido pelas abreviaturas “s” para simétrico ( $\nu_s$ ,  $\delta_s$ ) e “as” para assimétrico ( $\nu_{as}$ ,  $\delta_{as}$ ). De modo geral, as vibrações de estiramento resultam em bandas mais intensas do que aquelas de deformações angulares. Portanto, grupos funcionais formados por átomos com grande diferença de eletronegatividade, como carbonila, hidroxila, amino etc., geralmente darão origem a bandas intensas (BARBOSA, 2007). A figura 2 ilustra esquematicamente como as ligações estão distribuídas no infravermelho vibracional.

**Figura 2- Regiões aproximadas em que vários tipos comuns de ligações absorvem.**



Fonte: PAIVA, 2012.

## 2.6 - Espectroscopia de lente térmica

A primeira aplicação sobre a observação de um efeito fototérmico foi feita por Gordon et al, em 1964 (LIMA, 2002). Espectroscopia de lente térmica (LT) pertence a uma família de técnicas fototérmicas de alta sensibilidade utilizadas para medir as propriedades termo-ópticas dos materiais (CRUZ, 2008)

A espectroscopia de lente térmica (ELT) vem cada vez mais mostrando sua potencialidade. É um método amplamente usado, porque é simples e versátil, além de ser não destrutivo. Por meio dela pode-se estudar materiais transparentes e semi-transparentes, incluindo vidros, cristais, polímeros, líquidos e nanofluidos (JOSEPH et al, 2010). Hoje, esta técnica é baseada na detecção do calor provocado no material que pode ser usada em análises química e física de materiais (LIMA, 2002).

A espectroscopia de lente térmica se baseia na medida de calor gerado por processos de relaxação não radioativos após a absorção de radiação. Frequentemente, ela é considerada uma maneira indireta de se medir a absorção óptica, uma vez que, na verdade, a técnica mede o efeito produzido pela absorção. Essa característica de medida indireta torna a técnica muito mais sensível do que os métodos convencionais de transmissão (CRUZ, 2008).

O efeito de lente térmica é observado após a absorção da luz de um feixe de laser, onde há geração local de calor no meio absorvedor. A distribuição radial de temperatura na amostra decorre da absorção de um feixe laser de perfil gaussiano de intensidade, o qual gera um gradiente de índice de refração que atua como uma lente (NUNES, 2008).

As principais propriedades termo-ópticas possíveis de se medir com a técnica de LT são: difusividade térmica (D), condutividade térmica (K), taxa de variação do caminho óptico com a temperatura ( $dn/dT$ ). Tanto D quanto K medem essencialmente o tempo de termalização do material, e estas propriedades são bastante dependentes das variáveis micro-estruturais e composicionais, bem como das condições térmicas de fabricação do material. Por outro lado,  $dn/dT$  descreve a distorção induzida termicamente nos feixe de laser quando este passa pelo meio material (LIMA, 2002).

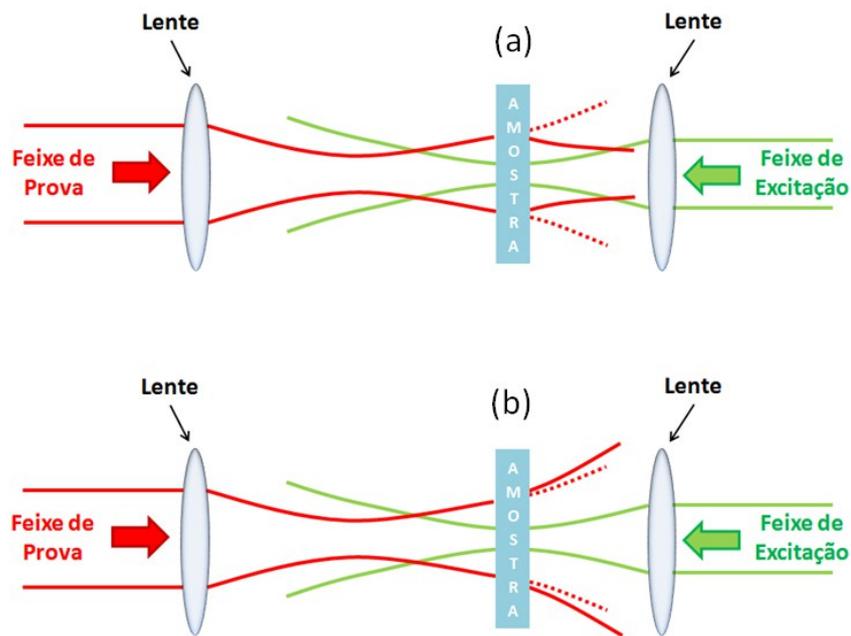
Para a indústria de alimentos é de extrema importância o conhecimento da difusividade térmica, porque há algumas relações entre a cadeia saturada e difusividade

térmica. O efeito de lente térmica é observado quando um feixe de luz atravessa a amostra e uma parte dessa energia é absorvida pela amostra; conseqüentemente o aquecimento da amostra provoca uma alteração do índice de refração, esse índice é determinado pela convergência ou divergência de um feixe do laser quando ele passa através da amostra (JIMÉNEZ PÉREZ, 2008).

A técnica de lente térmica é caracterizada pela alta sensibilidade apresentada e pelos resultados confiáveis, obtidos nas medidas termo ópticas de diversos materiais, sejam elas de natureza transparente ou não. No caso de amostras transparentes, devemos observar detalhes específicos, pois, para obtenção de determinadas medidas, precisamos controlar a potência da luz incidente sobre a amostra, visto que o sinal de resposta tem presença forte de ruídos característicos, podendo levar a um resultado com erros significativos. A espectroscopia de lente térmica demonstrou grande aplicabilidade na medição das propriedades termo ópticas de materiais com baixa absorção luminosa entre eles temos os líquidos transparentes, como água, etanol, ácido oléico puro, etc; (SILVA, 2010).

Se o coeficiente térmico do índice de refração é negativo, a lente é divergente, se for positivo, é uma lente convergente como mostra a figura 3. Na maioria das amostras líquidas a lente é divergente, mas em amostras sólidas, dependendo da composição, pode ser tanto divergente como convergente, dependendo da combinação entre os valores do coeficiente de expansão térmica e do coeficiente de temperatura do índice de refração ( $dn/dT$ ) (PROD`HOMME, 1960).

**Figura 3 - Laser incidindo na amostra de modo convergente (a) e divergente (b)**



Fonte: SILVA, 2011

Em um fluido, o aquecimento provocado pela absorção de radiação produz uma diminuição da densidade da região. Com isso, esperamos uma redução do índice de refração induzido pelo próprio aquecimento gerado pela onda incidente. Uma vez que a quantidade de calor depende da luz absorvida, a medida dos feixes produzidos no meio depende da absorvância e de outras propriedades do meio, como por exemplo, a difusividade térmica e a variação do índice de refração com a temperatura. Outra vantagem reside na dependência do sinal fototérmico da potência da fonte de excitação, por esta razão os lasers são fontes de luz normalmente utilizadas, especialmente os que apresentam um perfil gaussiano de intensidades (NUNES, 2008).

As aplicações da espectroscopia de lente térmica se estendem a materiais com partículas coloidais (COSTA, 2012); amostras em vidros dopados (SILVA, 2011; FREITAS,

2010); na avaliação das propriedades ópticas e térmicas e da presença de adulterantes na bebida do café (FONTES, 2000). Estudos das propriedades térmicas dos óleos vegetais (CABRAL, 2010; LOPEZ, 2000 e ALBURQUERQUE, 2002), pesquisa com a gordura do queijo (JIMÉNEZ PÉREZ, 2008), como ilustrado na tabela 3.

**Tabela 3.0 Difusividade térmica de alguns alimentos.**

<b>Produtos de origem vegetal <sup>1</sup></b>	<b>D (10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Produtos de origem animal <sup>2</sup></b>	<b>D (10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s)</b>
Azeite de oliva	8,7	Gouda	8,35
Óleo de soja	11,1	Chihuahua	10,20
Óleo de castanha do brasil	8,4	Manchego	10,49
Óleo de palmiste bruto	11,3	Mussarela	10,61
Óleo de palmiste refinado	11,4	Oaxaca	10,72

Fonte: 1- CABRAL(2010); 2- JIMÉNEZ PÉREZ (2008). Legenda: D = difusividade térmica

As pequenas diferenças encontradas nos valores da difusividade térmica da gordura dos queijos em estudo, podem ser atribuídas ao fato de que durante o processamento do queijo e sua maturação, ocorrem processos como a lipólise, assim, a diferenças nos processos de maturação dos queijos produzem diferenças nos valores das difusividades térmicas (JIMÉNEZ PÉREZ, 2008).

Uma diversidade de técnicas fototérmicas são empregadas em análises químicas e físicas de materiais (LIMA, 1999; BAESSO et al, 1994; SHEN & SNOOK, 1993). A vantagem em utilizar a ELT no estudo de materiais líquidos é que ela não exige qualquer contato físico com a amostra. Esta técnica apresenta alta versatilidade para o estudo de líquidos, é uma metodologia não destrutiva e os experimentos podem ser realizados com rapidez (FONTES, 2000).

### **2.6.1 - Aspectos teóricos de espectroscopia de lente térmica**

Um dos processos da radiação com a matéria é a absorção, onde parte da energia da radiação incidente é transferida para excitar átomos ou moléculas de estados de menor energia para estados de energia mais alta. Quando um fóton encontra uma molécula ele pode ser espalhado ou pode ser absorvido (sua energia é transferida para molécula). A probabilidade relativa da ocorrência de cada processo é uma propriedade particular da molécula

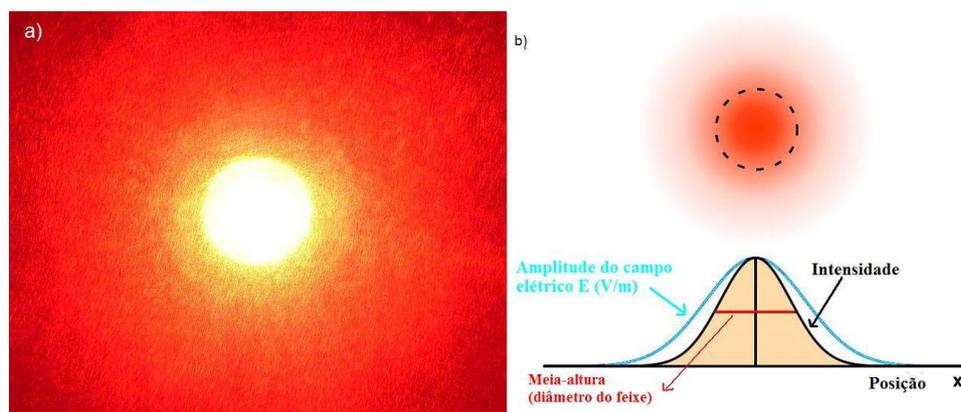
(LAKOWIEZ, 2006).

Se a energia do fóton é bastante alta pode ocorrer mudanças fotoquímicas tais como foto-decomposição e foto ionização da molécula excitada. Quando a intensidade da luz incidente da amostra é muito alta, mudanças destrutivas podem ocorrer. Os processos físicos que ocorrem na desativação intramolecular entre os estados eletrônicos podem ser radioativos, como emissão espontânea ou estimulada, e não radioativas como, conversão interna e conversão intersistemas, que resultam principalmente na geração de calor (LAKOWIEZ, 2006).

Para o desenvolvimento do modelo aberrante devemos considerar as seguintes suposições: a espessura da amostra deve ser menor que a distância focal do laser de prova; as dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação no centro da amostra. A potência absorvida pela amostra deve ser baixa, a fim de evitar correntes de convecção na amostra;  $dn/dT$  deve ser constante no interior da amostra (FONTES, 2010).

A figura 4 ilustra como se comporta um feixe laser com perfil de intensidade gaussiano. A energia luminosa se concentra no centro do feixe e diminui progressivamente em direção as bordas. Além disso, por meio da medida da meia altura da curva que representa o perfil de intensidade, obtém-se a cintura (diâmetro mínimo)  $\omega_0$  do feixe laser (NSG GROUP, 2011).

**Figura 4 - feixe laser com perfil de intensidade gaussiano**



Fonte: NSG GROUP, 2011.

No arranjo experimental de dois feixes no modo descasado, o valor da difusividade térmica é obtido pela equação (III). Em que  $t_c$  é o tempo característico de formação da lente térmica e  $\omega_c$  é o raio do laser de excitação em sua cintura. O valor de  $t_c$  é obtido a partir do

ajuste teórico dos dados experimentais pela seguinte expressão analítica (IV). Sendo que as equações (III) e (IV), foram às equações utilizadas neste trabalho; as demais informações foram obtidas por meio das equações (V) e (VI).

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (\text{III})$$

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (\text{IV})$$

$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left( \frac{ds}{dT} \right) \quad (\text{V})$$

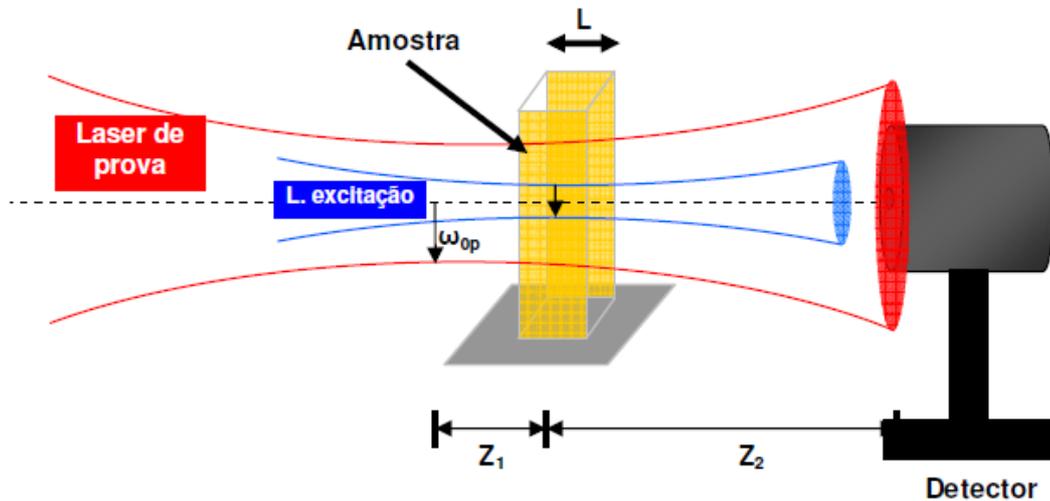
$$m = \left( \frac{\omega_p}{\omega_e} \right) \quad V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad Z_c = (\Pi \omega_{op}^2) / \lambda_p \quad (\text{VI})$$

Na equação I(t) é a dependência temporal do laser de prova no detector I(o) é o valor inicial antes da formação da lente térmica,  $\theta$  é aproximadamente a diferença de fase termicamente induzida do feixe de prova após passar pela amostra,  $P_e$  é a potência do feixe de excitação,  $A_e$  é o coeficiente de absorção da amostra para o comprimento de onda do feixe de excitação,  $I_0$  é a espessura da amostra,  $K$  é a condutividade térmica,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova,  $(ds/dT)$  é a mudança do coeficiente da temperatura do caminho m óptico. Nas medidas de resolução temporal, o  $\theta$  é obtido a partir do ajuste dos dados experimentais pela equação (III),  $Z_c$  é a distância focal do feixe de prova,  $Z_1$  é a distância entre a amostra e o fotodiodo,  $\omega_p$  e  $\omega_e$  são os raios dos lasers de prova e excitação na amostra respectivamente. (FALCÃO, 2009).

A figura 5, ilustra uma disposição esquemática para os dois feixes na configuração descasada, onde  $\omega_{op}$  é o raio do laser de prova na cintura do feixe,  $\omega_1$  é o raio do laser de

excitação na amostra, normalmente a amostra é colocada na posição da cintura do feixe de excitação : ( $\omega_1 = \omega_e$ ) e  $\omega_{op}$  é o raio do laser de prova na posição  $Z_1$ .

**Figura 5 - Representação para os dois feixes na amostra para configuração do modo descasado.**



Fonte: PASSOS, 2007.

Para facilitar a leitura, a tabela 4 resume o significado de todas as constantes definidas nas equações do modelo teórico para ELT (espectroscopia de lente térmica) na configuração descasada.

**Tabela 4 Parâmetros experimentais utilizados nas equações de ELT.**

Parâmetros	Significado	Unidade
$T_c$	É o tempo característico para formação da lente térmica.	ms
$\omega_{0e}$	Raio da cintura do laser de excitação	cm
$D$	Difusividade térmica da amostra	$\text{cm}^2/\text{s}$
$K$	Condutividade térmica	$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$P_e$	Potência do laser de excitação	W
$A_e$	Coefficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do laser de excitação	$\text{cm}^{-1}$
$L_0$	Espessura da amostra	cm

$Z_c$	Distância focal do laser prova	cm
$Z_1$	Distância entre a cintura do feixe prova e a amostra	cm
$Z_2$	Distância entre a amostra e o detector	
$\lambda_p$	É o comprimento de onda do laser de prova	nm
$\omega_{1p}$	É o raio do feixe da amostra	cm
$\theta$	É aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \omega_e$	rd
$I(0)$	Valor de $I(t)$ quando o tempo $t$ ou $\theta$ forem zero	$w/cm^2$

Fonte: FONTES, 2010.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

As técnicas utilizadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). A extração da gordura do leite de vaca e gordura do leite de cabra foi realizada no Laboratório de Análises de Alimentos e Águas (LAAA) da Faculdade de Farmácia da UFJF.

#### 3.1 - Espectroscopia no infravermelho médio do leite em pó

As amostras de leite em pó foram adquiridas nos supermercados de Juiz de Fora - MG. Foram analisadas quatro amostras de leite em pó integral instantâneo e 06 amostras de leite integral, totalizando 10 amostras. Todas as amostras em estudo foram provenientes do estado de Minas Gerais, pertencentes a lotes e marcas diferentes com data de fabricação no período de janeiro de 2012 a abril de 2012. As amostras de leite em pó integral instantâneo (ALII) e leite em pó integral (ALI) foram denominadas e abreviadas seguidas do respectivo número da amostra da seguinte forma: ALII1, ALII2, ALII3, ALII4, ALI1, ALI2, ALI3, ALI4, ALI5 e ALI6, respectivamente.

As amostras foram pesadas e posteriormente moídas com pó de KBr na proporção de 300 mg de KBr e 6 mg de amostra, logo em seguida foram prensadas com 10.000 libras por

polegada quadrada por três minutos. por três minutos. As medições foram realizadas utilizando espectrômetro MIR (modelo Espectro VERTEX 70, Software OPUS 6.5). As medidas foram realizadas em absorvância com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e varredura de 72 scans (indica quantas vezes o infravermelho incide na amostra e faz uma média) no intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $8000\text{ cm}^{-1}$ . Os dados foram analisados no software OriginPro 8.0.

### **3.2 - Espectroscopia no infravermelho médio do leite em pó de cabra**

Foram analisadas cinco amostras do leite em pó de cabra; duas amostras de leite em pó de cabra integral convencional foram adquiridas nos supermercados de Juiz de Fora-MG, sendo uma proveniente do estado do Rio de Janeiro (LC1) e outra do estado do Rio Grande do Sul (LC2). Três amostras foram provenientes do estado do Ceará, cedidas pela EMBRAPA-CE: uma amostra do leite em pó de cabra integral convencional (LC3), e duas amostras de leite em pó de cabra desnatado (LCD1) e (LCD2). Todas com data de fabricação no período de janeiro de 2012 a junho de 2012. As amostras de leite em pó de cabra integral e leite em pó de cabra desnatado foram denominadas e abreviadas, seguidas do respectivo número da amostra da seguinte forma: LC1, LC2, LC3, LCD1, LCD2, respectivamente.

As amostras foram pesadas e posteriormente moídas com pó de KBr na proporção de 300 mg de KBr e 6 mg de amostra, logo em seguida foram prensadas com 10.000 libras por polegada quadrada por três minutos. As medições foram realizadas utilizando espectrômetro MIR (modelo Espectro VERTEX 70, Software OPUS 6.5). As medidas foram realizadas em absorvância com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e varredura de 72 scans no intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $8000\text{ cm}^{-1}$ . Os dados foram analisados no software OriginPro 8.0

### **3.3 - Espectroscopia de lente térmica da gordura do leite de vaca (GLV) e da gordura do leite de cabra (GLC).**

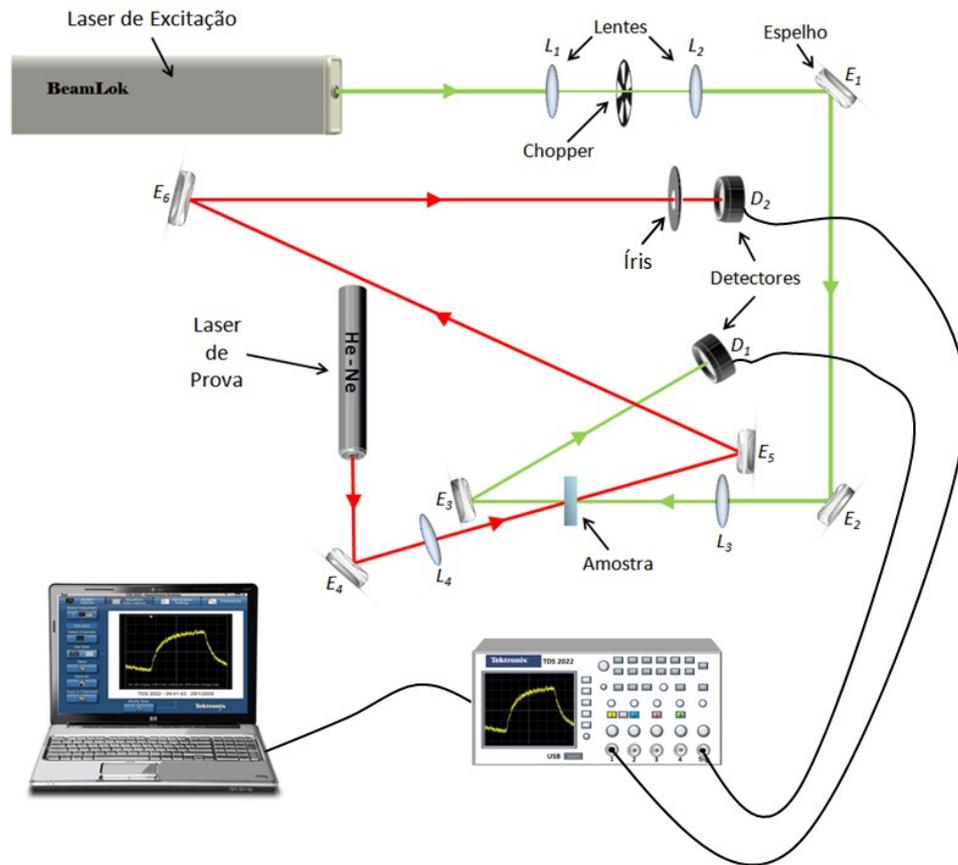
Nesta fase do trabalho, foi realizado um estudo espectroscópico de lente térmica da gordura do leite em pó e do leite em pó de cabra. O enfoque do trabalho foi voltado para a determinação e caracterização de parâmetros representados pela difusividade térmica (D). Para extração da gordura do leite foram utilizadas amostras de leite em pó e leite em pó de cabra, sendo uma amostra do leite em pó integral de vaca e outra amostra do leite integral instantâneo, coletadas nos supermercados de Juiz de Fora - MG e provenientes do estado de Minas Gerais. Duas amostras do leite de cabra em pó integral foram provenientes dos

seguintes estados: uma amostra do Rio de Janeiro (RJ), coletados nos supermercados de Juiz de Fora e uma amostra Ceará (CE), cedida pela EMBRAPA Caprinos. As amostras da gordura do leite em pó integral, gordura do leite em pó de vaca integral instantâneo e gordura do leite em pó de cabra integral foram denominadas e abreviadas seguidas do respectivo número da amostra da seguinte forma: GLI, GLII, GLC1(amostra do RJ), GLC2 (amostra do CE), respectivamente.

Para a extração da gordura do leite em pó utilizou-se o método de Mojonnier citado por Pereira, et al (2001). O método de Mojonnier foi o mais adequado, comparado com outros métodos de extração (extrator de Soxlet e método de butirométrico). Com o método de Mojonnier pode-se conseguir uma extração de forma líquida sem alterações dos seus constituintes químicos. Em seguida as amostras foram colocadas numa célula de quartzo (volume  $1\text{cm}^3$ ) para executar as medições experimentais de espectroscopia de lente térmica em temperatura ambiente.

Empregou-se a metodologia de espectroscopia de lente térmica. Foi adotada a configuração de feixe duplo no modo descasado; por esta apresentar maior sensibilidade. Nas análises realizadas foi utilizado um laser de argônio da marca Spectra Physics, modelo Beamlok Argon 2060. Este laser utilizado pode operar em vários comprimentos de onda e sua potência de saída pode ser controlada. A figura 6 ilustra como a medida foi realizada pela técnica de espectroscopia de lente térmica.

**Figura 6 - Representação esquemática da lente térmica**



Fonte : SILVA, 2011.

Foram utilizados o comprimento de onda em torno de 514,5 nm; e potência do laser no intervalo de 90 mW a 145 mW; além de ter sido utilizado um laser de prova de He-Ne, com comprimento de onda em torno de 632,8 nm e 4mW de potência, da marca JDS Uniphase. O feixe de excitação que tem a função de aquecer a amostra foi conduzido à amostra refletindo-se em dois espelhos (E1) e (E2), instalados em um suporte que permite direcioná-los com bastante precisão, mantendo o alinhamento do sistema. Em seguida o feixe foi focado por uma lente convergente com uma distância focal de  $f = 20$  cm acoplada de um translador que permite deslocar a lente com precisão da ordem de micrometros. Após atravessar a amostra, o feixe foi novamente refletido e incide no detector (D1).

O feixe de prova que tem por função monitorar a formação do efeito da lente térmica no material, por sua vez, também foi refletido por um espelho (E3) e focalizado por uma lente convergente de foco  $f = 20$  cm; de modo que os raios dos dois feixes são diferentes na amostra. Ao atravessá-la, o feixe percorreu um longo caminho óptico e atingiu o detector (D2). O tempo de exposição da amostra ao laser de excitação é controlado por um chopper, que é um dispositivo composto por um disco com várias pás que podem girar com uma frequência entre 3 Hz e 20 KHz, bloqueando e liberando a passagem do feixe de laser.

A frequência do chopper é determinada de acordo com o tempo térmico característico de cada amostra. Os detectores de fotodiodos utilizados apresentaram uma resposta linear para variação da intensidade do laser da ordem de nanossegundos. Os dois detectores são conectados a um osciloscópio, onde verificou-se o aparecimento do sinal da lente térmica, sendo que o detector (D1) captou a radiação modulada do laser de excitação, fazendo com que o osciloscópio fosse acionado para aquisição de dados a partir do início da formação da lente térmica. Uma íris foi posicionada na frente do detector (D2) fazendo com que somente a intensidade no centro do feixe de prova fosse monitorada. O sinal coletado pelo osciloscópio foi então enviado a um computador onde os dados obtidos foram analisados posteriormente.

## **4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1- Análise do leite em pó por espectroscopia de infravermelho médio (FTIR)**

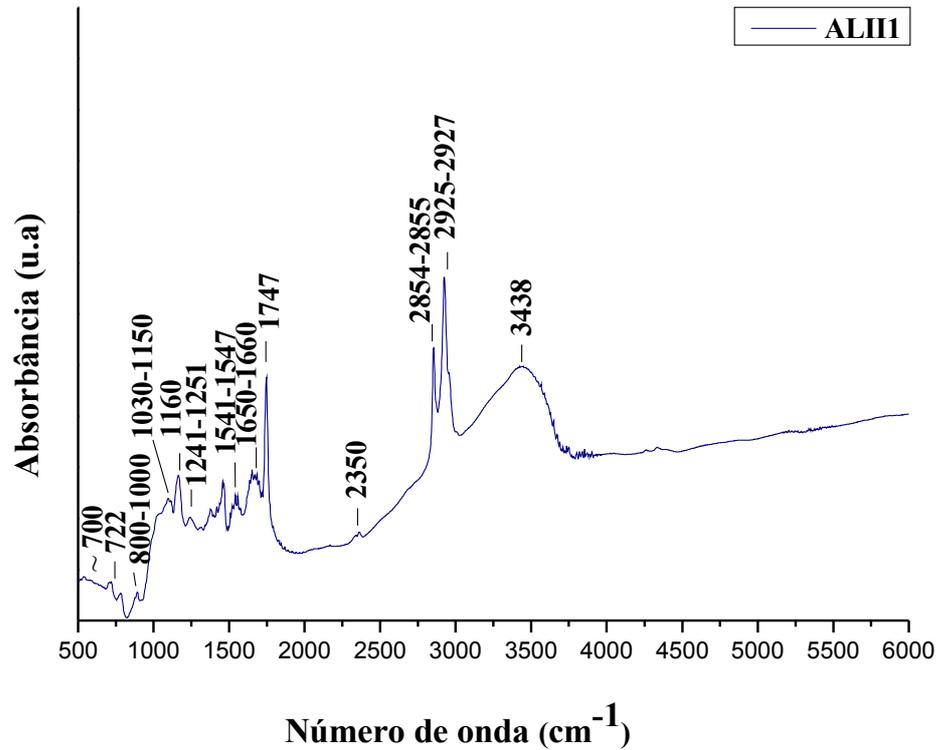
Com o estudo espectroscópico realizado, foram obtidos as características estruturais das moléculas orgânicas do leite em pó integral (ALI) e leite em pó instantâneo (ALII) pela técnica espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A tabela 5 será utilizada para ilustrar os possíveis compostos encontrados nas amostras e suas respectivas atribuições (LEI, 2010; BARBOSA, 2007).

**Tabela 5 - Atribuições do leite de vaca no infravermelho médio.**

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Modo vibracional</b>
3438	v <sub>s</sub> (OH)	Gordura	Estiramento simétrico
2927-2925	v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )	Gordura	Estiramento assimétrico
2855-2854	v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	Gordura	Estiramento simétrico
2350	v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	Gordura	Estiramento simétrico
1747	v(C=O)	Gordura	Estiramento simétrico
1660-1650	v(C=O)	Amida I	Estiramento
1547-1541	δ (N-H)	Amida II	Deformação angular no plano (DAP)
1251-1241	v(C-N)	Amida III	Estiramento
1160	v(C-O)	Gordura	Estiramento
1150-1030	v(C-O); v(C-C); v(C-O-O)	Carboidratos	Estiramento
800-1000	Anel de vibração	Carboidratos	(DAP)
722	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	Óleo	(DAP)
~700	v (N-H)	Proteína	(DAP)

#### **4.1.1-Leite de vaca em pó integral instantâneo**

#### **Figura 7- Compostos orgânicos do leite em pó ALIII**



Fonte: Do autor.

A figura 7 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó instantâneo por espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foram identificados 13 picos de absorção importantes nessa amostra. A tabela 5 descreve os principais picos de absorção dos compostos orgânicos presentes nas amostras ALII1, ALII2, ALII3 e ALII4 e suas possíveis atribuições. Nota-se a presença de um pico de absorção na região de 3438 cm<sup>-1</sup>, devido a fortes vibrações no estiramento simétrico do grupo  $\nu_s(\text{OH})$  referente a presença do ácido carboxílico responsável pela formação da gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007). No intervalo 2925 cm<sup>-1</sup> a 2927 cm<sup>-1</sup>, foi revelada a presença do grupo  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  com vibrações no estiramento assimétrico responsável pela formação de composto de gordura. Entre 2854 cm<sup>-1</sup> a 2855 cm<sup>-1</sup> a banda de absorção revela presença de vibrações simétricas do composto  $\nu_s(\text{CH}_2)$  também responsável pela gordura. Foi encontrado um pico pouco intenso em 2350 cm<sup>-1</sup> devido a vibrações de estiramento simétrico do  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , também atribuído à formação da gordura. Um pico de absorção em 1747 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído ao estiramento do grupo  $\nu(\text{C=O})$  responsável pela formação do composto de gordura.

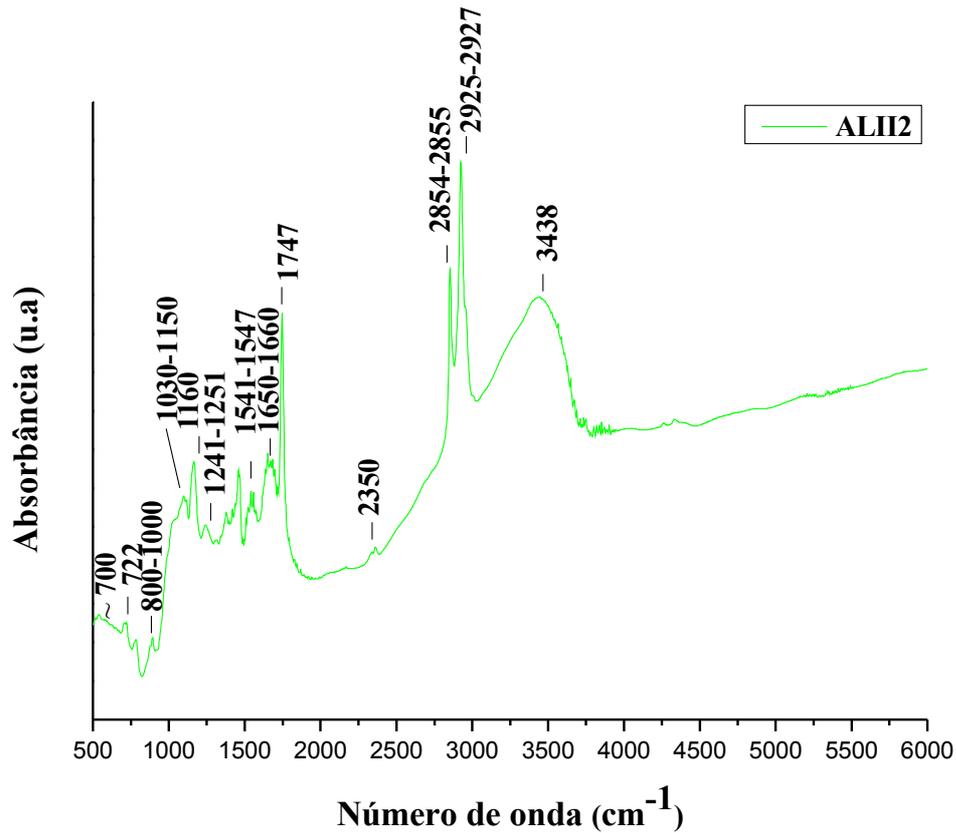
Foi observado na região de absorção de 1660 cm<sup>-1</sup> a 1650 cm<sup>-1</sup> vibrações de

estiramento devido ao grupo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  responsáveis pela formação de amidas primárias, marcando a presença do composto de proteína. No intervalo de  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  foram identificados vibrações de deformação angular do grupo  $\delta(\text{N-H})$ , composto responsável pela formação de amidas secundárias, identificando composto de proteína nesse intervalo. No intervalo de  $1241\text{ cm}^{-1}$  a  $1251\text{ cm}^{-1}$  foi encontrado um composto responsável pela formação de amidas terciárias e apresentou estiramento devido ao grupo  $\nu(\text{C-N})$ , indicativo da presença de proteína. Foi identificado um pico intenso em  $1160\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento do composto de gordura  $\nu(\text{C-O})$ . Entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  a  $1030\text{ cm}^{-1}$  a banda de absorção revela a presença de vibrações de estiramento dos compostos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , responsáveis pela formação de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de vibrações no anel. Na região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  está relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela formação de óleos (LEI, 2010), possivelmente devido a presença de ácidos graxos poli-insaturados (tabela 1.0). Na região de  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$  foi identificado vibração para dentro, devido ao composto  $\nu(\text{N-H})$  responsável pela formação de proteína.

Conforme figura 8, ilustra-se os espectros obtidos da amostra do leite em pó instantâneo (ALII2). Foram identificadas 13 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção na região entre  $1747\text{ cm}^{-1}$  -  $3438\text{ cm}^{-1}$  foram marcados pela presença de compostos orgânicos relacionados à gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007).

Picos de absorção na região de  $3438\text{ cm}^{-1}$  foram devido a fortes vibrações no estiramento simétrico do grupo  $\nu_s(\text{OH})$  referente ao composto de ácido carboxílico responsáveis pela formação da gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007). Os intervalos  $2925\text{ cm}^{-1}$  a  $2927\text{ cm}^{-1}$ , revelaram a presença do grupo  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  com vibrações por estiramento assimétrico responsáveis pela formação de composto de gordura. Entre  $2854\text{ cm}^{-1}$  a  $2855\text{ cm}^{-1}$  a banda de absorção revela presença de vibrações simétricas do composto  $\nu_s(\text{CH}_2)$ . Foi encontrado um pico atenuado em  $2350\text{ cm}^{-1}$  devido a vibrações dos compostos de gordura, devido ao estiramento simétrico do  $\nu_s(\text{CH}_2)$ . Um pico de absorção em  $1747\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento do grupo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  responsável pela formação de compostos de gordura.

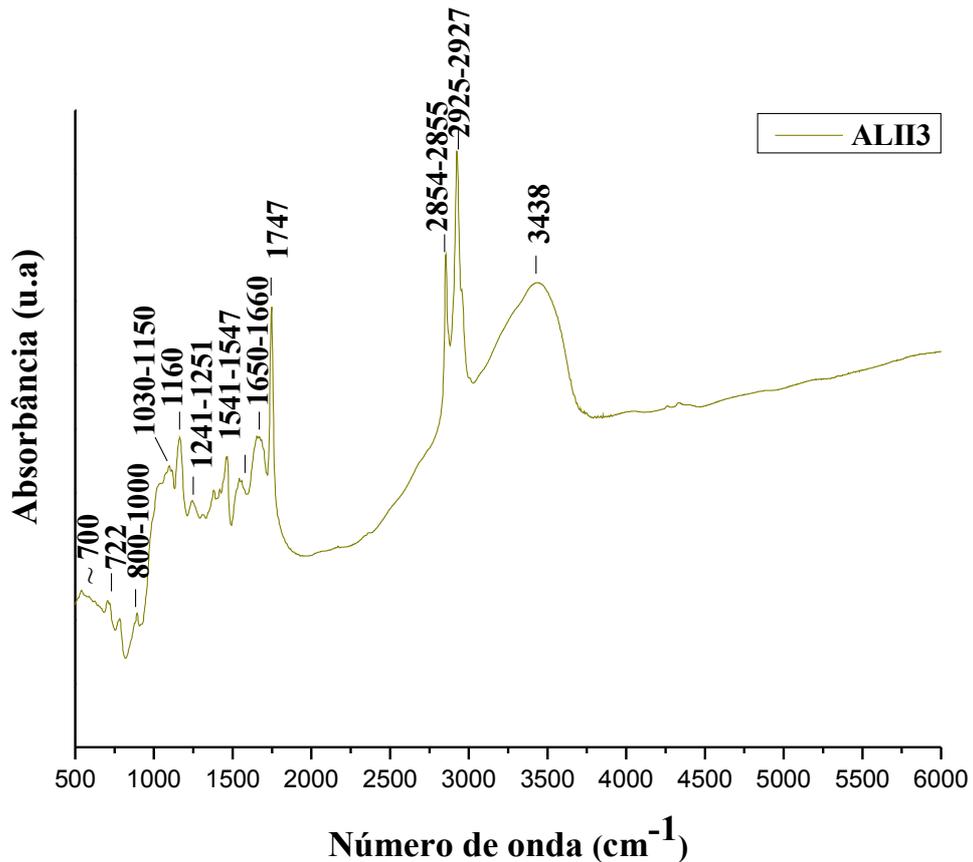
**Figura 8 - Compostos orgânicos do leite em pó ALII2**



Fonte: Do autor.

Dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente, marcando a presença de proteínas nessa região apresentaram-se mais intensos e em maior quantidade que a amostra ALII1. Na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  são representados pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e amida III na região em torno de  $1241\text{ cm}^{-1}$  -  $1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região. Na região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de vibrações fortes. A região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  marcando a presença de compostos poli-insaturados (LEI, 2010).

**Figura 9 - Compostos orgânicos do leite em pó ALII3**



Fonte: Do autor.

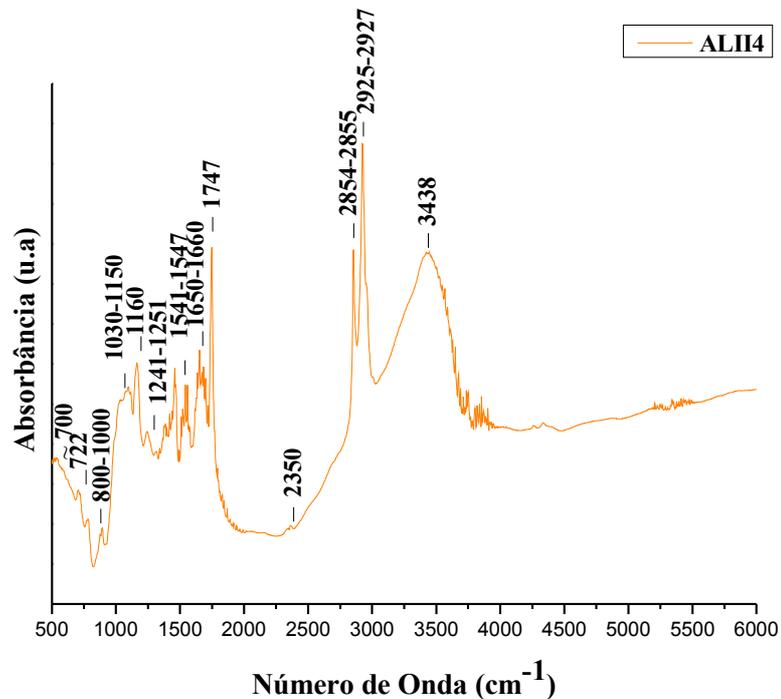
A figura 9 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó de vaca instantâneo (ALII3). Foram identificadas 12 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção na região entre  $1747\text{ cm}^{-1}$  -  $3438\text{ cm}^{-1}$  foram marcados pela presença de compostos orgânicos relacionados à gordura do leite (LEI, 2010.; BARBOSA, 2007). Nessa amostra não houve formação de pico de absorção na região em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente devido ao menor teor de gordura nessa amostra em relação às amostras ALII1 e ALII2. Picos de absorção na região de  $3438\text{ cm}^{-1}$  foram devidos a fortes vibrações no estiramento simétrico do grupo  $\nu_s(\text{OH})$  referente ao composto de ácido carboxílico responsáveis pela formação da gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007).

Os intervalos de  $2925\text{ cm}^{-1}$  a  $2927\text{ cm}^{-1}$  revelaram a presença do grupo  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  com vibrações no estiramento assimétrico responsáveis pela formação de composto de gordura. Entre  $2854\text{ cm}^{-1}$  a  $2855\text{ cm}^{-1}$  a banda de absorção revela presença de vibrações simétricas do composto  $\nu_s(\text{CH}_2)$ . Um pico de absorção em  $1747\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento do grupo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  responsável pela formação do composto de gordura.

Dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$ - $1541\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente, identificando moléculas de proteína. Na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  são representados pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e amida III na região em torno de  $1241\text{ cm}^{-1}$  -  $1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região. Na região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  - $1000\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de vibrações fortes. A região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela presença de moléculas poli-insaturadas (LEI, 2010).

Conforme a figura 10, ilustra-se os espectros obtidos da amostra do leite em pó de vaca instantâneo (ALII4). Foram identificadas 13 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção na região entre  $1747\text{ cm}^{-1}$  -  $3438\text{ cm}^{-1}$  foram marcados pela presença de compostos de gordura do leite (LEI, 2010.; BARBOSA, 2007).

**Figura 10 - Compostos orgânicos do leite em pó ALII4**



Fonte: Do autor.

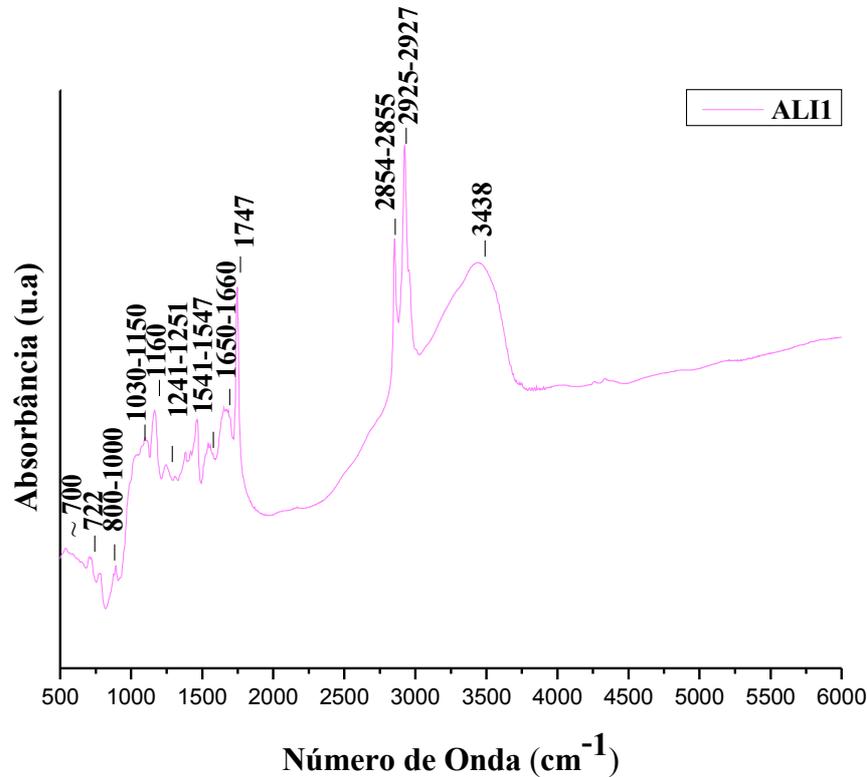
Na mesma amostra houve uma baixa absorção do pico na região em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma menor quantidade de gordura nessa amostra. Dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente, nessas duas regiões foram marcados pela presença de picos intensos e em maior quantidade indicando quantidade maior de proteína nessa amostra.

A região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  é representada pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e amida III na região em torno de  $1241\text{ cm}^{-1}$  -  $1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região, indicando a presença de proteína. Na região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  ocorre absorção pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de vibrações fortes. Na região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  está relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela formação de compostos poli-insaturados (óleos) (LEI, 2010).

#### **4.1.2- Leite de vaca em pó integral**

Conforme figura 11, ilustra-se os espectros obtidos da amostra do leite em pó de vaca integral (ALI1). A tabela 5 ilustra as atribuições dos compostos orgânicos do leite em pó de vaca das amostras ALI1, ALI2, ALI3, ALI4, ALI5 e ALI6. Foram identificadas 12 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção na região de  $3438\text{ cm}^{-1}$  marcaram a presença de gordura, devido a fortes ligações de grupos  $\nu(\text{OH})$  referente às ligações do ácido carboxílico (LEI, 2010., BARBOSA, 2007). No intervalo de  $2925\text{ cm}^{-1}$  -  $2927\text{ cm}^{-1}$  foi marcado pela vibração de estiramento assimétrico causado pelo grupo  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , identificando assim composto de gordura; o composto de gordura também foi marcado pela presença do grupo  $\nu(\text{CH}_2)$  no intervalo de  $2854\text{ cm}^{-1}$  -  $2855\text{ cm}^{-1}$ . Nessa amostra não houve pico de absorção de compostos de gordura na região em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 11 - Compostos orgânicos do leite em pó ALI1



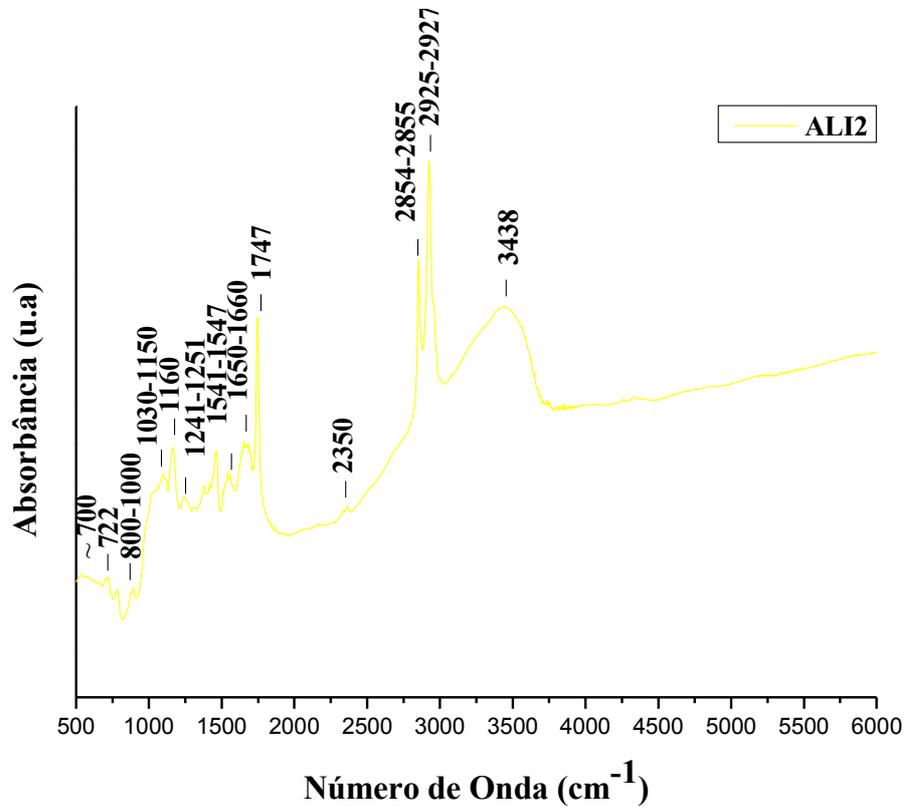
Fonte: Do autor.

Os compostos de proteína foram identificados por dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  sendo responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente. Na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  são representados pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e amida III na região em torno de  $1241\text{-}1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região identificando composto de proteína. As regiões entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de fortes vibrações. Na região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela formação de compostos poli-insaturados (LEI, 2010).

A figura 12 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó integral (ALI2). Foram identificadas 13 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção na

região entre  $1747\text{ cm}^{-1}$  -  $3438\text{ cm}^{-1}$  responsáveis pela formação dos compostos orgânicos são relacionados à gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007).

**Figura 12 - Compostos orgânicos do leite em pó ALI2**



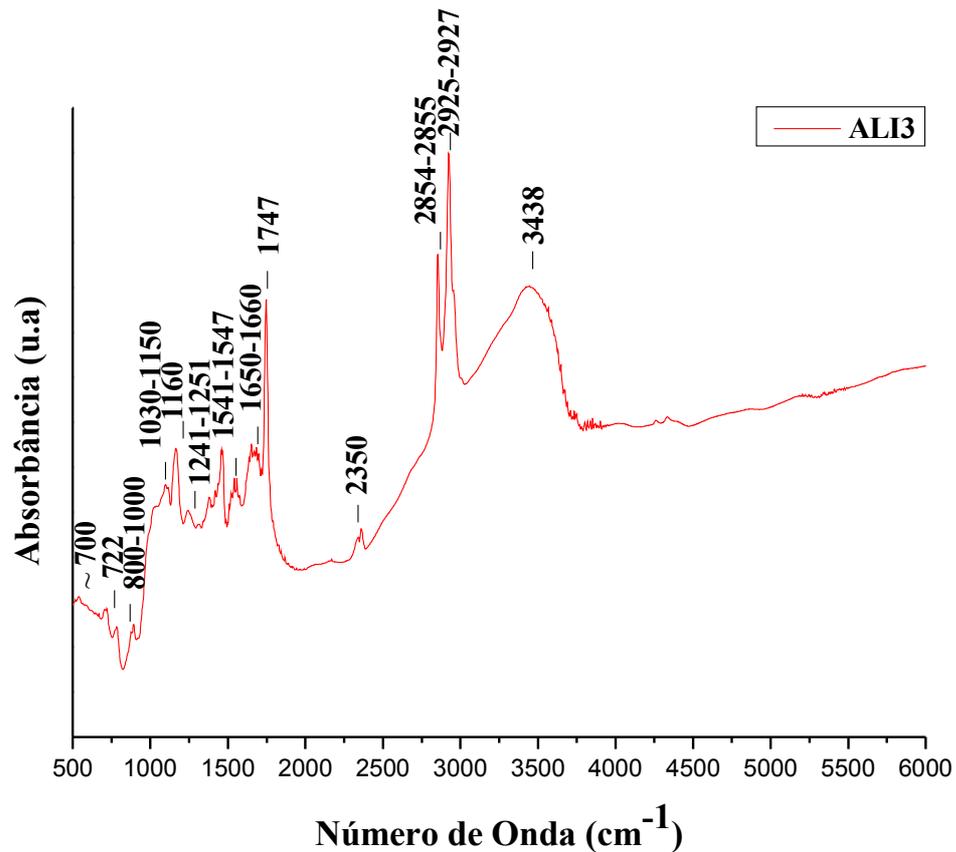
Fonte: Do autor.

Com exceção da absorção do pico de absorção na região em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , os demais compostos presentes na região em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  -  $1547\text{ cm}^{-1}$  apresentaram-se semelhantes à amostra ALI1. Os compostos responsáveis pela formação de proteína na região em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$  -  $1660\text{ cm}^{-1}$  foram mais intensos na amostra ALI1 que a amostra ALI2 indicando maior concentração de amida I nessa amostra. O pico de absorção na região em torno de  $3438\text{ cm}^{-1}$  da amostra ALI1 foi mais intenso e fechado que a amostra ALI2.

Dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente. Na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  são representados pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e amida III na região em torno de  $1241\text{ cm}^{-1}$  -  $1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região,

marcando a presença de composto de proteína nessa região. Na região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de fortes vibrações. O pico de absorção em  $722\text{ cm}^{-1}$  está relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela formação compostos poli-insaturados (LEI, 2010).

**Figura 13 - Compostos orgânicos do leite em pó ALI3**



Fonte: Do autor.

A figura 13 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó de vaca integral (ALI3). Foram identificadas 13 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção em torno  $3438\text{ cm}^{-1}$  representa a presença de gordura, devido a fortes ligações de grupos  $\nu(\text{OH})$  referente às ligações do ácido carboxílico (LEI, 2010., BARBOSA, 2007). A absorção no intervalo de  $2925\text{ cm}^{-1}$  -  $2927\text{ cm}^{-1}$  foi marcada pela vibração de estiramento assimétrico devido a presença do grupo  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , identificando a de gordura nesse intervalo. A vibração causada pelo grupo  $\nu(\text{CH}_2)$  no intervalo de  $2854\text{ cm}^{-1}$  -  $2855\text{ cm}^{-1}$  identificou composto de gordura. O pico de absorção na região em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$  foi bastante intenso e diferente das amostras ALI1 e ALI2, indicando maior concentração desse

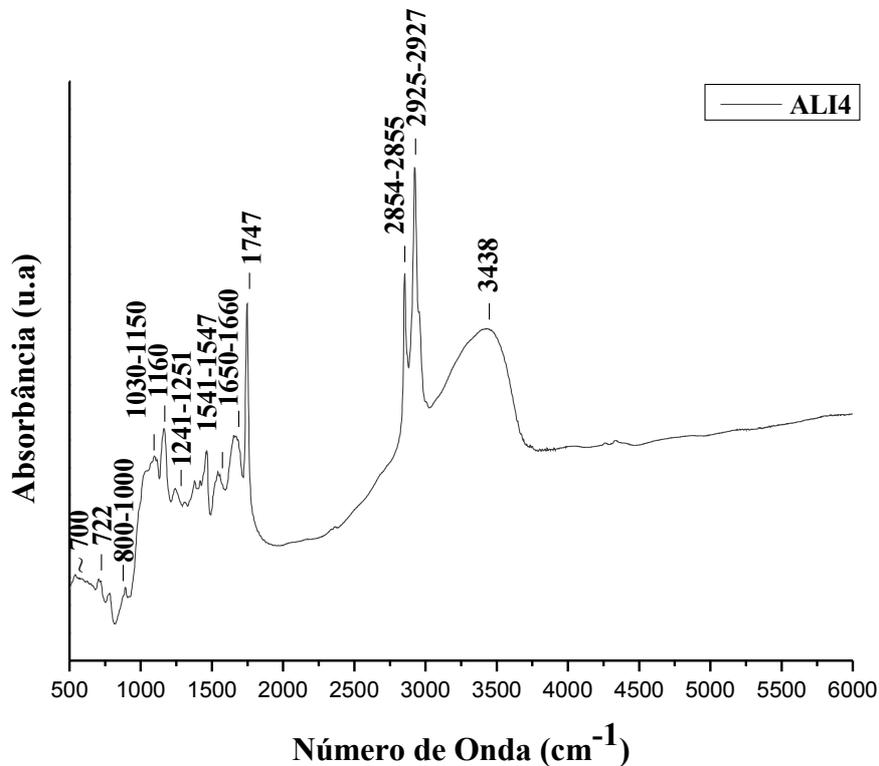
componente nessa amostra. Os outros picos de absorção são semelhantes à amostra ALI1 tanto em intensidades dos picos como em relação as suas bandas.

Dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente. Na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  são representados pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e amida III na região em torno de  $1241\text{-}1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região. Na região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite. Na região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela formação de compostos poli-insaturados (LEI, 2010).

A figura 14 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó de vaca integral. Foram identificadas 12 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção na região entre  $1747\text{ cm}^{-1}$  -  $3438\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pela identificação de compostos orgânicos relacionados à gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007). Nessa amostra não houve pico de absorção em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , indicando ausência desse componente de gordura nessa amostra. Houve alta absorção de amida I na amostra de leite em pó de vaca integral em relação às amostras ALI1, ALI2 e ALI3, indicado maior quantidade de proteína nessa amostra em estudo. Em relação aos outros picos de absorção apresentaram-se semelhantes à amostra ALI2, tanto em relação aos picos de absorção e intensidades.

Dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente, marcando a presença de proteína. A região de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$ .

Figura 14 - Compostos orgânicos do leite em pó ALI4

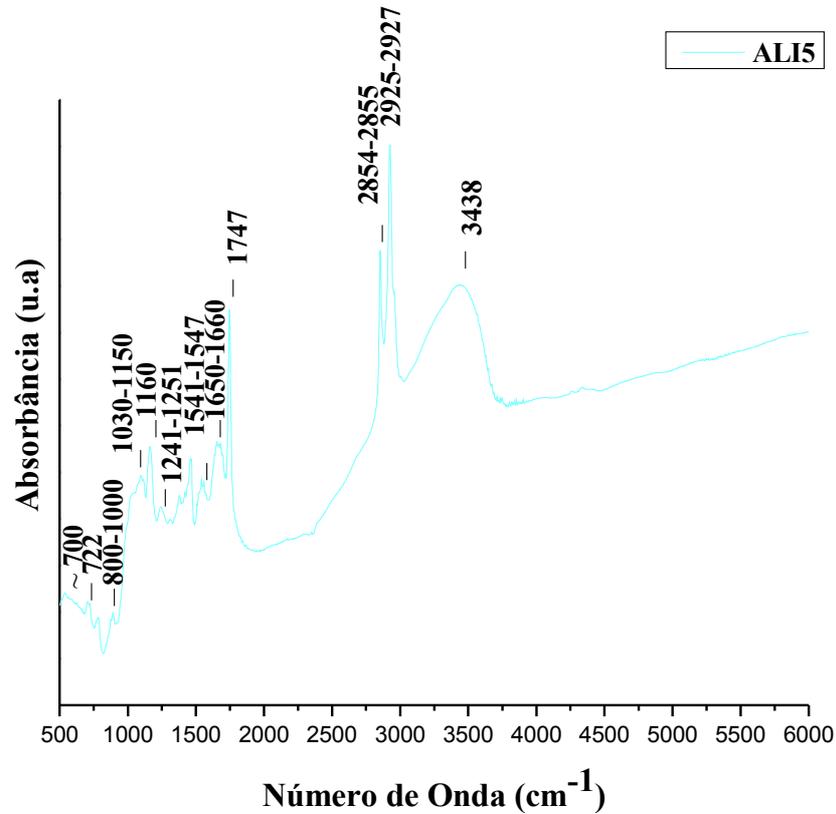


Fonte: Do autor.

O grupo amida III apresenta absorção na região em torno de  $1241\text{ cm}^{-1}$  -  $1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região, marcando a presença de composto de proteína. A região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  é responsável pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite. Na região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela formação de compostos poli-insaturados (LEI, 2010).

A figura 15 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó de vaca integral. Foram identificadas 12 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção de gordura foram identificados na região entre  $1747\text{ cm}^{-1}$ - $3438\text{ cm}^{-1}$  (LEI, 2010., BARBOSA, 2007). Nessa amostra não houve pico de absorção em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , indicando ausência desse componente de gordura nessa amostra. A amostra ALI5 é semelhante à amostra ALI1 tanto em relação aos seus picos como intensidade dos compostos orgânicos presentes. Dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C=O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente, marcando a presença de proteína.

Figura 15 - Compostos orgânicos do leite em pó ALI5



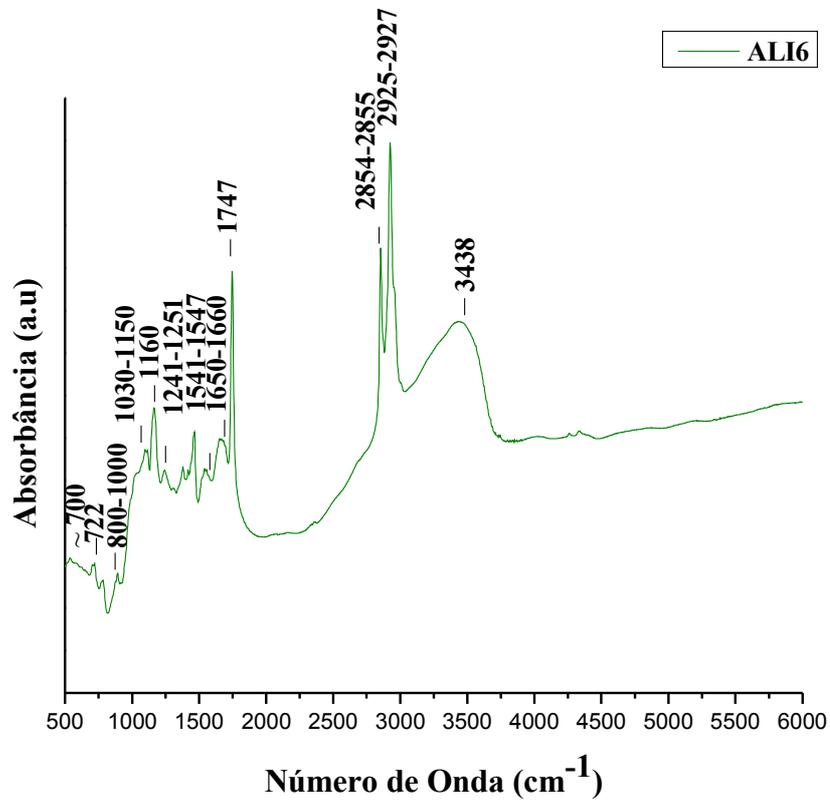
Fonte: Do autor.

Na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  é observada a absorção pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e amida III na região em torno de  $1241\text{ cm}^{-1}$  -  $1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região. Na região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de vibrações fortes. Na região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos -  $(\text{CH}_2)_n$ - responsáveis pela formação de compostos poli-insaturados (LEI, 2010).

Conforme figura 16, ilustra-se os espectros obtidos da amostra do leite em pó de vaca integral convencional. Foram identificadas 12 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção na região entre  $1747\text{ cm}^{-1}$  -  $3438\text{ cm}^{-1}$  foram marcados por grupos responsáveis pela formação de compostos orgânicos relacionados à gordura do leite (LEI, 2010; BARBOSA, 2007). Nessa mesma amostra não houve pico de absorção em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , indicando ausência de compostos de gordura. A amostra ALI6 é semelhante à

amostra ALI1 e ALI5 tanto em relação aos seus picos como intensidade dos compostos orgânicos presentes nessa amostra.

**Figura 16 - Compostos orgânicos do leite em pó ALI6**



Fonte: Do autor.

Dois picos largos com intensidades médias em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1547\text{ cm}^{-1}$  -  $1541\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelas vibrações causadas pela presença de compostos de amida I  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e amida II  $\delta(\text{N-H})$  respectivamente, identificando moléculas de proteína. Na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1250\text{ cm}^{-1}$  são representados pelos compostos de carboidratos  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , os quais estão sobrepostos aos compostos de gordura na região em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e amida III na região em torno de  $1241\text{ cm}^{-1}$  -  $1251\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-N})$  com estiramento nessa região. Na região entre  $1030\text{ cm}^{-1}$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  são responsáveis pelos compostos de carboidratos. Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de vibrações fortes. Na região de absorção em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$  está relacionados aos grupos -  $(\text{CH}_2)_n$ - responsáveis pela formação de compostos poli-insaturados (LEI, 2010).

#### 4.2-Análise do leite em pó de cabra por espectroscopia no infravermelho médio por FTIR.

A tabela 6 ilustra os principais compostos encontrados nas amostras do leite de cabra:

**Tabela 6 - Atribuições da absorção dos compostos orgânicos do leite de cabra**

Número de ondas	Grupo	Modo vibracional	Atribuição
3438	v(OH)	estiramento simétrico	Gordura
2927-2925	v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )	estiramento assimétrico	Gordura
2855-2854	v(CH <sub>2</sub> )	estiramento simétrico	Gordura
2350	v(CH <sub>2</sub> )	estiramento simétrico	Gordura
1745	v(C=O)	estiramento simétrico	Gordura
1683-1682	v(C=O)	estiramento simétrico	proteína (amida I)
1549-1547	v(N-H)	estiramento simétrico	proteína (amida II)
1455-1452; 1397	δ(CH)	deformação angular	Gordura
1346-1344	δ(CH)	deformação angular	Gordura
1323-1314	δ(CH <sub>2</sub> )	deformação angular	Gordura
1245-1242	δ(N-H)	deformação angular	proteína (amida III)
1168	δ(N-H)	deformação angular	Proteína
1099-1096	v (C-OH); v (C-C)	estiramento simétrico	carboidratos
973-971	v (OH)	estiramento simétrico	carboidratos
890	v(CH)	estiramento simétrico	carboidratos
727	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	Deformação angular	Óleos

Fonte: PAPPAS et al (2008).

LC1, LC2, LC3, LCD1, LCD2 e seus respectivos compostos. Nesse estudo foram obtidos as características estruturais dos picos de absorção das moléculas orgânicas do leite em pó de cabra integral (LC) e leite em pó de cabra desnatado (LCD) pela técnica de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise e interpretações dos espectros obtidos nas amostras foram baseados nos dados publicados por Pappas et al (2008).

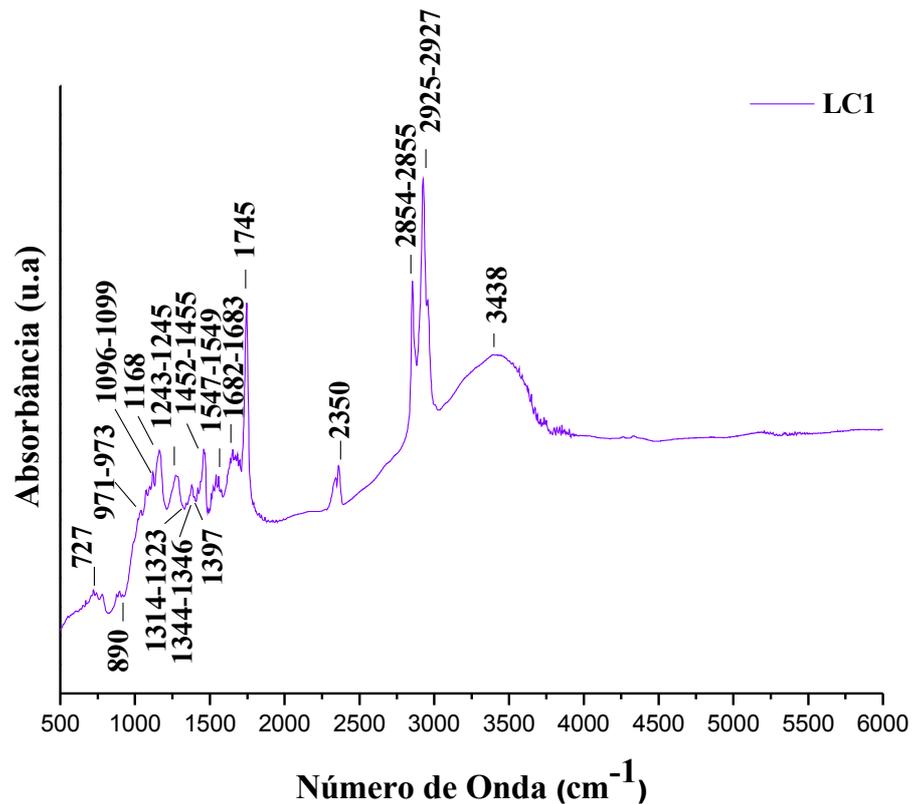
##### 4.2.1 - Leite em pó de cabra integral

A figura 17 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó de cabra integral. Foram identificadas 17 regiões de absorção importantes nessa amostra. Houve absorção em  $3438\text{ cm}^{-1}$ , devido ao grupo  $\nu(\text{OH})$  referente às ligações dos ácidos carboxílicos responsáveis pela formação dos compostos orgânicos relacionados à gordura do leite (LEI, 2010; BARBOSA, 2007). Nas regiões de  $2927\text{ cm}^{-1}$  -  $2925\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas vibrações de compostos assimétricos  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  responsáveis pela identificação da molécula de gordura do leite. No intervalo de  $2855\text{ cm}^{-1}$  -  $2854\text{ cm}^{-1}$  houve absorção dos picos de vibrações do grupo  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ , consequentemente identificando o composto de gordura; na região de  $2350\text{ cm}^{-1}$  houve absorção do grupo  $\nu(\text{CH}_2)$ , também são responsáveis pela formação da gordura do leite de cabra.

Foi observado pico de absorção em torno  $1745\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento do grupo éster da carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , responsável para formação de gordura do leite (BARBOSA, 2007., CHOUDHURRY et al, 2005). O pico de absorção no intervalo de  $1683\text{ cm}^{-1}$  -  $1682\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao grupo carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , causando absorção típica do composto amida I responsável pela identificação de proteína na amostra. (BARBOSA, 2007., ZALESKA et al, 2002); além de compostos de aminoácidos aromáticos com ligações  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (NAKANISHI & SOLOMON, 1977).

As absorções em torno de  $1549\text{ cm}^{-1}$  -  $1547\text{ cm}^{-1}$  correspondem a ligações do grupo  $\delta(\text{N-H})$ , responsável por provocar uma deformação angular na molécula com identificação do grupo de amida II, presente na molécula de proteína (ZALESKA et al, 2002). Foram encontrados picos de absorção na região em torno de  $1455\text{ cm}^{-1}$  -  $1452\text{ cm}^{-1}$  e  $1397\text{ cm}^{-1}$  causando vibrações de deformação angular do grupo  $\delta(\text{CH})$ , responsável pela formação do composto de gordura (ZALESKA et al, 2002). Na região em torno de  $1346\text{ cm}^{-1}$  -  $1344\text{ cm}^{-1}$  e  $1314\text{ cm}^{-1}$  -  $1323\text{ cm}^{-1}$  ocorrem picos de absorções fracas, os quais foram atribuídos a deformação angular fora do plano devido ao grupo  $\delta(\text{CH})$  e  $\delta(\text{CH}_2)$ , responsáveis pela formação de compostos de gordura (LEWIS & Mc, 1998).

### **Figura 17 - Compostos orgânicos do leite em pó de cabra LC1**

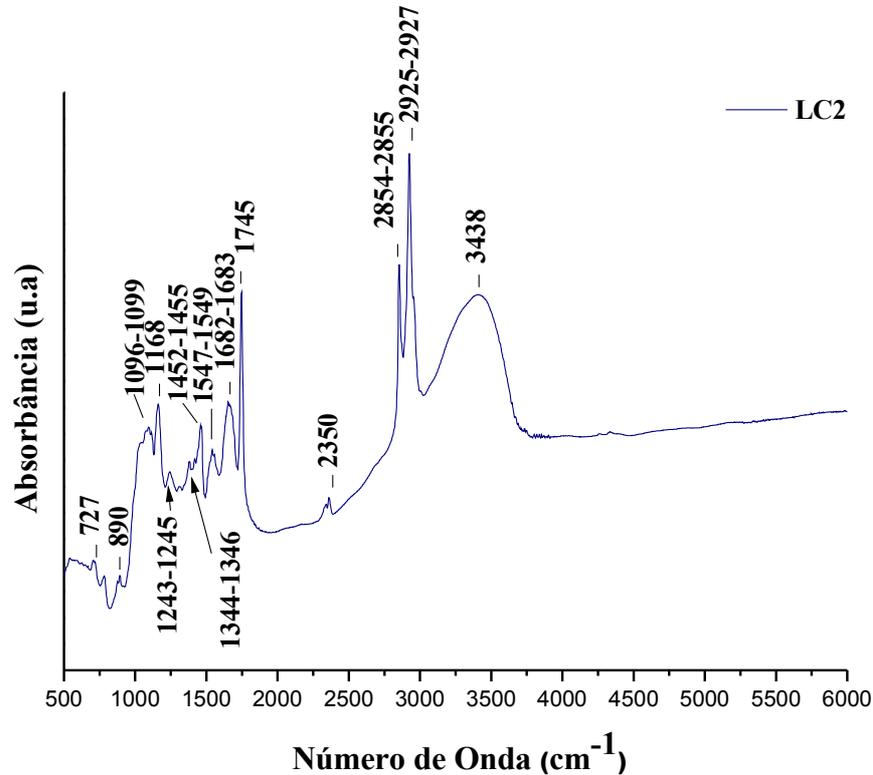


Fonte: Do autor.

O pico em torno de 1245 cm<sup>-1</sup> - 1242 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibrações de deformação angular em torno  $\delta(\text{NH})$  responsável pela formação de proteína (amida III) (ZALESKA et al, 2002). O pico de absorção em torno de 1168 cm<sup>-1</sup> foi devido à deformação angular do grupo  $\delta(\text{NH}_2)$ , identificando o composto de proteína (SOCRATES, 1997). Os picos de absorção na região entre 1099 cm<sup>-1</sup> - 1096 cm<sup>-1</sup> e 973 cm<sup>-1</sup> - 971 cm<sup>-1</sup> foram atribuídos aos compostos  $\nu(\text{COH})$  e  $\nu(\text{C-C})$  responsáveis pela identificação dos compostos de carboidratos (ZALESKA et al, 2002). Na região de absorção em torno de 727 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao grupo  $-(\text{CH}_2)_n$  responsável pela identificação de compostos presentes na cadeia de ácidos graxos poli-insaturados presentes nas moléculas do leite de cabra e em óleos vegetais, como ilustra a tabela 1.

Conforme figura 18, ilustra-se os espectros obtidos da amostra do leite em pó de cabra integral. Foram identificadas 14 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção na região em 3438 cm<sup>-1</sup> foram devido a fortes ligações de grupos  $\nu(\text{OH})$  referentes às ligações do ácido carboxílico responsáveis pela formação dos compostos orgânicos relacionados à gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007).

Figura 18 - Compostos orgânicos do leite em pó de cabra LC2



Fonte: Do autor.

Nas regiões de intervalo  $2927\text{ cm}^{-1}$  -  $2925\text{ cm}^{-1}$  nota-se a presença do grupo de estiramento assimétrico  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  responsáveis pela identificação de compostos de gordura do leite. O intervalo de  $2854\text{ cm}^{-1}$  -  $2855\text{ cm}^{-1}$ ,  $2350\text{ cm}^{-1}$  são marcados pela presença do grupo  $\nu(\text{CH}_2)$ , responsável pelo estiramento simétrico e identificação da molécula de gordura.

Pico de absorção em torno  $1745\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento do grupo éster da carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$  responsável pela formação da molécula de gordura (BARBOSA, 2007., CHOUDHURRY et al, 2005). O pico de absorção no intervalo de  $1683\text{ cm}^{-1}$  -  $1682\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao grupo carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , causando vibração de estiramento simétrico com identificação de proteína (amida I) (BARBOSA, 2007., ZALESKA et al, 2002); na mesma banda foi identificado composto de aminoácidos aromáticos com ligações  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (NAKANISHI & SOLOMON, 1977). As absorções em torno de  $1549\text{ cm}^{-1}$  -  $1547\text{ cm}^{-1}$  correspondem a ligações do grupo  $\delta(\text{N-H})$ , com a contribuição do estiramento  $\nu(\text{C-N})$ , no qual é responsável pela identificação de proteína pelo grupo da amida II (ZALESKA et al, 2002). Além disso, na mesma região espectral ocorre absorção do grupo fenil  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (NAKANISHI & SOLOMON, 1977). Os picos na região em torno de

1455  $\text{cm}^{-1}$  - 1452  $\text{cm}^{-1}$  estão associados com vibrações em torno de  $\nu(\text{CH})$  de deformação angular responsável pela formação de composto de gordura (ZALESKA et al, 2002).

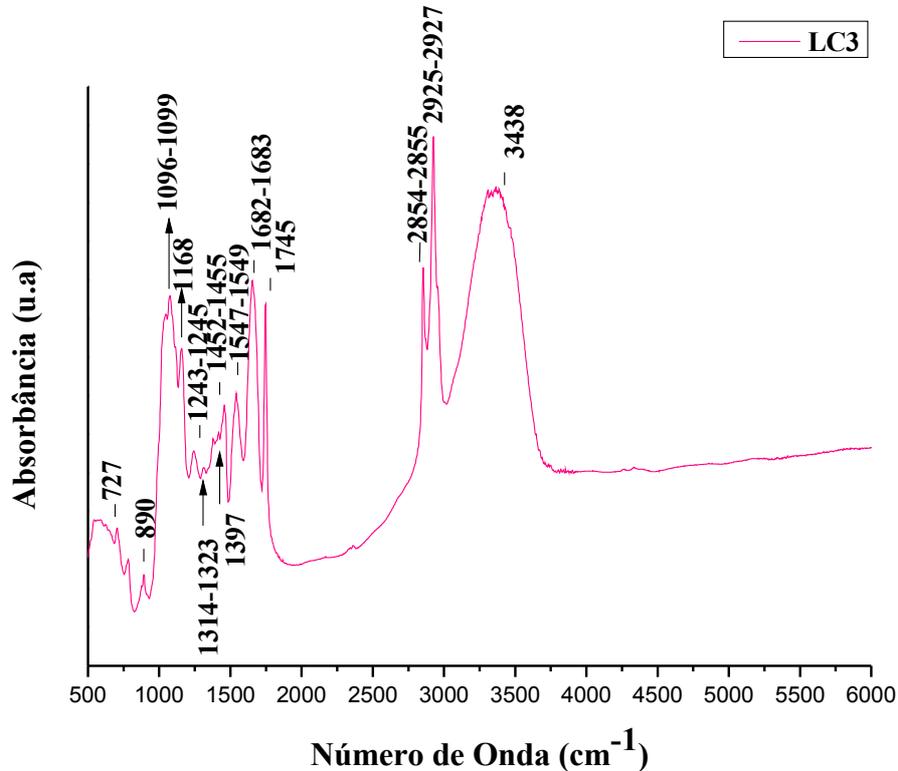
Na região em torno de 1346  $\text{cm}^{-1}$  - 1344  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem picos de absorções fracas os quais foram atribuídas à deformação angular fora do plano devido ao grupo  $\nu(\text{CH})$  e  $\nu(\text{CH}_2)$ , responsáveis pela identificação dos compostos de gordura (LEWIS & Mc, 1998).

Os picos de absorções no intervalo de 1245  $\text{cm}^{-1}$  - 1242  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibrações em torno de  $\delta(\text{NH})$  responsável pela identificação de proteína devido à presença de amida III (ZALESKA et al, 2002). A absorção em 1168  $\text{cm}^{-1}$  foi devido à deformação  $\nu(\text{NH})$ , identificando a presença da molécula de proteína (SOCRATES, 1997). Os picos de absorção na região entre 1099-1096  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos a compostos  $\nu(\text{COH})$  devido a vibrações,  $\nu(\text{C-C})$ , responsáveis pela formação de carboidratos (ZALESKA et al, 2002). Picos de absorção na região em torno de 800  $\text{cm}^{-1}$  - 1000  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos presentes no leite com fortes vibrações nessas regiões. Na região de absorção em torno de 727  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela formação de estruturas poli-insaturadas presentes na gordura do leite.

A figura 19 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó de cabra integral. Foram identificadas 14 regiões de absorção. Foi observado absorção em torno de 3438  $\text{cm}^{-1}$  devido à presença do grupo  $\nu(\text{OH})$  causando vibrações simétricas e identificando a presença de moléculas de gordura devido às ligações do ácido carboxílico (LEI, 2010., BARBOSA, 2007). No intervalo de 2927  $\text{cm}^{-1}$  - 2925  $\text{cm}^{-1}$  houve vibrações de estiramento assimétrico devido a presença do grupo  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  identificando gordura nesse intervalo.

Nas regiões de intervalo 2855  $\text{cm}^{-1}$  - 2854  $\text{cm}^{-1}$  foram marcados pela presença dos grupos  $\nu(\text{CH}_2)$ , responsável pela identificação de molécula de gordura nessa região. Pico de absorção em torno 1745  $\text{cm}^{-1}$  foi devido ao estiramento do grupo éster da carbonila  $\nu(\text{C=O})$ , identificando composto de gordura (BARBOSA, 2007. CHOUDHURRY et al, 2005). O pico de absorção no intervalo de 1683  $\text{cm}^{-1}$  - 1682  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído ao grupo carbonila  $\nu(\text{C=O})$ , absorção típico de amida I, indicando a presença de proteína (BARBOSA, 2007., ZALESKA et al, 2002); além de identificação de compostos de aminoácidos aromáticos devido as ligações  $\nu(\text{C=C})$  (NAKANISHI & SOLOMON, 1977). As absorções em torno de 1549-1547  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a ligações do grupo  $\delta(\text{N-H})$ , no qual é responsável pela formação do grupo amida II, identificando proteína (ZALESKA et al, 2002).

Figura 19 - Compostos orgânicos do leite em pó de cabra LC3



Fonte: Do autor.

Os picos na região em torno de  $1455\text{ cm}^{-1}$  -  $1452\text{ cm}^{-1}$  e  $1397\text{ cm}^{-1}$  estão associados com vibrações em torno de  $\delta(\text{CH})$ , marcados pela presença de gordura (ZALESKA et al, 2002). Na região em torno de  $1314\text{ cm}^{-1}$  -  $1323\text{ cm}^{-1}$  ocorrem picos de absorções fracas os quais foram atribuídos à deformação angular fora do plano devido ao grupo  $\nu(\text{CH})$  e  $\nu(\text{CH}_2)$  (LEWIS & Mc, 1998). Os picos em torno de  $1245\text{ cm}^{-1}$  -  $1243\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações do grupo  $\nu(\text{NH})$ , marcando a presença de proteína devido ao composto de amida III nesta região espectral (ZALESKA et al, 2002). A absorção em torno de  $1168\text{ cm}^{-1}$  foi devido a deformação angular do composto de  $\delta(\text{NH})$ , identificando proteína nessa região (SOCRATES, 1997).

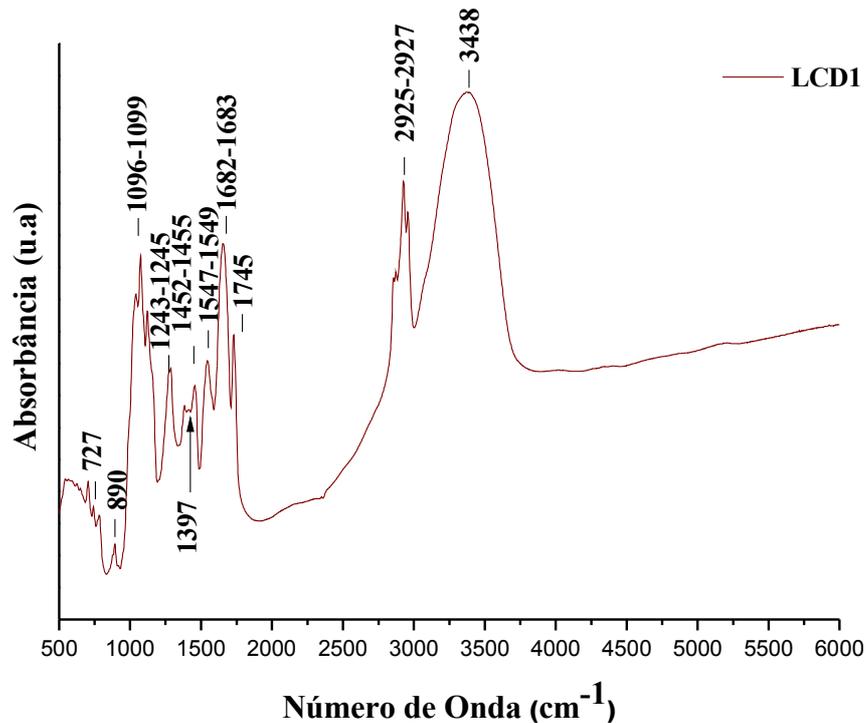
Os picos de absorção na região entre  $1099\text{ cm}^{-1}$ - $1096\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos aos compostos  $\nu(\text{COH})$  devido a vibrações,  $\nu(\text{C-C})$ , responsáveis pela identificação de moléculas de carboidratos (ZALESKA et al, 2002). Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos compostos de carboidratos do leite com regiões de vibrações fortes, devido à presença dos grupos  $\nu(\text{O-H})$  e  $\nu(\text{C-H})$  com vibração de estiramento simétrico. Na região de

absorção em torno de  $727\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela formação de compostos com estrutura poli-insaturada.

#### 4.2.2- Leite em pó de cabra desnatado

A figura 20 ilustra os espectros obtidos da amostra do leite em pó de cabra desnatado. Foram identificadas 11 regiões de absorção importantes nessa amostra. Picos de absorção em  $3438\text{ cm}^{-1}$  foram identificados devido à presença do de grupo  $\nu(\text{OH})$  referente às ligações do ácido carboxílico responsáveis pela formação dos compostos de gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007).

**Figura 20 - Compostos orgânicos do leite em pó de cabra LCD1**



Fonte: Do autor.

Apesar do leite ser desnatado, alguns picos de absorção de gordura foram identificados, pois um produto desnatado, não é necessariamente desnatado 100%; nessa amostra não houve pico de absorção na região em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$ . No intervalo de  $2854\text{ cm}^{-1}$  -  $2855\text{ cm}^{-1}$  foram identificados compostos de gordura.

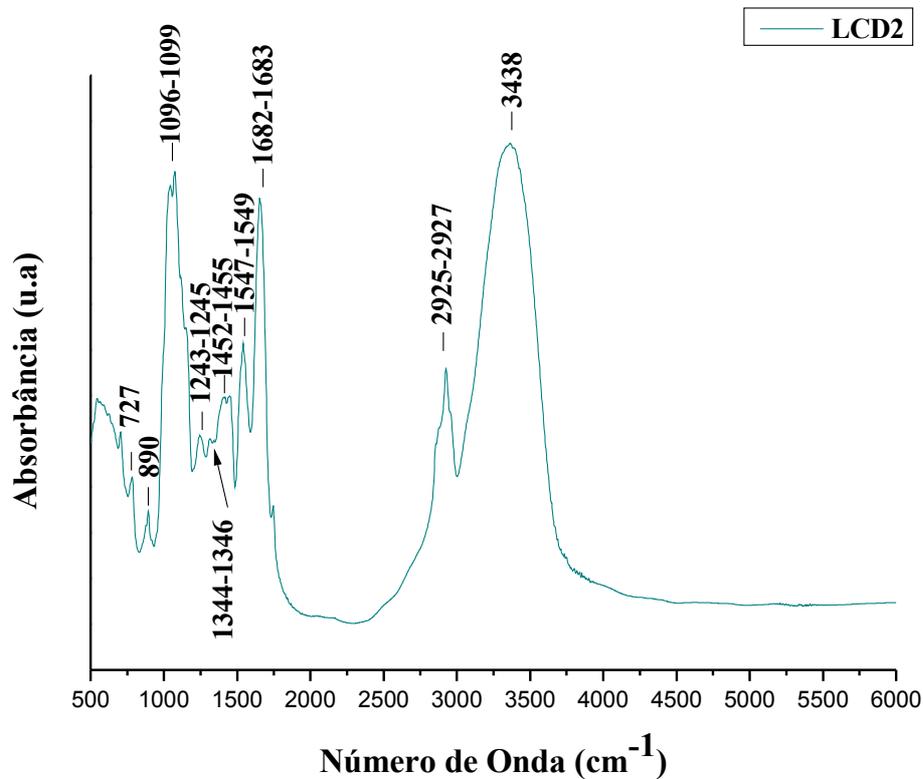
Pico de absorção em torno  $1745\text{ cm}^{-1}$  foi devido ao estiramento do grupo éster da carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , marcando a presença do composto de gordura (BARBOSA, 2007., CHOUDHURRY et al, 2005). O pico de absorção no intervalo de  $1683\text{ cm}^{-1}$  -  $1682\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao grupo carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , identificando molécula de proteína devido a presença da amida I de cadeia aberta e saturada (BARBOSA, 2007., ZALESKA et al, 2002); além da presença de aminoácidos de composto aromático com ligações  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (NAKANISHI & SOLOMON, 1977). As absorções em torno de  $1549\text{ cm}^{-1}$  -  $1547\text{ cm}^{-1}$  correspondem a ligações do grupo  $\delta(\text{N-H})$ , marcando a presença de proteína devido à presença do grupo amida II (ZALESKA et al, 2002). Os picos na região em torno de  $1455\text{ cm}^{-1}$  -  $1452\text{ cm}^{-1}$  e  $1397\text{ cm}^{-1}$  estão associados com vibrações em torno de  $\delta(\text{CH})$ , identificando molécula de gordura (ZALESKA et al, 2002).

O pico em torno de  $1245\text{ cm}^{-1}$  -  $1243\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração em torno de  $\delta(\text{NH})$ , marcando a presença de proteína devido ao grupo de amida III nesta região espectral (ZALESKA et al, 2002). Os picos de absorção na região entre  $1099\text{ cm}^{-1}$  -  $1096\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos a compostos  $\nu(\text{COH})$  devido a vibrações,  $\nu(\text{C-C})$ , identificando carboidratos nessa região (ZALESKA et al, 2002). Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos aos compostos de carboidratos do leite, devido à presença dos grupos  $\nu(\text{O-H})$  e  $\nu(\text{C-H})$ . Na região de absorção em torno de  $727\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados ao grupo  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsável pela formação de compostos poli-insaturados.

A figura 21 mostra os espectros obtidos da amostra do leite em pó de cabra desnatado. Foram identificadas 10 regiões de absorções importantes nessa amostra. Nota-se pico de absorção na região  $3438\text{ cm}^{-1}$  devido ao grupo  $\nu(\text{OH})$  referente às ligações dos ácidos carboxílicos, responsáveis pela formação da gordura do leite (LEI, 2010., BARBOSA, 2007). Nessa mesma amostra não houve absorção na região em torno de  $1745\text{ cm}^{-1}$ ,  $2350\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$  -  $2855\text{ cm}^{-1}$  referente a compostos de gordura.

O pico de absorção no intervalo de  $1683\text{ cm}^{-1}$  -  $1682\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao grupo carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , devido à absorção do grupo amida I, marcando a presença de proteína (BARBOSA, 2007., ZALESKA et al, 2002); além de compostos de aminoácidos aromáticos com ligações  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (NAKANISHI & SOLOMON, 1977). As absorções em torno de  $1549\text{ cm}^{-1}$  -  $1547\text{ cm}^{-1}$  correspondem a ligações do grupo  $\delta(\text{N-H})$ , no qual é responsável pela formação do grupo amida II identificando absorção da proteína (ZALESKA et al, 2002). Os picos na região em torno de  $1455\text{ cm}^{-1}$  -  $1452\text{ cm}^{-1}$  e  $1397\text{ cm}^{-1}$  estão associados com vibrações em torno de  $\nu(\text{CH})$  (ZALESKA et al, 2002).

Figura 21 - Compostos orgânicos do leite em pó de cabra LCD2

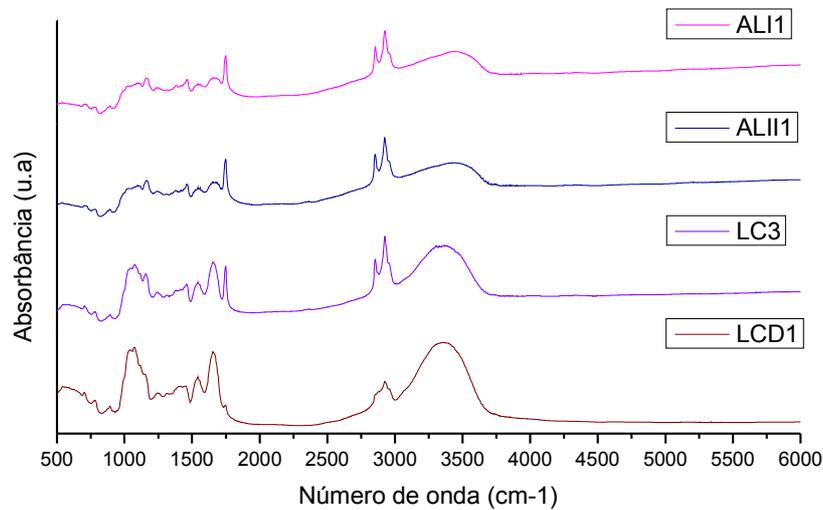


Fonte: Do autor.

Na região em torno de  $1346\text{ cm}^{-1}$  -  $1344\text{ cm}^{-1}$  ocorrem picos de absorções fracos atribuídos a deformação angular fora do plano devido ao grupo  $\delta(\text{CH})$ , identificando a presença de gordura (LEWIS & Mc, 1998).

O pico em torno de  $1245\text{ cm}^{-1}$  -  $1242\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibrações de deformação angular do grupo  $\delta(\text{NH})$ , identificando composto de proteína, devido à presença de amida III (ZALESKA et al, 2002). Os picos de absorção na região entre  $1099\text{ cm}^{-1}$  -  $1096\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos à presença do grupo  $\nu(\text{COH})$  formadores de carboidratos do leite (ZALESKA et al, 2002). Picos de absorção na região em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuído aos compostos de carboidratos do leite com regiões de fortes vibrações do grupo  $\nu(\text{CH})$ . Na região de absorção em torno de  $727\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  responsáveis pela identificação de compostos poli-insaturados.

**Figura 22 – Comparação entre as amostras ALI1, ALII1, LC3 e LCD1.**



Fonte: Do autor.

Verificou-se com base nos dados obtidos que os picos de absorção mais intensos foram para os compostos de gordura e proteína, tanto para o leite de vaca, quanto para o leite de cabra. Houve semelhança entre leite vaca e leite cabra nas regiões de absorção dos compostos de gordura nos intervalos  $3438\text{ cm}^{-1}$  -  $1745\text{ cm}^{-1}$  o que comprova a existência dos mesmos compostos nos leites das duas espécies.

No entanto foi observado que houve diferença de absorção picos de compostos de gordura que só foram identificadas no leite de cabra, nos intervalos de  $1455\text{ cm}^{-1}$  -  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,  $1397\text{ cm}^{-1}$ ,  $1346\text{ cm}^{-1}$  -  $1344\text{ cm}^{-1}$ ,  $1314\text{ cm}^{-1}$  -  $1323\text{ cm}^{-1}$ . Os dados obtidos em relação às proteínas foram diferentes em leites de cada espécie, a região de absorção da proteína do leite de vaca foi marcada pelos picos com intensidades em  $1660\text{ cm}^{-1}$  -  $1650\text{ cm}^{-1}$ ;  $1541\text{ cm}^{-1}$  -  $1547\text{ cm}^{-1}$ ;  $1241\text{ cm}^{-1}$  -  $1251\text{ cm}^{-1}$ ;  $700\text{ cm}^{-1}$ . Na amostra de leite de cabra as proteínas foram identificadas nas regiões de  $1683\text{ cm}^{-1}$  -  $1682\text{ cm}^{-1}$ ,  $1549\text{ cm}^{-1}$  -  $1547\text{ cm}^{-1}$   $1245\text{ cm}^{-1}$ - $1242\text{ cm}^{-1}$ ,  $1168\text{ cm}^{-1}$ .

Os

compostos de carboidratos das amostras do leite de vaca e leite de cabra apresentaram diferenciações de picos de absorção. Os intervalos de carboidratos do leite de vaca foram identificados em  $1150\text{ cm}^{-1}$  -  $1030\text{ cm}^{-1}$ ;  $800\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Na amostra de cabra foram nas regiões em  $1099\text{ cm}^{-1}$  -  $1096\text{ cm}^{-1}$ ;  $973\text{ cm}^{-1}$  -  $971\text{ cm}^{-1}$ ;  $890\text{ cm}^{-1}$ . Os compostos de ácidos

poli-insaturados foram identificados em regiões próximas, no leite de vaca em  $722\text{ cm}^{-1}$  e para o leite de cabra em  $727\text{ cm}^{-1}$ . Foi possível detectar diferenças entre o leite de cabra integral e leite de cabra desnatado (figura 22), com redução de alguns compostos de gordura, porém mesmo o leite sendo desnatado, foi possível identificar alguns intervalos característicos de gordura nessa amostra (anexo II). Através da espectroscopia de infravermelho foi possível identificar semelhanças e diferenças entre as amostras do leite em pó de vaca e do leite em pó de cabra, devido à alta sensibilidade da técnica utilizada (figura 22 e anexos I e II).

### **4.3-Espectroscopia de lente térmica**

#### ***4.3.1-Espectroscopia de lente térmica da GLI e GLII de vaca***

Neste trabalho introduziu-se a técnica de lente térmica para a determinação quantitativa das propriedades térmicas da gordura do leite em pó integral (GLI) e gordura do leite em pó integral instantâneo (GLII). Os resultados encontrados nas amostras em estudo mostraram a ocorrência do efeito fototérmico em temperatura ambiente. As difusividades térmicas das gorduras do leite em pó foram medidas pela primeira vez, e, devido a esse fator foram utilizados valores de difusividade térmica de óleos vegetais, nos quais alguns estão presentes em sementes oleaginosas, nas quais são utilizadas na alimentação de vacas e cabras como forma de suplementos, assim como os valores da difusividade térmica da gordura de alguns queijos.

A tabela 7 ilustra os valores da difusividade térmica (D) obtida a partir das análises da gordura do leite de vaca. Verificou-se diminuição da difusividade na amostra GLII (Figuras 24 e 25) em relação à amostra GLI (Figuras 22 e 23). Os valores encontrados da difusividade térmica (D) para as amostras GLI e GLII apresentaram-se dentro dos padrões estudado por Jiménez Pérez (2008) apresentados na tabela 3. Porém em seu estudo, Jiménez Pérez et al. (2008).

No entanto os valores encontrados neste trabalho estão dentro dos parâmetros esperados para a gordura do leite. Em um estudo realizado por Cabral, (2010) com amostras de óleos vegetais, foram encontrados valores de difusividade térmica (tabela 3) próximos à gordura do leite em pó. O que nos leva a acreditar na hipótese que a semelhança desses valores esteja ligada ao fator da estrutura molecular dos compostos de gordura, devido ao fator de alimentação do animal, que influencia na composição dos ácidos graxos presentes na gordura do leite (LUCAS et al.,2008).

**Tabela 7 - Resultados das análises de ELT**

<b>Amostra</b>	<b>Tc 10<sup>-4</sup> (ms)</b>	<b>D (10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s)</b>
GLI	38,16 ± 0,39	11,49 ± 0,12
GLII	49,82 ± 0,39	08,76 ± 0,06
GLC1	39,57 ± 0,18	11,00 ± 0,05
GLC2	114,83 ± 0,67	03,82 ± 2,24

Fonte: Do autor.

De acordo com Coulon & Priolo (2002), a gordura do leite é o componente que mais sofre influência da alimentação. Essas alterações não ocorrem somente com relação à sua concentração, mas também na composição dos ácidos graxos, comprimento da cadeia carbônica (cadeia curta ou longa), grau de saturação (saturada ou poli-saturada) e isomeria geométrica (cis ou trans).

O processamento do leite em pó instantâneo alguns fatores podem ser considerados a fim de obter as características de instantaneidade, dentre elas, está o estado que a gordura se encontra no produto. A gordura deverá apresentar-se de forma livre, pois é a que não apresenta mais a camada lipoproteica de proteção, agindo como repelente na água e como substrato para enzimas. A gordura livre é mais comum em leite integral e sua presença pode ser intensificada pelo excesso de bombeamento do leite concentrado. Por outro lado, sua presença pode ser minimizada adotando alguns artifícios tecnológicos como a homogeneização do leite antes da concentração do leite, diminuindo a superfície de contato e evitando a quebra dos glóbulos e sua consequente exposição (PERRONE, 2008).

Com o processo de homogeneização há diminuição do glóbulo de gordura, pois normalmente o tamanho dos glóbulos encontra-se em torno de 0,1 µm a 20 µm. No homogeneizador, os glóbulos de gordura têm seu diâmetro reduzido por cisalhamento, impacto ou pressão atingindo valores médios de aproximadamente 1 µm de diâmetro (OLIVEIRA, 2009).

O valor da difusividade térmica da amostra GLI (tabela 7), apresentou  $D = 11,49 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  um valor maior que os valores das difusividades dos queijos estudados (Tabela 3) no qual o maior valor foi atribuído ao queijo oxaxaca que apresentou  $D = 10,72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , os valores da difusividade térmica da gordura do leite de vaca também demonstram ser um pouco maior em comparação com a difusividade térmica de óleos vegetais. O valor

encontrado para o óleo de palmiste refinado (tabela 3), foi  $D = 11,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , bem próximo ao valor da gordura do leite em pó em comparação com a gordura do queijo Oaxaca.

De acordo com Jiménez Pérez et al.(2008), os valores encontrados por ele nas amostras dos queijos foram devido ao processo de lipólise sofridos durante o processo de maturação do queijo, pois essas transformações químicas ocorrem quebra das moléculas dos ácidos graxos diminuindo consequentemente o tamanho das moléculas de lipídeos presentes, o que justifica também diminuição do valor de difusividade térmica, pois estruturas moleculares menores possuem menores valores de difusividades térmicas e consequentemente diminuição das propriedades térmicas das amostras de gordura. Outra hipótese levantada para a diferenciação nos valores da difusividade térmica está relacionada ao processamento tecnológico aplicado em cada amostra.

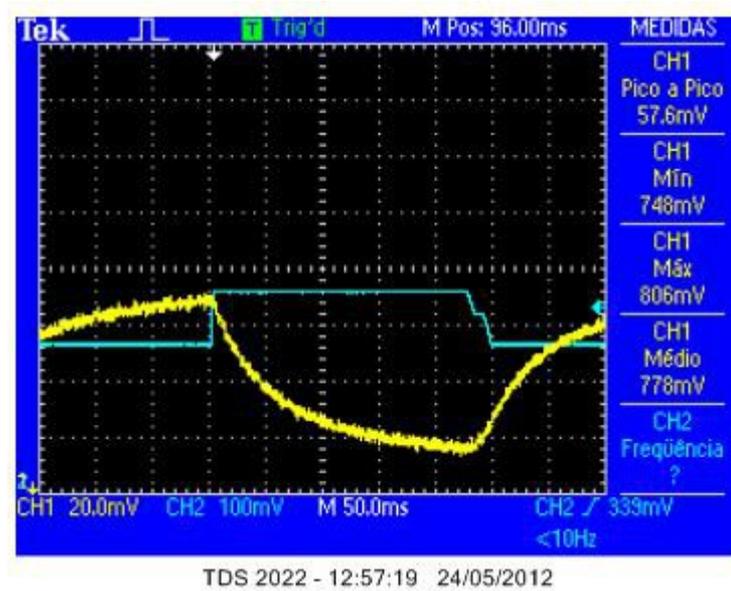
A diminuição do parâmetro (D) para a amostra GLII pode está relacionado à sua composição e/ou estrutura molecular, pois de acordo com Constantino (2006), a difusividade térmica é um parâmetro dinâmico de transporte que está relacionado à transferência de energia de um ponto a outro e é governado pelos choques elásticos entre as moléculas do fluido. Neste processo, o tamanho e a forma das ligações químicas das moléculas influenciam no valor D; por exemplo, moléculas menores têm maior mobilidade do que as grandes e assim transmitem mais facilmente o calor. Além disso, quando as ligações são duplas ou triplas a transferência de calor ocorre com D maior do que no caso de ligações simples.

Um trabalho realizado por Rohling (2001), nas estruturas poliméricas, a difusão de calor é facilitada quando as cadeias não são muito longas. Além disso, é preciso lembrar que a difusividade térmica de um sistema desordenado ou amorfo em geral diminui de forma monotônica com o aumento da temperatura em razão da diminuição do livre caminho médio que ocorre devido ao aquecimento.

A figura 23 ilustra o sinal da lente térmica típico para amostras líquidas. O sinal da lente térmica apresentou-se divergente, sem evidência de sinal de ruídos provocados pelo movimento das partículas durante o processo de aquecimento da amostra pelo efeito fototérmico causado pela técnica, além de demonstrar que cada quadrado indicado pelo osciloscópio representa o laser modulado. Conforme figura 24, ilustra-se ilustra o sinal de lente térmica tratado pelo ajuste teórico nos quais os símbolos são os pontos experimentais e a linha sólida é o melhor ajuste teórico da amostra realizado por meio da equação (IV). Por meio dessa equação pode-se obter propriedades térmicas das amostras. A partir do valor de  $T_c$ ,

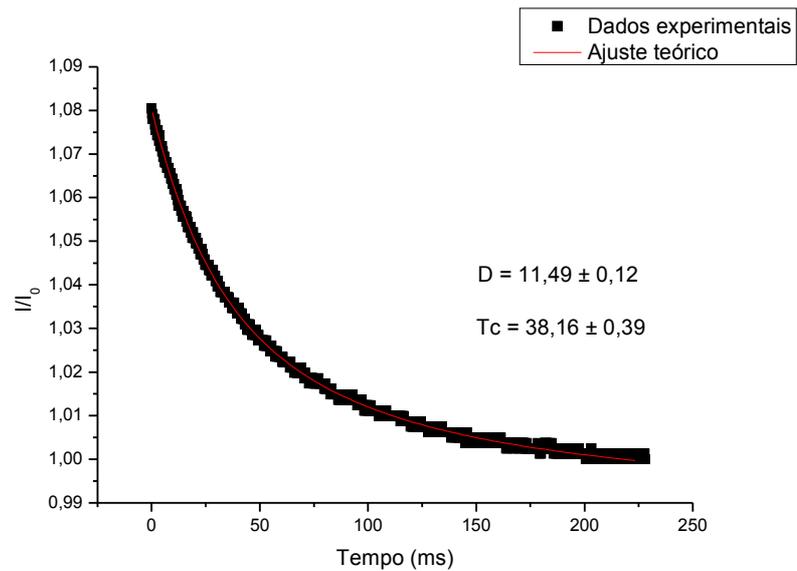
os valores da difusividade térmica das amostras em estudo foram obtidos pela da equação (III).

**Figura 23 - Sinal de lente térmica da GLI capturado pelo osciloscópio**



Fonte: Do autor.

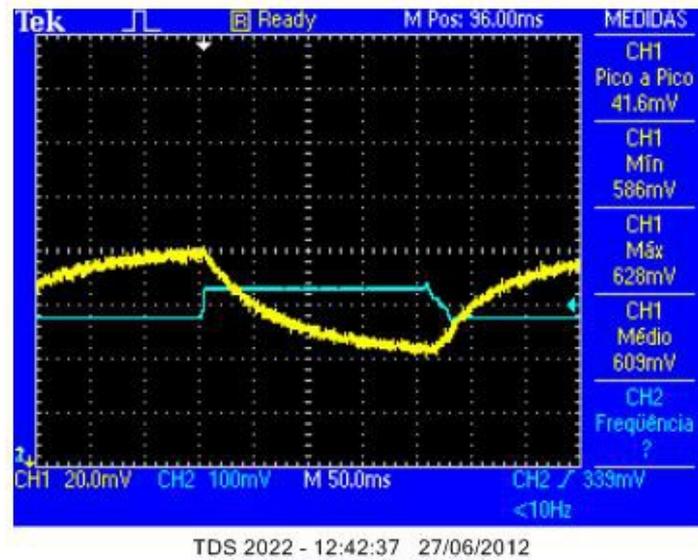
**Figura 24 - ajuste teórico do sinal de lente térmica obtido da amostra GLI**



Fonte: Do autor.

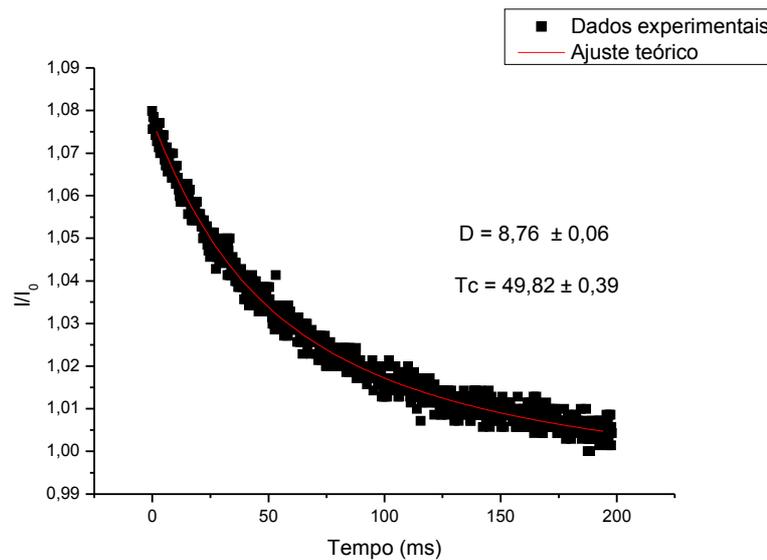
A figura 25 ilustra o sinal da lente térmica divergente menos intenso que o sinal apresentado na figura 23, o qual foi comprovado pelas equações (III) e (IV) que a presente amostra apresentou menor valor ( $D$ ). Com a ilustração da Figura 26 percebemos diferenças do sinal de lente térmica nas amostras GLI e GLII, onde os símbolos são os pontos experimentais e a linha sólida representa o melhor ajuste da equação (IV).

**Figura 25- Sinal de lente térmica da GLII capturado pelo osciloscópio**



Fonte: Do autor.

**Figura 26- Ajuste teórico do sinal de lente térmica obtido da amostra GLII**



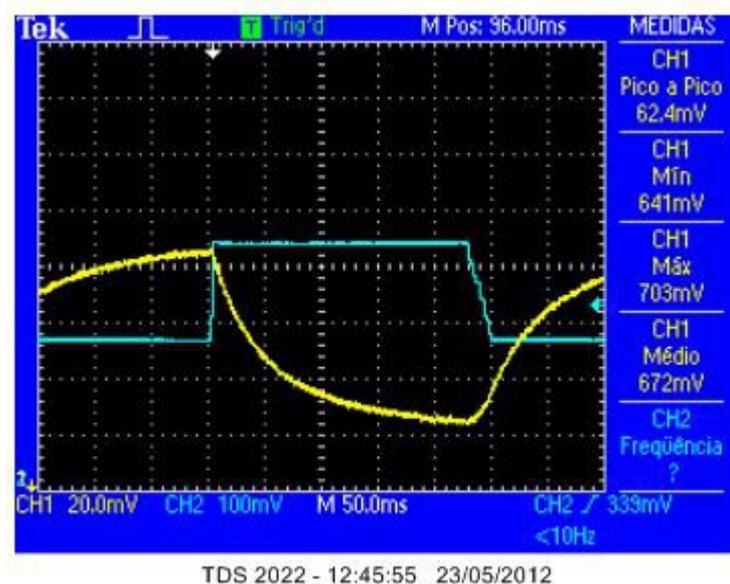
Fonte: Do autor.

#### 4.3.2- Espectroscopia de lente térmica da gordura do leite de cabra

Não existem relatos do estudo da difusividade térmica da gordura do leite de cabra ao nosso conhecimento, devido a este fator, tentou-se correlacionar os dados encontrados neste experimento foram correlacionados com os dados de literatura para difusividade térmica de alguns queijos (JIMÉNEZ PÉREZ et al, 2008) e dados encontrados em óleos vegetais (CABRAL, 2010) apresentados na tabela 3, bem como comparar com os valores encontrados com gordura do leite de vaca. Os valores médios da difusividade térmica da gordura do leite de cabra foram menores comparados aos valores encontrados na gordura de vaca (tabela 7).

A figura 27 apresenta um sinal de lente térmica para a amostra GLC1 com característica divergente; de acordo com Jiménez Pérez et al (2008) há algumas relações entre a cadeia saturada da molécula e a difusividade térmica, efeito este causado pelo aumento de temperatura radial na amostra provocando uma alteração do índice de refração determinando um efeito divergente.

**Figura 27- Sinal de lente térmica da GLC1 capturado pelo osciloscópio**



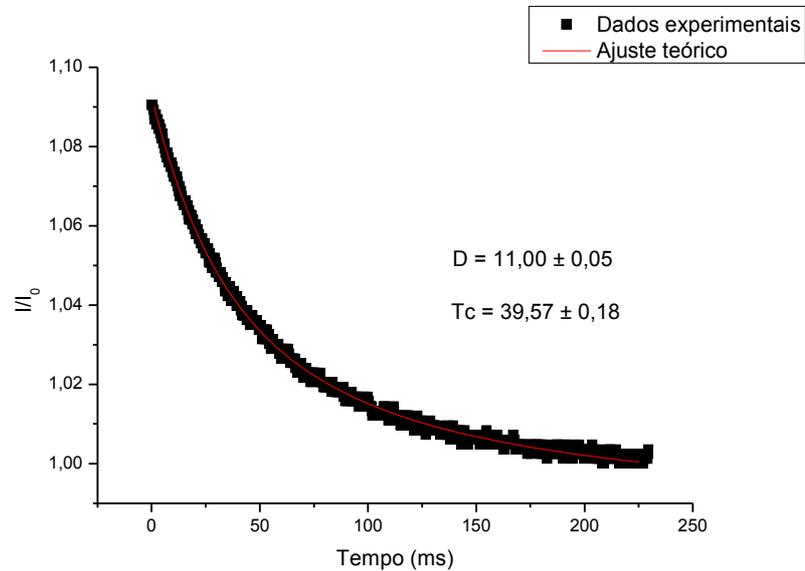
Fonte: Do autor.

Conforme figura 28, ilustra-se o transiente do sinal de lente térmica para GLC1. O ajuste teórico foi feito com a equação (IV) demonstrada no tópico dos aspectos teóricos da lente térmica. A partir do valor de  $T_c$ , a difusividade térmica desta amostra foi então obtida por meio da equação (III). Assim, o valor encontrado foi  $D = 11,00 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  (tabela 7).

Repetindo-se o mesmo procedimento com a amostra GLC2, obtivemos a dependência

do valor da difusividade térmica em função do teor de gordura e da sua composição estrutural em cada amostra.

**Figura 28- Ajuste teórico do sinal de lente térmica obtido da GLC1**



Fonte: Do autor.

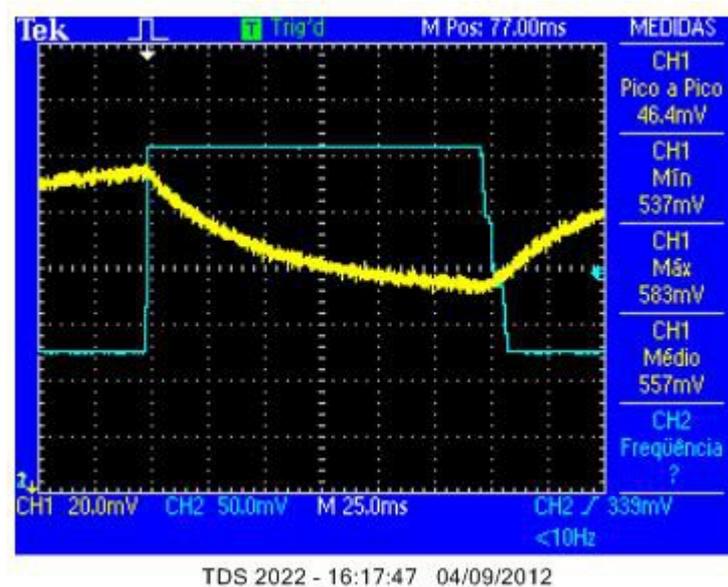
O valor encontrado para a amostra GLC1 é aproximadamente igual ao valor da difusividade do óleo de soja encontrado no trabalho de Cabral (2010). Praticamente igual aos dados relatados em literatura por Lopez (2000), representados na tabela 3. Podemos aproximá-lo do valor da difusividade da gordura do leite de vaca integral convencional, levando-nos a crer que esses fatores podem estar relacionados ao valor da difusividade encontrado nessa amostra (tamanho dos glóbulos do leite variam de acordo com a alimentação, espécie, raça, saúde do animal e período de lactação), influenciando consequentemente os valores diferenciados da difusividade encontrados nas amostras GLC1 e GLC2. Fato este que poderá está mais relacionado à composição química de suas moléculas presentes e suas ligações sem si.

De acordo Oliveira (2009) o teor de gordura e o tamanho dos glóbulos do leite variam de acordo com a alimentação, espécie, raça, saúde do animal e período de lactação. O mesmo autor também relata que existem importantes diferenças entre ácidos graxos saturados e insaturados e que as posições das duplas ligações da molécula influem em suas propriedades físicas e químicas, mas estas dependem mais da forma isomérica, ou seja, a orientação molecular nas duplas ligações. Jiménez Pérez et al. (2008), relatam que os processos de

hidrólises causados na gordura do queijo, são os principais responsáveis pela diminuição do valor de difusividade térmica na amostra, então podemos afirmar que, as estruturas das moléculas de gordura com menores números de cadeias, possuem menor valor de difusividade térmica e moléculas maiores como de estruturas poli-insaturadas presentes nos óleos vegetais, gordura do leite e gordura do leite de cabra, tenham provocado um aumento do valor da difusividade térmica da amostra GLC1 em relação a GLC2 (tabela 7).

A figura 29 ilustra o sinal de lente térmica, onde o quadrado representa o laser modulado, o sinal apresentou-se divergente típico para amostras líquidas, sem evidência de sinal de ruído provocada pelo movimento das partículas de gordura durante o processo de aquecimento da amostra pelo efeito fototérmico.

**Figura 29 - Sinal de lente térmica da GLC2 capturado pelo osciloscópio**

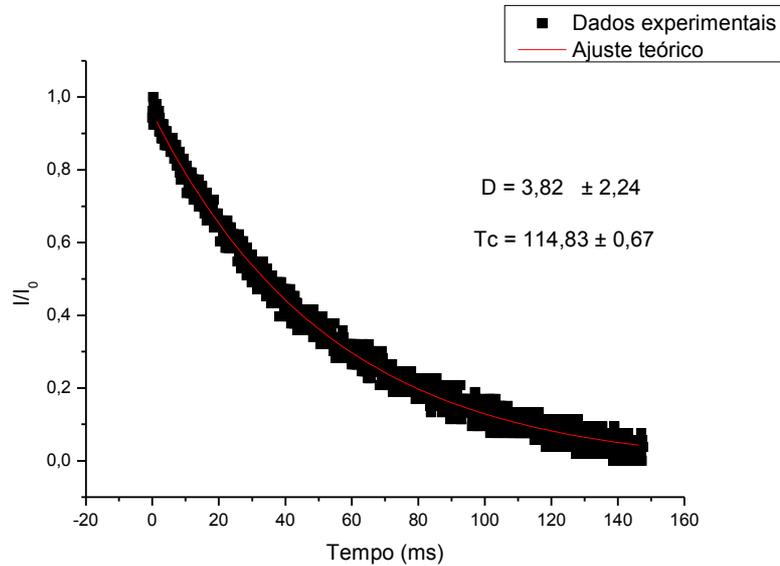


Fonte: Do autor.

A figura 30 apresenta sinal de lente térmica tratado pelo ajuste teórico nos quais os símbolos, são os pontos experimentais e a linha sólida é o melhor ajuste da equação realizado pela equação (IV).

Devido aos resultados apresentados na tabela 7, a amostra GLC2 apresentou moléculas de gorduras maiores que amostra GLC1, possivelmente devido a fatores que modificaram a composição da gordura (tabela 1) como, por exemplo: a natureza da fonte lipídica e sua composição e constituição devido à alimentação do animal.

**Figura 30- Ajuste teórico do sinal de lente térmica obtido da GLC2**



Fonte: Do autor.

O comprimento da cadeia carbônica (cadeia curta ou longa), grau de saturação (saturada ou poli-saturada) e isomeria geométrica (cis ou trans) dos ácidos graxos exercem mudanças nas propriedades físicas das moléculas de gordura (COULON & PRIOLO, 2002). Em estruturas poliméricas, a difusão do calor é facilitada quando as cadeias carbônicas não são muito longas (ROHLING, 2001).

Os resultados deste trabalho mostram que a lente térmica é uma técnica que pode ser empregada para estudos quantitativos das propriedades térmicas da gordura do leite de vaca e gordura do leite de cabra, sendo, portanto um novo método de análise por método físico. Este estudo confirma que a técnica de lente térmica é sensível o suficiente para identificar diferenciações nas estruturas das moléculas de gordura do leite entre as duas espécies aqui estudadas.

## 5 CONCLUSÃO

- ✓ Os espectros identificados nas amostras do leite de vaca revelaram que não houve redução nos picos de absorção dos compostos do leite em pó integral e leite em pó instantâneo.
- ✓ Quando as bandas dos picos de absorção apresentam-se largas e picos mais elevados indicam aumento dos compostos orgânicos nas amostras do leite em pó e leite em pó cabra;
- ✓ Bandas de absorção estreita e picos menores indicam diminuição de componentes ou mudanças estruturais das propriedades físicas e químicas das amostras em estudo.
- ✓ A espectroscopia de lente térmica mostrou-se potencialmente capaz de identificar valores precisos de difusividade térmica da gordura dos leites em pó integral, integral instantâneo e do leite em pó de cabra.
- ✓ A caracterização térmica da gordura do leite e gordura do leite de cabra foi importante, pois suas propriedades físicas são de grande interesse para a indústria de alimentos.
- ✓ A técnica poderá ser útil no estabelecimento de novos parâmetros para monitoramento de qualidade da gordura dos leites em pó de vaca e de cabra.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, LUIZ RONALDO DE. **LEITE**: Caracterização físico-química, qualidade, legislação e beneficiamento. Lavras: UFLA/ FAEPE, 2011. 142 p.
- AGUILERA, J. M; VALLE, J. M; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powders. **Trends in Food Science and Technology**. New York (USA), v.6, n.5, p. 149-155, May, 1995.
- ALBUQUERQUE, T. A. S., **Aplicação da espectroscopia de lente térmica na investigação das propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis**. 2002. (Dissertação de mestrado em física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá (2002).
- ARAÚJO, Júlio M. A. **Química de Alimentos**: Teoria e Prática. 5.ed. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2011.
- ARRUDA, F. A. V; COX, M. **Efeito da estação de parição sobre a produção de leite de cabra das raças Saanen e Anglo-Nubiana**. Sobral: EMBRAPA-CNPC, 1998. (EMBRAPA-CNPC. Comunicado Técnico, 38).
- ASSIS, L.M et al. Ovicidal and larvicidal activity in vitro of *Spigelia anthelmia* Linn. Extractos on *Haemonchus contortus*. **Veterinary Parasitology**. v. 117.p.43-49, 2003.
- BALDERAS-LOPEZ , J. A; MANDELIS , A; GARCIA, J. A., **Ver. Sci. Instrum**. 71. 2933. (2000).
- BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007.
- BELTRÃO FILHO, E.M. **Produção, Composição química e sensorial do leite de cabras, alimentadas com palma forrageira (*Opuntia ficus-indical*. Miller) em substituição ao milho**. 2008. 85f. Tese (Programa de Doutorado Integrado em Zootecnia)-Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2008.

BORIN, A *et al.* Least-squares support vector machines and near infrared spectroscopy for quantification of common adulterants in powdered Milk. **Analytica Chimica Acta**, v. 579, n. 1, p. 25-32, 2006.

BRÁS, L. P *et al.* Multiblock PLS as an approach to compare and combine NIR and MIR spectra in calibrations of soybean flour. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. 75. 91-99. 2005.

BRASIL, L.H.A *et al.* Efeitos do estresse térmico sobre a produção, composição química do leite e respostas termorreguladoras de cabras da raça Alpina. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.29, n.6, p.1632-1641, 2000.

BUGAUD, C.S *et al.* Influence of the nature of alpine pastures on plasmin activity, fatty acid and volatile compound of Milk. **Lait**, v.81, p.401-414, 2001.

CHAGAS, A. C. S *et al.* **Controle de verminose em pequenos ruminantes adaptada para a região de zona da mata/MG e Região Serrana do Rio de Janeiro**. Sobral: EMBRAPA-CNPC, 2005. (EMBRAPA-CNPC. Comunicado Técnico, 30).

CHAPAVAL, L *et al.* **Boas práticas agropecuárias na ordenha de cabras leiteiras**. Sobral: EMBRAPA-CNPC, 2009. (EMBRAPA-CNPC. Comunicado Técnico, 39).

CHENG, Y. *et al.* Screening melamine adulterant in Milk powder with laser Raman spectrometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.23, n.2, p.199-202.2010.

CHILLIARD, Y *et al.* A review of nutritional and physiological factors affecting goat milk lipid synthesis and lipolysis. **Journal of Dairy Science**, v.86, p.1751-1770, 2003.

CHOUDHURRY, A; MUKHERJEE, M; ADHIKARI, B. Thermal stability and degradation of the post-use reclaim milk pouches during multiple extrusion cycles. **Thermochimica Acta**, 430, 87-94.

CHUNG, H; KU, M. S; LEE, J. S. Comparison of near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene. **Vibrational Spectroscopy**. 20. 155-163. 1999.

CONSTANTINO, ROSELI. **Absorção de espectroscopia de lente térmica e de técnicas convencionais no estudo do biodiesel de mamona em função da temperatura**. 2006. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

COSTA, L. M. M. R. **Influência de materiais nanoestruturados no transporte térmico em meio líquido**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2012.

COSTA, R.G; QUEIROGA, R. de C. R. E., PEREIRA, R. A.G. Influência do alimento na produção e qualidade do leite de cabra. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.38, p.307-321, 2009.

COULON, J.B; PRIOLO, A. La qualité sensorielle des produits laitiers et al de la viande dépend des fourrages consommés par les animaux. **INRA Productions Animales**, v.15, n.5,p.333-342, 2002.

CRUZ, RENATA ANTONIO. **Espectroscopia de lente térmica de alta sensibilidade**. 2008. Tese (Doutorado em Física)- Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo. São Paulo.135 p. 2008.

CZERNIAK, A.S et al. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of  $\beta'$   $\rightarrow$   $\beta$  transitions in fat mixtures. **Food Chemistry**, v. 92, p. 133-141, 2005.

DAMODARAN, S; KIRK, L. P; OWEN, R. F. Tradução: ADRIANO BRANDELLI. [et al.].-4.ed.-Porto Alegre: Artmed, 900p. 2010.

DELACROIX-BUCHET, A; LAMBERT, G. **Sensorial properties and typicity of goat dairy products**. Tours/France: International Association of Goat, 2000. P.559-563.

DOWNEY, G et al. Near and mid-infrared spectroscopies in food authentication: coffee varietal identification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 45. 4357-4361. 1

DUBEUF, J.P; MORAND-FEHR, P; RUBINO, R. Situation, changes and future of goat industry around the world. **Small Ruminant Research**, v.51, n.1, p.165-173, 2004.

ELWOOD, P.C. et al. The consumption of milk and dairy foods and the incidence of vascular disease and diabetes: An overview of the evidence. **Lipids**. 45:925-939.2010.

FALCÃO, E. A et al. A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes. **Revista Cerâmica** nº 55. 337-340. 2009.

FERRÃO, M. F et al. Determinação simultânea dos teores de cinzas e proteína em farinha de trigo empregando NIR-PLS e DRIFT-PLS. **Ciênc. Tecnol. Aliment**. Campinas. v. 24, p. 333-340, 2004.

FERREIRA, M.C.C; QUEIROGA, R.C.R.E. Composição química do leite de cabras puras no Curimataú paraibano durante o período de lactação. **Revista do Instituto de Laticínios Candido Tostes**, v.58, n.330, p.21-26, 2003.

FONSECA, L.M. et al. Situação do leite cru em Minas Gerais 2007/2008, III Congresso Brasileiro de Qualidade do Leite, Recife, CCS Gráfica e Editora, 2008, 373 p.

FONTES, A. S. **Efeito térmico produzido por laser para avaliação das propriedades ópticas e térmicas e da presença de adulterantes na bebida do café**. 2000. Dissertação (Mestrado em física) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2000.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **FAOSTAT**. Disponível em < <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> >. Acesso em: 15 de março. 2011.

FOX, P.F. **The major constituents of Milk**. IN: SMIT, G. Dairy processing (Improving Quality). Cambrig: CRC Press, 2003. P. 4-41.

FREITAS, A. M. **Espectroscopia de lente térmica aplicada a vidros aluminossilicatos dopados com nanopartículas de prata e íons Er<sup>+3</sup>**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.

GAVA, ALTAIR JAIM et al. **Tecnologia de Alimentos: Princípios e Aplicações**. - São Paulo: Nobel, 2008.

GERMAN, J.B; DILLARD, C.J. Composition, structure and absorption of milk lipids: a source of energy, fat-soluble nutrients and bioactive molecules. *Critical Reviews in food science and nutrition*. 46(1):57-92. 2006.

GOETSCH, A.L et al. Dairy goat performance with different dietary concentrate levels in late lactation. **Small Ruminant Research**, v.41, p.117-125, 2001.

GOMES, M.I.F.V; BONASSI, I.A; ROÇA, R.O. Características químicas, microbiológicas e sensoriais do leite de cabra congelada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. V.17, n.2, p.11-114, 1997.

GONZALEZ, F.H.D; DÜRR, J.W; FONTANELI, R.S. **Uso do leite para monitorar a nutrição e o metabolismo de vacas leiteiras**. Porto Alegre: UFRGS, 2001.

HA, Y. L; GRIMM, N.K; PARIZA, M. W. Anticarcinogens from fried ground beef: heat altered derivatives of linoleic acid. **Carcinogenesis**. 8: 1881-1887.

HAENLEIN, G.F.W. Goat milk in human nutrition. **Small Ruminant Research**, v.51, n.1, p.155-163, 2004.

HELFER, G. A et al. Publicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. **Ciênc. Tecnol. Aliment**. v.26. n° 4, 2006.

HELDRICH, K. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemists**. Arlington. 15ª ed. 807. 1990.

HOLLER, F. JAMES; SKOOG, DOUGLAS A; CROUCH, STANLEY R. **Princípios de análise instrumental**. Tradução para o português: CÉLIO PASQUINI et al [Coord.]. 6ª ed. Porto alegre. 2009.

IDF-INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. The health benefits of milk and dairy products. **Bulletin International Dairy Federation**. Bruxelles. Belgium. 477. 2007.

INON, F.A; GARRIGUES, S; GUARDIA, M. Nutritional parameters of commercially available Milk samples by FTIR and chemometric techniques. **Analytica Chimica Acta**, V.513, n.2, p. 401-412, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Banco de dados agregados SIDRA. **Censo agropecuário 2006**. Disponível em < <http://www.sidra.ibge.gov.br> > Acesso em: 10 dez. 2010.

IRUDAYARAJ, J; XU, F; TEWARI, J. Rapid determination of invert cane sugar adulteration in honey using FTIR spectroscopy and multivariate analysis. **Journal of Food Science**. 68. 2040-2045. 2003.

JANKOVSKÁ, R; ŠUSTOVÁ, K. Analysis of Cow Milk by Near-infrared Spectroscopy. **Czech Journal of Food Science**, v.21, p.123–128, 2003.

JAUBERT, G; BODINI, J; JAUBERT, A. Biochemical characteristics and quality of goat Milk. In: MORAND-FEHR, P. (Ed.) **Recent advances in goats research**. Zaragoza: CIHEAM-JAMZ, 93p. 1997.

JIMÉNEZ PÉREZ, J.L et al. Thermal diffusivity study of cheese fats by thermal lens detection. **Eur. Phys. J. Special Topics**. 153, 511–513 (2008).

JOSEPH, S. A et al. **Optics Communications**, 283. 313 (2010).

KALASINSKY, K. S. Industrial applications of vibrational spectroscopy. **Trend. Anal. Chem**. Amsterdam. v.9, n.3, p. 83-89, 1990.

KAROUI, R.; DE BAERDEMAEKER, J. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of the quality and identity of dairy products. **Food Chemistry**. V.102, n.3, p. 621-640, 2007.

LEITE, J.L.B et al. **Comércio Internacional de Lácteos**. 2.ed. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, 2009.

LECERF, J. M. Acids gras et maladies cardiovasculaires. **Sciences des Aliments**. 28:53-57.2008.

LEGRAND, P. Intérêt nutritionnel des principaux acides gras des lipides laitiers. **Sciences des Aliments**. 28:34-43. 2008.

LUNA, P et al. Changes in the milk and cheese fat composition of ewes fed commercial supplements containing linseed with special reference to the CLA content and isomer composition. **Lipids**. 40 (5). 445-454. 2005.

LAKOWIEZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3 ed. Springer. New York. 2006.

LEBOEUF, B et al. Place de la maîtrise de la reproduction dans la sélection en chèvres laitières. INRA. **Produ. Anim.**, v.21, n.5, p.391-402, 2008.

LE DOUX, M et al. Occurrence of trans-C18:1 fatty acid isomers in goat milk: effect of dietary regimens. **Journal of Dairy Science**, v.85, p.190-197, 2002.

LEI, Yu et al. Analysis of crystallized lactose in milk powder by Fourier-transform infrared spectroscopy combined with two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Journal of Molecular Structure** n° 974. p. 88–93. 2010.

LEWIS, R. N. A H; ELTHANEY, Mc. The structure and organization of phospholipid bilayers as revealed by infrared spectroscopy. **Chemistry and Physics of Lipids**. 96, 9-21. 1998.

LI, W; TSANG, Y. M; LEE, F. S. C. Development of near infrared diffuse reflectance spectroscopy for rapid screening and authentication of Chinese material medical. **Analytical Sciences**. 117. 439-442. 2001.

LIMA, SANDRO MARCIO. **Espectroscopia de lente térmica de população em sólidos dopados com íons terras-raras**. Tese (Doutorado em física). 2002. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Paulo.149 p. 2002.

LUCAS, A et al. Relationships between animal species (cow *versus* goat) and some nutritional. **Small Ruminant Research**, v.74, n.1, p.243-248, 2008.

LUCENA, J.A et al. **Efeitos da somatotropina bovina recombinante (BST), da raça e da alimentação sobre a produção de leite de cabra no nordeste do Brasil**. Sobral: EMBRAPA-CNPC, 2008. (EMBRAPA-CNPC. Comunicado Técnico, 36).

MAZZANTI, G et al. Orientation and phase transitions of fat crystals under shear. **Crystal Growth & Design**, v. 3, n. 5, p. 721-725, 2003.

MORAND-FEHR, P et al. Effets del'alimentation sur la qualité du lait et des fromages de chèvres. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GOATS, 7., 2000, France. **Proceeding**. France: IGA, 2000.

MORGANO, M. A; FARIA, C.G; FERRÃO, M.F . Determination of protein in raw coffee for NIR spectroscopy and regression PLS. **Ciêñ. Tecnol. Aliment**. Campinas. v. 25, n.1, p. 25-31, 2005.

MOROS, J; GARRIGUES, S; DE LA GUARDIA, M. Evaluation of nutritional parameters in infant formulas and powdered Milk by Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 593, n.1, p. 30-38, 2007.

NAKANISHI, K; SOLOMON, P. H. **Infrared absorption spectroscopy**. San Francisco: Holden-Day, INC. 1977.

NOCEK, J.E. Bovine acidosis: implications on lameness. **Journal of Dairy Science**, v.80, n.5, p.1005-1028, 1997.

NSG GROUP. **Thermal lens spectroscopy**. [HTTP://www.nsg.cojp/en/it/c2/lens/tlm.html](http://www.nsg.cojp/en/it/c2/lens/tlm.html)  
Acesso em 17 de novembro de 2012.

NUNES, E. C. B. **Propriedades ópticas e térmicas da oleína de palma**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2008.

OLIVEIRA, Maria C. P. P. **Espectrofotometria no infravermelho por metodologia FTIR (Fourier Transform Infrared)**: validação da análise do teor de uréia e de outros parâmetros de qualidade do leite. Dissertação (Mestrado em veterinária). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2011.

OLIVEIRA, Maricê Nogueira. **Tecnologia de Produtos Funcionais**. São Paulo: Editora Atheneu, 2009.

ORDÓÑEZ, JUAN. A (org.). **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, v.1 .2005.

PAPPAS, C. et al. Comparison of classical and ultrasound-assisted isolation procedures of cellulose from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) and eucalyptus (*Eucalyptus rodustrus* sm.). **Ultrasonics Sonochemistry**, 9, 19-23. 2002.

PARODI. P. W. Milk lipids: their role as potential anti-cancer agents. **Sciences des Aliments**. 28:44-52. 2009.

PASSOS, J. P. R. **Espectroscopia de lente térmica aplicada ao sistema ácido oleico/beta caroteno**. 2007. Dissertação. Mestrado em Física. Universidade Federal do Pará. Belém. PA. 2007.

PAVIA, DONALD. L et al. **Introdução à espectroscopia**. Trad. Pedro Barros. – São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PELEG, M; HOLLENBACH, A. M. Flow conditions and anticaking agents. **Food Technology**. Massachusetts (USA), v.38, nº 3, p.95-102, Mar. 1984.

PEREZ JUNIOR, F; RIBAS.N.P; MONARDES, H.G. Proteína, Gordura e Lactose em amostras de leite de tanques. In. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia, 39., 2002. Recife. **Anais... Recife**: Sociedade Brasileira de Zootecnia, 2002. 1CD-ROM.

PERRONE, ÍTALO TULER; STEPHANI, RODRIGO; NEVES, BRAZ DOS SANTOS. **Doce de leite**: aspectos tecnológicos. Juiz de Fora: do autor. 2011.

PERRONE, Í. T; OLIVEIRA, L. N; FARIA, L. M. G. C. Aspectos tecnológicos da produção do leite em pó instantâneo. **Rev. Inst. Latic. Candido Tostes**. Mar/Abr, nº 361, 63: 35-37, 2008.

PREREIRA, D. B. C. **Físico-química do leite e derivados**: métodos analíticos. 2º ed. Juiz de Fora: EPAMIG, 2001.

PROD'HOMME, L. **Physics and Chemistry of Glasses**, vol. 1 (4), 119. 1960.

QUEIROGA, R.C.R.E et al. Influência do manejo do rebanho, das condições higiênicas da ordenha e da fase de lactação na composição química do leite de cabras Saanen. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.36, p.1-4, 2007.

RAYNAL-LJUTOVAC, K et al. Composition of goat and sheep milk products: An update. **Small Ruminant Research**, v.79, p.57-72, 2008.

REID, L. M et al. Differentiation of Apple juice samples on the basis of heat treatment and variety using chemometric analysis of MIR and NIR. **Food Research International**. 38. 1109-1115. 2005.

REIS, G.L; ALVES, A.A; LANA, A.M.Q. Procedimento de coleta de leite cru individual e sua relação com a composição físico química e a contagem de células somáticas. **Ciência Rural**. V.37, n.4, p.1134-1138, 2007.

RIBEIRO, E. P; ELISENA, A.G. S. **Química de Alimentos**. 2ª ed – São Paulo: Editora Blucher, 2007.

RIBEIRO, S.D.A. Agronegócio do leite caprino: produção, comercialização e processamento. IN: SEMINÁRIO NORDESTINO DE PECUÁRIA. 2001, Fortaleza. **Anais. Fortaleza:** Federação da Agricultura do Estado do Ceará, 2001.v.6., 11-47.

RODRIGUEZ-OTERO, J. L; HERMIDA, M; CENTENO, J. Analysis of dairy products by nearinfrared spectroscopy: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.8 p. 2815–2818,1997.

RODRIGUES L. N. **Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratados para a produção de etanol celulósico**. Dissertação (Mestrado em física). Universidade Federal de Juiz de Fora. 2012.

ROHLING, J.H., **Lente térmica diferencial**: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros. 2001. Dissertação (Mestrado em física). Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2001.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2.ed.- São Paulo: Editora UNESP, 2008.

SANZ SAMPELAYO, M.R et al. Influence of type of diet on the fat constituents of goat and sheep milk. **Small Ruminant Research**, v.68, p.42-63, 2007.

SANZ SAMPELAYO, M. R. S et al. Effects of concentrates with different contents of protected fat rich PUFAs on the performance lactating Granadina goats. Part II. Milk production and composition. **Small Ruminant Research**, v.43, p.141-148, 2002.

SCHMIDELY, P; MORAND-FEHR, P; SAUVANT, D. Influence of extruded soybeans with or without bicarbonate on Milk performance and fatty acid composition of goat milk. **Journal of Dairy Science**, v.88, p.757-765, 2005.

SILVA, A. P. **Implantação das técnicas de fotoacústica e  $\mu$ sc e aplicações em sistemas vítreos**. 2011. 203f. (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

SILVA, RUBENS. **Geometria otimizada para a espectroscopia de lente térmica: aplicações em óleos vegetais e líquidos transparentes**. 2008. 92f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SILVEIRA, T.M.L et al. Comparação entre métodos de referência e análise eletrônica na determinação da composição do leite bovino. **Arquivo Brasileiro de Medicina e Zootecnia**. v.56.n.6.p.782-787.2004.

SILVERSTIEN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOCRATES, G. Infrared characteristic group frequencies. Tables and charts Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 2 and ed. 1997.

STEIJNS, J. M. Dairy products and health: Focus on their constituents or on the matrix. **International Dairy Journal**. v. 18: 425-435. 2008.

WALSTRA, P. et al. **Ciência de la leche y tecnologia de los productos lácteos**. Zaragoza: Editora Acribia, 2001.

WEAVER, R.W.V. Near infrared reflectance analysis applied to dairy products. Proc. of a Seminar. University of Reading, London. **Royal Society of Chemistry**. p .91-102. 1984.

WU, D; FENG, S; HE, Y. Infrared spectroscopy technique for the nondestructive measurement of fat content in milk powder. **Journal of Dairy Science**, v. 90, n. 8, p. 3613-3619, 2007.

WU, D; FENG, S; HE, Y. Short-wave near-infrared spectroscopy of milk powder for brand identification and component analysis. **Journal of Dairy Science**, v. 91, n. 3, p. 939-949, 2008.

WU, D; HE, Y; FENG, S. Short-wave near-infrared spectroscopy analysis of major compounds in milk powder and wavelength assignment. **Analytica Chimica Acta**, v. 610, n. 2, p. 232-242, 2008.

WU, D. et al. Study on infrared spectroscopy technique for fast measurement of protein content in milk powder based on LS-SVM. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n.1, p.124-131, 2008.

ZALESKA. H. et al. Formation of carboxymethyl cellulose-casein complexes by electrosynthesis. **Food Hydrocolloids**, v. 16, 215-224. 2002.

**Anexo I - marcação da presença ou ausência de picos de absorção dos compostos orgânicos do leite em pó de vaca.**

X = presença do pico de absorção; Ø = ausência do pico de absorção.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	ALII1	ALII2	ALII3	ALII4	ALI1	ALI2	ALI3	ALI4	ALI5	ALI6
3438	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2927-2925	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2350	X	X	Ø	X	Ø	X	X	X	Ø	Ø
1747	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1660-1650	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1547-1541	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1251-1241	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1160	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1150-1030	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
800-1000	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
722	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
700	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

**Anexo II - marcação da presença ou ausência de picos de absorção dos compostos orgânicos do leite em pó de cabra.**

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	LC1	LC2	LC3	LCD1	LCD2
3438	X	X	X	X	X
2927-2925	X	X	X	X	X
2855-2854	X	X	X	Ø	Ø
2350	X	X	Ø	Ø	Ø
1745	X	X	X	X	Ø
1683-1682	X	X	X	X	X
1549-1547	X	X	X	X	X
1455-1452	X	X	X	X	X
1397	X	Ø	X	X	Ø
1346-1344	X	X	X	Ø	X
1323-1314	X	Ø	X	Ø	Ø
1245-1243	X	X	X	X	X
1168	X	X	X	Ø	Ø
1099-1096	X	X	X	X	X
973-971	X	Ø	Ø	Ø	Ø
890	X	X	X	X	X
727	X	X	X	X	X

X = presença do pico de absorção; Ø = ausência do pico de absorção.

