



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE ALIMENTOS



Área de Concentração: Ciência de Alimentos

IDENTIFICAÇÃO DO TEMPO DE MATURAÇÃO DE QUEIJOS MINAS
ARTESANAIS UTILIZANDO DADOS ANALÍTICOS E FTIR-ATR
ASSOCIADO A TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS

Autor: Josane Cardim de Jesus

Orientador: Prof. Dr^a. Sibelli Passini Barbosa Ferrão

Co-orientador: Prof. Dr. Leandro Soares Santos

ITAPETINGA
BAHIA- BRASIL
Fevereiro de 2019

JOSANE CARDIM DE JESUS

**IDENTIFICAÇÃO DO TEMPO DE MATURAÇÃO DE QUEIJOS MINAS
ARTESANAIS UTILIZANDO DADOS ANALÍTICOS E FTIR-ATR ASSOCIADO A
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS**

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Orientadora: Prof. Dr^a. Sibelli Passini Barbosa Ferrão
Co-orientador: Prof. Dr. Leandro Santos Soares

**ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL
Fevereiro de 2019**

637.3 Jesus, Josane Cardim de
J56i Identificação do tempo de maturação de queijos Minas Artesanais utilizando dados analíticos e FTIR-ATR associado a técnicas quimiométricas. / Josane Cardim de Jesus. - Itapetinga: UESB, 2019.
64p.

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Sob a orientação da Profª. D.Sc. Sibelli Passini Barbosa Ferrão e coorientação do Prof. D.Sc. Leandro Soares Santos.

1. Queijos Minas Artesanais - Análise multivariada. 2. Queijos Minas Artesanais - Processo de cura. 3. Produtos lácteos. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. II. Ferrão, Sibelli Passini Barbosa. III. Santos, Leandro Soares. IV. Título.

CDD(21): **637.3**

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Queijos Minas Artesanais - Análise multivariada
2. Queijos Minas Artesanais - Processo de cura
3. Produtos lácteos



Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
 Recredenciada pelo decreto estadual nº 18.825 de 04.07.2018
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos
 PPG-ECAL / UESB



Áreas de Concentração: Engenharia de Alimentos
 Ciência de Alimentos

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: IDENTIFICAÇÃO DO TEMPO DE MATURAÇÃO DE QUEIJOS MINAS ARTESANAIS UTILIZANDO DADOS ANALÍTICOS E FTIR-ATR ASSOCIADO À TÉCNICA QUIMIOMÉTRICA

Autor (a): JOSANE CARDIM DE JESUS

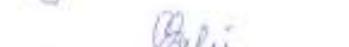
Orientador (a): Prof.ª Dr.ª Sibelli Passini Barbosa Ferrão

Coorientador (a): Prof. Dr. Leandro Soares Santos

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de **MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DE ALIMENTOS**, pela Banca Examinadora.


 Prof.ª Dr.ª Gabrielle Cardoso Reis Fontan
 Membro UESB


 Prof. Dr. Josué de Souza Oliveira
 Membro Externo IFBAIANO


 Prof.ª Dr.ª Sibelli Passini Barbosa Ferrão
 Orientadora - UESB
 Presidente da Banca

Itapetinga-BA, 21 de fevereiro de 2019.

"Faça. Continue fazendo. Mesmo que não percebam a evolução. Continue fazendo. Mesmo que não deem valor as transformações. Faça e faça bem feito, mesmo que por estar tão próximo não sejam capazes de notar. Tente, se errar, tente novamente. Se pensar em desistir desista de pensar em desistir e continue acreditando. Quando estiver cansado, respire, se imagine onde deseja estar. Confie!..."

Tico Santa Cruz

A Deus

Aos meus pais

Aos meus irmãos

A Lucas

À Edileusa

Dedico!

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por ter me proporcionando inúmeras conquistas ao longo de minha caminhada e por ter me dado força para lutar contra os muitos obstáculos que a vida nos impõem.

Aos meus pais, José Bruno e Maria Marcolina, por serem meus maiores incentivadores desta jornada percorrida.

Ao meu namorado Lucas, pelo amor, companheirismo, paciência, me acalmando nos momentos mais difíceis e vivendo comigo intensamente em busca desta conquista. Meu amor por você vai além do que eu possa imaginar.

A minha prima “irmã” Edileusa por todo incentivo e amor, você é minha inspiração, meu exemplo.

A minha orientadora, professora Sibelli Passini, pela orientação e contribuição intelectual com tanta paciência e dedicação e, principalmente, pela confiança depositada em mim.

Ao meu co-orientador, professor Leandro Soares, pela contribuição, disponibilidade, ampliando meus conhecimentos e enriquecendo esta pesquisa e acima de tudo pela amizade.

Ao professor Marcelo Resende de Souza e a Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG pelo apoio e contribuição para realização do trabalho.

A toda equipe do Grupo de Estudos em Leite (GEL), pelo incentivo e apoio técnico, em especial a Ben-hur, Grazy e Dani pela grande ajuda na realização do experimento.

As minhas amigas Jaq, Acsa e Keila pelo companheirismo e boa vontade e por tornarem meus dias mais alegres e leves.

A Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos pela oportunidade de formação acadêmica.

A turma de mestrado pelos trabalhos, risadas e momentos de descontração.

A Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

A todos aqueles que por ventura não tenham sido citados, mas que com certeza contribuíram de forma significativa para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
SUMMARY	x
I - INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
II – REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1. Queijo Minas Artesanal	3
2.2. Composição do queijo Minas Artesanal	7
2.3. Processo de maturação dos queijos.....	9
2.3.1. Proteólise.....	10
2.3.2 Lipólise.....	11
2.3.3. Glicólise	11
2.4. Métodos analíticos	12
2.5. Espectroscopia no Infravermelho	13
2.6. Espectroscopia no Infravermelho Médio - MIR	14
2.7. Quimiometria	15
2.7.1. Análise de Componentes Principais – ACP.....	16
2.7.2. Análise de Discriminante - AD	17
2.7.3. Regressão Linear Múltipla - RLM	18
III – OBJETIVOS.....	19
3.1. Objetivo Geral.....	19
3.2. Objetivos específicos	19
IV - MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1. Coleta das amostras	20
4.2. Análises do queijo Minas Artesanal	20

4.2.1. Medidas analíticas (composição química e físico-química)	20
4.2.2. Aquisição dos espectros do queijo Minas Artesanal das frações casca e miolo	22
4.3. Quimiometria	22
4.3.1. Delineamento experimental dos dados	22
4.3.2. Tratamento dos dados para análise multivariada	23
4.4. Análise Estatística Multivariada	23
4.4.1 Análise de Componentes Principais - ACP	23
4.4.2. Análise Discriminante - AD	25
4.4.3. Regressão Linear Múltipla - RLM	25
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1. Análise Multivariada dos queijos Minas Artesanais de acordo com o tempo de maturação utilizando dados de composição química e caracterização físico-química	27
5.1.1. Análise de Componentes Principais – ACP	27
5.1.2. Análise discriminante - AD	30
5.1.3. Regressão Linear Múltipla - RLM	32
5.2. Análise Multivariada para classificação de queijo Minas Artesanais de acordo com o tempo de maturação utilizando dados do FTIR-ATR	33
5.2.1. Espectros dos queijos Minas Artesanais	33
5.2.2. Análise de Componentes Principais - ACP	36
5.2.3. Análise Discriminante - AD	38
5.2.4. Regressão Linear Múltipla - RLM	40
5.3. Amostras Comerciais	42
VI - CONCLUSÕES	43
VII - REFERÊNCIAS	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa das microrregiões produtoras de queijo Minas Artesanal.....	4
Figura 2 - Fluxograma de produção de queijo Minas Artesanal.	5
Figura 3 – Esquema dos índices de extensão e profundidade da proteólise, aplicáveis à hidrólise das Caseínas.....	10
Figura 4 - Metabólitos principais na fermentação da glicólise por bactérias do ácido lático heterofermentativas e homofermentativas.....	12
Figura 5 - Tipos de vibrações moleculares.....	14
Figura 6 - Gráfico de dispersão das amostras de queijos Minas Artesanais para casca.	29
Figura 7 - Gráfico de dispersão das amostras de queijos Minas Artesanal para miolo.....	30
Figura 8 - Espectros dos queijos obtidos por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier associada a Reflexão Atenuada Total (FTIR-ATR), a) espectro da fração casca e b) espectro da fração miolo.....	35
Figura 9 - Dispersão dos escores dos dados de FTIR-ATR dos queijos de acordo com os tempos de maturação das frações casca (a) e miolo (b).	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Médias e desvio padrão das análises de composição química e físico-químicas das frações da casca dos queijos Minas Artesanais.	27
Tabela 2 - Médias e desvio padrão das análises de composição química e físico-químicas das frações do miolo dos queijos Minas Artesanais.	28
Tabela 3 - Regiões espectrais de amostras de queijos Minas Artesanais.	34
Tabela 4 - Valores preditos e valores esperados dos tempos de maturação das amostras de queijos Minas Artesanais para os dados de composição química e caracterização físico-química e de FTIR-ATR.....	42

JESUS, J. C. **Identificação do tempo de maturação de queijos Minas Artesanais utilizando dados analíticos e FTIR-ATR associado a técnicas quimiométricas.** Itapetinga – BA: UESB, 2019. 63p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).

RESUMO

A identificação do tempo de maturação de queijos Minas Artesanais pode ser considerada bastante importante na avaliação da qualidade do queijo e envolve o uso de técnicas invasivas e demoradas e, portanto, existe um interesse considerável na utilização de técnicas instrumentais que permitem avaliações mais objetivas, rápidas e menos dispendiosas da qualidade do queijo. Objetivou-se com este trabalho a identificação do tempo de maturação dos queijos Minas Artesanais utilizando dados analíticos e FTIR-ATR associado a técnicas quimiométricas. Foram coletadas amostras de queijos Minas Artesanais de 8 produtores cadastrados no Instituto Mineiro de Agropecuária – IMA. As amostras foram maturadas nas próprias queijarias nos tempos de maturação (T1, T7, T14, T21, T28, T45 e T60 dias) e enviadas ao laboratório onde foram fracionadas em casca e miolo para análises de composição química (umidade, GES, resíduo mineral fixo, nitrogênio total e proteólise) e caracterização físico-química (a_w , pH, acidez, índice de cor) e em FTIR-ATR. Para análise dos dados foram utilizadas as técnicas multivariadas de Análise de Componentes Principais (ACP), Análise de Discriminante (AD) e Regressão Linear Múltipla (RLM). As técnicas utilizadas foram adequadas para separação das amostras de queijos Minas Artesanais de acordo com o tempo de cura para ACP e AD e na identificação do tempo de maturação para RLM. Na ACP as amostras foram separadas em dois grupos, sendo o primeiro grupo formado pelas amostras de queijo maturadas nos tempos (T1, T7, T14 e T21 dias) e o segundo pelas amostras de queijos maturadas nos tempos (T28, T45 e T60 dias) para as duas frações analisadas, já para AD foram obtidas boas taxas de classificação para as frações analisadas. Para RLM as equações de regressão foram capazes de prever o tempo de maturação dos queijos. Assim, pode-se concluir que a aplicação de técnicas quimiométricas associados às medidas analíticas e ao FTIR-ATR são ferramentas eficazes na identificação do tempo de maturação de queijos.

Palavras Chaves: Análise multivariada, processo de cura, produtos lácteos.

JESUS, J. C. **Identification of the maturation time of artisanal mines using analytical data and FTIR-ATR associated with chemometric techniques.** Itapetinga – BA: UESB, 2019. 63p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).

SUMMARY

The identification of the time of maturation of Minas Artesanais cheese can be considered very important in the evaluation of cheese quality and involves the use of invasive and time-consuming techniques and therefore, there is a considerable interest in the use of instrumental techniques that allow more objective, quick evaluations and less expensive for cheese quality. The objective of this work was to identify the maturation time of Minas Artesanais cheeses using analytical data and FTIR-ATR associated with chemometric techniques. Samples of Minas Artesanais cheeses were collected from 8 producers registered at the Minas Gerais Institute of Agropecuaria - IMA. (T1, T7, T14, T21, T28, T45 and T60 days) and sent to the laboratory where they were fractionated in shell and kernel for analyzes of chemical composition (moisture, GES, mineral residue fixed, total nitrogen and proteolysis) and physical-chemical characterization (aw, pH, acidity, color index) and FTIR-ATR. For analysis of the data, we used the multivariate techniques of Principal Component Analysis (ACP), Discriminant Analysis (AD) and Multiple Linear Regression (RLM). The techniques used were suitable for separating the Minas Artesanais cheeses samples according to the curing time for ACP and AD and in the identification of ripening time for RLM. In the ACP the samples were separated into two groups, the first group formed by the cheese samples matured at the times (T1, T7, T14 and T21 days) and the second one by the cheeses samples matured at the times (T28, T45 and T60 days) for the two fractions analyzed, for AD, good classification rates were obtained for the fractions analyzed. For RLM the regression equations were able to predict the maturation time of the cheeses. Thus, it can be concluded that the application of chemometric techniques associated with the analytical measures and the FTIR-ATR are effective tools in the identification of cheese maturation time.

Key words: Multivariate analysis, curing process, dairy products.

I - INTRODUÇÃO GERAL

1.1. INTRODUÇÃO

Os queijos mineiros estão entre os produtos artesanais mais populares consumidos no Brasil. É um produto fabricado por pequenos produtores rurais, utilizando práticas tradicionais e leite cru, com legislação específica que regula a sua produção e comercialização no Estado de Minas Gerais. O Estado tem destaque nessa atividade com sete microrregiões reconhecidas oficialmente como produtoras de queijos Minas Artesanais: Araxá, Canastra, Cerrado, Campo das Vertentes, Serro, Serra do Salitre e Triângulo, sendo que cada microrregião possui uma combinação de clima, altitude e pastagem nativa, que conferem ao queijo um sabor autêntico de cada microrregião.

Devido ao fato desses queijos possuírem um grande significado social, econômico e cultural e serem reconhecidos nacionalmente e internacionalmente, existe grande preocupação em torno de sua segurança, qualidade e autenticidade (ARCURI, 2013). A legislação brasileira determina que queijos fabricados a partir de leite cru só podem ser vendidos após o período de maturação de 60 dias (BRASIL, 2000). Por outro lado, os queijos artesanais produzidos no Estado de Minas Gerais atendem a legislação específica do Estado, Lei Nº 20.549/2012 (MINAS GERAIS, 2012) que pela Portaria Nº 1305/2013 do Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), estabelece que o período mínimo de maturação do queijo Minas Artesanal produzido na microrregião do Serro é de 17 dias e mínimo de 22 dias para as microrregiões da Canastra, Cerrado, Araxá e Campo das Vertentes (IMA, 2013).

Portanto, a maturação é uma etapa importante para que o queijo alcance a segurança microbiológica e desenvolva as características sensoriais e de textura típicas de queijos maturados para serem comercializados. No entanto, é sabido que os queijos mineiros artesanais são muitas vezes comercializados frescos e refrigerados, sem as devidas características de sabor e texturas estarem desenvolvidas pelo processo de maturação adequado, podendo colocar em risco a saúde dos consumidores. Assim, a identificação do tempo de maturação de queijo é uma parte importante da avaliação da qualidade do queijo Minas Artesanal.

Vários métodos vêm sendo realizados para avaliar o período de maturação dos queijos, que incluem métodos químicos e físico-químicos (pH, proteínas, umidade), eletroforese e cromatografia, que utilizam equipamentos e reagentes de elevado custo (GAN et al., 2016).

O uso de técnicas rápidas, simples e confiáveis como a espectroscopia no infravermelho para determinar a maturação do queijo torna-se uma alternativa viável e vem

sendo aplicada na determinação de diversos parâmetros dos queijos, como gordura, umidade, proteínas e modificações físico-químicas durante a maturação.

As ferramentas quimiométricas podem ser aplicadas aos dados gerados a partir de uma variedade de metodologias analíticas como cromatografia, espectroscopia no infravermelho, calorimetria e métodos químicos e físico-químicos no monitoramento dos parâmetros de qualidade ou autenticidade de vários produtos alimentícios, incluindo produtos lácteos. Existem várias ferramentas quimiométricas, incluindo ferramentas de redução do conjunto dos dados, reconhecimento de padrões e classificação multivariada e técnicas de regressão, sendo as técnicas de regressão consideradas ferramentas úteis na construção de modelos preditivos, ou seja, na construção de modelos que podem prever os parâmetros ou características de vários produtos alimentícios, incluindo as mudanças que ocorrem durante o período de maturação dos queijos (GORI et al., 2012; KAMAL e KAROUI, 2015)..

Objetivou-se identificar o tempo de maturação dos queijos Minas Artesanais produzidos na microrregião da Serra do Salitre - MG utilizando dados analíticos e de FTIR-ATR associados a técnicas quimiométricas.

II – REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Queijo Minas Artesanal

O queijo é considerado um dos alimentos mais antigos que se tem registro na história da humanidade, fazendo parte do grupo dos produtos fermentados produzidos a partir de leite. Existem várias teorias sobre seu surgimento, sendo a mais aceita a que coincide com a revolução agrícola, ocorrida com a domesticação de plantas e animais, entre os rios Tigres e Eufrates, no Iraque, há 8.000 anos (DE PAULA, CARVALHO, FURTADO, 2008).

No Brasil, a produção de queijo teve início com a colonização portuguesa, com a fabricação de queijo fresco similar ao queijo Serra da Estrela de Portugal. Durante a corrida do ouro nas serras mineiras, na segunda metade do século XVIII, o leite produzido pelos rebanhos para a alimentação dos exploradores passou a ser utilizado para a produção do queijo Minas nas fazendas. Teve sua fabricação iniciada pelos colonos portugueses, sendo levado à capital do Império onde teve boa aceitação, passando a ser conhecido como Queijo de Minas, dando origem aos queijos: Minas frescal, Minas curado ou Padrão, queijo Minas Artesanal da Serra da Canastra, Minas de Araxá, entre outros (ABREU, 1999; MARTINS, 2006).

O queijo Minas Artesanal da Serra da Canastra, como ficou conhecido o produto, era produzido a partir de leite cru e encontrou nas condições serranas do estado um ambiente ideal que, somado a outros fatores, conferiram ao produto características peculiares (MARTINS, 2006).

Com a decadência da mineração, a produção de queijo se consolidou na economia e seu modo de fabricação foi passado ao longo de gerações, transformando-o em patrimônio cultural, gastronômico e econômico do Estado, movimentando a economia e empregando famílias de pequenos produtores rurais de algumas regiões de Minas Gerais (PERRY, 2004; NOBREGA, 2012).

A denominação de queijo artesanal é conferida em virtude do modo de produção dos queijos, seguindo técnicas tradicionais de elaboração que são repassadas ao longo de gerações entre famílias e comunidades nas regiões onde são produzidos (OLIVEIRA et al., 2017).

O Estado de Minas Gerais se destaca como o principal produtor de queijos artesanais no país. Estimativas indicam que 220 mil toneladas/ ano de queijos artesanais são produzidos no Estado (EMATER, 2018), que conta com sete microrregiões produtoras destes queijos reconhecidas pela Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais (EMATER) e cadastradas no Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), sendo elas:

Araxá, Canastra, Cerrado, Campo das Vertentes, Serro, Serra do Salitre e Triângulo Mineiro (Figura 1). Cada microrregião combina de maneira exclusiva características distintas de clima, solo, genética do gado, origem do coalho, soro fermento e técnicas particulares de produção dos queijos, que resultam em produtos com sabor e textura inigualáveis (EMATER, 2009; IMA, 2009, 2014a, 2014b).

A região de Serra do Salitre ocupa uma área de 1.295,3 km² e o clima da região sofre variação da temperatura durante o ano, com invernos frios e secos e verões úmidos (CIDADE-BRASIL, 2018). Foi reconhecida em 2014 pelo IMA como região produtora do queijo Minas Artesanal, porém, antes fazia parte dos 22 municípios pertencentes à região do Cerrado, região que pelo decreto Estadual teve a redução do tempo de maturação dos queijos de 60 dias para 22 dias após pesquisas científicas realizadas (IMA, 2014b). Segundo Minas Gerais (2012) o período de maturação inferior ao regulamentado para os queijos produzidos no Município de origem, altera a classificação dos queijos, que deixa de ser um queijo curado e passa a ser considerado como queijo meia cura, ou seja, como os queijos produzidos na região do Cerrado possui tempo de maturação de 22 dias para serem comercializados, esses queijos são considerados como queijos curados e abaixo desse tempo (22 dias), são considerados queijos meia cura. Então, considerando que a Serra do Salitre por ser uma região próxima às cidades que compõem a região do Cerrado pressupõe que a mesma possui características semelhantes às cidades da região do Cerrado. Atualmente estudos estão sendo realizados para reduzir o tempo de maturação dos queijos produzidos na região da Serra do Salitre (IMA, 2013; IMA, 2014b).

Figura 1 - Mapa das microrregiões produtoras de queijo Minas Artesanal.

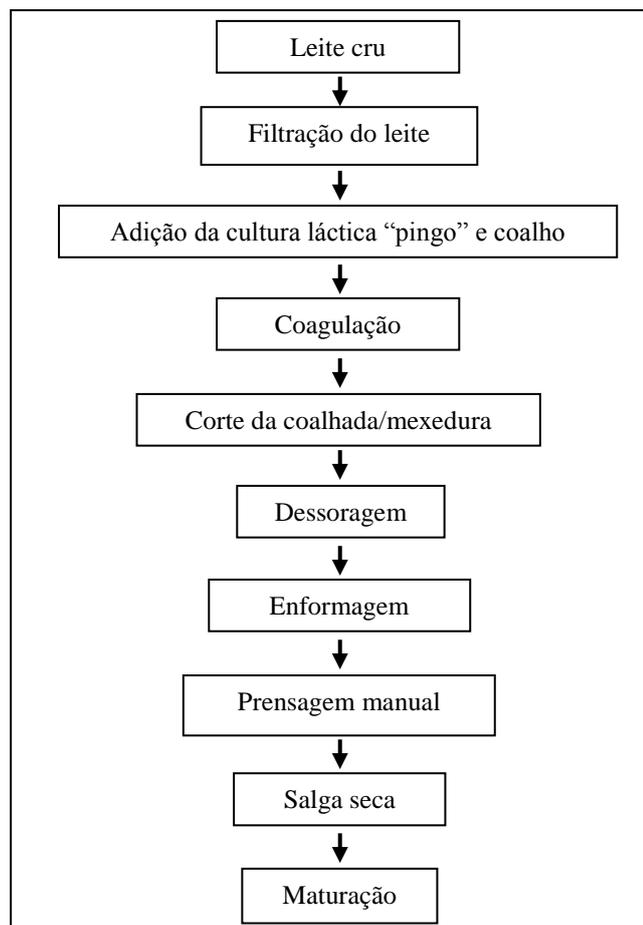


Fonte: Portal do Queijo (2018)

A produção do queijo Minas Artesanal garantiu ao longo do tempo a sustentabilidade das famílias e se difundiu no Estado, se transformando em um produto reconhecido internacionalmente (SOUZA et al., 2015; SOBRAL et al., 2017). Para garantir a produção e a qualidade dos queijos, o governo de Minas Gerais, por meio do IMA, regulamentou a produção de Queijo Minas Artesanais, que segundo a Lei nº 14.185 (IMA, 2002), determina que queijo Minas Artesanal é o queijo produzido segundo a tradição histórica e cultural da região onde for produzido, fazendo uso de leite integral, hígido, recém ordenhado e cru, retirado e beneficiado na propriedade de origem, que apresente consistência firme, cor e sabor próprios, massa uniforme, isenta de corantes e conservantes, com ou sem olhaduras mecânicas.

Segundo a Lei Estadual 20.549 de 2012 (MINAS GERAIS, 2012), o processo de fabricação do queijo Minas Artesanal deve ser realizado de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma de produção de queijo Minas Artesanal.



Fonte: MINAS GERAIS (2012).

Na produção do queijo, que se inicia após a ordenha que pode ser manual ou mecânica, o leite é levado à queijaria, onde é filtrado em filtro ou tecido sintético, em seguida transferido para o tanque de fabricação e adicionado o “pingo” e coalho, ocorrendo a etapa de coagulação (COSTA et al., 2009).

O pingo também conhecido como cultura endógena, é definido como fração do soro fermentado, originado do dessoramento de queijos produzidos no dia anterior, que é coletado e utilizado como fermento. A composição do soro fermento é característica de cada região produtora e contém culturas lácticas específicas e certa quantidade de sal, que age como inibidor de alguns microrganismos indesejáveis e confere ao queijo características típicas de sua variedade (RESENDE et al., 2011).

Após a coagulação que pode durar de 40 a 60 minutos, a depender do coalho utilizado, a coalhada é cortada e deixada em repouso, seguida de agitação até a obtenção do ponto da massa, em seguida é realizada a dessoragem e feita a compressão da massa com as mãos ou com o auxílio de tecido nas formas. É realizada a primeira salga da massa, utilizando sal grosso, que é adicionado na superfície do queijo no período que pode variar entre 6 a 12 horas, virando-se o queijo e repetindo-se o processo. Nesse momento o “pingo” é coletado para a produção do queijo do dia seguinte. Os queijos são retirados das formas e colocados em prateleiras de madeira para iniciar o processo de maturação em salas próprias à temperatura ambiente, até a sua comercialização (COSTA et al., 2009).

Os queijos possuem formato cilíndrico, sua casca é esbranquiçada, tendendo a se transformar em uma crosta fina e amarelada, pela perda de umidade durante a maturação, resultando na concentração dos sólidos. No seu interior a massa é branca e resistente, podendo apresentar pequenas olhaduras mecânicas (DORES, 2007).

Considerando que esse tipo de queijo é produzido a partir de leite cru e não submetido a tratamento térmico, existe o risco do produto ser veiculador de microrganismos patogênicos. Portanto, uma série de implicações legais e sanitárias são geradas, antes e após a sua fabricação para garantir a sanidade do produto até chegar ao consumidor, como: normas de fabricação; embalagem e transporte do queijo; obrigatoriedade de certificação de qualidade dos produtores e o cadastramento oficial das queijarias junto ao (IMA), estabelecimento do período mínimo de 60 dias de maturação e selo Federal SIF (Selo de Inspeção Federal), para que o queijo alcance a estabilidade e a segurança microbiológica, para assim ser comercializado fora do estado de Minas Gerais (DORES e FERREIRA, 2012; SOUZA et al., 2015).

Porém, este longo tempo de maturação levou à insatisfação dos produtores, os quais alegaram prejuízo econômico e modificação sensorial de seus produtos, levando dessa forma a comercialização ilegal. Em um esforço para reduzir a venda ilegal dos queijos, uma nova legislação Estadual foi aprovada em 2011, o que permitiu uma redução no tempo de maturação, desde que estudos específicos mostrassem que a redução do tempo de maturação garantiria a produção de queijos seguros (CAMPAGNOLLO, 2018).

Em 2013 foi aprovada a Portaria Estadual nº 1305 liberando o período de maturação dos queijos das regiões do Serro para um mínimo de 17 dias e para as microrregiões da Canastra, Cerrado, Araxá e Campo das Vertentes para um mínimo de 22 dias, porém, para as demais regiões ficou mantido o período de no mínimo 60 dias de maturação (IMA, 2013).

Atualmente, uma nova Lei Federal nº 13680/2018 entrou em vigor permitindo a comercialização dos produtos fabricados artesanalmente em todo território nacional e retira do órgão Federal MAPA a fiscalização desses produtos que passa a ser de responsabilidade dos órgãos de saúde pública dos Estados (BRASIL, 2018). O IMA dispõe sobre o estabelecimento de diretrizes para a produção de queijo Minas Artesanal, que pela portaria nº 1305 (IMA, 2013) estabelece que a produção do queijo Minas Artesanal, deve ser fabricado exclusivamente a partir de leite cru integral, de produção própria, com utilização de soro fermento “pingo”, coalho e sal e, no ato da prensagem, apenas o processo manual, em regiões específicas do Estado de Minas Gerais com a nova lei, o IMA não possui mais competência legal para fiscalizar os estabelecimentos cadastrados e produtores do queijo Minas Artesanal, que passam a ser identificados como produto artesanal através do selo “ARTE” e comercializado em todo território nacional.

2.2. Composição do queijo Minas Artesanal

O queijo Minas Artesanal por ser um produto fabricado em diferentes regiões do Estado de Minas Gerais pode ter sua composição química variável. Gonçalves (2015) afirma que a composição de produtos alimentícios pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada e o processamento em que é submetido. Portanto, as características de cada microrregião (clima, solo, genética do gado, coalho, “pingo” e técnicas de produção dos queijos) produtora do queijo Minas Artesanal podem influenciar diretamente nos parâmetros do produto final.

O queijo Minas Artesanal não possui especificação e nem regulamento sobre a sua composição química, apenas uma Lei Estadual n. 14.185, (MINAS GERAIS, 2002) que estabelece o teor de umidade de 45,9%. Queijos recém-fabricados apresentam umidade

elevada, enquanto queijos maturados apresentam menor umidade por conta da evaporação da água durante o processo de maturação. O Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijos Brasileiros - RTIQ (BRASIL, 1996), classifica os queijos em baixa umidade até 35,9%, média umidade entre 36,0 e 45,9%, alta umidade 46,0 e 54,9% e muita alta umidade não inferior a 55,0%. Silva et al. (2012) avaliaram a composição química de queijos Minas Artesanais frescos e curados e obtiveram resultados para umidade 47,24% para os queijos frescos, se classificando como queijo de alta umidade e 32,81% para queijos curados, sendo classificado como queijos de baixa umidade.

Quanto ao teor de gordura de acordo com o RTIQ os queijos podem ser classificados de acordo com o teor de Gordura no Extrato Seco (GES), sendo denominados gordos quando apresentam um teor GES entre 45 a 59,9%, semi-gordos entre 25 a 44,9%, magros entre 10 e 24% e desnatados com teores de GES abaixo de 10%. Fatores como a região e alimentação do gado influenciam diretamente no teor de gordura do leite e conseqüentemente na variação desse no queijo Minas Artesanal. Oliveira et al. (2017) avaliaram a composição química de queijos Minas Artesanais produzidos no Alto do Parnaíba maturados por 9, 16 e 23 dias e obtiveram resultados para Gordura no Extrato Seco valores entre 31% a 38% para as amostras analisadas, sendo classificados como queijos semi-gordos independente do período de maturação.

Os teores de umidade e gordura dos queijos Minas Artesanais pode ser influenciado durante o processamento como na etapa de mexedura, a forma de prensagem e as técnicas utilizadas para trabalhar com a massa. Durante o corte da coalhada, se esse procedimento for realizado de maneira brusca pode ocorrer o rompimento da estrutura da coalhada, liberando lipídeos, proteínas e outras substâncias que são perdidas na dessoragem. A força aplicada durante a prensagem da massa provoca maior ou menor compactação da massa, formando queijos com diferentes teores de umidade (LEMPK, 2012).

O teor de proteína no queijo Minas Artesanal é um dos componentes que mais podem ser influenciados durante o processamento. Como cada microrregião possuem técnicas particulares de produção, não há uma padronização na tecnologia de fabricação. As diferenças no processamento podem afetar a retenção de proteínas na coalhada e essas diferenças podem ser destacadas como temperatura do leite no processo de coagulação, corte e mexedura da massa. Maiores percentuais de proteína e gordura no leite influenciam positivamente no rendimento do queijo, no entanto, procedimentos utilizados durante a fabricação afetam positiva ou negativamente no rendimento do produto final (ALMEIDA, 2012; SOARES,

2014). Resende et al. (2010) em seus estudos verificaram que variações na composição dos queijos podem ser explicadas pela falta de padronização durante o processo de produção.

2.3. Processo de maturação dos queijos

A maturação ou cura dos queijos é uma etapa importante, pois é nesse período que suas características são alteradas. Nessa etapa, ocorre um conjunto de transformações de origem química, bioquímica e microbiológicas, que acontecem tanto na casca quanto no interior dos queijos sob a ação de enzimas lipolíticas e proteolíticas (COSTA et al., 2014).

Na maturação, os principais constituintes do queijo (proteínas, lipídeos e carboidratos) sofrem alterações, graduais, modificando as propriedades químicas e físicas da massa, influenciando na textura e formação de compostos responsáveis pelo desenvolvimento do sabor dos queijos (COSTA, 2009). A magnitude em que esses constituintes são alterados é proporcional ao tempo de cura e também é determinada pelas condições ambientais de maturação em que os queijos são submetidos, como umidade relativa do ar (controlando a secagem dos queijos), temperatura (temperaturas mais elevadas aceleram a maturação), fatores intrínsecos do queijo como pH, umidade da massa, como também microrganismos e enzimas endógenas do leite (GALLI et al., 2016).

As alterações bioquímicas que ocorrem durante a maturação dos queijos podem ser divididas em reações primárias (proteólise, lipólise e metabolismo de lactose residual) e secundárias (formação de ácidos graxos livres e aminoácidos) ocasionando alteração na textura dos queijos e formação de sabores e aromas (GAN, 2016). Essas reações foram detalhadas por El Soda (1995), e ocorrem em duas etapas: a primeira é caracterizada pela hidrólise das caseínas em peptídeos e aminoácidos; hidrólise dos triacilgliceróis em ácidos graxos; e a lactose é degradada, resultando na formação de ácido láctico. Já na segunda etapa, os produtos finais resultantes da primeira são convertidos em aminas, ácidos orgânicos, compostos sulfurados e dióxido de carbono a partir dos peptídeos e aminoácidos; cetonas, aldeídos, álcoois secundários e dióxido de carbono, a partir dos ácidos graxos; ácidos orgânicos e dióxido de carbono, a partir do ácido láctico. Assim, as principais reações bioquímicas ocorridas durante o processo de maturação são a hidrólise das caseínas (proteólise) e da gordura (lipólise) e a degradação da lactose resultando na produção de ácido láctico (glicólise). Entre esses três processos a proteólise e a lipólise são considerados os eventos mais importantes para a maioria de queijos maturados (SUBRAMANIAN, 2011).

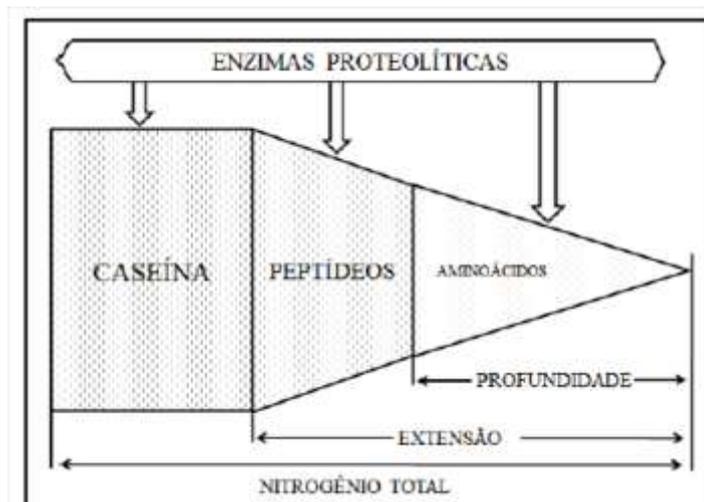
2.3.1. Proteólise

A proteólise é a uma reação que ocorre de forma gradual e é caracterizada por uma sequência de etapas que inclui a hidrólise inicial de caseína a peptídeos de cadeia média e longa, devido aos resíduos de enzimas coagulantes e enzimas nativas do leite (plasmina), e posteriormente hidrólise de peptídeos de cadeia média e longa para peptídeos de cadeia curta pela ação de bactérias do fermento (BAPTISTA, 2017).

As mudanças que ocorrem no queijo durante a proteólise variam a depender do tipo de queijo e se baseiam nos conceitos de extensão e profundidade e pode ser representada pela Figura 3. O índice de extensão quantifica a proporção de moléculas de proteína que foi hidrolisada em peptídeos de alta e média massa molecular, produto da ação proteolítica das enzimas do coalho ou coagulante residual sobre a α_{s1} -caseína e, em menor escala, sobre a β -caseína, que originam uma fração insolúvel e uma fração solúvel em água, respectivamente (JESUS, 2013; COSTA, 2014).

O índice de profundidade quantifica a formação de substâncias de baixa massa molecular, ou seja, quantifica o grau em que os peptídeos de alta e média massa molecular são degradados em componentes menores (aminoácidos) e está relacionado à presença de enzimas proteolíticas oriundas de microrganismos que hidrolisam os peptídeos resultantes da ação do coalho e da plasmina sobre as caseínas (GARRIDO, 2017).

Figura 3 – Esquema dos índices de extensão e profundidade da proteólise, aplicáveis à hidrólise das Caseínas.



Fonte: Wolfschoon-Pombo e Lima (1989).

Nas propriedades fabricantes de queijo minas artesanal, geralmente a avaliação do estado de maturação é realizada por meio de medições simples, como medição do pH, peso,

exame visual e tátil. Estudos realizados por Costa et al., (2014) avaliaram os efeitos da maturação do queijo Minas Artesanal da microrregião Campo das Vertentes nos períodos seco e chuvoso analisando os índices de extensão e profundidade da proteólise, e concluíram que a temperatura ambiente observada nos dois períodos (seco e chuvoso) foi bastante importante para o avanço da proteólise.

2.3.2 Lipólise

A gordura do leite é um dos componentes que determina a qualidade do queijo, afetando a textura, pois contribui para a maciez da massa e influencia no sabor e no aroma devido ao fato de ser fonte de ácidos graxos (ESKIN e SHAHIDI, 2015).

A lipólise é uma reação bioquímica que ocorre durante a maturação de muitas variedades de queijos, principalmente em queijos produzidos a partir de leite cru. É uma transformação causada pela ação das enzimas lipolíticas as quais hidrolisam a gordura em ácidos graxos livres, que contribuem diretamente para o sabor do queijo (VÉLEZ et al., 2017). Essas enzimas podem ser provenientes dos microrganismos endógenos e do fermento, afetando as características sensoriais conferindo sabor característico ao queijo (BALDINI, 1998; JUAN et al., 2015).

As lipases atuam na hidrólise de ligação éster, liberando os ácidos graxos livres e convertendo o triacilglicerol em mono e diglicerídeos (MCSWEENEY e SOUSA, 2000; GALLI et al., 2016). Os ácidos graxos livres atuam como substratos para as reações posteriores que são convertidas em outros componentes por meio de reações de oxidação, descarboxilação e saponificação, formando aldeídos, metil cetonas, peróxidos, ésteres alifáticos e aromáticos, lactonas e álcoois, que vão conferir sabor e aroma típicos de queijos maturados (BALDINI, 1998; MOREIRA, 2011).

Karami (2017) investigou os efeitos da adição de diferentes níveis de enzima comercial lipase pré-gástrica (lipase de vitelo) no perfil de ácidos graxos livres de queijo tipo Feta ultrafiltrado durante o período de maturação, no qual foi percebido que com o aumento dos níveis da lipase adicionada ocorreu aumento dos ácidos graxos, ou seja, a adição da lipase resultou em mais decomposição de triglicerídeos produzindo mais ácidos graxos livres, especialmente ácidos graxos livres de cadeia curta.

2.3.3. Glicólise

Na glicólise ocorre a fermentação da lactose formando ácido lático pela ação das bactérias lácticas provenientes do fermento adicionado ao leite durante a produção do queijo.

Nessa produção 98% da lactose é retida no soro na forma de lactose ou lactato, ficando retida na coalhada de 0,8 a 1,5%, que é metabolizada rapidamente a L-lactato pelos microrganismos iniciadores, durante o período inicial da maturação. O metabolismo da lactose residual com a produção de ácido láctico e redução do pH é essencial para a formação de queijos de boa qualidade, pois evita fermentação indesejável (ESKIN e SHAHIDI, 2015; CRUZ et al., 2017).

Segundo Eskin e Shahidi (2015), a lactose retida na massa do queijo é metabolizada durante o período inicial da maturação pelas bactérias lácticas, quando o pH varia entre 6,2-6,4.

As bactérias lácticas que podem ser homofermentativas ou heterofermentativas transportam a lactose para o seu interior, onde é hidrolisada pela β -galactosidase formando os monossacarídeos glicose e galactose que são metabolizados. As bactérias lácticas homofermentativas produzem como metabólito final exclusivamente o ácido láctico, e as heterofermentativas produzem, além de ácido láctico, outros compostos como dióxido de carbono, ácido acético e etanol (Figura 4), esses compostos gerados contribuem para o sabor e aroma do queijo (SANTIAGO et al., 2004; ORDÓÑEZ, 2005; CRUZ et al., 2017).

Figura 4 - Metabólitos principais na fermentação da glicólise por bactérias do ácido láctico heterofermentativas e homofermentativas.



Fonte: Ferreira (2001)

2.4. Métodos analíticos

A composição química e caracterização físico-química dos queijos têm sido tradicionalmente realizadas por diferentes métodos analíticos demorados, de alto valor ou

onerosos ao ambiente. A obtenção dos resultados na identificação do tempo de maturação dos queijos a partir dos dados de vários métodos analíticos é demorado não podendo ser realizado para estimar rapidamente o tempo de maturação dos queijos. Obter essa informação à disposição em pouco tempo, a partir de técnicas instrumentais fáceis de utilizar, rápida e de baixo custo é um fator importante na avaliação da qualidade dos queijos (MARTÍN-DEL-CAMPO, 2007).

A Espectroscopia de Infravermelho é considerada um método rápido e econômico de análise de alimentos e pode ser facilmente aplicada em pesquisas e laboratórios de controle de qualidade, sendo uma das principais vantagens do espectrômetro FTIR é a capacidade de digitalizar espectros diretamente na amostra de queijo (GORI, et al., 2012).

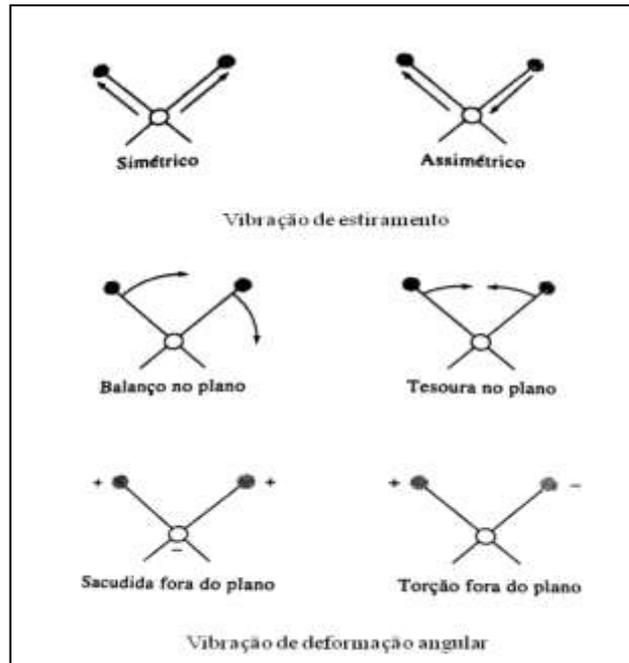
2.5. Espectroscopia no Infravermelho

A Espectroscopia no Infravermelho é uma ferramenta analítica que tem sido utilizada para avaliar a composição química dos alimentos. Sendo interessante para a indústria alimentícia pelo fato de ser confiável, rápida e, além de ser ideal para análise de grande volume de amostras fornecendo uma vasta quantidade de informações, pois demanda pouco ou nenhuma preparação da amostra, além de dispensar o uso de reagentes químicos evitando a geração de resíduos danosos ao ambiente (MARTÍN-DEL-CAMPO et al., 2007; LOHUMI et al., 2013; LOHUMI et al., 2015).

A espectroscopia é um termo utilizado para ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética é uma forma de energia que se transmite em grandes velocidades e pode ser de duas formas: ondulatória ou corpuscular. A forma ondulatória é responsável pelos fenômenos de refração, reflexão, interferência, difração, polarização e dispersão, sendo caracterizada pelos parâmetros de velocidade, frequência, comprimento de onda e amplitude (SOARES, 2006). A radiação infravermelha é um dos tipos de radiação eletromagnética ondulatória que contém energia suficiente para provocar vibrações ou rotações moleculares na maioria das moléculas com ligações covalentes, que são ligações de compartilhamento de elétrons, permitindo que a espectroscopia de infravermelho atue como uma técnica de "impressão digital" na identificação dos compostos (MONNIER, 2018).

As moléculas orgânicas não estão estáticas em relação umas as outras, as ligações interatômicas estão vibrando constantemente, ou seja, as moléculas flutuam continuamente à medida que elas vibram e giram em torno de suas ligações, e essas vibrações (Figura 5) podem ser de estiramento ou deformação (SOARES, 2006).

Figura 5 - Tipos de vibrações moleculares.



Fonte: Skoog; Holler; Nieman, (2002).

Na vibração de estiramento ocorre uma deformação axial com diferenças na distância interatômicas entre dois átomos. Já na deformação, o ângulo entre duas ligações se altera e são de quatro tipos: tesoura, balanço, sacudida e torção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SOARES, 2006).

Existem diversas técnicas de espectroscopia de infravermelho que operam em diferentes faixas de frequências, dependendo do processo que se está estudando. A região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético que vai da faixa de 12800 a 100 cm^{-1} , sendo dividida em três regiões conhecidas que podem ser utilizadas de acordo com o tipo de instrumentação e as aplicações analíticas. O infravermelho próximo (NIR) compreende a região (12800 a 4000 cm^{-1}), o infravermelho médio (MIR) mede a região (4000 a 200 cm^{-1}) e o infravermelho distante (FIR) que mede a região (200 a 10 cm^{-1}) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; OLIVEIRA, 2011).

2.6. Espectroscopia no Infravermelho Médio - MIR

A Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier - FTIR tem sido usada na confirmação de identidade de compostos, no monitoramento da origem geográfica e determinação dos seus principais componentes (proteína, gordura, lactose), avaliando aspectos qualitativos, assim como para a obtenção de certificação de qualidade (KOCA, 2007).

Uma vantagem dessa técnica é a possibilidade de empregar o acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR), que obtém espectros rápidos para uma ampla variedade de tipos de amostras com um mínimo de preparação possível (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Os grupos funcionais atribuídos aos constituintes de diferentes tipos de queijos gerados no espectro foram anteriormente identificados por diversos autores como Silverstein et al. (1981), Chen et al. (1998), Karoui et al. (2005), Rodriguez-Soana et al. (2006) e Lerna-García et al. (2010), no qual determinaram os grupos funcionais (N-H/C=O), (C-H/C-O/C=O) e (C-O/OH) associados à proteína, lipídeos e carboidratos, respectivamente.

Os espectros obtidos na região do MIR fornecem informações químicas características de cada composto, mas a grande sobreposição de sinais e a geração de grande número de variáveis dificulta a interpretação dos espectros, mesmo utilizando as máximas absorbâncias associadas ao número de onda dos picos gerados (SMITH, 2011). Uma alternativa para resolver este problema é a aplicação de métodos quimiométricos, a fim de extrair informações relevantes.

2.7. Quimiometria

A quimiometria é um campo de pesquisa interdisciplinar que tem como ferramenta a aplicação da estatística multivariada, matemáticos e computacionais, para interpretar, classificar e maximizar as informações extraídas de um conjunto de dados de origem química (HAIR et al., 2009).

Os modelos matemáticos multivariados são utilizados na quimiometria, sendo aplicados para correlacionar variáveis químicas, baseados na álgebra linear. De maneira geral, suas aplicações enfocam dois temas fundamentais: planejamento experimental e a análise de dados multivariados (BRERETON, 2007).

As análises multivariadas dos dados tentam encontrar possíveis relações entre as amostras analisadas e as variáveis estudadas, a fim de diminuir a complexidade dos dados de um experimento (BRERETON, 2007). Está relacionada com as técnicas estatísticas que realizam análises de várias medidas, simultaneamente, dos indivíduos ou objetos investigados. Sendo assim, é considerada como multivariada qualquer análise que, de forma simultânea, trata mais do que duas variáveis de um planejamento experimental (MINGOTI, 2007; HAIR et al., 2009).

Os métodos de análises multivariadas podem ser divididos em três classes: análise exploratória de dados (busca encontrar as variáveis que mais afetam o processo estudado e a

interação entre elas), modelos qualitativos de classificação e construção de modelos quantitativos de calibração (FERREIRA et al., 1999).

Na área de alimentos, quando utilizada com métodos instrumentais, como a espectrometria no infravermelho que pode fornecer informações de composição, propriedades físicas e sensoriais, agrupa as amostras de acordo com suas características mais pertinentes. Karoui, Mazerolles e Dufour (2003) estudaram as técnicas espectroscópicas juntamente com ferramentas quimiométricas para determinações de estrutura e textura em queijos semi duros. Utilizaram técnicas multivariadas, como análise de componentes principais, análise discriminante fatorial e análise de correlação canônica, no qual as técnicas permitiram extrair informações relevantes relacionadas à estrutura molecular de proteínas e gorduras em queijos semiduros, interações entre componentes de produtos lácteos e a relação entre estrutura e textura de queijos macios e semiduros.

2.7.1. Análise de Componentes Principais – ACP

A Análise de Componentes Principais - ACP é a base para diversos métodos de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada (HAIR et al., 2009). É definida como uma avaliação estatística que visa descrever e entender a correlação entre múltiplas variáveis, de modo que as n-variáveis originais geram, baseadas em combinações lineares e no princípio da ortogonalidade, componentes principais (CP's) que apresentam ordem decrescente de variância e são independentes entre si, ou seja, o componente principal 1 retém mais informações dos dados originais, seguido do componente principal 2 e assim sucessivamente (MINGOTI, 2007).

A ACP é utilizada com objetivo de visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*) e é associada à ideia de redução da dimensionalidade do conjunto de dados com menor perda possível de informações, permitindo a realização de uma análise rigorosa dos dados, a fim de encontrar as relações entre as variáveis medidas, agrupando-as e detectando variáveis que pouco contribuem para o estudo. Assim, um conjunto original que é n-dimensional é reduzido para um conjunto bidimensional ou tridimensional e os indivíduos são agrupados de acordo com suas variâncias, ou seja, segundo seu comportamento dentro da população (NETO e MOITA, 1998; MINGOTI, 2007).

A ACP também pode ser usada para avaliar a importância das variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear

dos primeiros componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico (NETO e MIOTA, 1998).

Galli et al. (2016) avaliaram a influência de três variáveis diferentes (tipo de bactéria, forma de inoculação e condições de maturação) sobre a qualidade sensorial do queijo tipo Camembert realizando Análise Descritiva Quantitativa, e seus resultados foram analisados por métodos quimiométricos de Análise de Componentes Principais e Análise de Agrupamento. Pela análise de Componentes Principais os tratamentos foram separados de acordo com o método utilizado de inoculação, concluindo que a forma de inoculação influencia diretamente a qualidade sensorial do queijo tipo Camembert, modificando significativamente a textura, aparência, aroma e sabor.

2.7.2. Análise de Discriminante - AD

A Análise Discriminante – AD é uma técnica multivariada utilizada para discriminar ou diferenciar populações e classificar ou alocar elementos de uma amostra ou população separando-as em dois ou mais grupos pré-definidos (MINGOTI, 2007).

Utiliza-se essa técnica quando se busca relacionar uma variável dependente com várias variáveis independentes através da criação de índices que identificam similaridade ou dissimilaridade entre os grupos formados. Assim, é possível obter uma função discriminante das variáveis observadas que permite classificar novas amostras nos grupos previamente definidos com base nas suas características (MINGOTI, 2007; HAIR et al., 2009; FERREIRA, 2011). Essas funções proporcionam uma baixa probabilidade de má classificação e os seus coeficientes indicam a contribuição das variáveis originais que mais influenciam para a sua formação, ou seja, as variáveis mais importantes para o processo de classificação (REGAZZI, 2000; CAMPOS, 2012).

A função discriminante é uma combinação linear das variáveis originais e é utilizada para prever o grupo que a amostra em estudo pertence. A classificação consiste em estabelecer um valor crítico para classificação (MINGOTI, 2007).

A AD é bastante utilizada na área de alimentos. Estekia, Shahsavari e Simal-Gandara (2018) pesquisaram o uso de métodos espectroscópicos em combinação com análise discriminante linear para autenticação de produtos alimentícios e concluíram que a combinação de métodos espectroscópicos com análise discriminante linear mostrou eficiência para análise de misturas complexas com capacidade de extrair informações multiespectrais para discriminação e classificação de amostras de alimentos.

2.7.3. Regressão Linear Múltipla - RLM

A análise de Regressão Linear Múltipla - RLM é uma técnica estatística multivariada que tem o objetivo de obter uma equação matemática que pode ser usada para analisar a relação de causa e efeito entre uma única variável dependente (critério ou resposta) e diversas variáveis independentes (preditoras ou explicativas). Sua principal aplicação após encontrar a equação matemática é utilizar os dados conhecidos, que são as variáveis preditoras para prever as variáveis dependentes. Além disso, é útil na seleção de quais variáveis realmente são significativas (variáveis preditoras) e que contribuem para uma melhor descrição do modelo (HAIR et al., 2009).

Samohyl (2009) e Hair (2009) afirmam que devem ser observados alguns critérios ao se proceder uma análise de RLM como: quais variáveis são dependentes e independentes, a normalidade dos valores e dos erros e a multicolinearidade que ocorre quando duas variáveis são correlacionadas, critério este que não deve existir entre duas ou mais variáveis independentes.

III – OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Identificar o tempo de maturação de queijos Minas Artesanais produzidos na região da Serra do Salitre - MG utilizando dados analíticos e FTIR-ATR associado a técnicas quimiométricas.

3.2. Objetivos específicos

- a. Obter dados de composição química e caracterização físico-química das amostras de queijos Minas Artesanais produzidas na região da Serra do Salitre;
- b. Obter dados de absorvância a partir de FTIR-ATR das amostras de queijos Minas Artesanais produzidas na microrregião da Serra do Salitre;
- c. Aplicar a técnica de ACP para promover a separação das amostras em seus grupos característicos de acordo com o grau de maturação;
- d. Utilizar a AD para desenvolver funções discriminantes que possam agrupar adequadamente os queijos de acordo com o tempo de maturação;
- e. Utilizar RLM para obter modelos matemáticos capazes de identificar o tempo de maturação de queijos Minas Artesanais.

IV - MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Coleta das amostras

As amostras de queijos Minas Artesanais foram adquiridas por meio de uma parceria com a Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, que em parceria com Instituto Mineiro de Agropecuária- IMA, a Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais – EMATER e a Secretaria de Estado de Agricultura, Pecuária e Abastecimento – SEAPA, coletaram as amostras de queijos na região da Serra do Salitre, Minas Gerais, no período de 01/08/2017 a 29/09/2017, que corresponde ao período seco da região.

Foram coletadas 56 amostras de queijos de 8 produtores cadastrados junto ao IMA. As amostras pertenciam ao mesmo lote de fabricação de cada produtor, produzidas segundo normas oficiais do Estado para queijo Minas Artesanal. As amostras (8) foram coletadas no dia da fabricação (Tempo 1) e as demais maturadas em temperatura ambiente ($\sim 28^{\circ}\text{C}$) nas próprias queijarias nos tempos 7, 14, 21, 28, 45 e 60 dias.

Nos respectivos tempos de maturação os queijos foram coletados, embalados assepticamente e transportados sob refrigeração ($\sim 7^{\circ}\text{C}$) até a UFMG, onde foram fracionados em casca e miolo, embalados a vácuo, congelados e transportados em caixas térmicas até o Laboratório de Processamento de Leite e Derivados da UESB, Campus Itapetinga, BA, onde foram armazenados até o momento de serem analisados.

4.2. Análises do queijo Minas Artesanal

4.2.1. Medidas analíticas (composição química e físico-química)

As determinações analíticas foram realizadas em triplicata de acordo com metodologias descritas pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

Para a composição química da fração casca dos queijos Minas Artesanal foram determinados os teores de água, resíduo mineral fixo, gordura no extrato seco (GES), extrato seco total (EST), proteínas, e caracterização físico-química de pH e acidez titulável, além das medidas de cor instrumental e atividade de água (a_w), totalizando 11 variáveis ($n = 11$). A cor instrumental dos queijos foi determinada no sistema L^* , a^* , b^* , em colorímetro Colorquest XE (HunterLab, Sunset Hills Reston, VA, EUA), iluminante D_{65} e observador 10° , utilizando o sistema CIELAB (CIE, 1996), previamente calibrado em uma superfície branca e preta, onde L^* representa a luminosidade ($L^* = 0$ – preto e $L^* = 100$ – branco) e a^* e b^* as coordenadas de cor responsáveis pela cromaticidade: ($+a^* =$ vermelho e $-a^* =$ verde, $+b^* =$

amarelo e $-b^*$ = azul). A a_w foi realizada, utilizando-se medidor digital Aqualab modelo 4TE – Decagon Devices.

Para a fração do miolo foram determinados a composição química (teor de água, resíduo mineral fixo, gordura no extrato seco (GES), extrato seco total (EST), nitrogênio total, nitrogênio solúvel a pH 4,6 e em 12% de ácido tricloroacético (TCA) para determinação do índice de proteólise) e caracterização físico-química (pH e acidez titulável, medidas de cor instrumental e a_w), totalizando 14 variáveis ($n = 14$).

A determinação do nitrogênio total (NT), nitrogênio não proteico (NNP) e nitrogênio não caseinoso (NNC) foi realizada pelo método de Kjeldahl, conforme metodologia descrita pelo IAL (2008). A proteólise foi estimada por meio da relação caseína (C) / proteína verdadeira (PV), expressa em termos de nitrogênio (N) - equivalente de proteína (6,38), cujos valores foram obtidos conforme as Eq. 1, 2 e 3.

$$PV = (NT - NNP) \times 6,38 \quad \text{Eq. 1}$$

$$C = (NT - NNC) \times 6,38 \quad \text{Eq. 2}$$

$$Proteólise = \frac{C}{PV} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde: NT= nitrogênio total, NNP= nitrogênio não proteico, NNC= nitrogênio não caseinoso, PV= proteína verdadeira, C= caseína.

A proteólise também foi indicada pelos índices de extensão e profundidade, e esses índices foram obtidos conforme Eq. 4 e 5 (PEREIRA et al., 2001; ANDREATTA, 2006):

$$I. E. P = \frac{\% \text{ de nitrogênio não caseinoso (NNC)} \times 100}{\% \text{ de nitrogênio total (NT)}} \quad \text{Eq. 4}$$

$$I. P. P = \frac{\% \text{ de nitrogênio não proteico (NNP)} \times 100}{\% \text{ de nitrogênio total (NT)}} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde: IEP= índice de extensão das proteínas e IPP=índice de profundidade das proteínas.

4.2.2. Aquisição dos espectros do queijo Minas Artesanal das frações casca e miolo

Os espectros foram obtidos por meio de análise espectroscópica FTIR-ATR, utilizando o equipamento (Cary 630 FTIR, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA), equipado com célula de Reflectância Total Atenuada (ATR) e detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS), sob a faixa do infravermelho médio (MIR), sendo empregado o número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} . Foram obtidos espectros no modo de absorbância com resolução de 4 cm^{-1} , varredura de 64 scans (indica quantas vezes o infravermelho incide sob a amostra e realiza uma média). O tempo de aquisição dos espectros foi de aproximadamente 30 segundos. O software para aquisição dos espectros foi o Agilent MicroLab PC software. Antes de cada coleta foi realizada uma leitura do espectro de fundo (*background*), em condições padronizadas. As amostras das frações de queijo (casca e miolo) foram colocadas no cristal ATR coberta com a tampa para garantir um bom contato da amostra com o cristal e analisadas, gerando o espectro. As máximas absorbâncias associadas à sua faixa de número de onda foram utilizadas como variáveis de estudos para análise estatística.

Após a obtenção dos espectros e identificados os principais picos (máximas absorbâncias) os mesmos foram relacionados aos grupos funcionais com dados da literatura. Após a obtenção dos espectros no FTIR-ATR, as amostras de queijo Minas Artesanal foram organizadas em conjunto de dados numéricos, que foram tratados por meio do Microsoft Office Excel 2010[®], para posterior realização das análises estatísticas multivariadas utilizando o programa estatístico Statistical Analysis System (SAS)[®] Student.

4.3. Quimiometria

4.3.1. Delineamento experimental dos dados

O conjunto dos dados das amostras de queijos nos respectivos tempos de maturação foi organizado na forma de matrizes, constituídas de n medidas ou máximas absorbâncias obtidas por FTIR-ATR (variáveis) ou aos resultados das medidas analíticas (composição química e características físico-químicas) (variáveis), ambas realizadas sobre m amostras (tempos de maturação), de modo que foram formadas por $m \times n$ elementos (m linhas correspondentes aos tempos de maturação e n colunas correspondentes as variáveis).

Dessa forma, foram construídas quatro matrizes (A_1 , A_2 , A_3 e A_4) com o objetivo de separar, classificar e identificar as amostras de acordo com o tempo de maturação (Figura 2).

Figura 2: Construção das matrizes de dados A_1 , A_2 , A_3 e A_4 .

$$A_n = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

As matrizes A_1 (casca) e A_2 (miolo) foram construídas com as variáveis relacionadas à composição química e caracterização físico-química.

A matriz A_1 apresentou 11 variáveis, sendo: umidade, extrato seco total, resíduo mineral fixo, gordura no extrato seco, proteína (composição química) e pH, acidez, a_w e medidas de cor (L^* , a^* , b^*) (caracterização físico-química), ($n=11$); a matriz A_2 , 15 variáveis sendo: umidade, extrato seco total, resíduo mineral fixo, acidez, gordura no extrato seco, índice de extensão, índice de profundidade e proteólise (composição química) e pH, a_w , medidas de cor (L^* , a^* , b^*) (caracterização físico-química), ($n=15$), totalizando 56 amostras (tempos de maturação/ $m=56$); as matrizes A_3 (casca) e A_4 (miolo) compostas por 58 amostras (tempos de maturação/ $m=56$) e 15 variáveis ($n=15$), correspondentes às máximas absorvâncias associadas aos números de onda representados nos espectros obtidos no FTIR-ATR.

4.3.2. Tratamento dos dados para análise multivariada

Para a realização de todas as técnicas de análise multivariada as máximas absorvâncias e as medidas analíticas foram organizadas em conjunto de dados numéricos que foram padronizados para média igual a zero e desvio padrão igual a 1 através da Eq. 6, para eliminar as diferenças entre as unidades de medidas das variáveis estudadas.

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$

Eq. 6

Onde: Z: variável padronizada, X: variável, μ : média e σ : desvio padrão.

4.4. Análise Estatística Multivariada

4.4.1 Análise de Componentes Principais - ACP

A Análise de Componentes Principais foi realizada a partir dos dados padronizados de acordo com a Eq. 6.

A partir das variáveis originais padronizadas foi obtida a matriz de variância e covariância (S), a partir da qual foram obtidas a equação característica da matriz S, Eq. 7, contendo autovalores com $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_p$.

$$|S - \lambda I| = 0$$

Eq.7

Onde: S: matriz de variância e covariância; λ_i : Autovalor; I: Matriz Identidade.

Para cada autovalor (λ_i) foi determinado um autovetor a^*_i a partir da solução da Eq.8:

$$|S - \lambda I| a_{i^*} = \emptyset$$

Eq. 8

Onde: S: matriz de variância e covariância; λ_i : Autovalor; I: Matriz Identidade; a^*_i : Autovetor e \emptyset : conjunto vazio.

Os vetores (a_{i^*}) foram normalizados (a_i) através da Eq. 9.

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{a_{i1}^2 + a_{i2}^2 + \dots + a_{in}^2}} \begin{bmatrix} a^*_{i1} \\ a^*_{i2} \\ \vdots \\ a^*_{in} \end{bmatrix}$$

Eq. 9

Onde: a_i : Autovetor normalizado; a^*_{i1} , a^*_{i2} ..., a^*_{in} , autovetores não normalizados correspondentes aos grupos estudados.

Utilizando os elementos do vetor a_i foram determinados os coeficientes dos CP_i , onde, o i -ésimo CP é obtido pela combinação linear entre as variáveis padronizadas e os autovetores (Eq. 10):

$$CP_i = a_{i1}z_1 + a_{i2}z_2 + \dots + a_{in}z_n$$

Eq. 10

Onde: $i = 1, 2, \dots, n$, em que CP_i : i -ésimo componente principal; a_{i1} , a_{i2} , a_{in} , elementos do i -ésimo autovetor (a_i) do i -ésimo componente principal (CP_i).

Para a escolha do número de componentes principais foi utilizado o critério dos fatores interpretáveis que determina o número de CP's que retêm juntos proporção maior que 70% da variância.

Os gráficos de dispersão dos coeficientes de correlação entre as variáveis e CP's foram realizados no programa Sigma Plot, versão 11.0, no espaço dimensional.

4.4.2. Análise Discriminante - AD

A AD consistiu em obter equações matemáticas capazes de classificar amostras de queijos Minas Artesanais da Serra do Salitre em uma das populações π_i ($i=1$ – Queijos maturados nos tempos 1, 7, 14, 21 dias, 2- Queijos maturados nos tempos 28, 45 e 60 dias), buscando minimizar a probabilidade de classificar uma amostra em um grupo, sendo que esta pertence a outro grupo, ou seja, minimizar a probabilidade de má classificação.

Os dados foram divididos em dois grupos, um de treinamento e o outro de validação utilizando o algoritmo de *Kennard Stone*. Optou-se por usar a proporção de 70% dos dados para treinamento e 30% para validação. O treinamento consistiu em uma primeira etapa exploratória da análise, onde tentou-se identificar características capazes de discriminar as amostras em dois grupos previamente definidos, gerando a Função Discriminante de Fisher, cujo objetivo é promover a separação de duas populações.

A função discriminante de Fisher consistiu em uma combinação linear das variáveis originais utilizadas no estudo, a fim de maximizar a razão entre as classes e minimizar a dispersão dentro de cada grupo obtido, conforme a Eq. 11.

$$Y = \beta + \beta_1 * a_1 + \dots + \beta_2 * a_2$$

Eq. 11

Onde: Y: Função linear discriminante; β : Constante da função linear discriminante; β_1 ... β_n , são coeficientes das variáveis utilizadas no estudo;

A partir das equações obtidas na etapa de treinamento, os dados de validação foram aplicados a essas equações (equações lineares), a fim de verificar a validade dos modelos discriminantes na separação das amostras nos seus respectivos grupos.

4.4.3. Regressão Linear Múltipla - RLM

A análise de RLM foi realizada para obter uma relação matemática entre uma variável de interesse Y (tempo de maturação dos queijos) e as k variáveis X_j (principais picos e medidas analíticas), $j = 1, 2, \dots, k$. Essa relação é utilizada para produzir valores para as variáveis dependentes, quando o conjunto de variáveis independentes ponderadas forma a

variável estatística de regressão, isto é, uma combinação linear das variáveis independentes que melhor explica a variável dependente, sendo utilizada na predição dos resultados. Portanto, um possível modelo para avaliar essa relação pode ser dado por Eq. 12:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_n X_n \quad \text{Eq. 12}$$

Onde: Y = variável dependente; β_0 = constante; β_1 = parâmetro, coeficiente padronizado de regressão; X_1 = variável independente (preditoras);

Os dados foram divididos em dois grupos, um de treinamento e o outro de validação utilizando o algoritmo de *Kennard Stone*. Optou-se em usar a proporção de 70% dos dados para treinamento e 30% para validação.

Na análise de RLM foi realizada a análise de multicolinearidade, onde valores <100 indicam baixa multicolinearidade entre as variáveis. Para ajuste do modelo foram testadas três formas de regressão: *Backward*, *Forward* e *Stepwise*.

Para verificação da qualidade do modelo de utilizou-se o coeficiente de determinação R^2 , significância dos parâmetros e o Erro Quadrado Médio - RMSE.

Após a validação dos modelos de RLM dos dados de composição química e caracterização físico-química e dos dados obtidos por FTIR-ATR das frações analisadas, foram adquiridas 12 amostras de queijos Minas Artesanais comercializadas no comércio varejista de Belo Horizonte – MG, para testar a capacidade de generalização dos modelos de regressão na identificação dos tempos de maturação das amostras comerciais.

As amostras foram analisadas quanto a composição química e caracterização físico-química (apenas as variáveis que foram significativas para compor o modelo de regressão) e por FTIR-ATR (coletando os picos que foram significativos para compor modelo de regressão).

Os resultados obtidos, ou seja, os tempos de maturação preditos pelo modelo de regressão foram comparados com os tempos de maturação apresentados nos rótulos dos queijos adquiridos.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Multivariada dos queijos Minas Artesanais de acordo com o tempo de maturação utilizando dados de composição química e caracterização físico-química

5.1.1. Análise de Componentes Principais – ACP

Os resultados de composição química e caracterização físico-química dos queijos estudados apresentaram tendência em relação aos diferentes tempos de maturação (Tabela 1 e Tabela 2). Em virtude de características peculiares da casca (superfície externa exposta ao ambiente) e do miolo (parte interna) dos queijos e dos diferentes efeitos que os constituintes sofrem nestas frações, as análises foram realizadas separadamente.

Tabela 1 - Médias e desvio padrão das análises de composição química e físico-químicas das frações da casca dos queijos Minas Artesanais.

	Tempos de maturação (variáveis)						
	1	7	14	21	28	45	60
Proteína (%)	26,3 ± 1,7	25,9 ± 1,1	35,5 ± 1,7	35,2 ± 1,6	37,4 ± 2,6	39,6 ± 2,8	40,6 ± 3,5
Umidade (%)	51,1 ± 2,4	40,0 ± 2,0	27,5 ± 1,7	21,2 ± 1,7	22,7 ± 1,8	13,7 ± 1,4	14,8 ± 2,3
EST (%)	48,8 ± 2,4	60,5 ± 2,0	72,4 ± 1,7	78,7 ± 1,7	77,2 ± 1,8	86,2 ± 1,4	84,8 ± 2,3
Cinzas (%)	4,9 ± 0,38	5,2 ± 1,2	4,9 ± 0,86	5,9 ± 1,1	5,8 ± 1,3	5,3 ± 1,8	6,5 ± 1,1
Acidez (%)	4,2 ± 0,98	6,6 ± 3,1	5,8 ± 1,2	5,5 ± 2,3	7,5 ± 1,7	9,8 ± 3,0	14,8 ± 2,1
pH	6,0 ± 0,31	5,7 ± 0,53	5,6 ± 0,47	5,5 ± 0,4	5,3 ± 0,2	5,2 ± 0,1	5,1 ± 0,2
Gordura (%)	21,0 ± 1,5	26,6 ± 3,0	31,0 ± 2,0	32,8 ± 2,4	34,0 ± 5,5	34,8 ± 3,1	34,9 ± 2,4
L*	84,0 ± 7,4	88,3 ± 5,9	86,4 ± 7,7	90,9 ± 8,4	88,3 ± 9,8	86,9 ± 6,0	91,0 ± 3,3
a*	0,30 ± 0,61	0,96 ± 0,54	0,62 ± 0,61	0,61 ± 0,6	1,1 ± 0,6	0,98 ± 0,7	1,2 ± 0,4
b*	17,1 ± 3,5	20,4 ± 3,6	17,4 ± 4,8	19,4 ± 3,5	20,4 ± 4,6	21,5 ± 3,9	21,2 ± 5,7
a _w	0,96 ± 0,01	0,96 ± 0,03	0,92 ± 0,03	0,88 ± 0,03	0,87 ± 0,05	0,81 ± 0,06	0,82 ± 0,04

L* = parâmetro de luminosidade / a* e b* = coordenadas de cromaticidade. EST = Extrato Seco Total. Acidez = expressa em porcentagem de ácido láctico.

Tabela 2 - Médias e desvio padrão das análises de composição química e físico-químicas das frações do miolo dos queijos Minas Artesanais.

	Tempos de maturação (variáveis)						
	1	7	14	21	28	45	60
IEP (%)	12,3 ± 4,9	12,9 ± 4,0	13,1 ± 2,8	11,07 ± 2,7	13,2 ± 3,4	15,6 ± 6,9	28,2 ± 5,3
IPP (%)	11,7 ± 2,1	12,4 ± 1,7	11,1 ± 3,2	11,8 ± 3,9	15,5 ± 8,0	15,1 ± 7,0	25,4 ± 2,2
Proteína (%)	21,2 ± 2,8	21,3 ± 3,6	23,4 ± 2,8	23,4 ± 1,8	26,3 ± 4,3	26,5 ± 2,8	27,6 ± 2,5
Proteólise (%)	1,0 ± 0,05	1,0 ± 0,04	0,99 ± 0,04	0,99 ± 0,03	0,97 ± 0,1	1,0 ± 0,09	1,0 ± 0,08
Umidade (%)	46,4 ± 3,5	35,4 ± 1,7	34,6 ± 1,5	35,3 ± 1,2	32,6 ± 1,4	30,9 ± 1,8	28,5 ± 3,6
EST (%)	53,5 ± 3,5	64,5 ± 1,7	65,3 ± 1,5	64,6 ± 1,2	67,3 ± 1,4	69,0 ± 1,8	71,4 ± 3,6
Cinzas (%)	3,5 ± 0,5	3,8 ± 0,8	4,2 ± 0,8	4,2 ± 0,5	4,4 ± 0,5	4,3 ± 0,5	4,7 ± 0,5
Acidez (%)	5,5 ± 1,5	6,2 ± 1,9	7,1 ± 2,6	7,2 ± 2,1	8,0 ± 2,1	11,7 ± 1,3	13,8 ± 3,4
pH	5,4 ± 0,1	5,7 ± 0,2	5,4 ± 0,5	5,4 ± 0,3	5,2 ± 0,1	5,1 ± 0,1	5,1 ± 0,2
Gordura (%)	22,8 ± 3,4	30,4 ± 4,3	30,9 ± 4,1	30,9 ± 3,7	30,2 ± 3,7	33,8 ± 4,7	34,1 ± 3,8
L*	86,3 ± 7,4	86,4 ± 5,9	91,3 ± 7,7	90,9 ± 8,4	88,3 ± 9,8	86,9 ± 6,0	90,8 ± 3,3
a*	1,1 ± 0,3	0,62 ± 0,5	0,71 ± 0,6	0,61 ± 0,6	1,1 ± 0,6	0,98 ± 0,7	1,2 ± 0,4
b*	19,1 ± 3,7	17,4 ± 3,6	19,3 ± 4,8	19,4 ± 3,5	20,4 ± 4,6	21,5 ± 3,9	21,9 ± 5,7
a _w	0,97 ± 0,01	0,95 ± 0,02	0,93 ± 0,01	0,92 ± 0,01	0,94 ± 0,01	0,90 ± 0,02	0,89 ± 0,02

L* = parâmetro de luminosidade / a* e b* = coordenadas de cromaticidade. EST = Extrato Seco Total. Acidez = expressa em porcentagem de ácido láctico. IEP = Índice de Extensão da Proteína. IPP = Índice de Profundidade da Proteína.

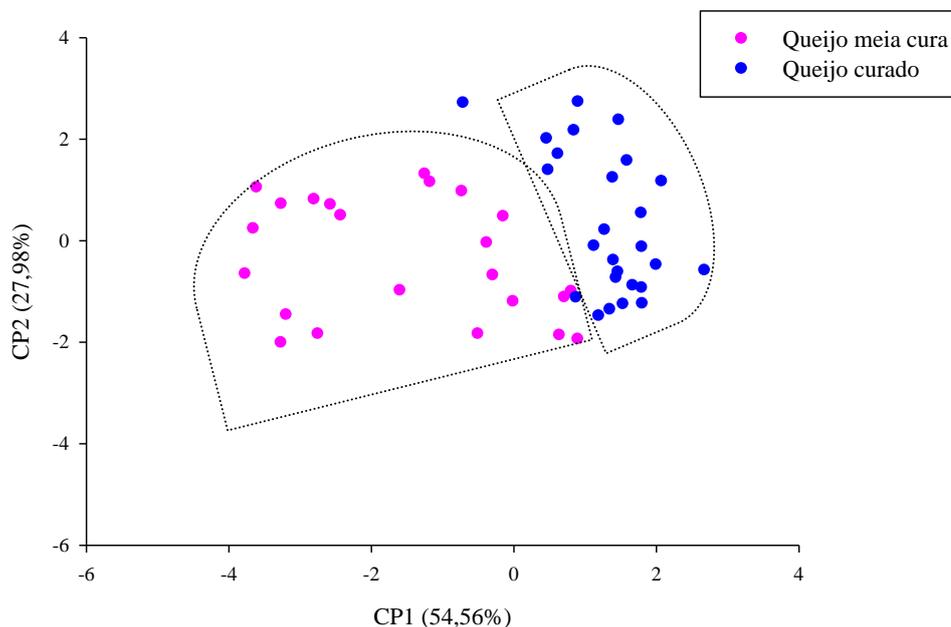
A aplicação da ACP ao conjunto de dados de composição de cada fração do queijo permitiu extrair informações importantes que descrevem as mudanças na composição dos queijos ao longo tempo de maturação.

Para a análise, considerou-se os tempos (T1, T7, T14 e T21 dias) para classificação de queijos como meia cura e acima desse tempo (T28, T45 e T60 dias) como curado. Então, os escores da Figura 6 e Figura 7 foram plotados agrupando as amostras de queijos maturados nos tempos (T1, T7, T14 e T21) como queijos meia cura, e os queijos maturados nos tempos (T28, T45 e T60) como queijos curados.

Para a casca do queijo (Figura 6) o CP1 explicou uma porcentagem de 54,56% da variância dos dados, se correlacionando de maneira significativa ($p \leq 0,05$) negativamente com umidade e a_w , e positivamente com proteína e gordura, sendo esse CP um contraste entre a água (umidade e a_w) e os componentes não aquosos (proteína e gordura). Segundo Taveira (2013), a a_w do queijo pode ser influenciada pelas condições em que o queijo é submetido durante a maturação e a sua diminuição ocorre pela perda de umidade, proteólise e lipólise. A hidrólise das ligações peptídica e éster ocorrem na presença de água, ou seja, para cada ligação hidrolisada requer uma molécula de água. Nesse sentido, à medida que ocorre a

hidrólise dos peptídeos e ésteres os compostos formados se ligam à “água livre”, ocorrendo a redução na a_w do queijo, ou seja, os novos grupos formados de ácidos, álcoois e amins estarão disponíveis para promover a formação de ligação com a molécula de água. A dispersão gráfica dos escores do CP1 permitiu concluir para os queijos que com o decorrer do tempo de maturação ocorreu redução dos parâmetros de umidade e a_w e elevação dos constituintes não aquosos (proteínas e gorduras). O CP2 explicou 27,98% da variância dos dados, se correlacionando com os parâmetros de cor a^* e b^* .

Figura 6 - Gráfico de dispersão das amostras de queijos Minas Artesanais para casca.



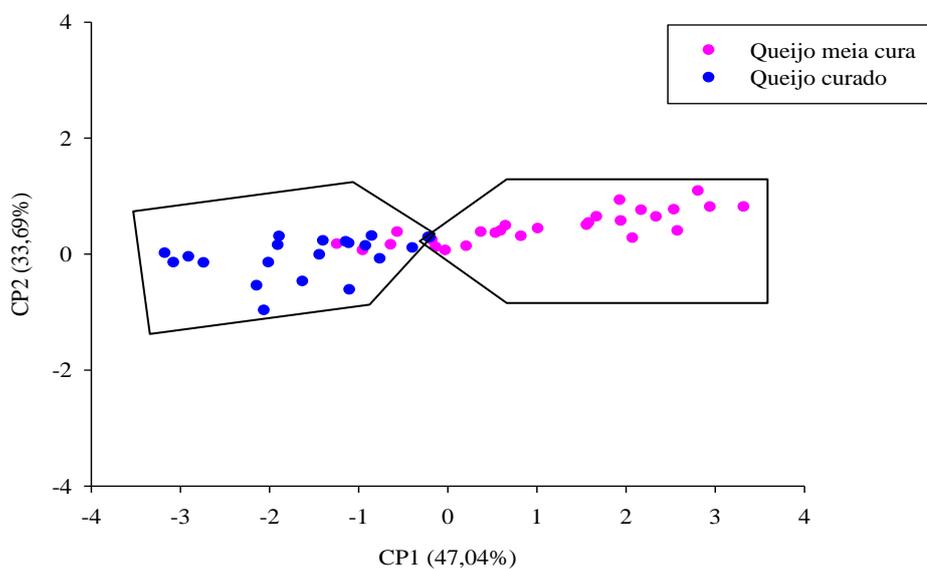
A dispersão gráfica dos escores do CP1 para os queijos com diferentes tempos de maturação permitiu concluir que a_w , umidade, proteínas e gorduras são suficientes para agrupar as amostras de queijos até o T21 dias de maturação. Não sendo possível, entretanto diferenciar as amostras com T28, T45 e T60 dias de maturação, mas foi possível discriminá-las das amostras com menor tempo de maturação.

Para a fração miolo dos queijos 2 CP's juntos explicaram 80,73% da variância dos dados, onde CP1 explica 47,04% e CP2 33,69% (Figura 7). O CP1 foi o responsável pela separação das amostras de acordo com o tempo de maturação, tendo como variáveis correlacionadas ($p \leq 0,05$) as medidas de a_w , umidade (com correlação positiva), proteínas e gorduras (negativa). A água presente nas amostras com menor tempo de maturação proporciona a diluição dos sólidos principalmente das proteínas e gorduras, porém com o

aumento de tempo de maturação ocorre a difusão da água principalmente da parte mais exposta às condições de maturação para o ambiente reduzindo a umidade dos queijos ocasionando a concentração dos sólidos principalmente das proteínas e gorduras, que são degradados a compostos menores.

A dispersão gráfica das amostras da fração do miolo permitiu concluir que, assim como ocorrido com a fração da casca dos queijos, a a_w , umidade, proteínas e gorduras foram suficientes para separar as amostras de acordo com os tempos de maturação até o T21 dias.

Figura 7 - Gráfico de dispersão das amostras de queijos Minas Artesanal para miolo.



É possível observar a formação de dois grupos distintos para as duas frações dos queijos (Figura 6 e Figura 7), onde as amostras foram separadas em queijos classificados como meia cura e curado, segundo Minas Gerais (2012), o período de maturação inferior ao definido para queijo minas artesanal do Município de origem é caracterizado como queijo meia cura. Assim, por ACP os parâmetros de a_w , umidade, proteínas e gorduras foram parâmetros necessários para separação das amostras de acordo com os tempos de maturação.

5.1.2. Análise discriminante - AD

Foram obtidas quatro funções discriminantes sendo duas para casca e duas para miolos dos queijos, que foram geradas como combinações lineares dos escores padronizados com seus respectivos pesos, com o intuito de maximizar a variância entre os grupos e minimizar a dispersão dentro de cada grupo.

As funções discriminantes obtidas pelos dados de composição dos queijos são apresentadas (Eq. 13, Eq. 14, Eq. 15 e Eq. 16).

a) Queijo Minas Artesanal (casca)

$$1) \text{ Grupo } 1_{(\text{queijo meia cura})} = -1,5113 + 1,0225 * C_1 + 1,6111 * C_4 - 1,0217 * C_3 - 1,5418 * C_{13} - 2,7157 * C_2$$

Eq.13

$$2) \text{ Grupo } 2_{(\text{queijo curado})} = -1,0249 - 0,8420 * C_1 - 1,3268 * C_4 + 0,8414 * C_3 + 1,2697 * C_{13} - 2,2364 * C_2$$

Eq.14

Onde: Grupo 1 e Grupo 2 = Função linear discriminante para amostras de queijo; C_1 = escores padronizados de umidade; C_2 = escores padronizados de a_w ; C_3 = escores padronizados de gorduras; C_4 = escores padronizados de proteínas; C_{13} = escores padronizados da coordenada de cromaticidade b^* ;

b) Queijo Minas Artesanal (miolo)

$$3) \text{ Grupo } 1_{(\text{queijo meia cura})} = -0,8563 - 0,8155 * C_9 - 1,2497 * C_4 + 0,1271 * C_8 + 1,2452 * C_1 - 0,3631 * C_3 - 0,6360 * C_2$$

Eq.15

$$4) \text{ Grupo } 2_{(\text{queijo curado})} = -0,7728 + 0,7737 * C_9 + 1,1872 * C_4 - 0,1208 * C_8 - 1,1829 * C_1 + 0,3449 * C_3 + 0,6042 * C_2$$

Eq.16

Onde: Grupo 1 e Grupo 2 = Função linear discriminante para amostras de queijo; C_1 = escores padronizados de umidade; C_2 = escores padronizados de a_w ; C_3 = escores padronizados de gorduras; C_4 = escores padronizados de proteínas; C_8 = escores padronizados da proteólise; C_9 = escores padronizados de Índice de profundidade.

A função discriminante foi capaz de fornecer as variáveis que mais influenciaram na discriminação das amostras de queijos Minas Artesanal meia cura e curado. Ao analisar os coeficientes das funções discriminantes para a fração de casca, pode-se observar que as variáveis de proteínas e a_w foram as que mais influenciaram na discriminação das amostras em queijos meia cura (Grupo 1) e queijo curado (Grupo 2). Essa observação é compatível com ACP, pois durante a maturação dos queijos a umidade diminui, ocorrendo a redução da a_w e a concentração dos sólidos.

A capacidade de treinamento foi verificada de acordo com as funções obtidas e a taxa de classificação para a fração da casca foi de 85,71% para queijos meia cura e 94,12% para queijo curado. Na validação a taxa de classificação para os queijos meia cura foi de 66,67% e para queijos curados foi de 88,89%.

Para o miolo dos queijos na etapa de treinamento a taxa de classificação para as amostras de queijo meia cura foi de 78,95%, sendo as variáveis responsáveis na classificação umidade e proteínas, para os queijos curados, a taxa de classificação foi de 100%, sendo as variáveis responsáveis pela classificação foram às mesmas variáveis identificadas para queijo meia cura. Na validação houve uma classificação de 75% e 77,78% para queijo meia cura e curado, respectivamente. A perda de umidade durante a maturação proporciona a hidrólise dos constituintes reduzindo a a_w e levando ao avanço da proteólise. Segundo Ordóñez (2005), a proteólise é de grande relevância, pois altera de maneira gradual a textura dos queijos, sendo importante na fração do miolo. A matriz protéica que é o componente estrutural do queijo fresco é repleta de glóbulos de gordura, com fase aquosa constituída de água livre e água ligada, no qual diversos componentes estão dissolvidos. Durante a maturação, as proteínas são hidrolisadas em vários locais e a rede proteica perde progressivamente parte da sua estrutura original, modificando a textura dos queijos.

Sendo assim, a técnica de Análise Discriminante é uma alternativa na classificação de queijos, já que revelou resultados satisfatórios na classificação de queijos em meia cura e curado.

5.1.3. Regressão Linear Múltipla - RLM

Das técnicas testadas para a obtenção dos modelos matemáticos de regressão o *Forward* foi o escolhido na etapa de treinamento para a fração da casca dos queijos e apresentou um coeficiente de correlação R^2 de 0,939, erro quadrado médio de 0,27 com 7 variáveis no modelo, com correlação de 0,953 e baixa multicolinearidade. Para validação apresentou coeficiente de correlação de 0,791, RMSE de 0,44, correlação de 0,889 e média multicolinearidade.

A função de regressão obtida pelos dados de composição é representada na Eq. 21.

$$Y_{Casca} = -6.19E-16 - 0.20728 * C_4 - 0.76545 * C_1 - 0.09123 * C_5 + 0.60185 * C_6 - 0.14360 * C_3 + 0.10756 * C_{11} + 0.09138 * C_{12}$$

Eq.21

Onde: Y_{Casca} = Equação de regressão para amostras de queijo; C_1 = escores padronizados de umidade; C_3 = escores padronizados de gordura; C_4 = escores padronizados de proteínas; C_5 = escores padronizados de cinzas;

C_6 = escores padronizados de acidez; C_{11} = escores padronizados da coordenada de luminosidade L^* ; C_{12} = escores padronizados da coordenada de cromaticidade a^* ;

Das 7 variáveis que compõem o modelo de regressão, a umidade e a acidez foram as variáveis que mais contribuíram para a predição dos tempos de maturação dos queijos. A diminuição da umidade resulta na concentração dos sólidos intensificando a cor amarelada nos queijos, além de ocasionar a hidrólise das gorduras e das proteínas que pode liberar aminoácidos de cadeias laterais de comportamento ácido reduzindo o pH dos queijos ao longo da etapa de maturação e elevando a acidez.

Para o miolo dos queijos também foi escolhida a técnica de *Forward*, na etapa de treinamento, sendo que o modelo gerado apresentou R^2 de 0,964, RMSE de 0,22, com 8 parâmetros, correlação de 0,981 e baixa multicolinearidade. Já na validação foi obtido um R^2 de 0,827, RMSE de 0,41, correlação de 0,909 e baixa multicolinearidade. As variáveis mais importantes e responsáveis em prever o tempo de maturação das amostras foram umidade, proteínas, gordura, acidez, parâmetro de cor (a^*).

A função de regressão obtida pelos dados de composição é representada na Eq. 22.

$$Y_{Miolo} = 0,0333 - 0,2128 * C_4 - 0,8360 * C_1 - 0,1285 * C_5 + 0,6401 * C_6 - 0,2817 * C_3 + 0,1857 * C_{11} + 0,1115 * C_{12} - 0,0698 * C_{13}$$

Eq.22

Onde: Y_{Miolo} = Equação de regressão para amostras de queijo; C_1 = escores padronizados de umidade; C_3 = escores padronizados de gordura; C_4 = escores padronizados de proteínas; C_5 = escores padronizados de cinzas; C_6 = escores padronizados de acidez; C_{11} = escores padronizados da coordenada de luminosidade L^* ; C_{12} = escores padronizados da coordenada de cromaticidade a^* ; C_{13} = escores padronizados da coordenada de cromaticidade b^* ;

O modelo de RLM para predição dos tempos de maturação das amostras de queijos minas artesanal foi capaz de modelar os tempos de maturação dos queijos com alto nível de precisão, de acordo com a correlação das amostras.

5.2. Análise Multivariada para classificação de queijo Minas Artesanais de acordo com o tempo de maturação utilizando dados do FTIR-ATR.

5.2.1. Espectros dos queijos Minas Artesanais

As regiões espectrais dos queijos Minas Artesanais das frações casca e miolo obtidos são apresentados na Tabela 3.

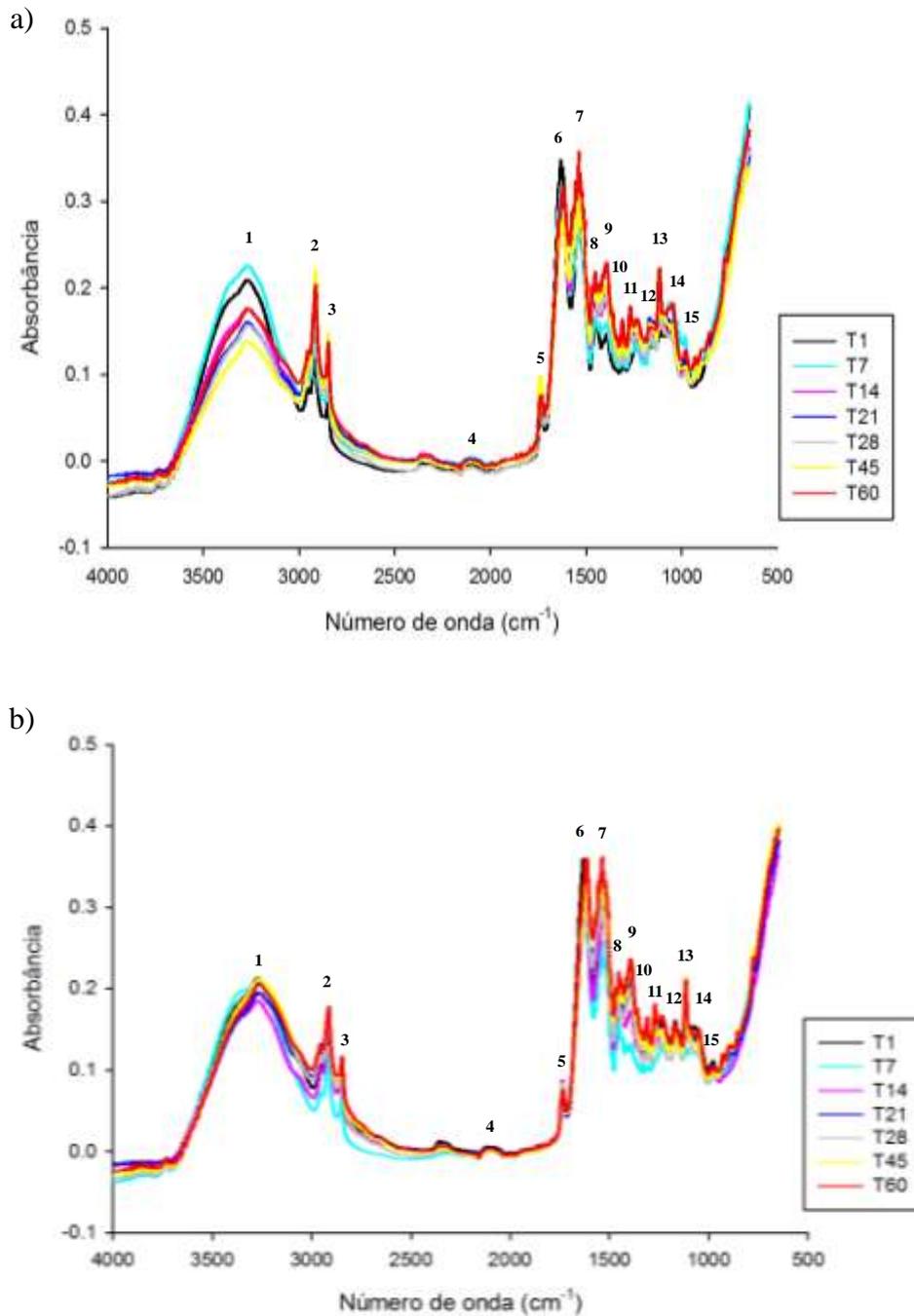
Tabela 3 - Regiões espectrais de amostras de queijos Minas Artesanais.

Picos (máximas absorbâncias)	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
1	3325-3034	-O-H/N-H
2	2926-2890	-C-H
3	2860-2815	-C-H
4	2150-2060	-C-H
5	1807-1721	-C=O
6	1721-1608	-C=O
7	1594-1485	-N-H
8	1485-1430	-C-H
9	1415-1375	-C-H
10	1318-1290	-C-H
11	1281-1245	-C-C
12	1200-1163	-C-O
13	1150-1101	-C-O
14	1093-1026	-C-H
15	1009-955	-C-O

Fonte: Silverstein et al. (1981); Chen et al. (1998); Karoui et al. (2005); Rodriguez-Soana et al. (2006) e Lerma-García et al. (2010).

Os espectros dos queijos Minas Artesanais das frações casca e miolo obtidos por intermédio das médias das amostras nos respectivos tempos de maturação (T1, T7, T14, T21, T28, T45 e T60) são mostrados na Figura 8 onde foi possível identificar 15 picos (máximas absorbâncias) que correspondem às bandas de absorção atribuídas às vibrações de grupos funcionais (Figura 6).

Figura 8 - Espectros dos queijos obtidos por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier associada a Reflexão Atenuada Total (FTIR-ATR), a) espectro da fração casca e b) espectro da fração miolo.



Os espectros dos queijos (casca e miolo) obtidos por FTIR-ATR são atribuídos aos números de ondas específicos absorvidos por grupos funcionais específicos. Sendo assim, foram observadas máximas absorbâncias localizadas na região de entre $3325\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$ que mostram picos característicos aos (O-H/NH/ C-H) associados a grupos hidroxílicos, amina e

aos grupamentos metil e metileno caracterizando ácidos graxos, respectivamente (KOCA, 2007; PAVIA, et al., 2010).

Picos relevantes que mostraram informações relacionadas à presença de lipídeos nos queijos foram encontrados nas regiões 1807-1721 cm^{-1} que pode ser atribuída a ésteres (C=O) uma das ligações importantes na química das gorduras e na região 1485-955 cm^{-1} que apresentam picos associados a ésteres e cadeias alifáticas de ácidos graxos (C-C/CO) associados aos lipídeos (KOCA, 2007; PAVIA, et al., 2010). Segundo Karoui (2003), a maioria dos picos identificados na região infravermelho médio durante a análise de queijos foram identificados e atribuídos a grupos químicos principalmente aos grupos C-H, C-O e C=O relacionados aos triacilglicerídeos e ligação ésteres.

Os picos entre 1700 cm^{-1} e 1496 cm^{-1} mostram duas regiões importantes: a Amida I (~ 1630 cm^{-1}), na absorção dos grupos funcionais -C-O e -C-N e a Amida II (~ 1541 cm^{-1}), atribuída aos grupos funcionais -N-H e C-N (KULMYRZAEV et al., 2015). Os picos relacionados às amidas descrevem o comportamento das estruturas secundárias das proteínas, que durante a maturação perdem cadeias polipeptídicas formando/liberando peptídeos e aminoácidos resultando nas alterações das estruturas α -hélice, folha β e curva- β .

Amida I é mais sensível às mudanças estruturais e é a mais comumente usada na análise de estrutura secundária, pois está associada a mudanças na estrutura secundária da caseína, agregação de proteína e interação proteína / água, sendo que a estrutura folha β se apresenta mais estável a essas mudanças, ou seja, a Amida I mostra os maiores efeitos da proteólise secundária (FENNEMA, 2010; GLASSFORD, 2013). Segundo Karoui et al. (2003), as cadeias laterais dos aminoácidos (ácido glutâmico, ácido aspártico, glutamina, asparagina, lisina, arginina e tirosina) podem contribuir para o sinal na região Amida II.

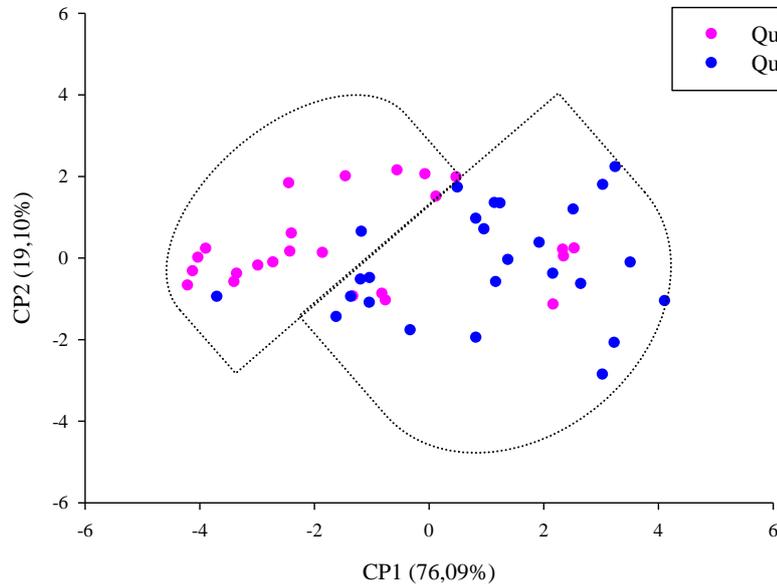
Para verificar estatisticamente as diferenças espectrais relacionadas aos tempos de maturação das amostras de queijos Minas Artesanais foram utilizadas ferramentas quimiométricas, para discriminar os queijos entre os diferentes tempos de maturação (meia cura e curado).

5.2.2. Análise de Componentes Principais - ACP

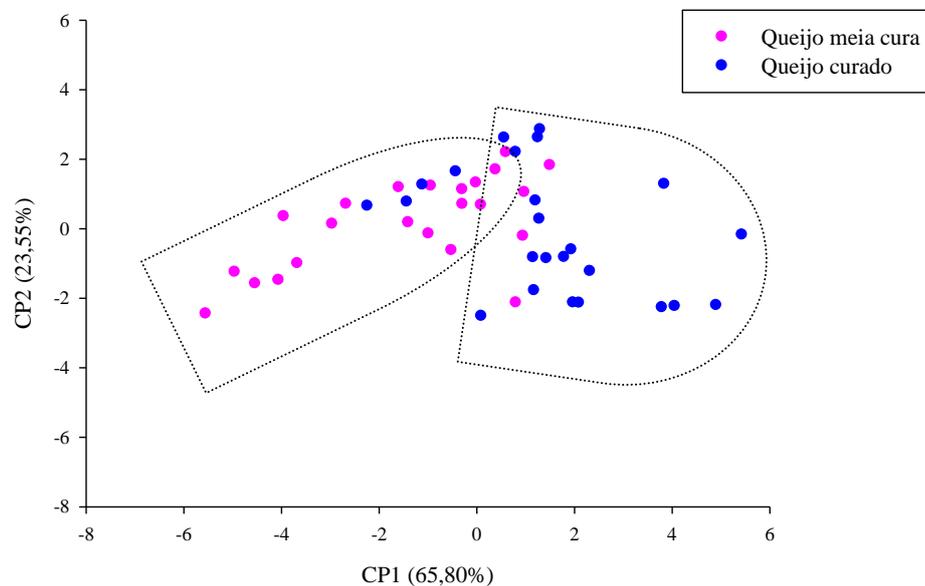
Os dois primeiros componentes principais explicaram 95,19% da variância total para fração da casca, sendo CP1 76,09% e CP2 19,10%, da variância dos dados. Para a fração do miolo CP1 representou 65,80% enquanto CP2 explicou 23,55%, totalizando 89,35% da variação dos dados (Figura 9).

Figura 9 - Dispersão dos escores dos dados de FTIR-ATR dos queijos de acordo com os tempos de maturação das frações casca (a) e miolo (b).

a)



b)



O CP1 foi o componente que melhor representou a distribuição dos dados, ou seja, o responsável pela separação das amostras para as duas frações analisadas (casca e miolo). Para a fração da casca o CP1 correlacionou-se positivamente de maneira significativa ($p \leq 0,05$) com os números de ondas $\sim 2918 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2851 \text{ cm}^{-1}$ associados ao grupo funcional (-C-H), $\sim 1399 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1314 \text{ cm}^{-1}$ (-C-H), $\sim 1251 \text{ cm}^{-1}$ (-C-C), $\sim 1173 \text{ cm}^{-1}$ (-C-O) e $\sim 986 \text{ cm}^{-1}$ (-C-O)

números de onda associados as gorduras e ésteres, sendo estes grupos funcionais com maior importância e que determinaram as mudanças que ocorreram nos queijos ao longo do tempo de maturação. O CP2 correlacionou-se com o número de onda $\sim 1741 \text{ cm}^{-1}$ (C=O) associado aos ésteres. Para a fração do miolo dos queijos o CP1 correlacionou-se positivamente com os números de ondas $\sim 2918 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2851 \text{ cm}^{-1}$ associados ao grupo funcional (-C-H) das atribuídas as gorduras, $\sim 1541 \text{ cm}^{-1}$ atribuído ao grupo funcional (-N-H) associados as proteínas e $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ (-C-H), $\sim 1399 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1314 \text{ cm}^{-1}$ (-C-H), $\sim 1251 \text{ cm}^{-1}$ (-C-C), $\sim 1173 \text{ cm}^{-1}$ a (-C-O) e $\sim 986 \text{ cm}^{-1}$ (-C-O) associado aos ésteres e o CP2 correlacionou-se com $\sim 1636 \text{ cm}^{-1}$, número de onda associado ao grupo funcional (-C=O) atribuído as proteínas e com $\sim 1101 \text{ cm}^{-1}$ relacionado ao grupo funcional (-C-O) relatado como estando associado as gorduras.

As amostras de queijos Minas Artesanais classificadas como meia cura foram claramente distinguidas das amostras intituladas como curadas de acordo com CP para casca e miolo.

Subramanian et al. (2011), com o objetivo de classificar queijo Cheddar com base nas mudanças que ocorrem ao longo do tempo de maturação por técnicas espectroscópicas e quimiometria, concluíram que as amostras analisadas foram classificadas com base no tempo de maturação devido às diferenças na região denominada como região de impressão digital, onde estão localizados os grupos funcionais que estão associado às Amidas e ésteres.

5.2.3. Análise Discriminante - AD

Para os dados espectrais, ao analisar os coeficientes das funções discriminantes, pode-se observar que os números de ondas $X_{10}=\sim 1314 \text{ cm}^{-1}$, $X_{11}=\sim 1251 \text{ cm}^{-1}$ associados a vibrações dos grupos orgânicos (-C-O) relacionados aos ésteres de lipídeos foram os que mais influenciaram na discriminação dos grupos Q_{MC} e Q_C para a fração de casca dos queijos. Para o miolo dos queijos as variáveis que mais influenciaram na discriminação dos grupos foram $X_2=\sim 2918 \text{ cm}^{-1}$, $X_3=\sim 2851 \text{ cm}^{-1}$, $X_8=\sim 1449 \text{ cm}^{-1}$, $X_{10}=\sim 1314 \text{ cm}^{-1}$, números de onda associados ao grupo funcional (-C-H) relacionados aos grupos orgânicos associados aos lipídeos, ou seja, no espectro os grupos funcionais associados aos lipídeos são os que possuem uma maior quantidade de picos. Os lipídeos são os constituintes mais variáveis no leite e sua composição pode variar de acordo com a raça do animal, alimentação e período de lactação. A variação na composição do leite influencia diretamente na composição do queijo Minas Artesanal, pois o mesmo é produzido a partir de leite cru integral, sendo assim, a composição lipídica influencia na diferenciação das amostras por FTIR-ATR, além da reação de lipólise

que ocorre nos queijos durante a maturação aumentando a quantidade de ácidos graxos livre pela hidrólise das gorduras.

As funções discriminantes obtidas pelos espectros do FTIR-ATR são representadas nas Eq. 17, Eq. 18, Eq. 19 e Eq. 20.

a) Queijo Minas Artesanal (casca)

$$1) \text{ Grupo } 1_{(\text{queijo meia cura})} = -1,0774 + 2,1252 * X_2 - 4,1356 * X_3 + 1,6668 * X_5 + 1,347 * X_9 - 17,7562 * X_{10} + 15,6190 * X_{11} - 1,6715 * X_{12} - 1,3023 * X_{15}$$

Eq.17

$$2) \text{ Grupo } 2_{(\text{queijo curado})} = -1,0774 - 2,1252 * X_2 + 4,1356 * X_3 - 1,6668 * X_5 - 1,347 * X_9 + 17,7562 * X_{10} - 15,6190 * X_{11} + 1,6715 * X_{12} + 1,3023 * X_{15}$$

Eq.18

Onde: Grupo 1 e Grupo 2: Função linear discriminante do grupo dos queijos minas artesanal meia cura; Y_{QM} : Função linear discriminante do grupo dos queijos minas artesanal curado; X_2 = escores padronizados do pico 2; X_3 = escores padronizados do pico 3; X_5 = escores padronizados do pico 5; X_9 = escores padronizados do pico 9; X_{10} = escores padronizados do pico 10; X_{11} = escores padronizados do pico 11; X_{12} = escores padronizados do pico 12; X_{15} = escores padronizados do pico 15

b) Queijo Minas Artesanal (miolo)

$$3) \text{ Grupo } 1_{(\text{queijo meia cura})} = -2,7583 - 11,1990 * X_2 + 10,3492 * X_3 + 0,5160 * X_6 - 5,0350 * X_7 + 10,5096 * X_8 - 3,6033 * X_9 - 14,4843 * X_{10} - 5,9881 * X_{11} + 5,2472 * X_{12} + 5,3615 * X_{13} + 4,6416 * X_{15}$$

Eq.19

$$4) \text{ Grupo } 2_{(\text{queijo curado})} = -2,1475 + 9,8814 * X_2 - 9,1317 * X_3 - 0,4553 * X_6 + 4,4427 * X_7 - 9,2732 * X_8 - 3,1793 * X_9 + 12,7802 * X_{10} + 5,2837 * X_{11} - 4,6299 * X_{12} - 4,7307 * X_{13} - 4,0956 * X_{15}$$

Eq.20

Onde: Grupo 1 e Grupo 2: Função linear discriminante do grupo dos queijos minas artesanal meia cura; Y_{QM} : Função linear discriminante do grupo dos queijos minas artesanal curado; X_2 = escores padronizados do pico 2; X_3 = escores padronizados do pico 3; X_6 = escores padronizados do pico 6; X_7 = escores padronizados do pico 7; X_8 = escores padronizados do pico 8; X_9 = escores padronizados do pico 9; X_{10} = escores padronizados do pico 10; X_{11} = escores padronizados do pico 11; X_{12} = escores padronizados do pico 12; X_{13} = escores padronizados do pico 13; X_{15} = escores padronizados do pico 15.

A capacidade de treinamento foi avaliada de acordo com a taxa de classificação para a fração da casca de 82,35% e 100% para os queijos denominados meia cura e curado, respectivamente. Na etapa de validação a taxa de classificação foi de 66,67% para queijos meia cura e 66,67% para queijos curados.

No que diz respeito à fração de miolo dos queijos a porcentagem de classificação para o treinamento foi de 100% para queijos meia cura e 94,12% para queijos curados, sendo que na etapa de validação houve uma classificação de 87,50% e 75% para queijos meia cura e queijo curado, respectivamente. Sendo assim, a AD apresentou resultados satisfatórios na separação das amostras estudadas, tanto na etapa de treinamento como na etapa de validação para as frações de casca e miolo, indicando que a técnica foi eficiente para indicar o grau de maturação dos queijos Minas Artesanais.

5.2.4. Regressão Linear Múltipla - RLM

Das técnicas testadas para a obtenção dos modelos matemáticos de regressão, o escolhido foi o *Forward* para a etapa de treinamento para as frações de casca e miolo dos queijos minas artesanais por apresentar multicolinearidade moderada entre as variáveis ($100 < k < 1000$), com os parâmetros estimados com precisão, ou seja, não existiu alto grau de correlação entre as variáveis independentes (máximas absorbâncias).

Para a fração da casca dos queijos, na etapa de treinamento apresentou $R^2=0,866$, RSME de 0,42, com 8 variáveis no modelo e correlação de 0,930, na etapa de validação apresentou, $R^2= 0,714$ com RMSE de 0,64, correlação de 0,844 e multicolinearidade moderada (Eq. 23).

$$Y_{Casca} = 0.06470 + 0.21530 * X_2 + 0.29080 * X_4 - 2.24489 * X_5 - 0.33975 * X_6 - 1.98846 * X_7 - 2.81549 * X_8 - 1.02887 * X_{13} + 1.75570 * X_{14}$$

Eq.23

Onde: Y_{Casca} = equação de regressão para a fração de casca dos queijos; X_i = número de onda (cm^{-1})

De acordo com os espectros obtidos para a fração casca dos queijos houve variação dos picos associados às vibrações do grupo funcional (-C=O) associado a $X_5 \sim 1741 \text{ cm}^{-1}$, (N-H) associado a $X_7 \sim 1541 \text{ cm}^{-1}$, (-C-H) associado a $X_8 \sim 1449 \text{ cm}^{-1}$ e $X_{14} \sim 1078 \text{ cm}^{-1}$, (C-C) associado a $X_{13} \sim 1101 \text{ cm}^{-1}$, esses parâmetros contribuíram com maior parcela na predição do tempo de maturação. As equações de regressão são capazes de identificar, de acordo com os resultados gerados por elas, os dias de maturação que os queijos possuem.

Para o miolo dos queijos Minas Artesanais, na etapa de treinamento 11 parâmetros compõem o modelo, com R^2 de 0,9267, erro médio de 0,32, correlação de 0,962 e moderada multicolinearidade. A validação dos dados apresentou $R^2=0,8217$, RMSE=0,53, correlação de 0,906 e apresentando mediana multicolinearidade. Na equação 24 é apresentado o modelo de regressão para predição do tempo de maturação dos queijos minas artesanal.

$$Y_{\text{Miolo}} = - 5,3727E-15 + 0,09016 * X_1 + 3,44390 * X_2 - 3,37073 * X_3 - 0,25113 * X_5 + 0,58841 * X_6 - 2,38393 * X_7 + 0,93789 * X_8 + 1,44170 * X_9 + 1,26520 * X_{10} - 0,88204 * X_{12} - 0,53343 * X_{14}$$

Eq.24

Onde: Y_{Miolo} = equação de regressão para a fração de casca dos queijos; X_i = número de onda (cm^{-1})

O espectro da fração do miolo dos queijos mostrou modificações nos picos (X_2 , X_3 , X_7 , X_9 e X_{10}) associados às vibrações dos grupos funcionais (-C-H, -C-H, -N-H, -C-H e -C-H), respectivamente, que podem estar relacionados a grupos de ácidos de gorduras e (-N-H) associado à grupos Amino, sendo estes picos que mais contribuíram para a formação do modelo de regressão para predição dos tempos de maturação.

A gordura influencia diretamente no sabor do queijo, atuando como fonte de compostos aromáticos ou ainda como solvente para compostos de sabor lipofílico (compostos fenólicos). Os ácidos graxos são importantes e são frequentemente os componentes que contribuem para o sabor predominante em muitas variedades de queijos. Segundo Gan et al. (2016) durante o processo de cura, ácidos graxos livres contendo quatro ou mais átomos de carbono podem se originar da lipólise da gordura do leite, devido à ação das lipases endógenas do leite, o que pode ter influenciado na identificação das máximas absorvâncias associadas aos grupos funcionais relacionados aos grupos de ácidos de gorduras.

As correlações entre os valores preditos pelo método de RLM a partir dos dados experimentais mostraram que para a casca, apesar de apresentar uma correlação de 0,930, é evidente a variabilidade dessa parte do queijo quando comparado com o miolo.

Com estes resultados é possível afirmar que as análises de Regressão Linear Múltipla obtiveram resultados satisfatórios na predição dos tempos de maturação dos queijos minas artesanais para as duas frações analisadas pelas medidas analíticas, já para os dados das análises por FTIR-ATR, na fração do miolo obteve-se melhores resultados do que para a fração da casca.

5.3. Amostras Comerciais

Os modelos de RLM dos dados de composição química e caracterização físico-química e de FTIR-ATR após serem validados foram testados a capacidade de generalização do modelo utilizando novas amostras, sendo estas comerciais. Na Tabela 2 são apresentados os valores preditos dos tempos de maturação para os dados de composição química e caracterização físico-química e de FTIR-ATR e os valores esperados (tempos de maturação apresentado nos rótulos) das amostras de queijos Minas Artesanais.

Tabela 4 - Valores preditos e valores esperados dos tempos de maturação das amostras de queijos Minas Artesanais para os dados de composição química e caracterização físico-química e de FTIR-ATR.

Tempo de maturação esperado	Tempo de maturação predito (Medidas analíticas)		Tempo de maturação predito (FTIR-ATR)	
	Casca	Miolo	Casca	Miolo
7	6.00*	5.99*	6.98*	7.633*
14	14.10*	15.49*	13.55*	17.16*
14	25.48	25.15	23.16	23.53
20	23.34	28.37	25.91	19.38
20	21.73	38.31	32.60	24.60
21	29.80	33.16	35.11	32.80
45	45.34*	49.10*	44.83*	42.37*
45	41.58	43.76	35.11	30.17
45	37.05	33.02	35.01	37.67
45	50.16	36.53	36.67	63.64
60	61.80*	56.71*	68.29*	55.39*
60	50.25	32.34	37.59	36.60

*Tempos de maturação preditos semelhantes ou próximos ao apresentado na embalagem dos queijos (Tempo de maturação esperado)

Foi possível identificar (Tabela 2) para as medidas analíticas (dados de composição química e caracterização físico-química) que das 12 amostras de queijos adquiridas apenas 4 apresentaram tempo de maturação semelhante ou próximo aos informados nas embalagens ou informados pelo vendedor no momento da compra, para as duas frações analisadas. Para os dados obtidos por FTIR-ATR, 4 amostras apresentaram tempo de maturação igual ou próximo aos informados nas embalagens ou repassadas pelo vendedor no momento da compra para as duas frações analisadas (casca e miolo). As demais amostras apresentaram tempos de maturação (valores preditos pelo modelo) inferior ou superior ao tempo de maturação informado. Esses resultados sugerem que os tempos de maturação especificados nos rótulos

ou os tempos de maturação que foram informados pelo vendedor no momento da compra não refletem o real tempo de maturação dos queijos, sendo assim, a RLM torna-se uma boa alternativa para avaliar os tempos de maturação dos queijos Minas Artesanais.

O queijo é um alimento de alto valor nutritivo sendo considerado substrato para multiplicação de microrganismos, incluindo os patogênicos. O queijo Minas Artesanal, por ser um produto fabricado a partir de leite cru, não passando por nenhum tratamento térmico que elimine possíveis patógenos, requer cuidados em todas as etapas da produção para que seja garantida a inocuidade dos produtos e a saúde dos consumidores. Segundo Dores et al. (2012), na etapa de maturação a temperatura e a umidade são fatores importantes, tendo em vista que influenciam a atividade de água, fundamental para o crescimento bacteriano.

A legislação determina o tempo de maturação dos queijos produzidos na Serra do Salitre de 60 dias, o que pode levar aos produtores e comerciantes a aturem de forma ilegal, comercializando queijos abaixo tempo de maturação determinado por Lei, colocando em risco a saúde do consumidor. Atualmente estudos estão sendo realizados para reduzir o tempo de maturação dos queijos da Serra do Salitre, para diminuir a prática ilegal de vendas dos produtos frescos com garantia da qualidade e da inocuidade do produto (MARTINS, 2006).

VI - CONCLUSÕES

A utilização da quimiometria mostrou-se eficaz na separação e classificação das amostras de queijo Minas Artesanais nos queijos meia cura (T1, T7, T14 e T21 dias) e curado (T28, T45 e T60 dias) com a aplicação da ACP e AD, sendo essas técnicas relevantes na seleção das variáveis responsáveis pela separação e classificação das amostras de acordo com o tempo de maturação. A aplicação da análise de Regressão Linear Múltipla aos conjuntos de dados foi capaz de identificar o tempo de maturação dos queijos Minas Artesanais da microrregião da Serra do Salitre.

O modelo identificou os tempos de maturação de 4 amostras comerciais, evidenciando provavelmente que o tempo de maturação apresentado nos rótulos não condiz com a realidade.

Os resultados indicam a adequação da Espectroscopia de Infravermelho na identificação dos tempos de maturação dos queijos Minas Artesanais ajudando na determinação rápida e precisa do tempo de maturação do queijo.

VII - REFERÊNCIAS

- ABREU, L. R. **Tecnologia de leite e derivados**. Lavras: UFLA, 1999, 215p.
- ALMEIDA, A. C.; DINIZ, T. T. SOUZA, M. R.; PINTO, M. S.; SOUZA, R. M.; SILVA, N. O.; MARIA QUEIROZ, R. A. Caracterização da produção de queijo artesanal na Região de Montes Claros, Norte de Minas Gerais, **Acta Veterinaria Brasilica**, v.6, p. 312-320, 2012.
- ANDREATTA, E. **Avaliação da qualidade dos queijos Minas Frescal e tipo Mussarela produzidos com leite contendo diferentes níveis de células somáticas**. 2006. 110p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ARCURI, E. F. Determination of cheese origin by using 16S rDNA fingerprinting of bacteria communities by PCR–DGGE: Preliminary application to traditional Minas cheese. **Food Control**. v. 30, p. 1–6, 2013.
- BALDINI, V. L. S. **Proteólise em queijos tipo prato durante a maturação**. 1998. 208p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BAPTISTA, D. P.; ARAÚJO, F. D. S.; EBERLIN, M. N.; GIGANTE, M. L. Reduction of 25% salt in Prato cheese does not affect proteolysis and sensory acceptance. **International Dairy Journal**. v. 75, p. 101-110, 2017.
- BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Portaria n° 146, de 7 de março de 1996. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 11 mar. 1996, Seção 1, p. 3977-3978.
- BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Resolução n°. 07 de 28 de novembro de 2000. Critérios de funcionamento e de controle da produção de queijarias, para seu relacionamento junto ao serviço de inspeção federal. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2000.
- BRASIL. **Diário Oficial da União** - Brasília, 14 de junho de 2018. LEI Nº 13.680, DE 14 DE JUNHO DE 2018. Lei nº 1.283, de 18 de dezembro de 1950, para dispor sobre o processo de fiscalização de produtos alimentícios de origem animal produzidos de forma artesanal.
- BRERETON, R. G. **Applied chemometrics for scientists**. 1ed., Cichester, John Wiley, 2007, 379 p.

CAMPAGNOLLO, F. B.; MARGALHO, L. P.; KAMIMURA, B. A.; FELICIANO, M. D.; FREIRE, L.; LOPES, L. S.; ALVARENGA, V. O.; CADAVEZ, V. A. P.; GONZALES-BARRON, U.; SCHAFFNER, D. W.; SANT'ANA, A. S. Selection of indigenous lactic acid bacteria presenting anti-listerial activity, and their role in reducing the maturation period and assuring the safety of traditional Brazilian cheeses. **Food Microbiology**, v. 73, p. 288-297, 2018.

CAMPOS, K. A. **Função discriminante de Fisher como alternativa à análise de variância multivariada**. 2012, 106p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras.

CIDADE-BRASIL. Disponível em <https://www.cidade-brasil.com.br/municipio-serra-do-salitre.html> Acesso em 16/07/2018.

CHEN, M.; IRUDAYARAJ, J. Sampling technique for cheese analysis by FT-IR spectroscopy. **Journal Food Science**. v. 63, p. 96–99, 1998.

COSTA JR, L. C. G.; COSTA, R. G. B.; MAGALHÃES, F. A. R.; VARGAS, P. I. R.; FERNANDES, A. J. M.; PEREIRA, A. S. Variações na composição de queijo Minas artesanal da Serra da Canastra nas quatro estações do ano. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**. v. 64, p. 13-20, 2009.

COSTA JR, L. C. G.; MORENO, V. J.; MAGALHÃES, F. A. R.; COSTA, R. G. B.; RESENDE, E. C.; CARVALHO, K. B. A. Maturação do queijo minas artesanal da microrregião campo das vertentes e os efeitos dos períodos seco e chuvoso. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**, v. 69, p. 111-120, 2014.

CRUZ, A. G.; ZACAECHENCO, P. B.; OLIVEIRA, C. A. F.; CORASSIN, C. H. Processamento de produtos lácteos: Queijos, Leites Fermentados, Bebidas Lácteas, Sorvete, Manteiga, Creme de Leite, Doce de Leite, Soro em Pó e Lácteos Funcionais. 1ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

DE PAULA, J. C. J.; CARVALHO, A. F.; FURTADO, M. M. Princípios básicos de fabricação de queijo: Do histórico à salga. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**, v. 64, p. 19-25, 2009.

DORES, M. T. **Queijo Minas artesanal da Canastra maturado à temperatura ambiente e sob refrigeração**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Viçosa, 2007.

DORES, M. T.; FERREIRA, C. L. L. F. Queijo minas artesanal, tradição centenária: ameaças e Desafios. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v. 2, p. 26-34, 2012.

ESTEKIA, M.; SHAHSAVARIA, Z.; SIMAL-GANDARAB, J. Use of spectroscopic methods in combination with linear discriminant analysis for authentication of food products. **Food Control**, v. 91, p. 100-112, 2018.

ESKIN, M.; SHAHIDI F. **Bioquímica de alimentos**. 3ed., Elsevier, Rio de Janeiro, 2015, 518p.

EL SODA, M. Acceleration of flavour formation during cheese ripening. **Developments in Food Science**. v. 37, p. 721-746, 1995.

EMATER, Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural de Minas Gerais. **Queijo Minas artesanal-Guia técnico para a implantação de boas práticas de fabricação em unidades de produção de Queijo Minas artesanal**. 1ed., 2009, 68p.

EMATER. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural de Minas Gerais. **Produção de queijo minas artesanal ganha reforço com o atendimento a 600 produtores familiares no estado**. Disponível em:

http://www.emater.mg.gov.br/portal.cgi?flagweb=novosite_pagina_interna&id=20360.

Acesso em 29 de junho de 2018.

FENNEMA, O. R.; PARKIN, K. L.; DAMODARAN, S. **Química de Alimentos de Fennema**, 4ed, Porto Alegre: Artmed, p. 689-718, 2010.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Revista Química Nova**. v. 22, p.724–731,1999.

FERREIRA, C. L. L. F. **Produtos lácteos fermentados: (aspectos bioquímicos e tecnológicos)**. 2ed, Viçosa: UFV, 2001, 112 p.

FERREIRA, D. F. **Estatística multivariada**. 2ed., Lavras: UFLA, 2011, 675p.

FURTADO, M. R. R. **Caracterização, histórico, tecnologia de fabricação, características físico-químicas, sensoriais, perfil de textura e de comercialização do queijo reino**. 2008. 82p. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Lavras. Lavras-MG.

GALLI, B. D.; MARTIN, J. G. P.; SILVA, P. P. M.; PORTO, E.; SPOTO, M. H. F. Sensory quality of Camembert-type cheese: Relationship between starter cultures and ripening molds. **International Journal of Food Microbiology**. v. 234, p. 71–75, 2016.

GAN, H. H.; YAN, B. LINFORTH, R. S. T. FISK I. D. Development and validation of an APCI-MS/GC-MS approach for the classification and prediction of Cheddar cheese maturity, **Food Chemistry**. v. 190, p. 442-447, 2016.

GARRIDO, A. L. S. P. **Efeito de três ecótipos de *Cynara cardunculus* L. na proteólise do queijo de Évora ao longo da maturação**. 2017. 77p. Dissertação (Mestrado). Universidade de Évora, Portugal.

GLASSFORD, S. E.; BYRNE B.; KAZARIAN, S. G. Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins. **Biochimica et Biophysica Acta**. v. 1834, p. 2849–2858, 2013.

GONÇALVES, B. R. F. **Avaliação proteômica visando a autenticidade de muçarela de búfala**. 2015. 97p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

GORI, A.; MAGGIO, R. M.; CERRETANI, L.; NOCETTI, MARCO; CABONI, M. F. Discrimination of grated cheeses by Fourier transform infrared spectroscopy coupled with chemometric techniques. **International Dairy Journal**, v. 23, p. 115 - 120, 2012.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E. **Análise multivariada de dados**. 6ed., Porto Alegre: Bookman, 688 p., 2009.

IMA Instituto Mineiro de Agropecuária. Regulamenta a lei nº 14.185, de 31 de janeiro de 2002 que dispõe sobre o processo de produção de queijo minas artesanal (**Decreto nº 42.645, de 5 de junho de 2002**), Minas Gerais, 2002.

IMA. Instituto Mineiro de Agropecuária. Estabelece diretrizes para a produção do queijo minas artesanal. (**Portaria nº 1305, de 30 de abril de 2013**), 2013.

IMA Instituto Mineiro de Agropecuária. Identifica a microrregião do Campo das Vertentes como produtora do Queijo Minas Artesanal (**Portaria nº 1022, de 03 de novembro de 2009**), Minas Gerais, 2009.

IMA, Instituto Mineiro de Agropecuária. Identifica a microrregião do Campo das Vertentes como produtora do queijo Minas Artesanal. (**Portaria nº 1307, de 13 de fevereiro de 2014**), 2014a.

IMA, Instituto Mineiro de Agropecuária. Identifica a microrregião da Serra do Salitre como produtora do queijo Minas Artesanal. (**Portaria nº 1428, de 29 de agosto de 2014**), 2014b.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4.ed. 1ª Edição Digital, São Paulo, 1020p.,2008.

JESUS, C. S. **Efeito do tempo de congelamento da coalhada fermentada de leite de búfala sobre a qualidade do queijo muçarela armazenado sob refrigeração**. 2013. 57p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

JUAN, B.; QUEVEDO, J. M.; ZAMORA, A.; GUAMIS, B.; TRUJILLO, A- J. Lipolysis of cheeses made from goat milk treated by ultra-high pressure homogenization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, p. 1034-1038, 2015.

KAMAL, M.; KAROUI, R. Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products: A review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 46, p.27-48, 2015.

KARAMI, M. Enhancing the lipolysis of feta-type cheese made from ultrafiltered cow's milk. **LWT**, v. 80, p. 386-393, 2017.

KAROUI, R.; MAZEROLLES, G.; DUFOUR, E. Spectroscopic techniques coupled with chemometric tools for structure and texture determinations in dairy products. **International Dairy Journal**, v. 13, p.607–620, 2003.

KAROUI, R.; DUFOUR, E.; PILLONEL, L.; SCHALLER, E.; PICQUE, D.; CATTENOZ, T; BOSSET, J-O. The potential of combined infrared and fluorescence spectroscopies as a method of determination of the geographic origin of Emmental chesses. **International Dairy Journal**. v. 15, p. 287-298, 2005.

KOCA, N.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; HARPER, W. J. ; ALVAREZ, V. B. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Monitoring Short-Chain Free Fatty Acids in Swiss Cheese. **Journal of Dairy Science**, v. 90, p. 596-603, 2007.

KULMYRZAEV, A.; DUFOUR, E.; NOEL, Y.; HANAFI, M.; KAROUI, R.; QANNARI, E. M.; MAZEROLLES, G. Investigation at the molecular level of soft cheese quality and ripening by infrared and fluorescence spectroscopies and chemometrics— relationships with rheology properties. **International Dairy Journal**. v. 15, p. 669–678, 2015.

LEMPK, M. W. **Caracterização físico-química, microbiológica e tecnológica do queijo artesanal da microrregião de Montes Claros – MG**. 2012. 91p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais

- LERMA-GARCÍA, M. J.; RAMIS-RAMOS, G.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M.; SIMÓ-ALFONSO, E. F.. Authentication of extra virgin olive oils by Fourier-transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**. v. 118, p. 78–83, 2010.
- LOHUMI, S.; M. O. C.; KANG, J. S.; HONG, S. J.; CHO, B. K. Nondestructive evaluation for the viability of watermelon (*Citrullus lanatus*) seeds using fourier transform near infrared spectroscopy. **Journal of Biosystems Engineering**, v. 38, p. 312-317, 2013.
- LOHUMI, S. H.; LEE, S.; LEE, H.; CHO, B. K. A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. **Trends in Food Science & Technology**, v. 46, p. 85-98, 2015.
- MARTÍN-DEL-CAMPO, S. T.; PICQUE, D.; COSÍO-RAMÍREZ, R.; CORRIEU, G. Middle infrared spectroscopy characterization of ripening stages of Camembert-type cheeses. **International Dairy Journal**, v. 17, p. 835–845, 2007.
- MARTINS, J. M. **Características físico-químicas e microbiológicas durante a maturação do queijo Minas artesanal da região do Serro**. 2006, Tese (Doutorado) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- MCSWEENEY, P. L. H.; SOUSA, M. J. Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheese during ripening: A review. **Le lait**, v. 80, p. 293-324, 2000.
- MINAS GERAIS. Lei 14.185 de 31 de janeiro de 2002. **Dispõe sobre o processo de produção do queijo Minas Artesanal e dá outras providências**. 2002. Palácio da Liberdade, Belo Horizonte, 1 de fevereiro de 2002.
- MINAS GERAIS. Lei 20.549 de 18 de janeiro de 2012. **Dispõe sobre a produção e a comercialização dos queijos artesanais de Minas Gerais**. 2012. Palácio da Liberdade, Belo Horizonte, 18 de dezembro de 2012.
- MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.
- MONNIER, G. F. A review of infrared spectroscopy in microarchaeology: Methods, applications, and recent trends. **Journal of Archaeological Science**. v. 18 p. 806–823, 2018.
- MOREIRA, C. P. M. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para queijos. Estudo de Caso: Queijos da Beira Interior**. 2011. 84p. Dissertação (Mestrado)- Universidade Técnica de Lisboa.

NETO, J. M. M.; MOITA G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Revista Química Nova**. v. 21, p. 467-469, 1998

NOBREGA, J. E. **Biodiversidade microbiana, descritores físico químicos e sensoriais dos queijos artesanais fabricados nas regiões da Serra da Canastra e Serro, Minas Gerais**. 2012. 115p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

OLIVEIRA, M. C. P. P. **Espectrofotometria no infravermelho por metodologia FTIR (Fourier Transform Infrared): validação da análise do teor de ureia e de outros parâmetros de qualidade do leite**. 2011, 70p. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais.

OLIVEIRA, A. L.; CRUZ, R. G.; PASSOS, L. P.; ALVES, L. C.; DORES, M. T. Caracterização do queijo minas artesanal do cerrado mineiro da região do Alto Paranaíba. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, p. 824-828, 2017.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: Alimentos de origem vegetal**. 2ed., p. 279, Artmed: Porto Alegre, 2005.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 716 p.

PEREIRA, D. B. C.; SILVA, P. H. F. DA; COSTA JR, L. C. G.; OLIVEIRA, L. L. DE. **Físico-Química do leite e derivados: Métodos Analíticos**. 2ed., Juiz de Fora: EPAMIG, 2001. 234p.

PERRY, K. S. P. Queijos: aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos. **Revista Química Nova**, v. 27, p. 293-300, 2004.

PORTAL DO QUEIJO. Disponível: <http://portaldoqueijo.com.br/?s=mapa+do+queijo+minas+artesanal>. Acesso em: 20 de maio de 2018.

REGAZZI, A. J. **Análise multivariada, notas de aula INF 766**, Departamento de Informática da Universidade Federal de Viçosa, v. 2, 2000.

RESENDE, P. H. L.; MENDONÇA, E. P.; MELO, R. T.; COELHO, L. R. MONTEIRO, ; G. P.; ROSSI, D. A. Aspectos sanitários do queijo Minas Artesanal comercializado em feiras livres, **Revista do Instituto Laticínios “Cândido Tostes”**, v. 65, p. 36-42, 2010.

- RESENDE, M. F. S.; COSTA, H. H. S.; ANDRADE, E. H. P.; ACÚRCIO, L. B.; DRUMMOND, A. F.; CUNHA, A. F.; NUNES, A. C.; MOREIRA, J. L. S.; PENNA, C. F. A. M.; SOUZA, M. R. Queijo de minas artesanal da Serra da Canastra: influência da altitude das queijarias nas populações de bactérias acidolácticas. **Arquivo Brasileiro Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 63, p. 1567-1573, 2011.
- RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; KOCA, N.; HARPER, W. J. ; ALVAREZ, V. B. Rapid Determination of Swiss Cheese Composition by Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. **Journal of Dairy Science**. v. 89, p. 1407–1412, 2006.
- SAMOHYL, R. W. **Controle Estatístico da qualidade**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.
- SANTIAGO, P. A.; MARQUEZ, L. D. S.; CARDOSO, V. L.; RIBEIRO, E. J. Estudo da produção de β -galactosidase por fermentação de soro de queijo com *kluveromyces marxianus*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 567-572, 2004.
- SILVA, N. C., TUNES, R. M. M. e CUNHA, M. F. Avaliação química de queijos Minas artesanais frescos e curados em Uberaba, MG. **PUBVET**, v. 6, p. 1-21, 2012.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. John Wiley and Sons, Chichester, UK. 1981.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Bookman, 5ed., 2002.
- SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- SOARES, L. V. **Curso Básico de Instrumentação para Analistas de Alimentos e Fármacos**. Manole, Barueri, 2006.
- SOARES, D. B. **Caracterização físico-química e microbiológica de queijo minas artesanal na região de Uberlândia-MG**. 2014. 124p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia - MG.
- SOBRAL, D.; COSTA, R. G. B.; DE PAULA, J. C. J.; TEODORO, V. A. M.; MOREIRA, G. M. M.; PINTO, M. S. Principais defeitos de queijos Minas artesanais fabricados na Região da Canastra. **Revista do Instituto Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 72, p. 174-183, 2017.

SOUZA, V.; MELO, P. C.; MEDEIROS, M. I. M.; CONDE, S. O.; NADER FILHO, A. Estirpes de *Staphylococcus aureus* isoladas de queijo minas artesanal de Araxá. **ARS veterinaria**, Jaboticabal, SP, v. 31, p. 19-23, 2015.

SUBRAMANIAN, A.; ALVAREZ, V. B.; HARPER, W. J.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E. Monitoring amino acids, organic acids, and ripening changes in Cheddar cheese using Fourier-transform infrared spectroscopy. **International Dairy Journal**. v. 21, p. 434-440, 2011.

VÉLEZ, M. A.; HYNES, E. R.; MEINARDI, C. A.; WOLF, V. I.; PEROTTI, M. C. Cheese milk low homogenization enhanced early lipolysis and volatiles compounds production in hard cooked cheeses. **Food Research International**. v. 96, p. 215-225, 2017.

WOLFSCHOON-POMBO, A. F., LIMA, A. Extensão e profundidade de proteólise em Queijo Minas Frescal. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 44, p. 50-54, 1989.