

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Avaliação da influência de parâmetros físico-químicos na
concentração de composto químico em *snack* frito: emprego
de ferramentas quimiométricas e estatística**

Gabriel Bernardes Cabreira Ragazi*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE PROFISSIONAL EM
QUÍMICA, área de concentração:
QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador(a): Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho.

*** Vinculo Empregatício: PepsiCo do Brasil LTDA**

**São Carlos - SP
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gabriel Bernardes Cabreira Ragazi, realizada em 08/12/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho (UFSCar)

Profa. Dra. Anna Flavia de Souza Silva (UNIRIOJA)

Prof. Dr. Luciano Fachin (PepsiCo)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico esse trabalho a todos os profissionais da saúde que estão na linha de frente no combate a pandemia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me iluminar, guiar e proteger, sempre me dando forças e determinação para seguir adiante.

Aos meus pais, Nilse e Reginaldo, por estarem comigo em todos os momentos, por sonharem meus sonhos, batalharem minhas batalhas e por serem inspirações em minha vida.

Ao meu irmão Felipe, por ser um exemplo de pessoa e profissional, e principalmente por estar sempre ao meu lado, apoiando todos meus passos.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, por toda orientação, paciência, amizade e ensinamentos.

A PepsiCo, por permitir e apoiar o desenvolvimento deste trabalho. A minha gerente Maria Eugênia por todo carinho, apoio e incentivo durante esta jornada. Aos meus colegas de trabalho, em especial Livia, Priscila, Miguel e Cintia que tiveram participações fundamentais neste projeto além de todo suporte e amizade do dia a dia. A Natália por esta parceria inigualável.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, ao grupo GAIA, Departamento de Química e ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Consolidado das amostras	7
TABELA 2: Concentrações do composto químico X na parte A.....	10
TABELA 3: Resultados Teste t para a parte A	11
TABELA 4: Concentrações do composto químico X na parte B.....	11
TABELA 5: Resultados Teste t para a parte B	12
TABELA 6: Concentrações do composto químico X na parte C.....	12
TABELA 7: Resultados Teste t para a parte C	13
TABELA 8: Concentrações do composto químico X na parte D.....	13
TABELA 9: Resultados Teste t para a parte D	14
TABELA 10: Ordenação dos dados para PCA.....	15
TABELA 11: Resultados ANOVA	18
TABELA 12: Resultados Tukey para 30 amostras	19
TABELA 13: Resultados Tukey para Classe 1 (15 amostras)	20
TABELA 14: Resultados Tukey para Classe 2 (15 amostras).....	20

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Separação do chip do <i>snack</i> frito.....	7
FIGURA 2: Variância explicada (PCA)	16
FIGURA 3: Gráfico de loadings (PCA)	16
FIGURA 4: Gráfico de scores (PCA)	17
FIGURA 5: Representação gráfica de Tukey	19

RESUMO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTO QUÍMICO EM SNACK FRITO: EMPREGO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS E ESTATÍSTICA

A *PepsiCo* possui um extenso portfólio de produtos, sendo uma das principais empresas do ramo alimentício do mundo. Dentre os seguimentos trabalhados, a categoria de *Salty Snacks* é de suma importância, apresentando marcas globais como *Lays*, *Cheetos*, *Ruffles* e *Doritos*. Os *snacks* são uma forma popular de refeição entre os consumidores e proporcionam conveniência, são de fácil acesso e satisfazem a fome a curto prazo. Desta forma, atendem à demanda do mundo urbanizado onde a agilidade e facilidade têm sido cada vez mais almejadas. A consolidação da *PepsiCo* no mercado vem de diversos fatores, sendo um deles a garantia de sempre oferecer um produto de qualidade. Desta forma, a empresa sempre busca entender como cada parâmetro e característica das matérias primas utilizadas no processo produtivo podem impactar nos produtos que serão direcionados aos consumidores. Nesta dissertação se avaliou a relação dos teores de sólidos totais com as concentrações de um determinado composto químico (confidencial) em um *snack* frito. Além disso, foram avaliadas diferentes partes do chip deste *snack* com a finalidade de verificar em quais delas a concentração do composto químico era mais acentuada. O emprego da quimiometria nesta avaliação permitiu a observação dos efeitos de variáveis e interações entre elas, sendo importante para entender os processos que estavam sendo monitorados. Com a utilização de ferramentas estatísticas e quimiométricas, como teste *t*, teste de Tukey e PCA (*Principal Component Analysis*), pode-se verificar que teores maiores de sólidos totais na matéria-prima estudada tendem apresentar uma maior concentração do composto químico X no *snack* frito, ao passo que a parte A (extremidades) do chip apresenta maior concentração do composto. Além disso, a parte A é significativamente diferente das demais partes (B, C e D), tanto quando a matéria-prima apresenta sólidos totais altos como baixos. Como as partes B, C e D não apresentam diferença significativa entre elas, considerando que a parte D representa todo o chip, pode-se verificar que mesmo a parte A apresentando altas concentrações do composto X, o seu impacto não é significativo no produto final.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS ON THE CONCENTRATION OF A CHEMICAL COMPOUND IN FRIED SNACK: USE OF CHEMOMETRIC AND STATISTICAL TOOLS

PepsiCo presents an extensive product portfolio, and it is one of the world's leading food companies. Among its segments, the *Salty Snacks* category is one of the most important to the company, featuring global brands such as *Lays*, *Cheetos*, *Ruffles* and *Doritos*. Snacks are a popular form of meal among consumers and provide convenience, besides they are easily accessible and satisfy short-term hunger. Therefore, they meet the demand of the urbanized world where agility has been increasingly desired. The consolidation of *PepsiCo* in the market comes from several factors, one of them is the guarantee of always offering a quality product. Therefore, the company always seeks to understand how each parameter and characteristic of the raw materials used in the production process can impact the products that the consumers will receive. In this thesis, it was evaluated the correlation of total solids content with the concentrations of a certain chemical compound (confidential) in a fried snack. In addition, different parts of the chip of this snack were evaluated to verify in which of them the concentration of the chemical compound was more pronounced. The use of chemometrics in this evaluation allowed the observation of the effects of variables and interactions between them, being important to understand the processes that were being monitored. With the use of statistical and chemometric tools, such as *t* test, Tukey test and PCA, it could be verified that higher levels of total solids in the studied raw material tend to present a higher concentration of the chemical compound X in the fried snack, while the part A (extremities) of the chip has a higher concentration of the compound. In addition, part A is significantly different from the other studied parts (B, C and D), both when the raw material has high and low total solids. As parts B, C and D do not show significant difference between them, considering that part D represents the entire chip, it could be observed that even part A presenting high concentrations of compound X, its impact is not significant on the final product.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. JUSTIFICATIVAS	2
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
4.1. <i>Snacks</i>	3
4.2. Sólidos totais	4
4.3. Quimiometria	5
4.4. Teste t e Teste de Tukey	5
5. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS	6
5.1. Determinação de sólidos totais no tubérculo cru	8
5.2. Preparo das amostras dos <i>snacks</i> fritos	9
5.3. Determinação da concentração do composto químico X	9
6. RESULTADOS	10
6.1. Teste t	10
6.2. PCA	14
6.3. Teste de Tukey Kramer	18
7. CONCLUSÃO	20
8. IMPACTO PARA A EMPRESA	21
9. REFERÊNCIAS	22

1. INTRODUÇÃO

A empresa *PepsiCo* é uma das líderes mundiais no setor de alimentos e bebidas, com um portfólio diversificado e abrangente. Em termos de receita, a companhia possui ao menos 23 marcas que superam, cada uma delas, US\$ 1 bilhão em vendas anuais no varejo. Esse desempenho contribuiu para que a companhia atingisse uma receita líquida superior a US\$ 70 bilhões em 2020. No Brasil desde 1953, a *PepsiCo* se expandiu acompanhando o desenvolvimento do país. Atualmente a operação da companhia em território nacional engloba mais de 100 filiais de vendas e centros de distribuição e mais de 13 mil funcionários, tornando a *PepsiCo* uma empresa inovadora e preparada para atender às necessidades de um mercado complexo como o brasileiro. Do ponto de vista mundial o Brasil ocupa a sexta colocação em termos de negócios. Além disso, representa um fator estratégico para a *PepsiCo*, pois possui um cenário de negócios repleto de diversidades regionais, desafios logísticos e um potencial de expansão considerável (PEPSICO, 2021).

A *PepsiCo* é uma das principais empresas no mercado de *snacks*, que são produtos práticos, acessíveis, e fáceis de comer, não necessitando de preparo para serem consumidos. Isso faz com que seu volume de vendas seja grande devido a este conjunto de características (OMIDIRAN et al., 2016). Sua consolidação no mercado vem de diversos fatores, sendo um deles a garantia de sempre oferecer um produto de qualidade.

Qualidade é um dos requisitos mais importantes em qualquer tipo de indústria, e para seu monitoramento, a utilização de ferramentas estatísticas tem sido cada vez mais comum por serem mais eficientes, e por auxiliarem a reduzir o desperdício de tempo e recursos. A aplicação de ferramentas estatísticas em química é chamada de quimiometria (VOGT, 1992).

Para os *snacks* de tubérculos, os sólidos totais estão entre as características que influenciam na qualidade do chip, uma vez que está diretamente relacionado ao rendimento e qualidade do produto processado, além de ser um dos fatores que auxiliam na absorção de óleo durante a fritura, a textura e o sabor dos produtos após seu processamento (SILVA, 1991). O teor de sólido totais de um tubérculo tende a aumentar de acordo com a sua maturação e tempo de plantio. Além disso, pode ser afetado por outros fatores como área de plantio, clima e solo (HEEMST, 1986), fatores estes que

devem ser considerados pela indústria de alimentos devida à sazonalidade da maioria dos tubérculos do Brasil.

Conhecer e entender como cada parâmetro e característica de matéria-prima impacta nos produtos é de muita valia para a indústria. O emprego da quimiometria nesta avaliação permite a observação dos efeitos de variáveis, como as características físico-químicas da matéria-prima estudadas nesta dissertação, e as interações entre elas, sendo importante para entender os processos que estão sendo monitorados.

2. OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado profissional tem como objetivo entender, através da aplicação de ferramentas quimiométricas, a influência de características físicas e químicas na qualidade de *snack* frito. Desta forma, foram avaliados os seguintes parâmetros:

1) Relação dos teores de sólidos totais com as concentrações de um composto químico que chamaremos de X;

2) Impactos nas concentrações do composto químico X, de acordo com as relações entre as partes do chip de um *snack* frito (A, B, C e D).

O texto da dissertação foi apresentado na forma de relatório, pois muitas informações são confidenciais. Assim, o texto traz as principais informações pertinentes ao desenvolvimento do projeto de mestrado profissional.

3. JUSTIFICATIVAS

A PepsiCo é uma das maiores empresas no mercado de *Salty Snacks*, possuindo as principais marcas do setor. Sua consolidação vem de diversos fatores, sendo um deles a garantia de sempre oferecer um produto de qualidade. Desta forma, conhecer e entender como cada parâmetro e característica de matéria-prima impacta em nossos produtos é de importância estratégica. O emprego da quimiometria nesta avaliação permite a observação dos efeitos de variáveis e interações entre elas, sendo fundamental para entender os processos que estão sendo monitorados.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Snacks

A urbanização tem sido um importante fator que contribui para mudanças nos hábitos e padrões alimentares para muitas pessoas ao redor do mundo (POPKIN, 1999), incluindo consumidores em países em desenvolvimento. Devido à vida acelerada que a maioria da população tem levado, atualmente existe uma alta demanda por alimentos que ofereçam facilidade e rapidez em seu consumo.

Os *snacks*, em especial os fritos, são uma forma popular de refeição entre os consumidores e proporcionam conveniência e porção manejável ao mesmo tempo em que satisfazem a fome a curto prazo (TETTWEILER, 1991). O consumo deste tipo de alimento cresce anualmente, e mesmo com a mudança de hábito da população que busca alimentos mais saudáveis e menos industrializados, a venda de snacks continua elevada, gerando recursos da ordem de US\$ 50 bilhões anualmente ao redor do mundo (KAYACIER et al., 2014).

A PepsiCo é uma grande empresa do ramo alimentício no mundo, que oferece aos seus consumidores diversos snacks salgados, assados e fritos. A fritura por imersão é um modo de preparo de alimentos muito conhecido e utilizado, no qual, resumidamente o alimento é imerso em óleo a alta temperatura, fazendo com que haja transferência de calor, neste processo ocorrem simultaneamente a perda de umidade e a absorção de óleo pelo mesmo. Durante o processo de fritura de um snack, as características físicas, químicas e sensoriais são alteradas, e estas modificações são distintas de acordo com cada fonte de alimento.

O Brasil apresenta hoje uma alta variedade de culturas de tubérculos, no qual a maioria é comercializada *in natura*. Devido ao potencial crescimento de mercado, juntamente com a possibilidade de incrementar o setor produtivo, estes tubérculos passaram a ser utilizados como matérias-primas industriais, trazendo cada vez mais valor agregado a estas culturas. Considerando a simples tecnologia e o mercado crescente, os chips fritos destes tubérculos estão dentre as possibilidades de valorização destes ingredientes.

Uma das principais preocupações quanto à produção industrial de chips é a entrega de um produto que sempre apresente a mesma qualidade (sabor, aparência e textura) e desenho. O sabor pode ser diretamente influenciado pela qualidade e características físico-químicas e organolépticas das matérias-primas utilizadas e

parâmetros de processo implementados. A aparência também é influenciada pela matéria-prima, e diversos parâmetros devem ser avaliados na recepção na planta, como: presença de defeitos internos e externos, tamanho e uniformidade, entre outros. Já a textura, que é um dos atributos organolépticos que mais afetam a qualidade e aceitabilidade dos alimentos processados (AMERINE et al, 1965), pode ser influenciada por um conjunto de relações entre processo e ingrediente, como exemplo a relação da espessura da fatia com o teor de sólidos totais. Desta forma, são necessários estudos para identificar as melhores condições para um produto de qualidade que gere satisfação e atenda às necessidades dos consumidores.

4.2. Sólidos totais

A determinação dos sólidos solúveis totais de alimentos é um importante parâmetro de qualidade por ser associado à atribuição de sabor e aceitação sensorial dos produtos. Para os tubérculos, os sólidos totais estão entre as características que influenciam na qualidade do chip, uma vez que estão diretamente relacionados ao rendimento e qualidade do produto processado, além de ser um dos fatores que auxiliam a determinar a absorção de óleo durante a fritura, a textura e o sabor dos produtos após seu processamento (SILVA, 1991).

Os sólidos se juntam a outros parâmetros de extrema importância na recepção da matéria-prima tais como: tamanho, ausência de defeitos internos e externos, uniformidade e coloração. O teor de sólido totais de um tubérculo tende a aumentar de acordo a sua maturação e tempo de plantio, bem como de outros fatores como área de plantio, clima e solo (HEEMST, 1986), o que pode afetar diretamente em parâmetros de qualidade do chip frito, como o escurecimento. Estes fatores devem ser considerados para a indústria de alimentos devido a sazonalidade da maioria dos tubérculos do Brasil.

Para produções de chips de tubérculo, por exemplo, a matéria-prima com alto teor de sólido produz fatias de melhor textura e paladar, além de serem menos oleosas (PEREIRA, 1987). Entretanto, para garantir esta textura, deve-se considerar uma espessura que não deixe o produto muito rígido, nem muito macio, perdendo assim sua crocância, uma das principais características de um chip frito.

Considerando que a quantidade de óleo absorvido durante a fritura está diretamente relacionada à área da superfície disponível para perda de umidade / absorção de óleo, a espessura da fatia do chip e a quantidade sólidos totais do tubérculo

são fatores primordiais para determinação do teor final de óleo no produto acabado, uma vez que quanto maior a quantidade de sólidos, menor é a quantidade de água disponível para perda, e quanto mais fina a fatia, maior a facilidade para perda de umidade.

4.3. Quimiometria

A quimiometria é uma área da química que utiliza conhecimentos de matemática e estatística para a identificação de informações relevantes de um problema em estudo. Através dela podemos observar os efeitos de variáveis e interações entre elas, sendo de extrema importância para entender os processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema (PEREIRA e PEREIRA-FILHO, 2018). A exatidão e precisão nas predições, assim como a rapidez e simplicidade em que os resultados são obtidos são algumas das vantagens oferecidas pela quimiometria (ZENI, 2005).

A quimiometria vem sendo utilizada em diversas áreas dentro da indústria, desde a otimização de processos produtivos como no auxílio no preparo de DoE (*Design of Experiments*, DoE) para desenvolvimento de novos produtos. A utilização destas ferramentas auxiliam na diminuição do número de experimentos, facilitando a interpretação dos resultados, e permitem a obtenção de informações importantes de um conjunto de dados

A análise de componentes principais (*Principal Component Analysis*, PCA), é o principal método empregado com o intuito de reduzir o número de dimensões do conjunto de dados, porém sem perder informações relevantes, de modo a obter um número menor de novas variáveis, que são denominadas “Componentes Principais” (*Principal Component*, PC). As PCs irão facilitar a interpretação dos dados, pois permitem a projeção dos mesmos em um número menor de dimensões. Além disso, a PCA pode propiciar, através de gráficos de scores e loadings, a identificação da existência de padrões de similaridade existentes em certo conjunto de dados da amostragem realizada (LOPES et al., 2010).

4.4. Teste *t* e Teste de Tukey

O teste *t* Student, ou simplesmente teste *t* é o método mais utilizado para se avaliar as diferenças entre as médias entre dois grupos, sendo muito difundido em estudos estatístico. Este teste pode ser aplicado para estudo de amostras independentes, que compara as médias de dois grupos, de amostras pareadas ou dependentes. Neste caso são comparadas médias do mesmo grupo em momentos

diferentes. Além disso, o teste t permite estudar uma amostra específica, que testa a média de um grupo em relação a uma média conhecida (amostra de referência). Neste estudo, compararemos as médias de dois grupos para entender a existência de diferença significativa entre eles, sendo a concentração do composto químico X, a resposta e as classes de sólidos 1 (altos) e 2 (baixos), os grupos.

O teste de Tukey pode ser utilizado para comparar todo e qualquer contraste entre duas médias de tratamentos, sendo este um complemento da ANOVA (análise da variância).

No caso de comparações múltiplas entre amostras de tamanhos iguais, o procedimento de Tukey é considerado um dos mais eficientes. Este procedimento utiliza valores críticos da amplitude studentizada, que denotamos por q (COSTA NETO, 1977), no qual é possível verificar se uma média é significativamente diferente da outra se o q calculado for maior que o q tabelado.

5. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS

Com o intuito de proteger informações confidenciais da *PepsiCo* do Brasil algumas informações desta dissertação foram codificadas. O composto químico avaliado foi chamado de X, as faixas de sólidos avaliadas foram chamadas de classes 1 e 2, a matéria-prima utilizada foi denominada somente como tubérculo, e o produto analisado chamado de *snack* frito.

Para avaliar a relação dos teores de sólidos totais (%) com as concentrações do composto químico X, foram analisadas 30 amostras, conforme descrito abaixo e apresentado na Tabela 1:

- 3 pontos de coleta (H1, H2 e H3) de cada lote;
- 10 lotes diferentes. No estudo foram empregados 5 lotes com baixo teor de sólidos (classe 1) e 5 com alto teor de sólidos (classe 2);

LOTE	SÓLIDOS TOTAIS (CLASSE)	COLETA	PARTES DO CHIP
1	1	H1, H2, H3	A, B, C, D
2	1	H1, H2, H3	A, B, C, D
3	1	H1, H2, H3	A, B, C, D
4	1	H1, H2, H3	A, B, C, D
5	1	H1, H2, H3	A, B, C, D
6	2	H1, H2, H3	A, B, C, D
7	2	H1, H2, H3	A, B, C, D
8	2	H1, H2, H3	A, B, C, D
9	2	H1, H2, H3	A, B, C, D
10	2	H1, H2, H3	A, B, C, D

Tabela 1: Consolidado das amostras

Já para entender os impactos nas concentrações do composto químico X de acordo com as partes do chip do *snack* frito, os chips das 30 amostras foram divididos em 3 partes (A, B e C), sendo chip inteiro representado por D, conforme representado na figura 1.

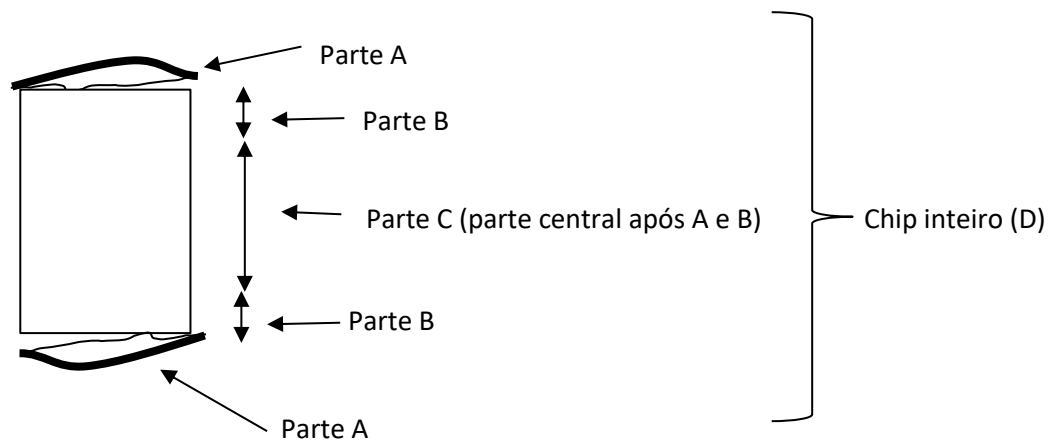


FIGURA 1: Separação do chip do *snack* frito

Para investigar os impactos nas concentrações do composto químico X, de acordo com os teores de sólidos totais, foi utilizado o teste t para verificar se havia diferença significativa. A PCA foi empregada para reduzir a dimensão original das variáveis em indicadores, passíveis de interpretação, capazes de sintetizar grande parte da variabilidade. Já para entender as variações entre as partes do chip de um *snack* frito

(A, B, C e D), foi utilizado o teste de Tukey-Kramer para verificar se havia diferença significativa entre as partes dos chips.

5.1. Determinação de sólidos totais no tubérculo cru

A determinação de sólidos totais para a produção de qualidade de um *snack* frito de tubérculo é de muita importância, e por este motivo é uma das principais análises realizadas na recepção da matéria-prima nas plantas produtivas, já que uma determinação incorreta do teor de sólidos pode acarretar em variação na capacidade do processo, fritura não uniforme e problemas na umidade da base frita.

Para implementação desta análise inicialmente se realiza uma amostragem seguindo o procedimento interno PepsiCo, de maneira que a amostra coletada possa representar todo o lote recebido. A determinação da porcentagem de sólidos é medida por gravidade, no qual entre 3,6kg e 5,5kg dos tubérculos provenientes da amostragem são inicialmente lavados. O processo de lavagem visa a remoção de toda a sujidade aderida na superfície, para posteriormente seguir os passos descritos abaixo:

1) Quando já limpos, são selecionados os tubérculos que não apresentam danos ou defeitos e se mede a temperatura interna em °C de cinco unidades, no qual a média é registrada;

2) Usando uma balança de precisão, uma cesta vazia é pesada e tarada para então colocar entre 3,6 a 5,5 kg do tubérculo e anotar este peso;

3) A temperatura em °C da água no tanque onde a amostra será inserida é medida com o termômetro digital;

4) O cesto vazio é colocado embaixo da balança (na água) e pesado;

5) Os mesmos tubérculos pesados no ponto dois são colocados dentro da cesta submersa na água, e esse valor é tomado como "peso na água";

6) O peso específico é calculado por:

$$\text{Peso específico} = \frac{\text{Peso fora da água}}{\text{Peso fora da água} - \text{Peso na água}}$$

7) Uma vez calculado o peso específico, o mesmo é convertido para o valor de sólidos Frito Lay (confidencial) através de um fator de correção.

8) Na avaliação dos dados é utilizada uma tabela de correção global para ajustar o resultado com base na temperatura interna média do tubérculo e na temperatura da água utilizada para a análise.

5.2. Preparo das amostras dos *snacks* fritos

As 30 amostras foram coletadas a partir de testes industriais em uma das unidades fabris da PepsiCo do Brasil. Ao todo foram utilizados 10 lotes diferentes do tubérculo estudado e as coletas foram realizadas em três momentos diferentes da produção (começo, meio e fim). Todas as amostras foram produzidas na mesma linha de produção, seguindo os mesmos parâmetros de processo já estabelecidos pela PepsiCo.

Uma vez coletadas, as amostras industriais foram encaminhadas ao Tech Center (centro de pesquisa) da PepsiCo no município de Sorocaba/SP, que apresenta equipamentos, infraestrutura e condições adequadas para obtenção dos resultados com segurança e confiabilidade.

Para entender os impactos nas concentrações do composto químico X de acordo com as partes do chip do *snack* frito, os chips das 30 amostras foram divididos em 3 partes (A, B e C), sendo chip inteiro representado por D. A Figura 1 mostra uma imagem lúdica do *snack* para que não seja revelado seu formato por motivos de confidencialidade.

Para separar as partes do *snack* foram coletados 3 pacotes aleatórios de aproximadamente 100g de cada uma das amostras, no qual os analistas manualmente fracionaram o chip de acordo a Figura 1.

5.3. Determinação da concentração do composto químico X

Os níveis do composto químico que nesta dissertação chamamos de X foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas em série (LC-MS/MS), conforme método interno PepsiCo, sendo este procedimento baseado em método oficial internacional (não divulgado por motivo de confidencialidade do composto químico avaliado). Enquanto a cromatografia distingue substâncias pelo seu tempo de retenção, o modo MS/MS as diferencia pela massa, conferindo mais uma dimensão em termos de isolamento, seletividade, ou informação estrutural a análise (MCLAFFERTY F.W., 2001; KONDRAT R.W., 2001; HOKE et al., 2001).

6. RESULTADOS

6.1. Teste t

As quatro partes do chip, analisadas isoladamente, apresentaram diferenças significativas nas quantidades do composto químico X (t calculado $>$ t tabelado; e p valor $<$ 0,05) quando a matéria-prima apresentava diferentes teores de sólidos totais (Classe 1 vs Classe 2), no qual maiores teores de sólidos (classe 2) tendem apresentar maiores concentrações do composto estudado.

As concentrações do composto químico X e os resultados do Teste t para as quatro partes podem ser visualizados nas Tabelas 2 e 3 (A); 4 e 5 (B); 6 e 7 (C); 8 e 9 (D).

Quantidade do composto químico X ($\mu\text{g}/\text{kg}$) da parte A do chip		
Amostra	Classe 1 (menores teores de sólidos totais)	Classe 2 (maiores teores de sólidos totais)
1	364	862
2	447	907
3	480	680
4	632	354
5	495	382
6	520	433
7	818	1226
8	622	789
9	699	710
10	787	1253
11	710	1315
12	740	1809
13	755	1066
14	1163	1446
15	1121	762

TABELA 2: Concentrações do composto químico X na parte A

	Variável 1	Variável 2
Média	932	690
Variância	174334	51916
Observações	15	15
Correlação de Pearson	0,461	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	14	
Stat t	2,53	
P(T<=t) uni-caudal	0,0121	
t crítico uni-caudal	1,76	
P(T<=t) bi-caudal	0,0242	
t crítico bi-caudal	2,14	

TABELA 3: Resultados Teste t para a parte A

Quantidade do composto químico X ($\mu\text{g}/\text{kg}$) da parte B do chip		
Amostra	Classe 1 (menores teores de sólido)	Classe 2 (maiores teores de sólido)
1	233	583
2	308	510
3	351	451
4	358	203
5	264	381
6	262	231
7	347	546
8	390	326
9	341	388
10	303	478
11	295	634
12	300	681
13	221	519
14	327	536
15	331	384

TABELA 4: Concentrações do composto químico X na parte B

	Variável 1	Variável 2
Média	457	308
Variância	19092	2290
Observações	15	15
Correlação de Pearson	-0,302	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	14	
Stat t	3,60	
P(T<=t) uni-caudal	0,0015	
t crítico uni-caudal	1,76	
P(T<=t) bi-caudal	0,0029	
t crítico bi-caudal	2,14	

TABELA 5: Resultados Teste t para a parte B

Quantidade do composto químico X ($\mu\text{g}/\text{kg}$) da parte C do chip		
Amostra	Classe 1 (menores teores de sólido)	Classe 2 (maiores teores de sólido)
1	226	447
2	281	396
3	273	359
4	343	286
5	213	256
6	252	227
7	319	476
8	227	321
9	270	353
10	304	337
11	218	377
12	263	425
13	230	408
14	363	458
15	414	344

TABELA 6: Concentrações do composto químico X na parte C

	Variável 1	Variável 2
Média	365	280
Variância	5339	3478
Observações	15	15
Correlação de Pearson	0,148	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	14	
Stat t	3,79	
P(T<=t) uni-caudal	0,0010	
t crítico uni-caudal	1,76	
P(T<=t) bi-caudal	0,0020	
t crítico bi-caudal	2,14	

TABELA 7: Resultados Teste t para a parte C

Quantidade do composto químico X ($\mu\text{g}/\text{kg}$) da parte D do chip		
Amostra	Classe 1 (menores teores de sólido)	Classe 2 (maiores teores de sólido)
1	415	518
2	312	574
3	371	380
4	295	244
5	346	260
6	323	265
7	388	671
8	441	283
9	325	685
10	325	499
11	277	405
12	286	658
13	243	393
14	306	414
15	349	388

TABELA 8: Concentrações do composto químico X na parte D

	Variável 1	Variável 2
Média	442	333
Variância	23203	2826
Observações	15	15
Correlação de Pearson	-0,024	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	14	
Stat t	2,60	
P(T<=t) uni-caudal	0,0105	
t crítico uni-caudal	1,76	
P(T<=t) bi-caudal	0,0211	
t crítico bi-caudal	2,14	

TABELA 9: Resultados Teste t para a parte D

6.2. PCA

A PCA foi aplicada com o intuito de reduzir a dimensão original do banco de dados em variáveis não correlacionadas, ou componentes principais (PC), mantendo-se a variabilidade da informação contida no banco de dados, possibilitando a correlação entre as variáveis e respostas.

Para implementação da PCA os dados foram inicialmente ordenados como apresentado na Tabela 10. Para este estudo se utilizou software *Octave* e se aplicou o auto-escalamento, um pré-processamento que consiste em centrar os dados na média e dividi-los cada um pelo desvio-padrão, de forma que todas as variáveis passam a ter a mesma variância (SABIN et al., 2014).

Com os dados já ordenados e auto escalados, se avaliou os gráficos de loadings e scores.

LOTE	COLETA	Composto químico X (µg/kg) Parte A	Composto químico X (µg/kg) Parte B	Composto químico X (µg/kg) Parte C	Composto químico X (µg/kg) Parte D	Classe
1	H1	364	233	226	415	1
1	H2	447	308	281	312	1
1	H3	480	351	273	371	1
2	H1	632	358	343	295	1
2	H2	495	264	213	346	1
2	H3	520	262	252	323	1
3	H1	818	347	319	388	1
3	H2	622	390	227	441	1
3	H3	699	341	270	325	1
4	H1	787	303	304	325	1
4	H2	710	295	218	277	1
4	H3	740	300	263	286	1
5	H1	755	221	230	243	1
5	H2	1163	327	363	306	1
5	H3	1121	331	414	349	1
6	H1	862	583	447	518	2
6	H2	907	510	396	574	2
6	H3	680	451	359	380	2
7	H1	354	203	286	244	2
7	H2	382	381	256	260	2
7	H3	433	231	227	265	2
8	H1	1226	546	476	671	2
8	H2	789	326	321	283	2
8	H3	710	388	353	685	2
9	H1	1253	478	337	499	2
9	H2	1315	634	377	405	2
9	H3	1809	681	425	658	2
10	H1	1066	519	408	393	2
10	H2	1446	536	458	414	2
10	H3	762	384	344	388	2

TABELA 10: Ordenação dos dados para PCA.

Analisando as PCs, pode-se notar que as duas primeiras componentes são capazes de explicar quase 90% da variabilidade das amostras, no qual a primeira componente é responsável por 77% da variabilidade dos dados, enquanto a segunda explica ao redor de 12%. Pode-se considerar que os resultados são suficientes para avaliar as relações entre as variáveis, uma vez que explica grande parte da variabilidade dos dados. Na Figura 2 é possível notar que os autovalores começam a formar uma linha reta após a segunda componente principal. Portanto, os componentes principais restantes respondem por uma proporção muito pequena da variabilidade (próximo de zero) e são provavelmente sem importância.

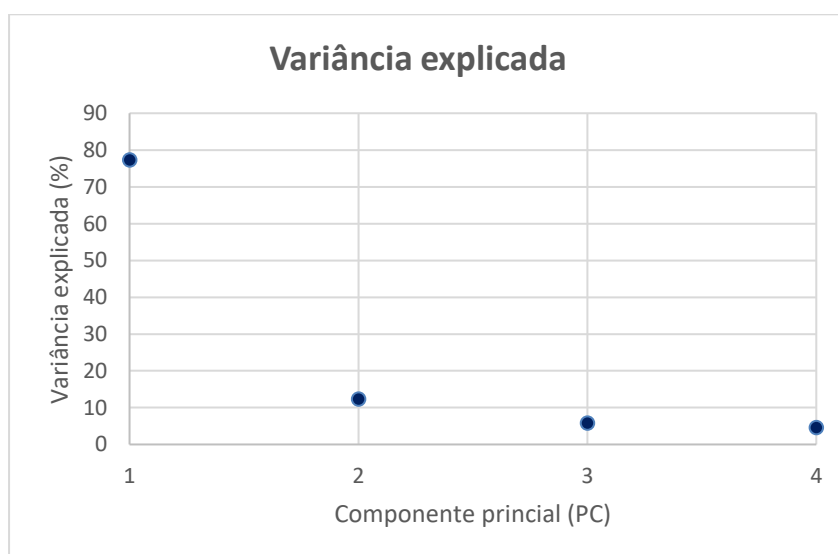


FIGURA 2: Variância explicada (PCA).

Através do gráfico de loadings da PC1 *versus* PC2 (Figura 3) pode-se verificar que as partes A, B, C e D são correlacionadas positivamente entre si, o que significa que as 4 partes tendem a apresentar maiores concentrações do composto químico X quando a matéria-prima apresenta uma maior quantidade de sólidos totais.

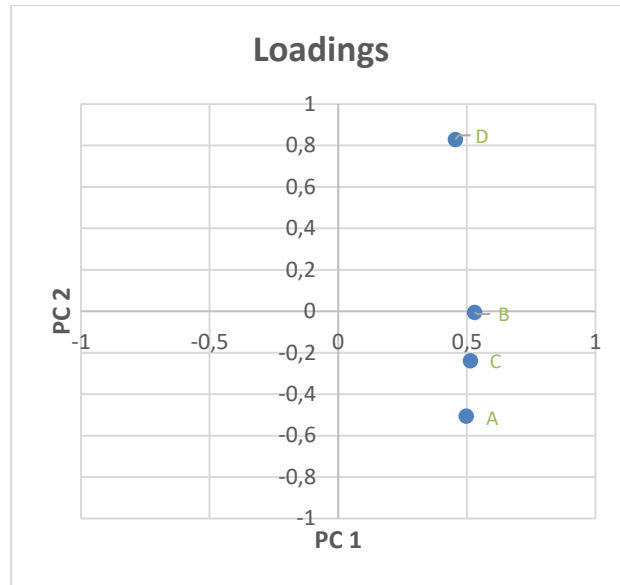


FIGURA 3: Gráfico de loadings (PCA).

O gráfico de scores (Figura 4) permite identificar como as amostras estão ordenadas e sua relação entre as variáveis e com isso pode-se realizar uma análise de agrupamento, levando em consideração a correlação entre as amostras. É possível notar uma tendência de separação entre os scores dos sólidos altos (azul) e sólidos baixos (vermelho).

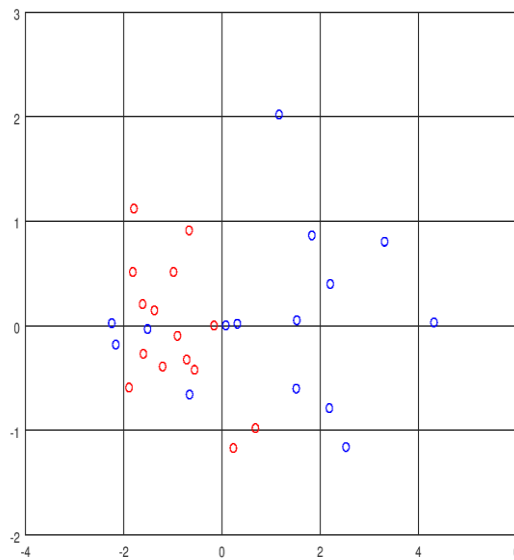


FIGURA 4: Gráfico de scores (PCA).

6.3. Teste de Tukey Kramer

O procedimento de Tukey é um complemento à ANOVA (análise da variância) e visa a identificação de quais as médias, que tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si.

Com o resultado da ANOVA (Tabela 11) tomamos a Média quadrática dentro dos grupos para calcularmos o erro padrão (EP), que por sua vez será utilizado para determinar o q calculado, como mostram as equações 1 e 2.

$$EP = \sqrt{\left(\frac{MQd. grupos}{2}\right) \times \left(\frac{1}{na} + \frac{1}{nb}\right)}$$

Equação 1

$$q \text{ calculado} = \frac{(Média Grupo 1 - Média Grupo 2)}{EP}$$

Equação 2

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4581237	3	1527079	37,66	4,56E-17	2,68
Dentro dos grupos	4704107	116	40552			
Total	9285344	119				

TABELA 11: Resultados ANOVA.

Considerando as 30 amostras (soma total, tanto da classe 1 como da classe 2), o EP obtido foi 36,77 e o q tabelado para esta situação é 5,66. Com a análise do teste de Tukey (Tabela 12) foi possível notar que a parte A é a única que apresenta diferença significativa quando comparada às demais (q calculado > q tabelado), uma vez que quando comparamos as médias das demais partes entre elas, não foram observadas diferenças significativas.

Comparações	q tabelado	q calculado	Conclusão
A x D	5,66	11,52	Há diferença
A x B	5,66	11,66	Há diferença
A x C	5,66	13,31	Há diferença
D x B	5,66	0,14	Não diferença
D x C	5,66	1,79	Não diferença
B x C	5,66	1,65	Não diferença

TABELA 12: Resultados Tukey para 30 amostras.

Na representação gráfica (Figura 5) também é possível notar a sobreposição das partes B, C e D e a diferenciação da parte A.

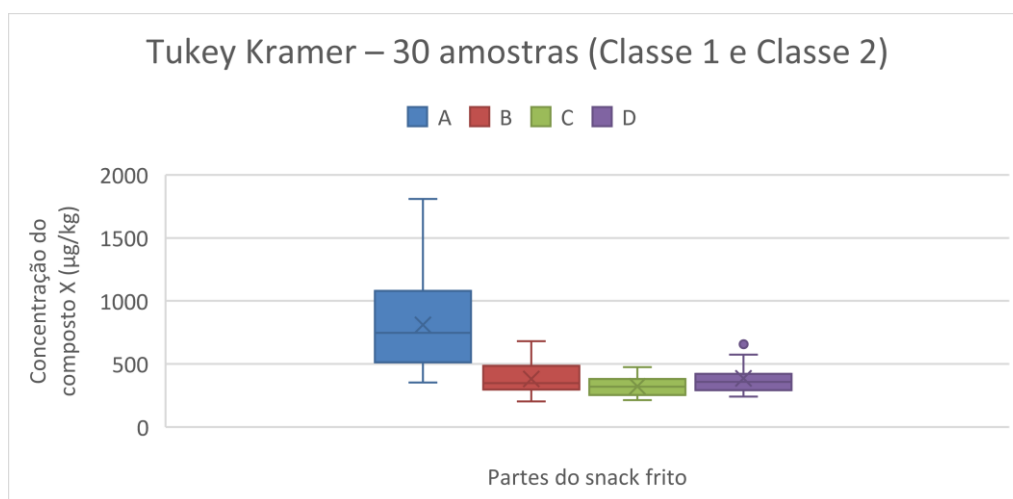


FIGURA 5: Representação gráfica de Tukey.

Se realizou a mesma análise isoladamente para as classes 1 e 2 com intuito de verificar se diferentes teores de sólidos totais poderiam apresentar comportamentos diferentes nas análises, entretanto os resultados (Tabelas 13 e 14) apontam que a parte A continua sendo a única a apresentar diferença significativa frente às demais, sendo ela a que apresenta maior concentração do composto químico X no *snack* frito, independentemente do teor de sólidos totais apresentado pela matéria-prima.

Comparações	q tabelado	q calculado	Conclusão
A x D	5,69	11,23	Há diferença
A x B	5,69	12,01	Há diferença
A x C	5,69	12,93	Há diferença
D x B	5,69	0,78	Não diferença
D x C	5,69	1,69	Não diferença
B x C	5,69	0,91	Não diferença

TABELA 13: Resultados Tukey para Classe 1 (15 amostras).

Comparações	q tabelado	q calculado	Conclusão
A x D	5,69	7,83	Há diferença
A x B	5,69	8,06	Há diferença
A x C	5,69	9,34	Há diferença
D x B	5,69	0,23	Não diferença
D x C	5,69	1,51	Não diferença
B x C	5,69	1,28	Não diferença

TABELA 14: Resultados Tukey para Classe 2 (15 amostras).

7. CONCLUSÃO

Com utilização de ferramentas quimiométricas, estatísticas e análise dos dados foi possível concluir que:

- i) Teores maiores de sólidos totais na matéria-prima tendem apresentar uma maior concentração do composto químico X no *snack* frito;
- ii) A parte A do chip apresenta maior concentração do composto X. Além disso, a parte A é significativamente diferente das partes (B, C e D) independentemente do teor de sólidos totais que a matéria-prima apresente.
- iii) Partes B, C e D não apresentam diferença significativa entre elas. Considerando que a parte D representa todo o chip, podemos entender que mesmo a parte A apresentando altas concentrações do composto X, o seu impacto não é significativo no produto final.

8. IMPACTO PARA A EMPRESA

O mestrado profissional conecta a indústria à academia, possibilitando que muitos profissionais possam voltar ao ambiente acadêmico. Esta modalidade além de trazer benefícios ao aluno e à ciência, também beneficia a empresa com o aprimoramento e capacitação do funcionário para resoluções de problemas pontuais e/ou futuros.

A execução desta dissertação além de trazer mais informações para o banco de dados da *PepsiCo* sobre o composto químico e matéria-prima avaliados, trouxe como impacto positivo para a companhia, a formação de um funcionário com maiores conhecimentos sobre ferramentas estatísticas e quimiométricas que poderão ser utilizadas para resolução e enfrentamento de outras avaliações, estudos ou problemas. O conhecimento adquirido também poderá ser compartilhado com outros funcionários, aumentando desta maneira o quadro de profissionais capacitados para a aplicação destas ferramentas.

9. REFERÊNCIAS

AMERINE, M.A; PANGBORN R.M; ROESSLER E,B. (1965). Principle of sensory evaluation of food. **New York: Academic Press**. P 366-373.

COSTA NETO, P. L. O. **Estatística**. São Paulo: Edgard Blücher, 1977. 264p.

HEEMST, H.D.J. The distribution of dry matter during growth of a potato crop. **Potato Research**, v.29, n.1, 1986. pp.55-56.

HOKE, S. H. I. et al. Transformations in Pharmaceutical Research and Development, Driven by Innovations in Multidimensional Mass Spectrometry Based Technologies. **International Journal of Mass Spectrometry**, 12:135-196, 2001.

KAYACIER, A., YUKSEL, F., KARAMAN, S. (2014). Simplex lattice mixture design approach on physicochemical and sensory properties of wheat chips enriched with different legumes flours: An optimization study based on sensory properties. **Food Science Technology (LWT)**, 58, 639– 648.

KONDRAT, R.W. Mixture Analysis by Mass Spectrometry: Now's the Time. **International Journal of Mass Spectrometry**, 212, 89-95, 2001.

LOPES, R.E.C. et al. **Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à quimiometria**. Divisão de Ensino de Química da Sociedade Brasileira de Química (ED/SBQ). XV Encontro Nacional de Ensino de Química (XV ENEQ) – Brasília, DF, Brasil – 21 a 24 de julho de 2010.

MCLAFFERTY, F. W. Tandem MS Analysis of Complex Biological Mixtures. **International Journal of Mass Spectrometry**, 212:81-87, 2001.

OMIDIRAN, A. T.; SOBUKOLA, O. P.; SANNI, A.; ADEBOWALE, A.-R. A.; OBADINA, O. A.; SANNI, L. O.; TOMLINS, K.; WOLFGANG, T. Optimization of some processing

parameters and quality attributes of fried snacks from blends of wheat flour and brewers' spent cassava flour. **Food Science and Nutrition**, London, v. 4, n. 1, p. 80-88, 2016.

PEPSICO. <http://www.pepsico.com.br/quem-somos/sobre-a-pepsico>. Acessado em 17 de Abril de 2021.

PEREIRA, Fabíola; PEREIRA-FILHO, Edenir. APLICAÇÃO DE PROGRAMA COMPUTACIONAL LIVRE EM PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: UM TUTORIAL. **Química Nova**, [S.L.], v. 41, n. 9, p. 1061-1071, 28 jun. 2018.

PEREIRA, A.S. **Composição química, valor nutricional e industrialização**. In: REIFSCHNEIDER, F.J.F. (Coord). Produção de batata, Brasília: Linha Gráfica, 1987. pp.12-28.

POPKIN, B. M. (1999). Urbanization, lifestyle changes and the nutrition transition. **World Development**, 27, 1905– 1916.

SABIN, J.G; FERRÃO, M.F.; FURTADO, J.C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Rev. Bras. Cienc. Farm.** 40 (3). Set 2004.

SILVA, A. C. F. Alguns aspectos importantes. **Agropecuária Catarinense**, v.4, 1991. pp. 38-41.

TETTWEILER, P. (1991). Snack foods worldwide. **Food Technology**, 45, 58– 60.

VOGT, N.B., 1992. Quality by design. Managing research and development. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 14: 93–101.

ZENI, D. **Determinação de Cloridrato de Propanolol em Medicamentos por Espectroscopia no Infravermelho com Calibração Multivariada (PLS)**. 2005. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.