



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



CAROLINE MARQUES

**ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DE HAMBÚRGUER DE CARPA CAPIM
POR MEIO DE ANÁLISE DE SOBREVIVÊNCIA, *CUT-OFF POINT* E
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2016

CAROLINE MARQUES

**ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DE HAMBÚRGUER DE CARPA CAPIM
POR MEIO DE ANÁLISE DE SOBREVIVÊNCIA, *CUT-OFF POINT* E
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos do Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos. Área de concentração: Química de Alimentos.

Professora Orientadora: Dr^a. Marina Leite Mitterer Daltoé.

Professor Co-orientador: Dr. Vanderlei Aparecido de Lima.

PATO BRANCO

2016



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 49

Título da Dissertação

“Estimativa da vida útil de hambúrguer de carpa capim por meio de análise de sobrevivência, *cut-off point* e espectroscopia de infravermelho próximo.”

Autora

Caroline Marques

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 07 de dezembro de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em química de alimentos – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Marina Leite Mitterer Daltoé
UTFPR/PB
Presidente

Profa. Dra. Deise R. Simões
UEPG/PG
Examinadora

Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima
UTFPR/PB
Examinador

Prof. Dr. Gustavo Thomé
UTFPR/PB
Examinador

Visto da Coordenação

Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Professora Doutora Marina Leite Mitterer-Daltoé, por ter aceitado me orientar nessa etapa tão importante da minha formação. Muito obrigada pela dedicação, correções, atenção e confiança durante esses meses. Fizemos bons trabalhos juntas e no futuro espero continuar a trabalhar contigo.

Ao meu coorientador, Professor Doutor Vanderlei Aparecido de Lima, por ter despertado em mim a paixão pela estatística, reforçando ainda mais meu amor pelos números.

As minhas amigas tão queridas – grupo de pesquisa do N008 - que foram meu braço direito e esquerdo durante as análises, Carla Cristina Lise, Giulia Caroline, Fátima Soares e Gabriele Bolzan. Obrigada por ficarem comigo de cedo até tarde realizando análises, vocês tem meu eterno agradecimento e carinho. Barbara Arruda Nogueira, com você treinei e aprendi tudo que precisava para dar continuidade no meu projeto, obrigada de coração. Amália Reis e Letícia Danguí, companheiras fiéis de sensorial.

Aos técnicos e estagiários de laboratório (Central de Análise, LAQUA, Laboratório de Química, Laboratório de Bioquímica), por ajudar com relação a equipamentos, materiais e espaço para realização das análises, sempre preocupados e prestativos.

Aos piscicultores da Região Sudoeste do Paraná, por fazerem parte desse projeto.

Ao CNPq pelo financiamento Projeto Universal nº 456102/2014-0.

À UTFPR e ao PPGTP Câmpus Pato Branco, pela estrutura fornecida para que eu pudesse me formar Mestre.

A Capes pela bolsa de estudos.

A minha família que sempre entendeu a importância que os estudos tem para mim, ajudando financeiramente e emocionalmente para minha formação.

RESUMO

MARQUES, Caroline. **Estimativa da vida útil de hambúrguer de Carpa capim por meio de análise de sobrevivência, *cut-off point* e espectroscopia de infravermelho próximo**. 2016. 120f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, PR, 2016.

O consumo de pescado no Brasil está abaixo da média mundial e isso se deve a fatores econômicos, culturais e também à baixa disponibilidade desse alimento. Para estimular o consumo, devido ao alto valor nutricional desse tipo de carne, uma das estratégias é transformar o pescado em um produto prático, como o hambúrguer. Entretanto, em decorrência do pH próximo a neutralidade e da alta atividade de água, o pescado e seus derivados possuem uma vida útil limitada, dependendo das condições de armazenamento. Um dos parâmetros mais questionáveis da estabilidade desse produto é a oxidação lipídica, reação que ocorre até mesmo em baixas temperaturas. Sabe-se que a qualidade sensorial de um produto é fundamental para o consumidor na hora da compra e do consumo. Uma vez que o acompanhamento sensorial da vida útil leva tempo e considerável investimento, a Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) entra como técnica instrumental rápida, não destrutiva e recente, para o mesmo fim, a qual consegue analisar vários parâmetros da amostra ao mesmo tempo. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi estimar a vida útil de hambúrgueres de Carpa capim por meio de análise de sobrevivência e *cut-off point*, além da utilização do NIR para construção de modelos de predição de vida útil pelo método dos mínimos quadrados parciais (PLS). O hambúrguer foi elaborado com filés de Carpa capim moídos e lavados (lavagem básica), embalados a vácuo e armazenados sob refrigeração durante 30 dias. Uma equipe sensorial foi selecionada e treinada para avaliar o ranço nas amostras de hambúrguer por meio de análise discriminativa triangular, análise estatística de variância (ANOVA), gráfico de valor F e *box plots*. A avaliação físico-química da matéria-prima mostrou adequação com a legislação vigente para frescor (pH e bases voláteis totais N-BVT); apresentou baixo teor de lipídios e alto conteúdo proteico. A caracterização do produto verificou que o hambúrguer de Carpa capim está de acordo com a legislação quanto ao teor de lipídios e proteína, com valor semelhante ao dos filés para o valor calórico. As análises de referência para o NIR apontaram que o Índice de iodo e a atividade de água (A_w) não foram capazes de diferenciar os hambúrgueres durante o armazenamento; já as Substâncias Reativas do Ácido Tiobarbitúrico (TBARS) e o pH apresentaram resultados que corroboram as mudanças ocorridas na matriz hambúrguer. A rancidez foi observada pela equipe sensorial treinada e também verificada pela análise de TBARS, as quais tiveram crescimento exponencial, com coeficientes de correlação superiores a 0,95. Modelos robustos por meio do PLS foram obtidos com o NIR para os parâmetros ranço, TBARS e pH, resultado que não se repetiu para o Índice de iodo, A_w e cor. A análise de sobrevivência determinou o final da vida útil do hambúrguer de Carpa Capim em 17 dias, já para o *cut-off point* apontou 15 dias. Ambas as metodologias mostraram-se eficientes para estimativa da vida útil do produto analisado, ao contrário do NIR que subestimou a data da vida útil, gerando diferenças de 56 a 76% e não se mostrou eficiente para a estimativa considerando os valores preditos pelo modelo gerado para o defeito ranço.

Palavras-chave: Pescado. Vida útil. NIR. Sensorial. Modelos matemáticos.

ABSTRACT

MARQUES, Caroline. **Shelf life estimation of grass carp hamburger through survival analysis, cut-off point and near-infrared spectroscopy**. 2016. 120f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, PR, 2016.

The fish consumption in Brazil is below the world average and this is due to economic, cultural factors and also to the low availability of this food. To stimulate consumption, due to the high nutritional value of this type of meat, one of the strategies is to turn the fish into a convenient product, such as hamburger. However, due to the pH close to neutrality and the high water activity, fish and fish products have a limited shelf life, depending on storage conditions. One of the questionable parameters about the stability of this product is the lipid oxidation reaction, which occurs even at low temperatures. It is known that the sensory quality of a product is critical to the consumer at the moment of acquisition and consumption. Once the sensory monitoring of the shelf life takes time and considerable investment, the Near Infrared spectroscopy (NIR) comes as a fast instrumental technique, nondestructive and recent, with the same purpose, which can access multiple parameters from the sample at the same time. Thus, the objective of this study was to estimate the shelf life of grass carp burgers through survival analysis and cut-off point, in addition to the use of NIR to build shelf life prediction models by the Partial Least Squares (PLS) method. The burger was made with grass carp fillets ground and washed (basic washing), vacuum packed and stored under refrigeration for 30 days. A sensory panel was selected and trained to evaluate rancidity in hamburger samples by means of triangular discriminative analysis, variance statistical analysis (ANOVA), F value chart and box plots. The physical-chemical evaluation of raw materials showed adequacy with current legislation for freshness (pH and total volatile bases TVB-N); presented low lipid content and high protein content. The characterization of the product verified that the burger complies with the legislation on the lipid and protein content, with a caloric value similar to the fillets. The reference analyzes for NIR pointed out that the iodine index and water activity (A_w) were not able to differentiate the burgers during storage; the Thiobarbituric Acid Reactive Substances (TBARS) and the pH presented results corroborating the changes in the burger matrix. The rancidity was observed by the trained sensory panel and also verified by TBARS analysis, where both had exponential growth, with correlation coefficients greater than 0.95. Robust models were obtained through PLS using the NIR to rancidity, TBARS and pH parameters, a result not repeated for iodine index, A_w and color. Survival analysis determined the end of shelf life of grass carp grass burger in 17 days and the cut-off point in 15 days. Both methods were effective to estimate the shelf life of the product, unlike the NIR that underestimated the end date, generating differences ranging from 56 to 76%, not efficient for this estimative, considering the values predicted by the model generated for the defect rancidity.

Keywords: Fish. Shelf life. NIR. Sensory. Mathematical models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aumento do consumo de pescado no Brasil entre 2007 e 2013	16
Figura 2 – Esquema de funcionamento do FT-NIR.....	25
Figura 3 – Fluxograma das etapas do projeto.....	27
Figura 4 – Fluxograma de fabricação dos hambúrgueres	30
Figura 5 – Ficha sensorial para o treinamento.....	36
Figura 6 – Representação em <i>box plot</i> das medidas biométricas e rendimento da Carpa capim. Médias (\square); Medianas (—); Outliers (\blacklozenge); Peixe A para massa e comprimento; Peixes B e C para rendimento	43
Figura 7 – Representação em <i>box plot</i> das análises de proteína e umidade da Carpa capim e produto hambúrguer de Carpa capim. Médias (\square); Medianas (—); Outliers (\blacklozenge). Outliers 18,32, 61,99 e 75,85	45
Figura 8 – Representação em <i>box plot</i> das análises de lipídios e cinzas da Carpa capim e produto hambúrguer de Carpa capim. Médias (\square); Medianas (—); Outliers (\blacklozenge). Outliers 5,08, 0,79 e 0,61; 1,24 e 1,16; 2,26 e 0,82	46
Figura 9 – Representação em <i>box plot</i> das análises de N-BVT e pH da Carpa capim e do produto hambúrguer de Carpa capim. Médias (\square); Medianas (—); Outliers (\blacklozenge). Outliers 8,15, 8,25, 5,75 e 5,82; 5,71	49
Figura 10 – Análise Sequencial de Wald para seleção de avaliadores; $\alpha=\beta=0,05$; $p_0=0,33$; $p_1=0,67$	50
Figura 11 – Gráfico de colunas representando os valores F de cada avaliador em treinamento para os padrões 10 e 50%; Escala logarítmica e p-valor < 0,05.....	53
Figura 12 – <i>Box plot</i> para o sabor ranço no padrão de 10% de óleo de girassol rancificado em três dias de treinamento para cada avaliador; n = 9; médias (\square); 1-99% amplitude $\left \right $; medianas (—)	55
Figura 13 – <i>Box plot</i> para o sabor ranço no padrão de 50% de óleo de girassol rancificado em três dias de treinamento para cada avaliador; n = 9; médias (\square); 1-99% amplitude $\left \right $; medianas (—)	55
Figura 14 – Perfil de idade e gênero dos respondentes.....	61
Figura 15 – Frequência de consumo de pescado dos respondentes.....	61
Figura 16 – Resposta sensorial do hambúrguer de Carpa capim, em escala hedônica de 9 pontos (azul); e sabor ranço (verde) em escala não estruturada de 10 cm.....	64
Figura 17 – Ajustes matemáticos para a aceitabilidade global (escala 1-9) em hambúrguer de Carpa capim; a) Lorentz, b) Weibull, c) Log-normal e d) Gaussian	66
Figura 18 – Ajustes matemáticos para o sabor ranço em hambúrguer de Carpa capim; Ajuste Linear (azul) e Exponencial (vermelho)	66
Figura 19 – F(t) de rejeição em hambúrguer de Carpa capim; com os modelos a) Lorentz, b) Weibull, c) Log-normal e d) Gaussian (conclusão).....	69
Figura 20 – Valor de ranço (cm) correspondente ao valor de S encontrado para 5% e 1%.....	70
Figura 21 – Ponto de corte para hambúrguer de Carpa capim, com 30 dias de armazenamento sob refrigeração, mostrando junto a informação do crescimento do TBARS ($\text{mg.malonaldeído.kg}^{-1}$)	71

Figura 22 – Curva de calibração para análise de TBARS.....	73
Figura 23 – Representação em <i>box plot</i> das análises de Iodo e TBARS da Carpa capim e Iodo do produto hambúrguer de Carpa capim. Médias (\square); Medianas (—); Outliers (\blacklozenge). Outliers 65,58; 5,71.....	73
Figura 24 – Reação de adição que acontece no escuro na análise de Índice de Iodo.....	74
Figura 25 – Índice de Iodo para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias sob refrigeração.....	75
Figura 26 – TBARS para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias sob refrigeração.....	76
Figura 27 – Análise de pH para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias sob refrigeração.....	78
Figura 28 – Análise de A_w para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias sob refrigeração.....	79
Figura 29 – Diagrama de cromaticidade para os músculos branco e vermelho dos filés de Carpa capim e dos hambúrgueres durante 30 dias de armazenamento sob refrigeração.....	81
Figura 30 – Comportamento dos parâmetros de cor $L^*a^*b^*$ para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias de armazenamento sob refrigeração.....	82
Figura 31 – Correlação entre os valores reais (observados) e preditos para validação externa Test Set dos resultados de A_w com PS [MIN/MAX] + SLS pela modelagem por PLS.....	85
Figura 32 – Histograma dos dados de atividade de água A_w com destaque para a distribuição (linha contínua).....	85
Figura 33 – Correlação entre o valor real (observado) e o valor previsto pelo modelo – validação externa Test Set dos resultados de pH com PS 1ª Derivada + SLS.....	87
Figura 34 – Correlação entre o valor real (observado) e valor previsto pelo modelo – validação externa Test Set dos resultados para Índice de iodo com ajuste Segunda derivada.....	88
Figura 35 – Histograma dos dados para Índice de iodo com destaque para a distribuição normal (linha contínua).....	89
Figura 36 – Correlação entre o valor real (observado) e o valor previsto pelo modelo – validação externa Test Set dos resultados para TBARS com ajuste PS [SNV] + Primeira derivada + MSC.....	90
Figura 37 – Histograma dos dados para TBARS com destaque para a distribuição normal (linha contínua).....	91
Figura 38 – Correlação entre o valor real (observado) e o valor previsto pelo modelo – validação externa Test Set para os resultados de ranço (cm) com ajuste pela Segunda derivada.....	92
Figura 39 – Histograma dos dados para ranço com destaque para a distribuição (linha contínua).....	93
Figura 40 – Análise de cor $L^* a^*$ e b^* : Distribuição dos dados demonstrados pela validação externa (Test set) e pelo histograma dos dados.....	94
Figura 41 – Comparação entre espectros do FT-NIR para a) hambúrguer de Carpa capim e b) carne moída (SINELLI et al., 2010); ambos refrigerados e embalados com embalagens de alta barreira a gases.....	96
Figura 42 – Ajustes matemáticos para o ranço (cm) predito pelo NIR no modelo de validação externa (Test set).....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulação dos hambúrgueres de pescado.....	30
Tabela 2 – Rendimento e medidas biométricas dos exemplares de Carpa capim.....	42
Tabela 3 – Caracterização físico-química da matéria prima e do produto.....	44
Tabela 4 – Respostas corretas do teste pareado sobre a ordem das amostras 10 e 50%, em triplicada, por dia de análise.....	51
Tabela 5 – Precisão inter-dias para o sabor ranço nos padrões 10 e 50% de óleo de girassol rancificado.....	51
Tabela 6 – Homogeneidade do painel para a os padrões 10 e 50%.....	53
Tabela 7 – Valores (média \pm desvio padrão) para o sabor ranço em amostras de hambúrguer de pescado equivalentes aos padrões de treinamento.....	56
Tabela 8 – Resultado da análise microbiológica nos hambúrgueres de Carpa capim.....	60
Tabela 9 – Escores da análise sensorial para os atributos do hambúrguer de Carpa capim	62
Tabela 10 – Parâmetros dos modelos testados para aceitabilidade global.....	65
Tabela 11 – Parâmetros dos modelos testados para F(t) de rejeição.....	67
Tabela 12 – Análises físico-químicas de referência dos hambúrgueres.....	77
Tabela 13 – Cor dos filés de Carpa capim.....	80
Tabela 14 – Análise de cor nos hambúrgueres de Carpa capim.....	80
Tabela 15 – ΔE entre hambúrgueres.....	83
Tabela 16 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de A_w	84
Tabela 17 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de pH.....	86
Tabela 18 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de Índice de Iodo.....	88
Tabela 19 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de TBARS.....	89
Tabela 20 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de ranço.....	91
Tabela 21 – Teste de Normalidade e regiões espectrais utilizadas pelo FT-NIR.....	95
Tabela 22 – Diferença entre resultados do <i>cut-off point</i> e do ranço predito pelo NIR.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOAC	<i>Association Of Official Analytical Chemists</i>
ANOVA	Análise de Variância
ATP	Adenosina trifosfato
A_w	Atividade de água
BHT	Hidroxitolueno butilado
°C	Graus Celsius
cm	Centímetros
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
FT-NIR	Espectrometria de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier
g	Grama (peso)
H	Hambúrguer
HCl	Ácido clorídrico
kg	Kilograma
KI	Iodeto de potássio
KS	Kolmogorov–Smirnov
J	Avaliador
L	Litros
LAB	Bactérias ácido lácticas
LDL	<i>Low Density Lipoprotein</i> – Colesterol ruim
L-M	Levenberg-Marquard
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MDA	Malonaldeído
mg	Miligrama
MgO	Óxido de magnésio
min	Minutos
mL	Mililitro
MPA	Ministério da Pesca e Aquicultura
NIR	Espectrometria de Infravermelho Próximo
N-BVT	Bases Nitrogenadas Voláteis Totais
NMP	Número Mais Provável
NaCl	Cloreto de sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLS	<i>Partial Least Squares</i> (Minimos quadrados parciais)
PS	<i>Preprocessing</i> no FT-NIR
PTS	Proteína texturizada de soja
R ²	Coefficiente de correlação
RMSEC	Erro padrão de calibração
RMSEP	Erro padrão de predição externa
RMSECV	Erro padrão de predição interna cruzada
RPD	Razão da performance do desvio
SLS	<i>Straight Line Substraction</i>
SNV	<i>Standard Normal Variate</i>
TBARS	Substâncias reativas de ácido tiobarbitúrico
TBA	Ácido tiobarbitúrico
TCA	Ácido tricloro acético
ΔE	Diferença total de cor

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 PANORAMA DO CONSUMO DE PESCADO NO BRASIL	16
3.2 AVALIAÇÃO DA VIDA ÚTIL DOS ALIMENTOS	18
3.3 ANÁLISE DE SOBREVIVÊNCIA	19
3.4 OXIDAÇÃO LIPÍDICA EM CARNES	22
3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO	23
4 MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA, ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS HAMBÚRGUERES DE PESCADO	26
4.1.1 Medidas biométricas.....	28
4.1.2 Análises físico-químicas.....	28
4.1.3 Frescor da matéria-prima.....	28
4.1.3.1 pH.....	29
4.1.3.2 Determinação de Nitrogênio De Bases Voláteis Totais	29
4.1.4 Elaboração dos hambúrgueres de pescado	29
4.1.4.1 Análises periódicas dos hambúrgueres.....	31
4.1.4.1.1 Determinação de substâncias reativas de ácido tiobarbitúrico – TBARS	31
4.1.4.1.2 Atividade de água (A_w).....	32
4.1.4.1.3 Análise do pH.....	32
4.1.4.1.4 Análise de cor.....	32
4.1.4.1.5 Análises microbiológicas	33
4.1.4.1.6 Índice de Iodo.....	33
4.1.5 Análise estatística dos dados.....	33
4.2 SELEÇÃO E TREINAMENTO DE EQUIPE DE AVALIADORES PARA AVALIAÇÃO DE SABOR DE RANÇO EM HAMBÚRGUERES DE PESCADO.....	34
4.2.1 Avaliadores	34
4.2.2 Seleção.....	35
4.2.3 Treinamento	36
4.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE DE SOBREVIVÊNCIA E PONTO DE CORTE	37
4.3.1 Análise de sobrevivência dos hambúrgueres de pescado	37
4.3.2 Determinação do ponto de corte dos hambúrgueres de pescado	39
4.4 MODELAGEM MATEMÁTICA POR MEIO DE PLS E DADOS ESPECTRAIS NIR DE AMOSTRAS DE HAMBÚRGUERES DE CARPA CAPIM	40
5 RESULTADOS	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E PRODUTO.....	42
5.1.1 Caracterização biométrica da matéria-prima	42
5.1.2 Composição química e valor calórico da matéria-prima e produto	44

5.1.3 Análises de Frescor	48
5.2 SELEÇÃO E TREINAMENTO DE EQUIPE SENSORIAL	49
5.2.1 Desempenho global na seleção	49
5.2.2 Habilidade em discriminar as diluições no treinamento.....	50
5.2.3 Desempenho individual dos avaliadores	51
5.2.4 Homogeneidade do painel	53
5.2.5 Validação do painel treinado	55
5.3 ANÁLISE DE SOBREVIVÊNCIA E <i>CUT-OFF POINT</i>	59
5.3.1 Avaliação microbiológica do hambúrguer para aplicação dos testes sensoriais	59
5.3.2 Perfil dos consumidores	60
5.3.3 Intensidade do sabor ranço e aceitação dos hambúrgueres	62
5.3.4 Curva de aceitabilidade e sabor ranço ao longo do armazenamento.....	64
5.3.5 Análise de sobrevivência, função F(t) de rejeição	67
5.3.6 <i>Cut-off point</i>	69
5.4 ANÁLISE DA VIDA ÚTIL POR NIR	72
5.4.1 Análises físico-químicas de referencia para estimativa da vida útil	72
5.4.1.1 Análise de cor.....	79
5.4.2 Modelo para A_w	83
5.4.3 Modelo para pH	86
5.4.4 Modelo para Índice de Iodo	87
5.4.5 Modelo para TBARS	89
5.4.6 Modelo para Ranço	91
5.4.7 Modelo para Análise de Cor	93
5.4.8 Análise espectral dos dados	95
5.4.9 Estimativa da vida útil por meio do NIR.....	97
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	100
7 REFERÊNCIAS	101
ANEXOS.....	116

1 INTRODUÇÃO

O baixo consumo de pescado de água doce (*freshwater fish*) no Brasil, aproximadamente 837 mil toneladas, comparado ao total mundial de mais de 47 milhões de toneladas em 2011, deve-se a fatores culturais, econômicos, além da baixa disponibilidade e pouca diversidade na apresentação de produtos a base deste tipo de alimento (BASSO; FERREIRA; SILVA, 2011; FAO, 2015; FURLAN; SILVA; QUEIROZ, 2009; MITTERER-DALTOÉ et al., 2012a). Uma nova estratégia apresentada para o aumento do consumo desse alimento é a oferta de novas formas de apresentação de pescado, por meio da transformação de filés em derivados práticos e atrativos, como por exemplo, hambúrgueres (CORBO et al., 2008; DEL NOBILE et al., 2009; FOGAÇA; SANT'ANA, 2007), nuggets (MITTERER-DALTOÉ et al., 2013a) ou almôndegas (LATORRES; MITTERER-DALTOÉ; QUEIROZ, 2016).

O valor nutricional da carne de pescado é o motivo principal para que se invista cada vez mais no desenvolvimento de produtos tendo como base esse alimento. A quantidade e qualidade das proteínas – contendo todos os aminoácidos essenciais –, além da excepcional presença de ácidos graxos essenciais e poliinsaturados, fazem da carne do pescado uma importante fonte de ingestão de nutrientes. Entretanto, esse alimento caracteriza-se pela alta perecibilidade, o que o torna apto para consumo apenas poucos dias quando refrigerado e meses se congelado, como ocorre com as carnes em geral (SOARES; GONÇALVES, 2012). Os fatores de pH próximo à neutralidade e alta atividade de água, acarretam no pescado baixa estabilidade durante o seu armazenamento. Para contornar esse problema, uma alternativa viável é transformar o pescado em matéria-prima para elaboração de derivados (SOARES; GONÇALVES, 2012; SVEINSDÓTTIR et al., 2010), como exemplo hambúrgueres.

Segundo a legislação, o hambúrguer é um produto cru, semi-frito, cozido, frito, congelado ou resfriado (BRASIL, 2000). Um dos parâmetros mais questionáveis quanto a sua estabilidade é a oxidação dos ácidos graxos, que pode ocorrer até mesmo em baixas temperaturas. A formação dos hidroperóxidos é uma das etapas da oxidação, que pode ser mensurada por meio de análise de substâncias reativas de ácido tiobarbitúrico (TBARS). A degradação da gordura leva a formação de *off-flavors*, que em sua maioria é caracterizada pela presença de aldeídos e cetonas, sendo estes conhecidos comumente como ranço (INAREJOS-GARCÍA et al., 2013; LI et al., 2014; SOARES; GONÇALVES, 2012; WEBER et al., 2008).

Embora importantes para o controle de qualidade, as análises físico-químicas muitas vezes não refletem a percepção do consumidor sobre o produto final, e, portanto, faz-se necessário controle sensorial, de modo a definir o momento em que o produto não está mais apto para consumo. Na tentativa de atender a esses aspectos, surge a técnica análise de sobrevivência, que se baseia na avaliação - aceitação/rejeição - do consumidor, para determinar um intervalo de tempo que indique o final da vida útil de um produto, analisado por meio de regressão em função da rejeição de consumidores (CRUZ et al., 2010; GARITTA et al., 2015). Quando um painel de avaliadores é treinado para avaliar um produto, um ponto de corte é determinado por meio de cálculos estatísticos. Este método é chamado de *cut-off point* e relaciona o tempo transcrito entre a produção de certo produto e o tempo de rejeição do mesmo (GARITTA et al., 2015; HOUHG; FISZMAN, 2005; RAMÍREZ; HOUGH; CONTARINI, 2001).

Uma vez que, análises sensoriais e físico-químicas nem sempre são rápidas e práticas para o dia-a-dia industrial. Dessa forma como alternativa para o controle de qualidade de produtos alimentícios, como a Espectrometria de Infravermelho Próximo (*Near Infrared Spectroscopy* - NIR). Esta metodologia relaciona os resultados analíticos e sensoriais (LIU et al., 2004 apud PRIETO et al., 2009) com os sinais gerados no espectrograma. Estes tipos de dados podem ser ajustados aos modelos matemáticos por meio de técnicas multivariadas como a regressão dos mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares* - PLS). Além disso, é uma técnica não destrutiva para a amostra e de alta sensibilidade e confiabilidade.

Nesse sentido o objetivo deste trabalho foi estimar a vida útil de hambúrgueres de Carpa capim por meio de análise de sobrevivência e *cut-off point*, além da utilização do NIR para construção de modelos de previsão de vida útil pelo método dos mínimos quadrados parciais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estimar a vida útil sensorial de hambúrguer de pescado de Carpa capim por análise sensorial de sobrevivência e *cut-off point*; e obter modelo matemático de predição de vida útil a partir de resultados sensoriais e analíticos, por meio da Espectrometria de Infravermelho Próximo (NIR) e método dos mínimos quadrados parciais (PLS).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar quanto à composição química e frescor os exemplares de pescado da espécie Carpa capim utilizados na elaboração dos hambúrgueres;
- Caracterizar quanto à composição química os hambúrgueres de pescado;
- Selecionar e treinar equipe de avaliadores para estimativa de ranço nas amostras de hambúrguer de pescado;
- Avaliar as amostras de hambúrguer de pescado durante o período de armazenamento quanto aos parâmetros de TBARS, Índice de iodo, pH, Atividade de Água (A_w) e cor;
- Avaliar rancidez e aceitação global por equipe sensorial treinada e consumidores;
- Avaliar as amostras de hambúrguer de pescado durante o período de armazenamento por NIR;
- Determinar o ponto de corte dos hambúrgueres de pescado;
- Obter modelo matemático para a vida útil dos hambúrgueres de pescado utilizando PLS com os dados obtidos das análises físico-químicas e equipe de avaliadores treinados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Pescado é o nome genérico dado a todo alimento que foi retirado de águas doces ou salgadas, incluindo peixes, moluscos e algas. É considerado um alimento saudável devido à quantidade (15-25%) e qualidade (presença de todos os aminoácidos essenciais) de suas proteínas, e de ácidos graxos poliinsaturados, que possuem efeito cardioprotetor (BASSO; FERREIRA; SILVA, 2011; BRASIL, 2013; FURLAN; SILVA; QUEIROZ, 2009; SOARES; GONÇALVES, 2012).

3.1 PANORAMA DO CONSUMO DE PESCADO NO BRASIL

O consumo de pescado de água doce no Brasil em 2011 segundo a FAO (2015) foi de 837 mil toneladas e já em 2013, 1 milhão de toneladas como mostra a Figura 1. Embora registrado aumento no consumo desse alimento, de 4,25 para 4,94 kg/pessoa/ano, esse tipo de carne representa apenas 5% do total consumido no país.

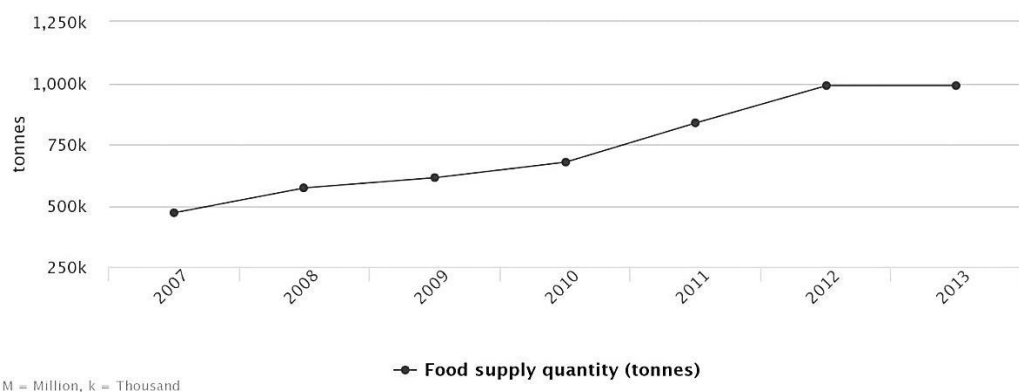


Figura 1 – Aumento do consumo de pescado de água doce no Brasil entre 2007 e 2013

Fonte: FAO, (2015).

A piscicultura, hoje, fornece cerca de um terço da matéria-prima para produtos de pescado no mundo (YARNPAKDEE et al., 2014) e o Brasil tem grande potencial para transformar essa matéria-prima em produtos para o mercado nacional e internacional

(MITTERER-DALTOÉ et al., 2012a). A tendência é que esses números aumentem cada vez mais, não só devido à facilidade da produção mais controlada, mas também porque cada vez mais estão sendo implantadas políticas de incentivo a piscicultura, que incluem: concessão de terras para piscicultura, instrução dos piscicultores por técnicos em pesca e aquicultura, alfabetização de mais de 18 mil pescadores, inserção do pescado na merenda escolar, repasse de crédito de mais de R\$ 600 milhões em 2013, financiamento de embarcações, construção de terminais pesqueiros. Além destes incentivos à piscicultura, existem outros, como o lançamento do Plano Nacional de Combate à Pesca Ilegal – que pretende regularizar permissões e autorizações de pesca em todo o território nacional de modo a favorecer os pescadores e armadores que atuam conforme a legislação vigente –, o programa de Sanidade Pesqueira que visa à qualidade do pescado, diminuindo desperdícios, aumentando preço e credibilidade do pescador, e por fim as parcerias com Universidades locais para monitoramento do ecossistema e incentivo a pesquisa pesqueira (BRASIL, 2013).

No entanto, diversas barreiras são registradas ao consumo de pescado, entre elas as inconveniências de preparo da carne, preço, odor e até mesmo a falta de hábito (MITTERER-DALTOÉ et al., 2012a, 2013b, 2013c). A fim de estimular o consumo de pescado, e na tentativa de mudar esse cenário, uma estratégia a ser empregada é a transformação da carne em produtos de pescado como nuggets e hambúrgueres, sendo que o último ainda não tem amplo espaço no mercado (CORBO et al., 2008; MITTERER-DALTOÉ et al., 2014).

A escolha de produtos de pescado, no lugar do preparo da carne, já se mostra uma tendência entre consumidores modernos, porém essa escolha é cultural e também relacionada com a idade das pessoas (MITTERER-DALTOÉ et al., 2012a, 2013c). Gonçalves, Passos e Biedrzycki, (2008) relataram boa aceitação entre jovens na faixa etária de 20 anos com produtos de pescado empanados e hambúrgueres, verificando a potencialidade do mercado.

Outra estratégia importante é ressaltar o valor nutricional do produto, pois se estima que o hambúrguer de pescado grelhado tenha o mesmo valor nutricional que a matéria-prima crua, ou seja, alto teor de proteína e gordura de boa qualidade (MENDES, 2012).

Hoje em dia investir na percepção de saúde é importante para os consumidores na hora da escolha de um produto. O estudo de Mitterer-Daltoé et al., (2014) mostra que as pessoas consideram que o filé seja mais saudável que hambúrguer e nugget de pescado. Essa falta de informação sobre o valor nutricional do produto afeta a escolha na hora da compra. Isso mostra a importância da inserção do hábito de consumo junto com o esclarecimento sobre o valor nutricional deste tipo de produto.

Segundo Mitterer-Daltoé et al., (2013b) a variável mais importante no consumo de pescado, em estudo regional realizado no Brasil, é o hábito de consumo. A inserção do hábito do consumo de pescado pode ser outra estratégia para o aumento da demanda desse alimento. Dentro deste contexto, as escolas públicas brasileiras exercem importante função, uma vez que fornecem merenda escolar aos alunos. Estudos anteriores revelaram que a aceitação dos derivados de pescado é maior entre as crianças mais novas e que diminui com o aumento da idade. Portanto, sugere-se que a inserção de um novo hábito, envolvendo consumo de pescado e conscientização sobre alimentos nutritivos, pode ser iniciado nas escolas e que esse trabalho deve ocorrer a partir de crianças mais novas.

A Carpa capim (*Ctenopharyngodon idella*) é um peixe de água doce de origem asiática e no geral caracterizam-se por apresentar potencial de crescimento, adaptação, baixo custo de alimentação, além de terem uma alta resistência e facilidade de cultivo (CAMARGO et al., 2006; GRAEFF; PRUNER, 2000). Relatos locais mostram que dentre várias espécies que não resistiram ao inverno do sudoeste do Paraná em 2016, a Carpa Capim teve baixa taxa de mortalidade nos criadouros, indicando grande potencial de policultivo na região.

É também uma espécie de pescado conhecida pelo alto rendimento, que dependendo da alimentação, rende em torno de 26-37% em filé, com peixes juvenis (COSTA et al., 2008) e adultos (NOGUEIRA, 2016).

3.2 AVALIAÇÃO DA VIDA ÚTIL DOS ALIMENTOS

Vida útil é o tempo em que o produto pode ser conservado – sob temperatura, luminosidade, composição gasosa e umidade fixos – sem que as propriedades químicas e sensoriais mudem a ponto de tornar o produto impróprio para o consumo. Toda vez que um produto novo é desenvolvido, deve-se estimar sua vida útil, para fins de armazenamento, e cumprimento da legislação de rotulagem. Precisão máxima na vida útil de produtos é muito importante para consumidores e fabricantes, e a avaliação sensorial é a chave desse processo (GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012; SOARES; GONÇALVES, 2012).

A vida útil do peixe fresco é curta e influenciada por diversos fatores como: qualidade microbiológica inicial, manipulação, alimentação, época do ano etc. (KOUTSOUMANIS, 2001). Com isso, o maior problema do pescado é a facilidade de deterioração devido ao pH quase neutro, a alta atividade de água e a presença de nutrientes metabolizáveis pelos

microrganismos. Para preservar seu alto valor biológico (eficiência do aproveitamento dos nutrientes), de aproximadamente 83 em escala de 0 a 100, solução sugerida é a transformação da carne fresca em derivados de pescado (SOARES; GONÇALVES, 2012) o que também corresponde às estratégias para diminuir as barreiras de consumo mencionadas.

O processo comum utilizado para elaboração de derivados de pescado é a moagem. Essa operação unitária aumenta a chance de proliferação microbiana no produto, devido os fluídos liberados e a superfície de maior contato do produto. (ANDRITSOS et al., 2012; apud COMI et al., 2015). A diminuição desse efeito pode ser otimizada pelo uso de conservantes como sal e temperos combinados com irradiação, vácuo e atmosfera modificada os quais promovem resultado positivos na tentativa de estender a vida útil dos produtos de pescado com segurança e qualidade (CORBO et al., 2008; DEL NOBILE et al., 2009).

A percepção sensorial do alimentos acontece primeiro na boca (SUDRE et al., 2012) e por isso é tão dinâmica (ARES et al., 2015) e complexa, pois depende da resposta de cada indivíduo. A preferência dos consumidores, aceitação e *feedback* são muito importantes para o mercado (ARES et al., 2015; MOJET et al., 2015; OUYANG; CHEN; ZHAO, 2016) demonstrando assim a importância da análise sensorial em inúmeras áreas incluindo o controle de qualidade (ARES et al., 2015; LATREILLE et al., 2006).

O termo qualidade está sempre associado à da carne, e está ligado com diversos fatores como aparência, textura, cor e odor (MITTERER-DALTOÉ et al., 2012b). Fatores como o sabor e odor de ranço, cor escura, textura rígida por perda de água, principalmente em produtos derivados de carne, são pouco apreciados pelos consumidores sendo os itens mais avaliados sensorialmente em estudos com hambúrgueres de pescado (COMI et al., 2015; CORBO et al., 2008; DEL NOBILE et al., 2009).

Os diversos métodos para análise sensorial de sobrevivência em alimentos seguem passos importantes de escolha das condições de ensaio tais como: A coleta de informações principais sobre o produto; escolha da temperatura do ensaio; seleção do tempo máximo de armazenamento – normalmente a validade conhecida –, posteriormente escolha dos tempos (dias, semanas, meses) para as amostragens; determinação dos fatores críticos de análises; planejamento da quantidade de amostras necessárias, e planejamento experimental se necessário (HOUHG; FISZMAN, 2005).

3.3 ANÁLISE DE SOBREVIVÊNCIA

A análise de sobrevivência é um método estatístico utilizado em estudos clínicos, biológicos e sociológicos e foi inserida na análise sensorial para determinar a vida útil dos alimentos. Poderia ser definido de forma simples como o tempo transcorrido entre produção e rejeição do produto. Consultando consumidores e analisando a aceitação ou rejeição do produto utilizado em diversos pontos de sua vida útil, é possível chegar a um intervalo limite de aptidão para o consumo e em uma função de rejeição $F(t)$. Nesse procedimento é necessário escolher uma porcentagem de rejeição (por exemplo 50%), a partir da qual o produto é considerado inapto para consumo (CRUZ et al., 2010; GARITTA et al., 2015; GARITTA; HOUGH; HULSHOF, 2008; GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012; GIMÉNEZ; GAGLIARDI; ARES, 2015; HOUHG; FISZMAN, 2005).

Dentro da análise de sobrevivência Houhg e Fiszman, (2005) demonstram algumas metodologias de execução, como o método de corte, que utiliza avaliadores treinados e consumidores para determinar exatamente com quantos dias o produto não está bom para consumo, por meio de um gráfico que relaciona a intensidade do atributo crítico em função do tempo de armazenamento. Vale salientar a importância de sempre correlacionar esses resultados com análises de qualidade paralelas (analíticas e/ou instrumentais) (GARITTA et al., 2015; GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012).

O método de corte (*cut-off point*) desenvolvido por Ramírez, Hough e Contarini, (2001) combina medidas de intensidade dos atributos sensoriais com limite de aceitabilidade. Os passos dessa análise compreendem: preparação das amostras com o possível defeito, avaliação da intensidade do possível defeito, determinação da aceitação sensorial da amostra, regressão da aceitação em função da intensidade do defeito e regressão da intensidade em função do tempo de armazenamento que leva à estimativa final da vida útil (HOUHG; FISZMAN, 2005).

A carne e seus derivados são produtos difíceis de serem analisados sensorialmente devido à variabilidade entre animais, de cortes, condições de criação, composição e até mesmo nos métodos de preparo (BRAGHIERI et al., 2012). Devido essa variabilidade, para que se obtenham respostas consistentes, seleção e treinamento de equipes são necessários nas análises sensoriais (ETAIO et al., 2010; LATREILLE et al., 2006; MOJET et al., 2015). Para certificar um painel os avaliadores devem apresentar repetibilidade (consenso), reprodutibilidade, habilidade de discriminação, notando diferenças que parecem pequenas aos demais consumidores de modo a manter essa competência durante algum tempo (ETAIO et al., 2010; LÓPEZ-AGUILAR et al., 2007; TALSMA, 2016). A equipe requer de 5 a 8 avaliadores para uma avaliação confiável e de qualidade (DUTCOSKY, 2011).

Segundo Dutcosky (2011) os procedimentos para seleção de avaliadores contam com uma entrevista prévia antes da aplicação do teste de diferença direcionado ao produto. Quando utilizadas pessoas como instrumento de medida considera-se análogo a quando se usam máquinas calibradas para analiticamente medir algo. O instrumento é selecionado por sua capacidade de mensurar consistentemente um parâmetro. No entanto em relação aos alimentos são avaliados parâmetros sensoriais (MEILGAARD; CARR; CIVILLE, 2007), portanto, que requer após a seleção, a calibração dos avaliadores selecionados para as análises específicas do produto.

O treinamento serve para melhorar a memória e a capacidade sensitiva, aperfeiçoar as habilidades de reconhecimento, familiarizar o avaliador com os procedimentos dos testes, tornando o grupo homogêneo em suas resposta, à vontade com o método e uns com os outros (CALLEJO; VARGAS-KOSTIUK; RODRÍGUEZ-QUIJANO, 2015; DUTCOSKY, 2011).

O processo sensorial é considerado oneroso e demorado além de não ser prático devido diversos fatores (KAMRUZZAMAN et al., 2013). Geralmente contrata-se uma equipe creditada no atributo analisado como acontecem na maioria dos estudos (BORRÁS et al., 2015; CAMPO et al., 2006; KAMRUZZAMAN et al., 2013; OUYANG; CHEN; ZHAO, 2016; SINESIO; RISVIK; RODBOTTEN, 1990) ou simplesmente utilizar métodos físico-químicos para quantificar atributos sensoriais (LEE; CHOE, 2012) ao invés de selecionar e treinar uma equipe sensorial.

Em relação ao tipo de teste aplicado na seleção e treinamento, Meilgaard, Carr e Civille, (2007) mencionam que para análise de vida útil e armazenamento, são utilizados testes de diferença, como o triangular, e testes afetivos, como a escala de intensidade de atributos individuais, que avaliam a homogeneidade das respostas dos avaliadores em treinamento.

Inúmeros estudos tratam da seleção e treinamento de equipes sensoriais (LATREILLE et al., 2006; TALSMA, 2016) todavia, estudos que detalham os passos estatísticos para chegar até a equipe treinada são limitados na literatura (ELORTONDO et al., 2007; ETAIO et al., 2010; LATREILLE et al., 2006; TALSMA, 2016).

Não existem estudos publicados sobre seleção e treinamento de painel sensorial para o atributo ranço, com as etapas estatísticas demonstradas passo a passo. O mais próximo que foi encontrado seria o estudo com óleo de girassol que foca na metodologia do *cut-off point* (HOUGH; FISZMAN, 2005) o que ressalta a importância do presente estudo.

3.4 OXIDAÇÃO LIPÍDICA EM CARNES

A escolha do atributo crítico a ser avaliado, ou seja, aquele que limita a vida útil do produto é extremamente importante e deve-se levar em conta o comportamento do mesmo durante o armazenamento (HOUHG; FISZMAN, 2005). Devido à quantidade de lipídios na carne de pescado, a estabilidade oxidativa é um parâmetro importante a ser avaliado.

Os pescados são caracterizados pelo alto teor de ácidos graxos poliinsaturados, principalmente os do tipo ω -3. Devido sua estrutura não linear, não se depositam nas paredes dos vasos sanguíneos e por isso contribuem com a redução do colesterol de baixa densidade (LDL), que por consequência, diminui o agravo de patologias cardíacas, hipertensão e diabetes (THAMMAPAT; RAVIYAN; SIRIAMORNPUN, 2010; WEBER et al., 2008).

Os ácidos graxos possuem funções fundamentais no organismo humano junto à membrana celular, regulação da atividade enzimática e sinalização de moléculas. Também armazenam energia no corpo sendo tóxicos em altas concentrações (QUEHENBERGER; ARMANDO; DENNIS, 2011) e sua degradação por meio da oxidação diminui significativamente o valor nutricional do produto além da formação de *off-flavors* (FARHOOSH; HOSEINI-YAZDI, 2013).

Os *off-flavors* são compostos químicos que causam odores e sabores desagradáveis nos alimentos, aldeídos (2-metilbutanal, 3-metilbutanal, malonaldeído – MDA) e cetonas os quais compreendem a degradação característica em alguns alimentos denominados de ranço, metálico, madeira molhada, mofo úmido entre outros (INAREJOS-GARCÍA et al., 2013; LI et al., 2014).

A oxidação dos ácidos graxos é catalisada por metais, luz e também o calor, culminando na formação de radicais livres, que formam hidroperóxidos e maior quantidade de radicais livres em reações de propagação. Esses compostos altamente reativos ligam-se com facilidade a outros compostos como a gordura, ganhando elétrons da dupla ligação desemparelhada e facilitados pela estrutura não linear, que por sua vez também facilitam a aproximação dos radicais livres. Quanto maior a instauração do ácido graxo, mais propício à oxidação ele é, sendo que os poliinsaturados são os mais suscetíveis a este tipo de oxidação, levando a quebra da parede celular da carne de pescado (LI et al., 2014; SOARES; GONÇALVES, 2012; WEBER et al., 2008).

Na carne dos pescados, a oxidação resulta em sabor e odor de ranço, o que compromete a aceitabilidade pelo consumidor (HENDRIKS; COTTAM; THOMAS, 2006).

apud FOGAÇA; SANT'ANA, 2007). Análises como as de iodo e substâncias reativas de ácido tiobarbitúrico (TBARS) ajudam na medida da extensão da oxidação lipídica (ZUTA et al., 2007) e determinação da validade do produto.

Os testes TBARS e Índice de iodo são utilizados no controle de qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham, pois fornecem informações cruciais sobre o estado oxidativo do alimento, ou seja, o nível de rancidez alcançado. A rancidez é a uma das deteriorações mais importantes que ocorre nos produtos cárneos, pois gera produtos indesejáveis do ponto de vista sensorial, além de destruir vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais, contribuindo com o final da vida útil do produto (CECCHI, 2003 apud OSAWA; DE FELÍCIO; GONÇALVES, 2005; GRAY, 1978). Além disso, ácidos graxos insaturados, como os que existem na gordura do pescado, do tipo ômega (ω) são ainda mais susceptíveis a oxidação, que ataca as duplas ligações.

Atualmente a análise sensorial de óleos e gorduras envolve profissionais reconhecidos e treinados na área, o que torna o processo lento e oneroso. Nesse aspecto, a espectrometria NIR vem sendo utilizada para reconhecer alguns parâmetros e até mesmo adulterações em diversos tipos de produtos. Inarejos-García et al., (2013) demonstraram modelos altamente confiáveis utilizando o NIR para atributos químicos, como compostos fenólicos, e sensoriais, tal como o aroma de madeira molhada em azeite de oliva virgem.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

William Herschel descobriu a radiação na região do infravermelho em 1800 e segundo Lima et al., (2009) Herschel aplicou-a em um prisma de vidro, e observou a decomposição da luz solar, mediu a temperatura, e notou que a maior temperatura se encontrava na luz vermelha, chamando-a de infravermelho (780 a 10^6 nm). O infravermelho próximo compreende desde 780 até 2500 nm.

A espectroscopia na região do infravermelho tem ganhado destaque como técnica analítica (LIMA et al., 2009). Esta técnica já foi aprovada pela *Association of Analytical Communities* (AOAC) como técnica de análise de umidade, gordura e proteína em carnes e derivados (PRIETO et al., 2009).

Nas últimas décadas a indústria de carnes vem mostrando crescente demanda por métodos rápidos de controle de qualidade para acompanhar o ritmo industrial. Enquanto as

análises físico-químicas, microbiológicas e sensoriais normalmente são demoradas, a Espectrometria de Infravermelho Próximo é rápida e não destrutiva. Esta técnica requer pouca amostra e, além disso, é de alta precisão, acessando várias propriedades da carne simultaneamente, e ainda correlacionando as características físico-químicas com as sensoriais por meio da análise estatística de regressão linear (ANDRÉS et al., 2008; LIU et al., 2004; MAZUR et al., 2014; PLA et al., 2007; PRIETO et al., 2009; RØDBOTTEN; NILSEN; HILDRUM, 2000; ROSSATO et al., 2013; SINELLI et al., 2010).

Cada produto é único e por isso pode-se dizer que o resultado no NIR também é. Na região do infravermelho próximo (780-2500 nm ou 12000 a 4000 cm^{-1}) ocorre a vibração das ligações O-H, N-H e C-H (SINELLI et al., 2010) interagindo com a radiação eletromagnética. Cada ligação possui uma região específica, a ligação C-H dos ácidos graxos, por exemplo, é detectada entre 1100–1400 nm, em 1700 nm e entre 2200–2400 nm (PRIETO et al., 2009) estas podem ser utilizadas para acompanhar as modificações das matrizes no decorrer do processo ou do tempo.

O desenvolvimento de um modelo matemático no NIR, que relaciona as informações sensoriais e físico-químicas, poderia ser utilizado como método rápido de análise de qualidade, com até mesmo implementação on-line (ANDRÉS et al., 2007) o que facilitaria o processo de garantia de qualidade de produtos. Este processo consiste na análise das amostras fornecendo a informação analítica diretamente depois da leitura, por meio de absorção ou emissão de radiação, devido à variação de energia molecular associada às transições vibracionais pela absorção ou emissão de um fóton, sem mudança eletrônica (LIMA et al., 2009). Acoplado a um computador e um software há possibilidades de rápida tomada de decisão sobre a qualidade da amostra. Porém devido à distância da linha de produção do equipamento e de alguns erros de amostragem, o NIR vem sendo utilizado apenas como complemento às outras análises (ANDRÉS et al., 2007).

O NIR com transformada de Fourier (FT-NIR) supera algumas limitações do NIR, utilizando um prisma – conjuntos de espelhos – (Figura 2) como aparato dispersivo, as frequências emitidas pelo NIR desse modo são separadas e identificadas pelo detector. Com a técnica matemática chamada transformada de Fourier, o interferômetro é decodificado no *software* do computador em um espectro de frequência versus intensidade (THERMO, 2015).

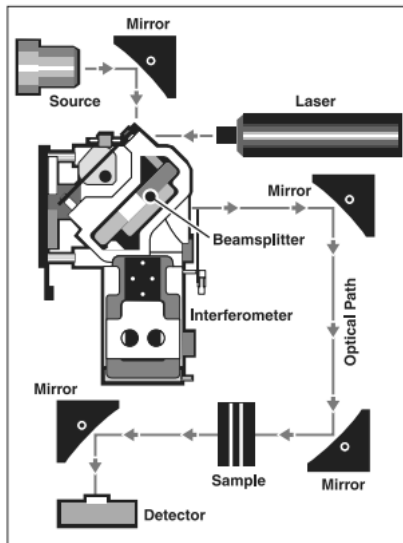


Figura 2 – Esquema de funcionamento do FT-NIR

Fonte: THERMO, (2015).

A estatística normalmente utilizada para calibrar os dados provenientes do NIR, é a regressão de Mínimos Quadrados Parciais (do inglês *Partial Least Squares* - PLS). Dentro dessa análise é possível escolher parâmetros. Contudo, não é recomendado selecionar regiões espectrais aleatoriamente, pois assim pode-se eliminar as regiões que estão relacionadas ao efeito esperado, e que só ajudam na calibração multivariada (CAI et al., 2011; CHEN et al., 2008).

Os modelos matemáticos que preveem a qualidade dos alimentos, por exemplo, são importantes para sobrepor as limitações encontradas nas análises, como as do tempo e sensibilidade (KOUTSOUMANIS, 2001). Com a regressão linear é possível ajustar um modelo para que se tenha a previsão do prazo máximo da vida útil de certo produto em determinadas condições, inclusive em ensaios acelerados, (GARITTA et al., 2015; GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012) aqueles que mensuram a deterioração em menor tempo de análise.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia que segue o fluxograma da Figura 3, começa com a caracterização da matéria-prima, seguida da elaboração e estimativa da vida útil dos hambúrgueres de pescado por meio da análise de sobrevivência e método *cut-off point* e utilização da espectroscopia NIR para construção de modelos de predição.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA, ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS HAMBÚRGUERES DE PESCADO

Os filés de pescado foram obtidos por parceria do projeto com piscicultor local. A escolha do produto hambúrguer é proveniente de resultados da equipe de pesquisa sobre a preferência do consumidor. Segundo Belusso (2015) os consumidores da região Sudoeste do Paraná preferem nuggets e hambúrguer de pescado a salsichas e almôndegas, não havendo diferença significativa entre a preferência sobre o modo de preparo ser frito ou assado.

Para produção dos hambúrgueres, cinco peixes adultos da espécie Carpa capim, na faixa de idade de dois anos, foram capturados no verão de 2016, abatidos e filetados para transporte até o laboratório na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), onde foram pesados para cálculo de rendimento de filé.

A escolha da espécie do pescado, Carpa capim, é resultado de seu bom rendimento em filé. Ademais, essa espécie é um dos focos de um projeto maior intitulado “Fortalecimento da cadeia produtiva da piscicultura pela promoção do hábito de consumo de pescado” que visa o incentivo da produção e consumo de outras espécies de pescado na região, além da tilápia.

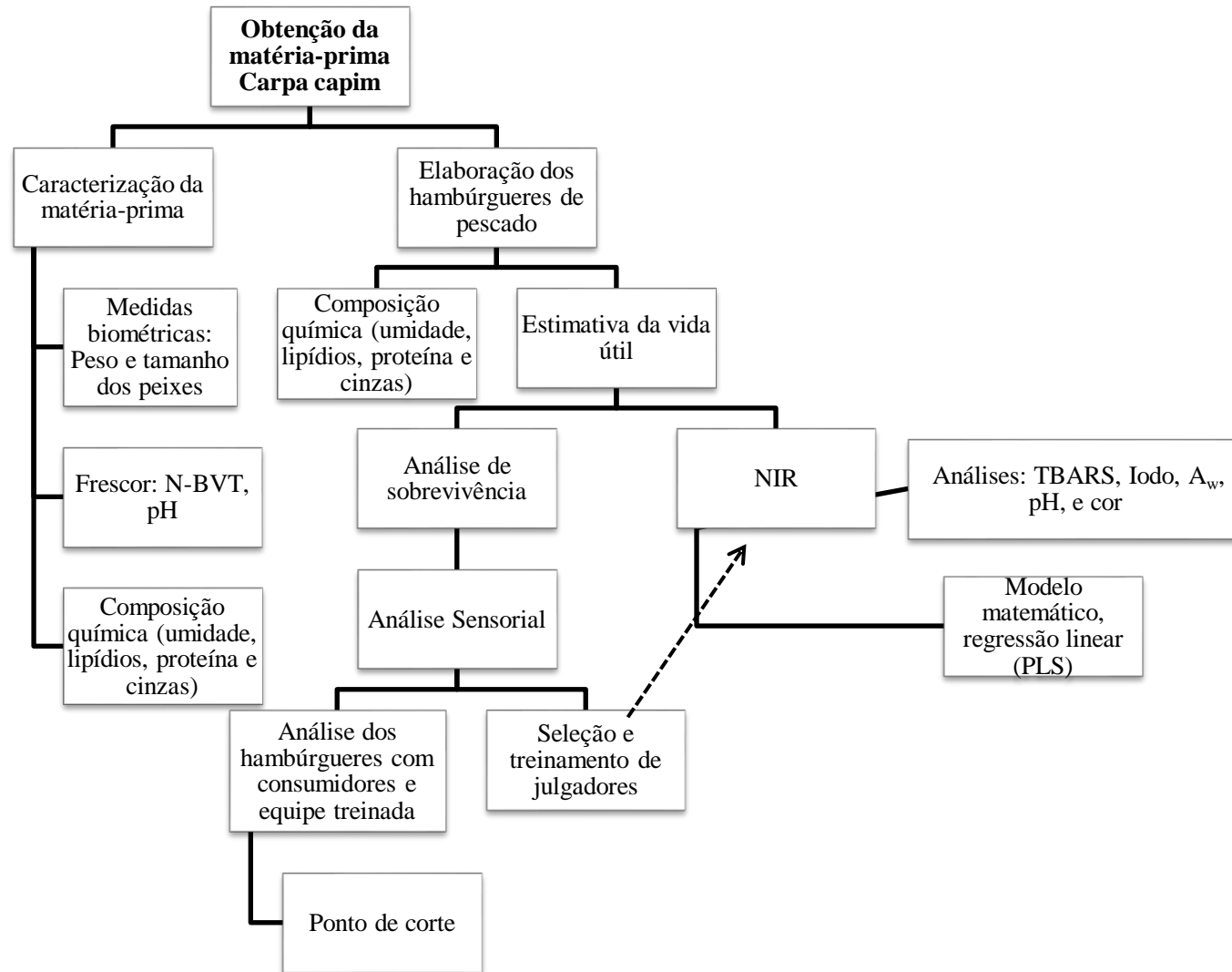


Figura 3 – Fluxograma das etapas do projeto

4.1.1 Medidas biométricas

Para obtenção das medidas biométricas, após a captura, os peixes foram insensibilizados por percussão na cabeça, abatidos (secção da medula seguida pela sangria), medidos da extremidade da cabeça até a nadadeira caudal (comprimento total), pesados, escamados, eviscerados, filetados, pesados e transportados em gelo e caixas térmicas até o laboratório da UTFPR para processamento.

4.1.2 Análises físico-químicas

A caracterização química da matéria-prima e do produto elaborado foram feitas análises segundo AOAC (2000) para umidade, cinzas e proteína e Bligh e Dyer (1959) para lipídios. O teor de carboidratos foi obtido por diferença.

O valor calórico foi calculado a partir das concentrações de proteína, lipídios e carboidratos. Foram considerados os fatores de conversão para proteína $4,27 \text{ kcal.g}^{-1}$, carboidratos 4 kcal.g^{-1} e para lipídios $9,02 \text{ kcal.g}^{-1}$ (MERRILL; WATT, 1973).

4.1.3 Frescor da matéria-prima

A avaliação do frescor da matéria-prima dos hambúrgueres foi por meio dos índices de Nitrogênio de Bases Voláteis Totais (N-BVT) e pH dos filés Carpa capim segundo a legislação para pescado fresco (BRASIL, 1981). Os N-BVT compreendem compostos como amônia, trimetilamina e dimetilamina. No início do processo degradativo do pescado, a base volátil mais representativa é a amônia, originária dos produtos da desaminação dos derivados do Adenosina Trifosfato - ATP. Com o início da putrefação, o teor de N-BVT ultrapassa 30 mg.100g^{-1} de peixe, sendo esse o limite exigido pela legislação brasileira. O pH deve ser de até 6,8 para carnes de pescado próprias para consumo (BRASIL, 1980, 1997; CONTRERAS-GUZMÁN, 1994).

4.1.3.1 pH

O pH muscular foi medido em 25g de carne do pescado homogeneizado em 5 mL de água, acoplado a um medidor digital da marca TECNAL[®] em equipamento de bancada.

4.1.3.2 Determinação de Nitrogênio De Bases Voláteis Totais

O procedimento consistiu em pesar 25g de amostra macerada, adicionar 75 mL de ácido tricloro acético (TCA) 20 % e submeter a mistura à agitação constante por 10 minutos. Deixar em repouso em 20 minutos, para posterior filtração com papel filtro. Tomar uma alíquota de 10 mL do filtrado e transferir para o tubo de um destilador, juntamente com 2g de óxido de magnésio (MgO) e 4 gotas de indicador fenolftaleína 1%. Para recolher a amostra destilada, utilizou-se erlenmeyer com 5 mL de ácido bórico 4% e 4 gotas de indicador misto. Recolheu-se 50 mL de amostra destilada e titulou-se com ácido clorídrico (HCl) 0,02N. A solução ao ser titulada passou da coloração verde para o roxo (BRASIL, 1981).

4.1.4 Elaboração dos hambúrgueres de pescado

Segundo Brasil (2000) entende-se por hambúrguer, o produto cárneo industrializado obtido da carne moída dos animais de açougue, adicionado ou não de tecido adiposo e ingredientes, moldado e submetido a processo tecnológico adequado. O nome deve ser seguido da espécie animal da matéria-prima, como por exemplo, hambúrguer de carne de pescado. É permitido no máximo de 4 g.100g⁻¹ de proteína não cárnea e 30 g.100g⁻¹ de carne mecanicamente separada. Conteúdos de no mínimo 15 g.100g⁻¹ de proteína, máximo de 23 g.100g⁻¹ de gordura.

Os hambúrgueres foram elaborados no laboratório de Tecnologia de Alimentos da UTFPR (N008) segundo formulação da Tabela 1, fluxograma da Figura 4 e adaptado de Velioğlu et al., (2010). As embalagens utilizadas foram de alta barreira a gases, de

Nylon/Polietileno, fechadas a vácuo, combinações essas avaliadas por Del Nobile et al., (2009) para 28 dias de armazenamento de hambúrgueres de pescado.

Tabela 1 – Formulação dos hambúrgueres de pescado

INGREDIENTES	COMPOSIÇÃO
Filé de Peixe	78,74%
Gelo	10,00%
Gordura Vegetal	5,00%
Proteína Texturizada de Soja (PTS)	3,00%
Sal	1,00%
Cebola Desidratada	0,75%
Alho Desidratado	0,50%
Salsa Desidratada	0,50%
Tripolifosfato de Sódio	0,50%
Hidroxitolueno butilado (BHT)	0,01%

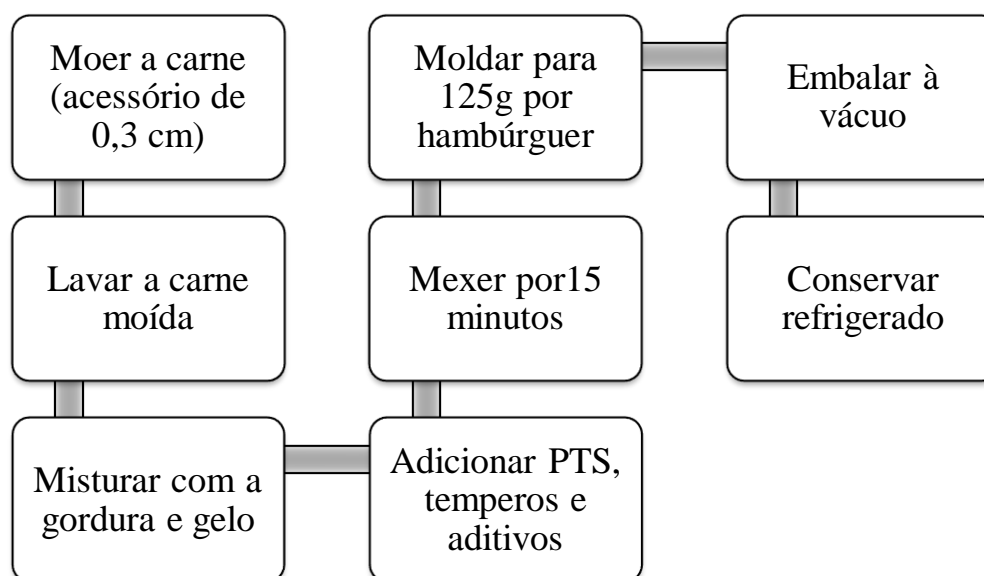


Figura 4 – Fluxograma de fabricação dos hambúrgueres

Fonte: Adaptado de VELIOĞLU et al., (2010).

A formulação utilizada foi escolhida para aproximar ao máximo o hambúrguer do que é vendido comercialmente, inclusive o uso do BHT, e foi moldado em 125g por questões de posterior amostragem.

A lavagem básica da carne ocorreu após o filé de Carpa capim passar pelo processo de moagem, necessária para a elaboração do hambúrguer. Estudos anteriores verificaram

superior eficiência de remoção dos compostos nitrogenados nas polpas de pescado (69,26%) quando comparada ao filé (16,77%) para essa espécie (NOGUEIRA et al., 2015). A remoção desses compostos, principalmente das proteínas sarcoplasmáticas e pigmentos, diminui o odor de peixe nas polpas e também clareia a carne.

A remoção de compostos nitrogenados foi realizada de acordo com a metodologia de Furlan, Silva e Queiroz (2009), utilizando bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,1% seguido de dois ciclos de água destilada finalizando com cloreto de sódio (NaCl) 0,3%. Cada ciclo de lavagem levou dois minutos em temperaturas entre 5-7°C. Após cada ciclo de lavagem as polpas foram separadas por centrifugação.

4.1.4.1 Análises periódicas dos hambúrgueres

As análises de acompanhamento da vida útil foram realizadas nos períodos de 1, 7, 14, 21, 23, 25 e 30 dias de armazenamento sob refrigeração à $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Del Nobile et al., (2009) apontaram 28 dias como microbiologicamente dentro dos padrões exigidos pela legislação para hambúrguer refrigerado.

4.1.4.1.1 Determinação de substâncias reativas de ácido tiobarbitúrico – TBARS

A análise de TBARS indica a extensão da oxidação lipídica e o procedimento consistiu em pesar 5 g de amostra da amostra no balão, adicionar 25 mL de TCA 7,5%, homogeneizar por um minuto. Posteriormente filtrar para deixar a solução límpida e adicionar em 4 mL do filtrado, 1 mL de TCA 7,5% e 5 mL de ácido tiobarbitúrico (TBA) 0,02M. Os tubos foram fechados para agitação e foram deixados em banho-maria (95°C) por 40 minutos e depois transferidos para banho de gelo até esfriar. Cada solução foi lida a 538 nm, com solução branco composta de 5 mL de TBA mais 5 mL de TCA. O cálculo baseou-se em uma curva padrão de malonaldeído. O padrão utilizado para confecção da curva foi o 1,1,3,3-Tetramethoxypropane 99%, Sigma-Aldrich®.

4.1.4.1.2 Atividade de água (A_w)

O Analisador de Atividade de Água mede a atividade por meio de equilíbrio termodinâmico, por ponto de orvalho e tem controle interno de temperatura. O padrão é a água (1,00). A atividade de água foi medida diretamente no aparelho (Tecnal®).

4.1.4.1.3 Análise do pH

O pH dos hambúrgueres foi medido em 25g de hambúrguer em 5 mL de água, no equipamento de bancada (TECNAL®) com o sensor acoplado a um medidor digital.

4.1.4.1.4 Análise de cor

A cor dos hambúrgueres foi determinada por Colorímetro (CR-400 Chroma Meter Minolta®) calibrado com os padrões branco e preto. Os valores de L^* (luminosidade; 0 preto; 100 branco), a^* (+a, vermelho; -a, verde) e b^* (+b, amarelo; -b, azul) da escala CIE $L^*a^*b^*$ proposto em 1976 pela *Comission Internacionale de L'Eclairage*, foram determinados diretamente, em leitura nos hambúrgueres acoplados em placas de Petri. Com as triplicatas anotadas foi feita a média dos valores com seus respectivos desvios padrões. O cálculo da diferença total de cor ΔE foi feito pela seguinte equação:

$$\Delta E = \sqrt[2]{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (5)$$

Onde:

ΔL = variação do L^* entre os dias de armazenamento;

Δa = variação do a^* entre os dias de armazenamento;

Δb = variação do b^* entre os dias de armazenamento.

O valor de C^* (croma) foi calculado de acordo com a equação 6 e o valor do h^* (ângulo de tonalidade) de acordo com a equação 7:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (6)$$

$$h^* = \tan^{-1} \frac{(a^*)}{(b^*)} \quad (7)$$

4.1.4.1.5 Análises microbiológicas

As análises foram realizadas pelo Laboratório LAQUA, segundo Silva et al., (2007) e foram utilizados plaqueamento para Salmonella e Estafilococos e número mais provável (NMP) para Coliformes.

4.1.4.1.6 Índice de Iodo

Com o método de extração de lipídios Bligh & Dyer, foi obtida uma alíquota de 20 mL de gordura + clorofórmio. Adicionou-se 25 mL de Solução de Wijs, homogeneizado e reservado por 30 minutos em ambiente escuro e aquecido a 25 °C. Adicionou-se 20 mL de iodeto de potássio (KI) 15%, 100 mL de água destilada e 1 mL de Solução de amido 1%. A solução foi titulada com tiossulfato de sódio 0,1 N até o desaparecimento da cor azul. Para determinar o Índice de iodo utilizou-se a equação (8).

$$II = \frac{(v_1 \times v_2) \times 0,1269 \times N \times 100}{\text{Massa de óleo}} \quad (8)$$

4.1.5 Análise estatística dos dados

Análise de Variância (ANOVA) foi aplicada nos resultados das análises, utilizando médias e desvios padrões, com comparação múltipla de Tukey ($p < 0,05$), e teste de normalidade de Kolmogorov–Smirnov (KS) utilizando o software Statistica® 12.7. *Box plots*, histogramas e regressões utilizaram o mesmo software. Os gráficos utilizados neste estudo foram construídos no *software Origin 6.0*.

4.2 SELEÇÃO E TREINAMENTO DE EQUIPE DE AVALIADORES PARA AVALIAÇÃO DE SABOR DE RANÇO EM HAMBÚRGUERES DE PESCADO

O projeto avaliado e aceito pelo Comitê de Ética em Pesquisa (CEP), CAAE 48687815.0.0000.5547 – número do Parecer: 1.361.895 envolve análise sensorial que foi realizada no laboratório N008 de Tecnologia de Alimentos da UTFPR onde cada avaliador realizou a análise em uma cabine sensorial devidamente iluminada e isolada das demais e da área de preparo de amostra, com acesso a pia para descarte de amostra e água corrente.

Com o intuito de aumentar a confiabilidade no resultado para utilizá-lo em modelo matemático do NIR, uma equipe foi treinada para o sabor de ranço, sendo esse o parâmetro avaliado nos hambúrgueres de pescada. Os resultados obtidos pela equipe treinada também foram necessários para o cálculo do ponto de corte.

4.2.1 Avaliadores

Estudantes de graduação (12), mestrados (8) e professores (6) da UTFPR *Câmpus Pato Branco* participaram da seleção da equipe sensorial, totalizando 26 participantes. Para realização do teste recomenda-se o uso de 20 a 40 pessoas para um bom resultado (DUTCOSKY, 2011). Aos avaliadores foi entregue um questionário que abordou perguntas sobre idade, sexo, hábito de consumo de pescada e disponibilidade para treinamento. Os participantes envolvidos já tinham contato prévio com a disciplina de Análise Sensorial facilitando o entendimento da análise e dos termos envolvidos.

4.2.2 Seleção

A seleção dos avaliadores ocorreu por meio do teste discriminativo triangular segundo ABNT ISO 4120 (2013). Foram apresentadas três amostras onde duas eram iguais e ao avaliador foi solicitado que apontasse a amostra diferente.

Os estímulos consistiram de amostras de óleo de girassol rancificado e normal. O óleo foi previamente rancificado em estufa a 60°C por 14 dias (HOUHG; FISZMAN, 2005), dentro de recipientes de vidro âmbar abertos com 10% de espaço livre (KRICHENE et al., 2010). Os óleos de mesma marca foram adquiridos no mercado local de Pato Branco – PR.

Cada avaliador recebeu três amostras de óleo em ordem aleatória, nas condições de preparo de 15 mL (BORRÁS et al., 2015; PREDIERI et al., 2013) a 50°C ± 2°C – em copo plástico (HOUHG; FISZMAN, 2005), codificado com três dígitos aleatórios, sendo que duas amostras eram iguais (sem rancificação) e uma diferente (rancificada) alternando com duas iguais (rancificadas) e uma diferente (sem rancificação). Água destilada morna (40°C) e biscoito do tipo água e sal foram fornecidos para limpar o palato entre amostras (BORRÁS et al., 2015; FAVATI et al., 2013). Esse processo foi repetido dez vezes para a seleção, com duração de 15 minutos a seção.

Os resultados do teste triangular foram analisados pela tabela do qui-quadrado e Análise Sequencial de Wald. O número de respostas corretas, para confirmar diferenças entre as amostras foi obtido pela tabela do teste do qui-quadrado. O avaliador que alcançou 7 respostas corretas de 10 ($p < 0,05$) foi diretamente aprovado.

Por meio do método gráfico Análise Sequencial de Wald (ISO, 2004) foi possível verificar os avaliadores que foram aprovados, os que foram diretamente reprovados, e os que apresentaram potencial para treinamento.


A decisão foi feita por meio do teste de hipóteses (ISO, 2004), com $H_0: p_1 \leq p_0$, utilizando-se dos valores $p_0 = 0,33$ (probabilidade de resposta correta quando não existe diferença perceptível entre amostras), $p_1 = 0,67$ (probabilidade de resposta correta quando existe diferença perceptível entre amostras), risco $\alpha = 0,05$ (probabilidade de concluir que existe diferença entre amostras quando não existe) e risco $\beta = 0,05$ (probabilidade de concluir que não existe diferença entre amostras quando na realidade existe).

4.2.3 Treinamento

Para o treinamento dos avaliadores selecionados utilizou-se escala não estruturada de 10 cm ancorada com os números 0 e 10 nos extremos. O uso desse recurso requer uma equipe consistente em suas respostas, pois assim o erro psicológico de usar números de sua preferência ao avaliar o produto é diminuído (DUTCOSKY, 2011).

O procedimento de treinamento consistiu em três dias/etapas diferentes de análise para que se possa calcular a precisão das respostas e homogeneidade da equipe. Em cada dia, quatro diluições com óleo rancificado (0%, 10%, 50% e 100%) foram fornecidas aos avaliadores selecionados, em quantidade suficiente de 15 mL, dentro de copos plásticos codificados com três dígitos aleatórios.

As diluições de 0 e 100% foram apresentadas como os extremos da escala, onde 100%, foi representada pela amostra rancificada em estufa (14 dias – 60°C) e 0% foi representada pelo óleo sem rancificação. As demais (10 e 50% que foram feitas 9:1 do padrão 100% e 5:5 respectivamente) deveriam ser colocadas entre 0 e 10 cm pelos avaliadores (Figura 5), o que representaram pouco-nada/muito sabor de ranço. Esse procedimento foi repetido em triplicata dentro do mesmo dia e em três diferentes dias para que se tivesse a média e desvio padrão de cada dia e entre dias. Cada seção teve duração de 10-15 minutos.

	Universidade Tecnológica Federal do Paraná Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos
---	---

TREINAMENTO DE EQUIPE DE JULGADORES

Nome: _____

Das amostras dadas, coloque-as na escala abaixo segundo a intensidade do sabor de ranço, considerando os padrões de mínimo e máximo dados:



Figura 5 – Ficha sensorial para o treinamento

As respostas foram medidas em centímetros ao longo da linha e por meio da análise estatística ANOVA avaliou-se os resultados de precisão individual inter-dias ($p > 0,05$), e homogeneidade da equipe treinada ($p > 0,05$) por meio do teste de comparação de médias de Tukey no software Statistica® 12.7.

Com o objetivo de verificar se houve ou não diferença entre as amostras apresentadas aplicou-se teste pareado. O número de avaliadores foi considerado o número de julgamentos e aqueles que inverterem a ordem das amostras na escala (50% antes de 10%) tiveram suas respostas consideradas erradas. A resposta foi consultada na tabela monocaudal ($p < 0,05$) do teste pareado (ASTM, 2010; DUTCOSKY, 2011).

4.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE DE SOBREVIVÊNCIA E PONTO DE CORTE

4.3.1 Análise de sobrevivência dos hambúrgueres de pescado

Nos dias determinados de análise, metade das amostras de hambúrguer foi reservada para realização do NIR e para as análises físico-químicas. Os demais hambúrgueres foram congelados (-18°C), a fim de cessar as reações, e destinados para análise sensorial. No final do armazenamento previsto (30 dias) os testes sensoriais foram aplicados com a equipe previamente treinada e mais 80 consumidores que avaliaram a intensidade do sabor de ranço e a qualidade global do produto, respectivamente.

Para o preparo das amostras para a análise sensorial, os hambúrgueres foram descongelados pelo período de 24h em refrigerador (4°C) e assados em grill (MITTERER-DALTOÉ et al., 2012c). As amostras foram cortadas em tamanhos uniformes de aproximadamente $1,5\text{ cm}^3$ e mantidas a 75°C (centro da amostra) até o momento da avaliação (MITTERER-DALTOÉ et al., 2012b). As amostras foram entregues monadicamente.

A validação da equipe treinada aconteceu nessa etapa por meio dos resultados da análise do produto hambúrguer de Carpa capim. O resultado da intensidade do sabor ranço para os padrões avaliados no treinamento foram comparados aos resultados da intensidade do

sabor ranço facultado para os hambúrgueres por meio da ANOVA e teste de comparação de médias de Tukey ($p < 0,05$) no software Statistica® 12.7.

As fichas sensoriais foram formadas por uma escala não estruturada de 10 cm ancorada com as expressões *nada-pouco/muito* sabor de ranço, direcionada à equipe treinada. Por uma escala estruturada de 9 pontos para avaliar a qualidade global do hambúrguer, incluindo os atributos individuais cor/aparência, sensação oral e odor, ancorada com as expressões 9 – gostei extremamente; 5 – indiferente; e 1 – desgostei extremamente, destinada aos consumidores. No final da ficha de análise de ambos os grupos, a intenção de consumo foi analisada por meio da pergunta – *Você consumiria esse produto?* As respostas a serem assinaladas foram: Sim ou Não.

Cada amostra obtém uma porcentagem de rejeição segundo Cruz et al., (2010) por meio da pergunta sobre o consumo, onde essa porcentagem vem da soma de respostas “Não”. A mínima rejeição escolhida foi de 30% (QUEIROZ; TREPTOW, 2006) seguindo a premissa de que para alimentos salgado a mínima aceitação é de 70%. Com isso foi obtido o intervalo em dias para o final da vida útil, mas como o intervalo de dias pode ser grande, o tempo exato pode ser encontrado com a função de rejeição $F(t)$.

Essa função depende do modelo de distribuição escolhido, e representa a probabilidade do consumidor rejeitar um produto antes do tempo (t) sendo esse o tempo (dia) em que a amostra é rejeitada. Os gráficos que contém as curvas $F(t)$ são muito úteis para visualizar as probabilidades de rejeição. Na aplicação dos modelos usuais da análise de sobrevivência – Weibull e Log-normal (HOUHG; FISZMAN, 2005) – além de outros que representaram melhor o perfil de dados encontrado, como o Gaussiano e do de Lorentz, foi utilizado o software Statistica 12.7®.

A função de rejeição $F(t)$ foi encontrada por meio das equações 9, 10, 11 e 12 a seguir, dependendo do modelo que melhor se ajustar aos dados de probabilidade de rejeição versus tempo de armazenamento:

Modelo Log-normal

$$F(x) = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} e^{-\frac{[\ln \frac{x}{x_c}]^2}{2w^2}} \quad (9)$$

Modelo de Weibull

$$F(x) = y_0 + \frac{b}{a} \left(\frac{x-c}{a} \right)^{b-1} e^{-\left(\frac{x-c}{a} \right)^b} \quad (10)$$

Modelo de Gauss

$$F(x) = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (11)$$

Modelo de Lorentz

$$F(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (12)$$

Onde:

$F(t)$ = função de rejeição do produto;

y_0 = coordenada base (*offset*);

x_c = valor central;

A = Área;

w = (*width*) largura, amplitude;

a = escala;

b = forma;

c = posição.

As curvas de aceitabilidade de modelo matemático para o sabor de ranço foram testados com os modelos linear ($a + b \cdot x$), exponencial ($a + b \cdot \exp^{c \cdot x}$), além dos já acima mencionados. Foi avaliado o perfil que o parâmetro seguiu antes da aplicação do ajuste.

4.3.2 Determinação do ponto de corte dos hambúrgueres de pescado

A partir do nível de rancidez indicado pela equipe treinada e o nível de aceitabilidade indicado pelos consumidores, obteve-se, pela equação 13, o valor onde a aceitabilidade do produto começou a diminuir significativamente (GARITTA et al., 2015; HOUHG; FISZMAN, 2005):

$$S = F - Z_\alpha \sqrt{\frac{2 * CME}{n}} \quad (13)$$

Onde:

S = Valor onde a aceitabilidade do produto começa a diminuir significativamente;

F = Aceitabilidade da amostra fresca (média dos consumidores);

$Z_{1\alpha/2}$ = Coordenada da curva normal;

CME = Quadrado médio do erro obtido dos resultados dos consumidores versus amostra;

n = número de consumidores.

Com o valor de S determinado, plotou-se um gráfico que exibiu os resultados dos consumidores (aceitabilidade/qualidade global) versus equipe treinada (intensidade da rancidez). Por meio desse gráfico, substituindo o valor de S em Y (eixo) encontrou-se o valor de “x” (máxima rancidez aceitável).

Com esse valor e um próximo gráfico que plotou o resultado da equipe treinada (intensidade da rancidez) versus dias de armazenamento, foi possível encontrar o dia exato, ponto de corte, da vida útil do produto. Essa análise foi realizada no software Statistica 12.7®.

4.4 MODELAGEM MATEMÁTICA POR MEIO DE PLS E DADOS ESPECTRAIS NIR DE AMOSTRAS DE HAMBÚRGUERES DE CARPA CAPIM

Os modelos de predição foram desenvolvidos pela regressão PLS. Neste tipo de regressão, os dados espectrais das amostras de hambúrgueres de Carpa capim foram correlacionados com as análises físico-químicas e com os dados da análise sensorial. Os *outliers* foram detectados analisando-se os resíduos das amostras. A modelagem levou em conta a construção de dois modelos: um para a calibração e outro para a validação dos dados. A seleção dos modelos considerou os critérios: coeficiente de correlação dos modelos, erro padrão de calibração e validação e pelo número de variáveis latentes escolhidas para cada modelo em particular.

Um modelo de calibração e um de validação foi obtido para cada ajuste escolhido, sendo que a reta foi determinada quando os dados foram graficamente colocados no software Statistica® 12.7 e testados segundo sua distribuição pelo teste de KS.

O teste de KS compara a distribuição empírica com a função de distribuição da hipótese que foi proposta – em H_0 supõe-se que os dados seguem uma distribuição normal e em H_1 supõe-se que os dados não seguem uma distribuição normal (ZHAN; MECHEFSKE,

2007). Valores de $p > 0,05$ significam que a distribuição dos dados é normal, e não há evidências para rejeitar H_0 .

O espectro de Infravermelho Próximo foi coletado pelo espectrofotômetro (FT-NIR MPA, Bruker Optics®, Ettlingen, Germany) em temperatura ambiente de 25 ± 1 °C, com varredura de 12500 a 3600 cm^{-1} e resolução de 16 cm^{-1} . Amostras de 125 g aproximadamente foram escaneadas nos dias determinados de análise.

Em cada dia de análise, os três hambúrgueres separados para amostragem foram lidos em triplicata, resultando em nove amostras diferentes para leitura no NIR cada dia, totalizando 72 leituras. Na construção do modelo preditivo, duas validações foram utilizadas, primeiramente a Cross (interna) – com 70% das amostras da calibração (excluindo uma amostra a cada 50 para garantir que todas sejam validadas) e depois a Test set (externa) com os 30% restantes.

Os modelos de calibração multivariada por *Partial least squares* (PLS) com os dados espectroscópico das amostras de hambúrgueres foram construídos no próprio software OPUS Lab® 7.2, do espectrômetro de infravermelho próximo. O conjunto de dados de todas as análises de referência (x, y e z) foram utilizados para as construções dos modelos por PLS.

A validação Cross e a Test set permitem que os *outliers* sejam identificados e também o número ótimo de fatores para aquele conjunto de dados (CONZEN, 2006). O desempenho dos modelos desenvolvidos foi avaliado pelas figuras de mérito: Coeficiente de correlação (R^2), razão da performance do desvio (RPD), erro padrão de calibração (RMSEC), erro padrão de predição externa (RMSEP) e erro padrão de predição interna cruzada (RMSECV).

Além desses, a razão entre o RMSEP e RMSECV (RMSEP/RMSECV) foi utilizada para avaliar a robustez dos modelos (PÁSCOA; MAGALHÃES; LOPES, 2013).

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E PRODUTO

5.1.1 Caracterização biométrica da matéria-prima

A investigação de parâmetros importantes da matéria-prima como a composição química e rendimento é passo fundamental para aplicação da mesma em processos tecnológicos visando à obtenção de produtos de qualidade, sensorialmente agradáveis e estáveis durante o armazenamento (FURLAN; SILVA; QUEIROZ, 2009). A Tabela 2 apresenta os resultados relacionados à caracterização biométrica da matéria-prima Carpa capim. Todos os resultados da caracterização indicaram normalidade pelo teste de Kolmogorov–Smirnov (KS) com $p > 0,05$.

Nesse estudo, o rendimento médio dos peixes adultos foi de 41,4%, resultado esse considerado expressivo para pescado (COSTA et al., 2008; NOGUEIRA, 2016), uma vez que quanto maior o rendimento melhor o aproveitamento da matéria-prima investida no processo.

Tabela 2 – Rendimento e medidas biométricas dos exemplares de Carpa capim

	Massa Peixe (g)	Comprimento (cm)	Massa filés (g)	Rendimento (%)
A	6,600	81	2,772	42,00
B	5,500	77	2,332	42,40
C	4,700	73	1,854	39,45
D	3,800	72	1,588	41,79
E	3,600	70	1,488	41,33
Média	4,84 ± 1,24	74,60 ± 4,39	2,01 ± 0,54	41,39 ± 1,15

*Cinco peixes com 2 anos de idade

A Figura 6 por meio do *box plot* traz uma melhor visualização dos resultados para a caracterização biométrica por se tratar de um método que demonstra de forma gráfica a

variabilidade dos dados através de médias e medianas (WILLIAMSON; PARKER; KENDRICK, 1989). A vantagem da aplicação da mediana sobre a média é a possibilidade de se verificar resultados superestimados ou subestimados pelos *outliers*, quando utilizado apenas a média como análise descritiva. Falha comum é a má interpretação do *box plot*, pouco explorada, a análise da densidade é uma das vantagens de sua aplicação como também a análise da distribuição dos dados incluindo resultados *outliers*. Ainda, quando se tem poucas repetições, as medianas costumam representar melhor o grupo, tornando o resultado mais robusto (LEM et al., 2013).

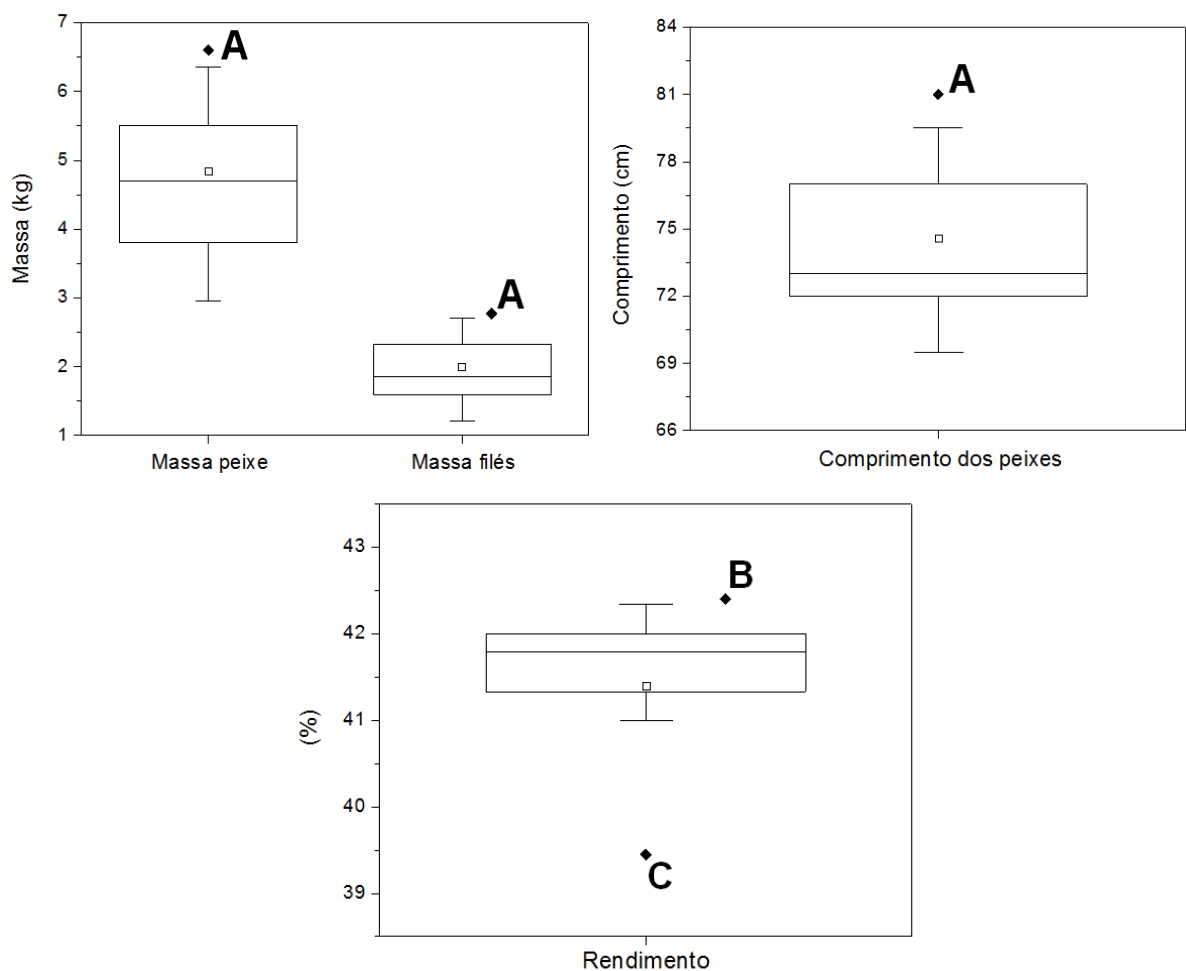


Figura 6 – Representação em *box plot* das medidas biométricas e rendimento da Carpa capim. Médias (□); Medianas (—); Outliers (◆); Peixe A para massa e comprimento; Peixes B e C para rendimento

Por meio dos gráficos verifica-se que os resultados de rendimento para os pescados B e C os classificam como *outliers*. O pescado A foi o exemplar atípico para os demais parâmetros biométricos, massa e comprimento. Observa-se que a média subestimou o

rendimento, uma vez que a mediana encontrou-se mais próxima de 42%. Já massa e comprimento foram superestimados pelas médias calculadas.

5.1.2 Composição química e valor calórico da matéria-prima e produto

As pessoas estão cada vez mais preocupadas com a saúde e com isso, optando cada vez mais pela ingestão de alimentos saudáveis. A qualidade nutricional da carne do pescado é ressaltada pela alta quantidade de proteína contendo aminoácidos essenciais; baixa quantidade de gordura saturada e colesterol; e elevado teor de ácidos graxos essenciais do tipo ômega (ω) (HAQ et al., 2013; MARTIN et al., 2000). Características essas que refletem na mesma qualidade do produto derivado dessa carne e de forma paralela levam à sua alta perecibilidade. Além de todas essas informações trazidas pela caracterização há também a possibilidade do cálculo calórico por meio de seus resultados.

A diferença significativa a 5% verificada para o teor de proteína na carne de Carpa capim e no seu derivado hambúrguer (Tabela 3) é decorrência da diluição dos 20 g.100g⁻¹ encontrados na carne com os outros ingredientes adicionados na elaboração do hambúrguer, resultando em 15 g.100g⁻¹ para esse. Para um hambúrguer com 68,4% de carne de Carpa capim, Haq et al., (2013) relataram 16 g.100g⁻¹ de proteína quando a carne fresca apresentava 18 g.100g⁻¹.

Tabela 3 – Caracterização físico-química da matéria prima e do produto (continua)

	Filé de Carpa	Hambúrguer*	p-valor
Proteína (g.100g ⁻¹)	20,32 ^a ± 1,14	15,12 ^b ± 0,56	<0,05
Umidade (g.100g ⁻¹)	74,54 ^a ± 5,11	74,79 ^a ± 0,69	0,88
Lipídios (g.100g ⁻¹)	1,73 ^b ± 1,32	6,34 ^a ± 0,60	<0,05
Carboidratos (g.100g ⁻¹)	2,31 ^a ± 6,25	1,88 ^a ± 1,09	0,33
Cinzas (g.100g ⁻¹)	1,10 ^b ± 0,08	1,87 ^a ± 0,53	<0,05
Valor calórico (kcal.100g ⁻¹)	111,61	129,27	
pH	5,89 ^a ± 0,21	5,76 ^a ± 0,03	0,10
TBARS (mg de malonaldeído.kg ⁻¹)	0,03 ^b ± 0,00	0,34 ^a ± 0,06	<0,05
Índice de Iodo (mg I ₂ .100g ⁻¹)	36,28 ^a ± 17,86	48,00 ^a ± 7,72	0,11
N-BVT (mg N.100g ⁻¹)	7,03 ± 0,91	16,89 ± 2,14	-

* Hambúrguer fresco (dia 1).

Tabela 3 – Caracterização físico-química da matéria prima e do produto

(conclusão)

Teste T avaliando duas amostras com variâncias diferentes $n=9$ ($p<0,05$). N-BVT (frescor) foi avaliado em apenas três amostras de hambúrguer. Carboidratos foram calculados por diferença. Letras iguais na mesma linha denotam que não há diferença significativa entre as amostras.

Mesmo com valores considerados densos, ou seja, com baixa variabilidade, (Figura 7) o *box plot* apresentou valores atípicos para proteína no filé ($18,32 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), em que a média e mediana coincidiram, resultado considerado satisfatório, pois confirma a pouca variação dos resultados. É válido lembrar que variação proteica é comum até mesmo dentro da mesma espécie de pescado, em indivíduos diferentes, em função de tamanho, sexo e época do ano (ORDÓÑEZ, 2005). Para o hambúrguer a média superestimou o valor de proteína, pois o valor da mediana foi de $14,79 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$.

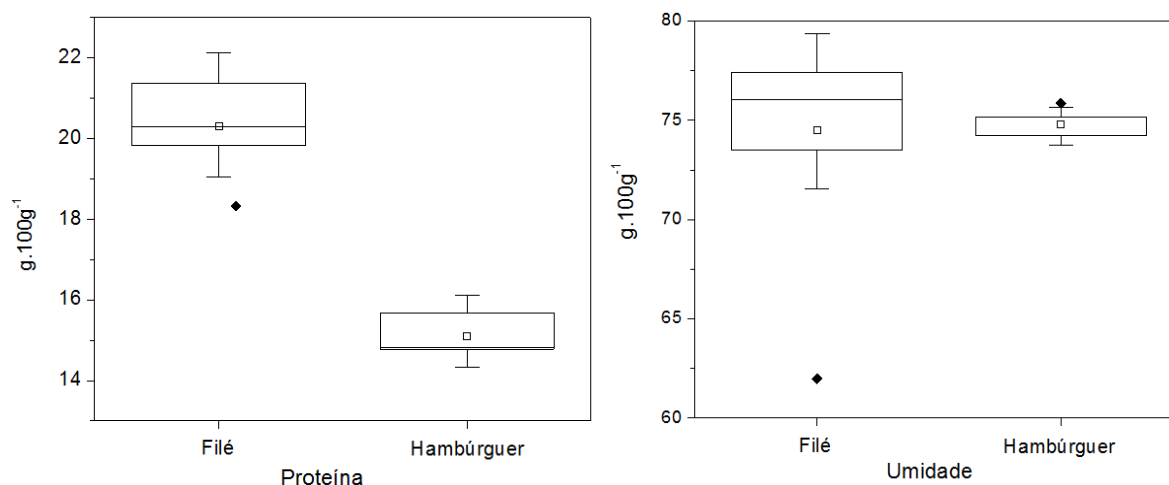


Figura 7 – Representação em *box plot* das análises de proteína e umidade da Carpa capim e produto hambúrguer de Carpa capim. Médias (□); Medianas (—); Outliers (♦). Outliers 18,32, 61,99 e 75,85

Os exemplares de Carpa Capim empregados podem ser classificados como peixes com alto teor de proteína (15-24%) e baixo teor de lipídios (magro) (menos de 5%) (STANSBY, 1962). Entretanto, a gordura do pescado é conhecida pela qualidade dos ácidos graxos e pelos benefícios trazidos à saúde (SOARES; GONÇALVES, 2012). A quantidade de lipídios encontrado ($6,34 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$) no hambúrguer é consequência da gordura vegetal adicionada ao

hambúrguer. Haq et al., (2013) encontraram $6,64 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ de lipídios para hambúrguer de Carpa capim, valor semelhante ao desse estudo.

Mesmo com uma amostragem cuidadosa, valores atípicos para a quantidade de lipídios foram encontrados para o filé (Figura 8) 5,08, 0,79 e 0,61 $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$. Os menores valores para lipídios foram verificados para a amostra do pescado B, o qual também apresentou a maior média de umidade. Apesar dos *outliers*, os resultados para lipídios podem ser considerados densos.

Nos filés de pescado frescos, depósitos de gordura substituem a umidade do tecido e vice-versa. À medida que os peixes crescem os depósitos de gordura aumentam, e tendem a serem maiores no verão/outono e menores na primavera/inverno (MARTIN et al., 2000). Stansby, (1962) reportou essa relação inversa em seu trabalho, relatando também que ambos os parâmetros somam em média $80 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$. Para o presente estudo a soma dos dois componentes totalizam juntos $76,27 \text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$.

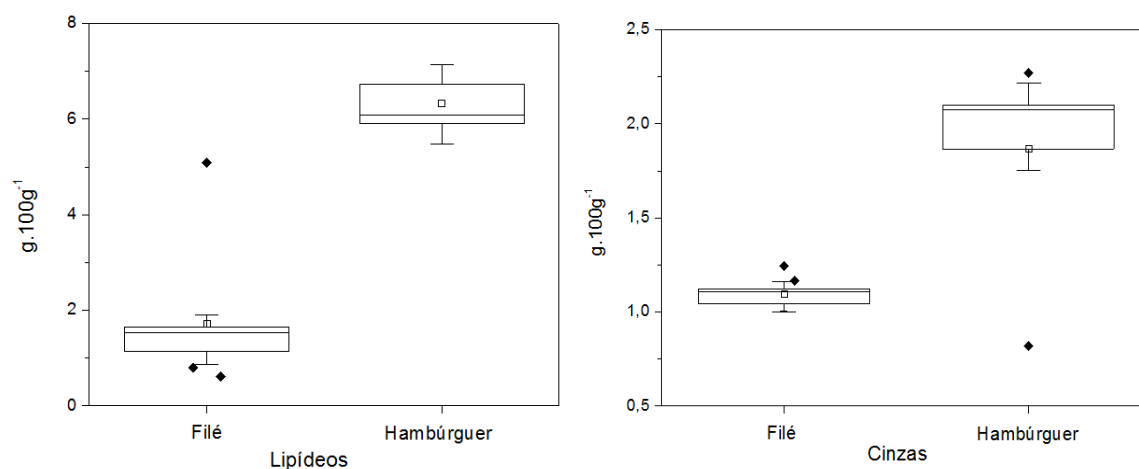


Figura 8 – Representação em *box plot* das análises de lipídios e cinzas da Carpa capim e produto hambúrguer de Carpa capim. Médias (□); Medianas (—); Outliers (♦). Outliers 5,08, 0,79 e 0,61; 1,24 e 1,16; 2,26 e 0,82

O maior problema da amostragem para as análises físico-químicas é a complexidade da matriz hambúrguer, pois cada pedaço retirado, misturado e separado, pode conter uma quantidade concentrada de determinado analito, ou seja, um depósito de gordura, ou um depósito maior de temperos, que interfere diretamente nos resultados, por isso a importância de representar médias, medianas e valores atípicos por meio do *box plot*.

O valor da umidade definido pela mediana foi de 76 g.100g^{-1} , valor esse subestimado anteriormente pela média ($74,59 \text{ g.100g}^{-1}$), possivelmente consequência da presença do *outlier* (Figura 7). Haq et al., (2013) encontraram valores de 79 g.100g^{-1} e 69 g.100g^{-1} de umidade para a carne fresca de Carpa capim e seu derivado hambúrguer, respectivamente. Del Nobile et al., (2009) em seu estudo reportaram valor de $74,97 \text{ g.100g}^{-1}$ de umidade para hambúrguer de pescado (utilizando *blue fish*) e Fogaça e Sant'ana (2007) encontraram $76,12 \text{ g.100g}^{-1}$ para hambúrguer de tilápia. Os valores diferem de outros estudos não só devido a espécie de pescado utilizada, mas também devido a formulação.

Não foi encontrada diferença significativa entre o conteúdo de umidade dos filés e dos hambúrgueres, resultado já esperado, uma vez que água foi adicionada na formulação para aproximar a umidade e suculência do produto ao da matéria-prima. Na lavagem básica do pescado, o NaCl utilizado no último ciclo de lavagem facilita a remoção da água o que ajuda o músculo a voltar a sua umidade original (FURLAN; SILVA; QUEIROZ, 2009). Para os carboidratos, também não foi encontrada diferença significativa entre o filé e o hambúrguer. A análise de carboidratos feita por diferença avaliou para o filé uma quantidade de $2,31 \text{ g.100g}^{-1}$ e $1,88 \text{ g.100g}^{-1}$ para o hambúrguer.

Com valores registrado de $1,10 \text{ g.100g}^{-1}$ de cinzas para o filé de Carpa capim e $1,87 \text{ g.100g}^{-1}$ para o hambúrguer, os maiores teores foram encontrados para o produto derivado. Resultados esperados, pois são adicionados outros ingredientes que interferem nesse parâmetro como exemplo, os temperos desidratados. Comportamento similar foi registrado por Haq et al., (2013), $2,01 \text{ g.100g}^{-1}$ para o filé e $2,98 \text{ g.100g}^{-1}$ para o hambúrguer de Carpa capim.

Embora registrado aumento no conteúdo de cinzas para o hambúrguer quando comparado ao filé, esses valores poderiam ser superiores a julgar pela presença de *outliers* (Figura 8). Com a mediana registrando $2,10 \text{ g.100g}^{-1}$ de cinzas e a média $1,87 \text{ g.100g}^{-1}$ verifica-se que os valores atípicos subestimaram a média. Já para o filé os valores com alta densidade não interferiram na média mesmo com os *outliers* encontrados.

Os dados referentes ao valor calórico revelaram que o hambúrguer de Carpa capim como uma importante fonte de nutrientes com baixo valor calórico. Ser capaz de identificar o valor calórico de um alimento é essencial para estudos que relacionam dieta e saúde (SCHAKEL et al., 2009). A porcentagem de calorias calculadas por meio dos macronutrientes foi relatada por Merrill; Watt, (1973), que atribuíram pesos diferentes para o cálculo em diferentes alimentos.

Considerando que os hambúrgueres foram moldados com 125g, e que o fator Atwater para proteína de pescado é $4,27 \text{ kcal.g}^{-1}$, lipídios $9,02 \text{ kcal.g}^{-1}$ e carboidratos $4,00 \text{ kcal.g}^{-1}$ (SCHAKEL et al., 2009) obteve-se valor calórico de $129,27 \text{ kcal.100g}^{-1}$, e sendo assim, 161,59 kcal por hambúrguer (de 125g). O filé apresentou $111,61 \text{ kcal.100g}^{-1}$.

Com apenas 18 calorias a mais, o hambúrguer mostra-se como opção saudável de produto prático para o consumo baseado em uma matéria-prima promissora na questão do rendimento e composição. A divulgação de informações como essas podem se tornar importantes estratégias para o aumento do consumo de produtos de pescado em uma população caracterizada pelo baixo consumo dessa importante fonte proteica.

5.1.3 Análises de Frescor

A medida do frescor – por meio de pH e N-BVT – é muito importante para que se determine uma série de parâmetros iniciais a fim de mantê-los com o passar do tempo de armazenamento. A perda do frescor do pescado leva a diminuição na aceitação sensorial e isso ocorre devido à reações bioquímicas, físico-químicas e microbiológicas que podem ser mensuradas com métodos específicos (HUIDOBRO; PASTOR; TEJADA, 2000 apud ALBUQUERQUE; ZAPATA; ALMEIDA, 2004). Matéria-prima que já tenha perdido o frescor acaba não sendo apta para utilização na elaboração de produto derivado.

Na carne o pH é afetado por reações post-mortem, e pode indicar a presença de microrganismos que por meio de metabolitos alcalino, elevam o valor do pH, deixando o produto mais susceptível a contaminação, diminuindo sua qualidade (MARTIN, 1982 apud FURLAN; SILVA; QUEIROZ, 2009).

Os resultados de pH (5,89) e N-BVT ($7,03 \text{ mg N.100g}^{-1}$) revelaram frescor da matéria-prima e aptidão para elaboração dos hambúrgueres. Valores pouco densos para ambas as análises nos filés foram indicados pela Figura 9, pois essas são qualidades caracterizadas pela variação entre espécies. Segundo Borgstrom (2012) cada peixe se comporta de maneira diferente no rigor, decorrente ao stress que sofreu no abate, reserva de energia entre outros.

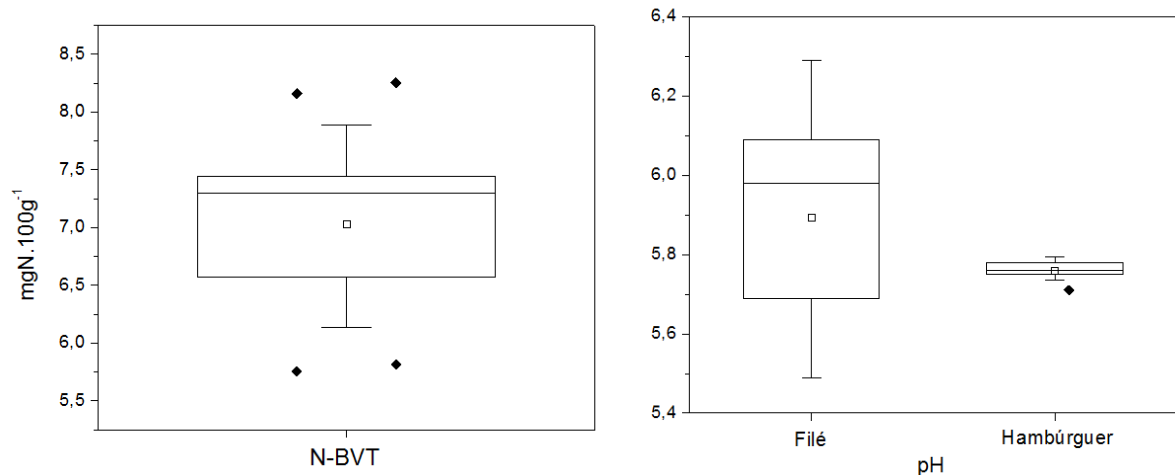


Figura 9 – Representação em *box plot* das análises de N-BVT e pH da Carpa capim e do produto hambúrguer de Carpa capim. Médias (□); Medianas (—); *Outliers* (♦). *Outliers* 8,15, 8,25, 5,75 e 5,82; 5,71

O pH está extremamente relacionado com o processo de *rigor mortis* no músculo do pescado. Depois que a circulação cessa, os íons de hidrogênio param de circular, a glicólise diminui de velocidade, até que todo o glicogênio seja consumido, ou se a enzima seja desativada em pH 5,4. O desenvolvimento completo máximo do *rigor mortis* encontrado para o pescado foi de 22 horas – com pH de 6,1 a 6,9 nesse período, e o início do rigor acontece normalmente de 1-7 horas depois do abate (BORGSTROM, 2012). Como a análise de pH foi realizada nesse período que antecede o estabelecimento do rigor, valores desde 5,71 até 6,11 foram encontrados no presente estudo.

No hambúrguer, o pH mostrou resultados densos, com os valores de média e mediana registrados em 5,76 para a amostra fresca (Dia 1). Com 79% de carne de Carpa capim inserida na formulação, o pH e o N-BVT (16,89 mg N.100g⁻¹) do produto estão muito próximos com o frescor da carne inicial, indicando que o processo de moagem, mistura e embalagem não comprometeram o frescor da carne.

5.2 SELEÇÃO E TREINAMENTO DE EQUIPE SENSORIAL

5.2.1 Desempenho global na seleção

Dos 26 participantes da seleção (9 homens; 17 mulheres; idades entre 20 e 50 anos), 15 acertaram a amostra diferente em pelo menos 7 das 10 repetições (ficha no Anexo H), baseado na tabela do qui-quadrado para o teste discriminativo triangular, sendo que esses foram imediatamente aprovados para o treinamento.

Por meio da Análise Sequencial de Wald mais 8 avaliadores foram selecionados para treinamento pois ficaram entre as linhas de aceitação ($a_x = 2,0789 + 0,5n$) e rejeição ($r_x = -2,0789 + 0,5n$). Apenas três pessoas foram excluídas até esse ponto do processo (Figura 10) por ultrapassarem a linha de rejeição.

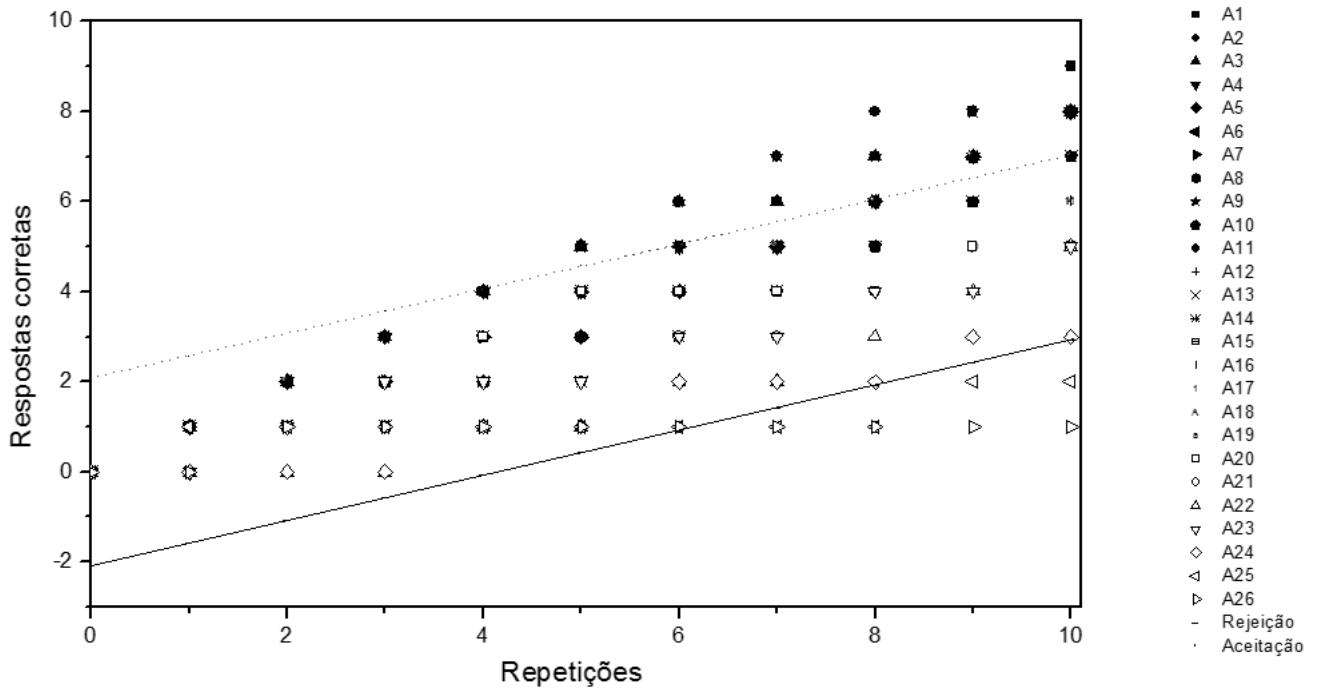


Figura 10 – Análise Sequencial de Wald para seleção de avaliadores; $\alpha=\beta=0,05$; $p_0=0,33$; $p_1=0,67$

5.2.2 Habilidade em discriminar as diluições no treinamento

Dos 23 selecionados, 18 concordaram em participar do treinamento. Segundo a tabela unilateral do teste pareado ($p < 0,05$), para que haja diferença significativa entre as amostras e para que essas sejam consideradas padrões 13 avaliadores devem colocar as diluições na seguinte ordem: 10% antes de 50% na escala não estruturada. Quatorze avaliadores colocaram

as amostras nessa ordem, resultado esse que comprova a diferença entre as amostras (Tabela 4).

Ainda, para aprovação nessa etapa, os avaliadores deveriam apresentar 9 respostas corretas, ou seja, acertar a ordem na triplicata dos 3 dias de treinamento. Os avaliadores 2, 11, 14 e 16 foram eliminados, pois colocaram em algum momento a amostra 50% antes da de 10% na escala.

Tabela 4 – Respostas corretas do teste pareado sobre a ordem das amostras 10 e 50%, em triplicada, por dia de análise

Avaliador	Acertos Dia 1	Acertos Dia 2	Acertos Dia 3	Total de acertos dos três dias
A1, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A12, A13, A15, A17, A18	Não trocaram a ordem das amostras			9
A2, A16*	3	1 resposta incorreta	1 resposta incorreta	7
A11*	3	1 resposta incorreta	3	8
A14*	1 resposta incorreta	3	3	8

* Eliminados por trocarem a ordem das amostras

5.2.3 Desempenho individual dos avaliadores

Os resultados foram expressos em média \pm o desvio padrão da triplicata em cada dia, e calculado pela ANOVA com comparação de médias de Tukey a homogeneidade individual dos avaliadores entre os dias (Tabela 5).

Tabela 5 – Precisão inter-dias para o sabor ranço nos padrões 10 e 50% de óleo de girassol rancificado

(continua)				
Avaliador	Diluição (%)	Dia 1	Dia 2	Dia 3
A1*	10	3,47 ^a \pm 0,46	3,53 ^a \pm 0,06	1,67 ^b \pm 0,06
	50	8,07 ^a \pm 0,21	8,37 ^a \pm 0,15	6,87 ^b \pm 0,11
A3	10	1,70 ^a \pm 0,36	1,07 ^a \pm 0,74	0,37 ^a \pm 0,23
	50	4,33 ^a \pm 2,40	6,30 ^a \pm 1,15	5,83 ^a \pm 4,37
A4	10	1,50 ^a \pm 0,30	1,53 ^a \pm 1,10	1,27 ^a \pm 0,68
	50	5,77 ^a \pm 1,42	5,33 ^a \pm 1,15	5,90 ^a \pm 0,66
A5	10	2,50 ^a \pm 1,28	3,63 ^a \pm 1,91	4,67 ^a \pm 1,53

Tabela 5 – Precisão inter-dias para o sabor ranço nos padrões 10 e 50% de óleo de girassol rancificado.

(conclusão)

Avaliador	Diluição (%)	Dia 1	Dia 2	Dia 3
A6	50	5,93 ^a ±2,50	6,83 ^a ±0,76	6,80 ^a ±0,72
	10	2,23 ^a ±0,25	2,03 ^a ±0,84	2,13 ^a ±0,60
A7	50	7,30 ^a ±0,75	7,47 ^a ±0,50	6,93 ^a ±0,93
	10	3,53 ^a ±2,15	4,43 ^a ±2,18	4,93 ^a ±7,20
A8	50	4,93 ^a ±2,41	7,70 ^a ±0,62	7,24 ^a ±0,80
	10	3,43 ^a ±1,85	3,60 ^a ±0,17	1,63 ^a ±0,23
A9	50	7,10 ^a ±2,13	7,33 ^a ±0,47	7,13 ^a ±0,32
	10	1,50 ^a ±0,44	0,93 ^a ±0,06	1,03 ^a ±0,15
A10	50	4,73 ^a ±0,67	4,00 ^a ±0,62	4,73 ^a ±0,46
	10	1,43 ^a ±0,31	1,77 ^a ±0,67	3,40 ^a ±1,40
A12	50	8,10 ^a ±0,78	5,67 ^a ±2,75	8,50 ^a ±0,87
	10	2,47 ^a ±0,49	2,50 ^a ±1,04	2,33 ^a ±0,29
A13	50	5,57 ^a ±1,20	5,80 ^a ±1,21	5,73 ^a ±0,68
	10	2,93 ^a ±0,59	1,63 ^a ±0,38	1,77 ^a ±1,29
A15	50	7,10 ^a ±0,79	5,40 ^a ±2,33	5,87 ^a ±1,27
	10	1,60 ^a ±0,53	1,50 ^a ±1,21	2,47 ^a ±1,27
A17	50	6,50 ^a ±1,50	6,90 ^a ±0,10	8,37 ^a ±0,85
	10	2,37 ^a ±0,15	2,23 ^a ±0,40	2,40 ^a ±0,53
A18	50	6,23 ^a ±0,64	6,00 ^a ±1,81	5,00 ^a ±0,62
	10	1,17 ^a ±0,42	1,57 ^a ±0,35	1,43 ^a ±0,21
	50	5,57 ^a ±0,51	5,60 ^a ±0,10	6,10 ^a ±0,30

*A1: Eliminado; Letras iguais na mesma linha significa que não há diferença entre as médias (Tukey $p < 0,05$).

A1 diferiu dos demais no dia 3 com $p < 0,01$ e, portanto, eliminado nessa etapa do processo de treinamento. Os demais avaliadores exibiram homogeneidade entre os dias sem diferença entre as médias.

Para melhor visualização dos resultados, o valor F da ANOVA (*one-way*) foi calculado e plotado em colunas. Os valores de F superiores ao $F_{\text{crítico}}$ (5,1432) demonstraram diferenças significativas entre os dias de treinamento. A inabilidade do A1 ($F_{10}=45,87$ e $F_{50}=70,87$) pode ser facilmente notada pela Figura 11.

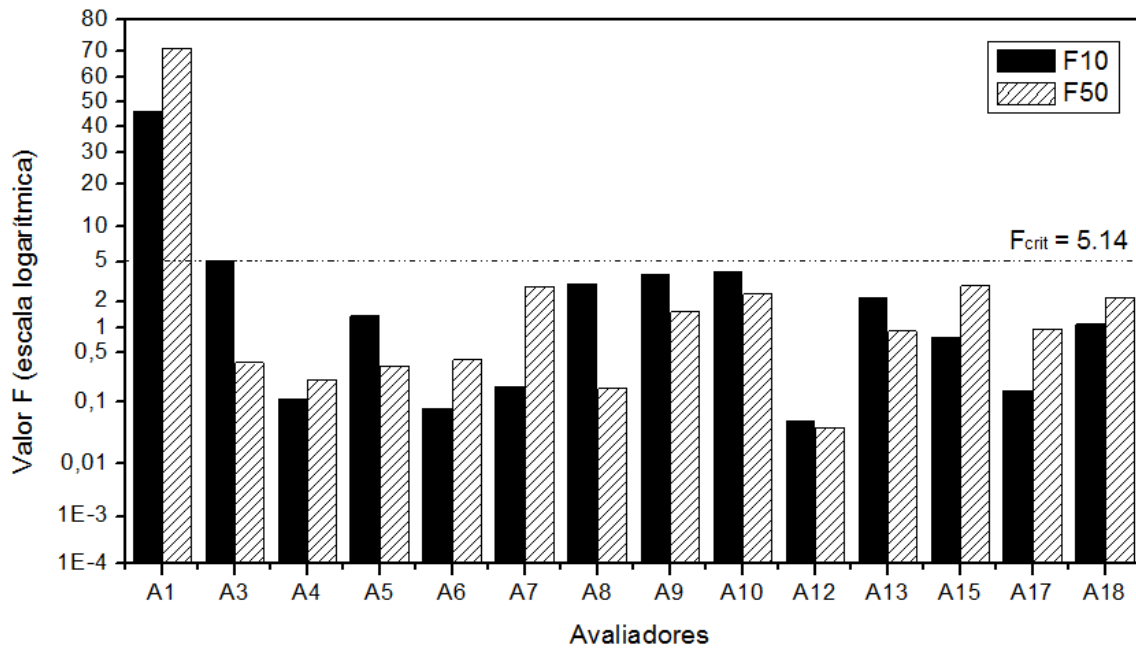


Figura 11 – Gráfico de colunas representando os valores F de cada avaliador em treinamento para os padrões 10 e 50%; Escala logarítmica e p-valor < 0,05

5.2.4 Homogeneidade do painel

O desempenho individual em termos de homogeneidade das respostas entre os dias e diferenciação das amostras, até o momento, eliminou 5 avaliadores. Os treze remanescentes foram avaliados de acordo com a homogeneidade da equipe. Aqueles que não diferiram entre si para ambos os padrões 10 e 50% foram considerados membros do painel treinado para o sabor/defeito de ranço (Tukey, $p < 0,05$; $n=9$). Analisando os p-valores apenas sete (A3, A4, A9, A12, A13, A17 e A18) dos treze foram agrupados na formação final do painel (Tabela 6).

Tabela 6 – Homogeneidade do painel para a os padrões 10 e 50%

(continua)

	10%	50%
A3*	$1,04^c \pm 0,67$	$5,49^{ab} \pm 1,03$
A4*	$1,43^c \pm 0,14$	$5,67^{ab} \pm 0,30$
A5	$3,60^{ab} \pm 1,08$	$6,52^{ab} \pm 0,52$
A6	$2,13^{bc} \pm 0,10$	$7,23^a \pm 0,27$

Tabela 6 – Homogeneidade do painel para a os padrões 10 e 50% (conclusão)

	10%	50%
A7	4,30 ^a ± 0,71	6,62 ^{ab} ± 1,48
A8	2,88 ^{abc} ± 1,09	7,19 ^a ± 0,13
A9*	1,15 ^c ± 0,30	4,49 ^b ± 0,42
A10	2,20 ^{bc} ± 1,05	7,42 ^a ± 1,53
A12*	2,43 ^{abc} ± 0,09	5,70 ^{ab} ± 0,12
A13*	2,11 ^{bc} ± 0,71	6,12 ^{ab} ± 0,88
A15	1,85 ^{bc} ± 0,53	7,25 ^a ± 0,98
A17*	2,33 ^{bc} ± 0,09	5,74 ^{ab} ± 0,65
A18*	1,39 ^c ± 0,20	5,75 ^{ab} ± 0,30

*Painel treinado para o sabor de ranço final. Letras iguais na mesma coluna significa que não há diferença entre as médias (Tukey $p < 0,05$).

As Figuras 12 e 13 apresentam uma representação gráfica por meio de *box plot* do comportamento da variação para cada avaliador em relação aos padrões dados. O painel treinado, composto por 7 avaliadores do gênero feminino, com idades de 20 a 40 anos, demonstraram proximidade com o 1 cm da escala para a diluição de 10% (média de $1,70 \pm 0,58$) e do 5 cm para a de 50% (média de $5,57 \pm 0,51$).

A representação dos *box plots* verificou que o painel treinado apresentou a seguinte combinação de fatores: baixa variabilidade das respostas, médias (\square) no centro das respostas e proximidade entre médias e medianas (—).

Embora o A3 tenha mostrado alto desvio padrão de respostas para o padrão de 50%, esse apresentou consistência com os demais no painel (Figura 13). O avaliador treinado que apresentou os melhores resultados foi o A9, com baixíssima variabilidade nas respostas, alta precisão e exatidão. O *box plot* não só permitiu avaliar o comportamento individual, mas também visualizar a influência de cada padrão utilizado. A melhor distribuição foi encontrada para o padrão de 10%, com valores mais próximos de 1 cm e menores desvios, comportamento o qual não foi observado no padrão de 50%.

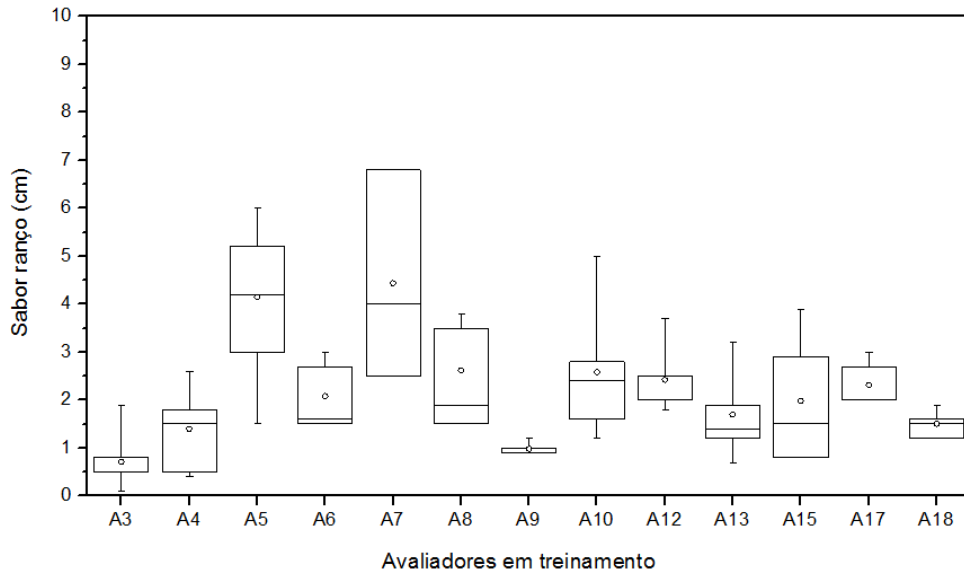


Figura 12 – Box plot para o sabor ranço no padrão de 10% de óleo de girassol rancificado em três dias de treinamento para cada avaliador; n = 9; médias (□); 1-99% amplitude (|); medianas (—)

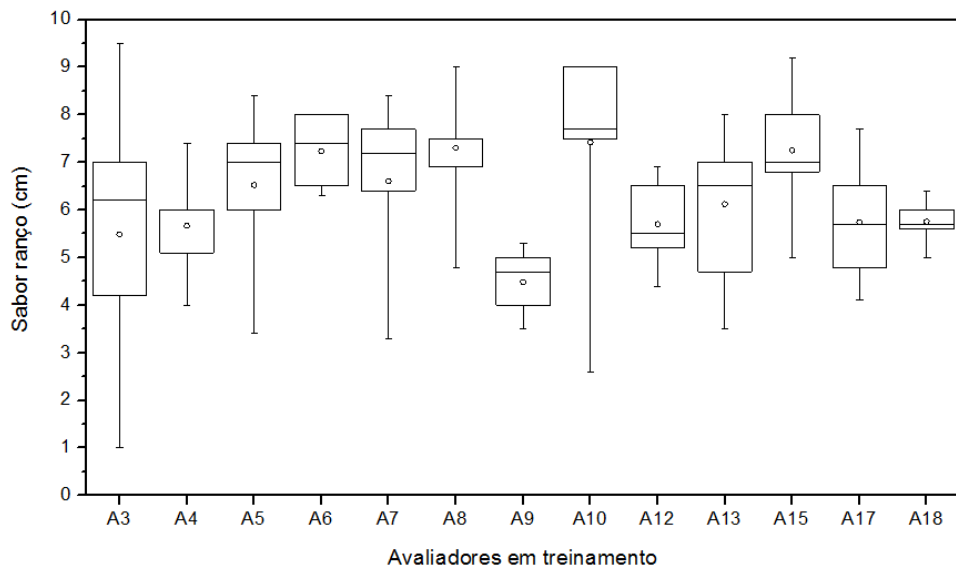


Figura 13 – Box plot para o sabor ranço no padrão de 50% de óleo de girassol rancificado em três dias de treinamento para cada avaliador; n = 9; médias (□); 1-99% amplitude (|); medianas (—)

5.2.5 Validação do painel treinado

A validação ocorreu com a análise do produto estudado: hambúrguer de Carpa capim mantido sob refrigeração durante 30 dias. A Tabela 7 demonstra a equivalência do sabor

ranço entre as amostras de hambúrguer e os padrões utilizados no treinamento. Os hambúrgues H1 e H7 não diferiram quanto ao sabor ranço, nem quando comparados com H14, H17 e H21. Contudo, H1 e H7 diferiram significativamente de H23, H25 e H30, esse último considerado com o sabor ranço mais intenso dentre todas as amostras. H30, amostra com 30 dias de armazenamento, mostrou-se diferente quanto ao sabor ranço de todas as amostras, exceto da H25, ambos equivalentes ao padrão de 50%. H14, H17 e H21 apresentaram sabor ranço equivalente ao padrão de 10% de óleo rancificado.

Tabela 7 – Valores (média \pm desvio padrão) para o sabor ranço em amostras de hambúrguer de pescado equivalentes aos padrões de treinamento

Amostra	Sabor ranço (cm)
<i>Padrão 10%</i>	$1,70^{de} \pm 0,58$
<i>Padrão 50%</i>	$5,57^{ab} \pm 0,51$
H1 – inicial	$0,00^e \pm 0,00$
H7 – 7 dias	$0,16^e \pm 0,30$
H14 – 14 dias	$0,76^{de} \pm 0,62$
H17 – 17 dias	$1,54^{de} \pm 1,03$
H21 – 21 dias	$2,30^{cde} \pm 1,46$
H23 – 23 dias	$3,31^{bcd} \pm 2,02$
H25 – 25 dias	$4,77^{abc} \pm 2,60$
H30 – 30 dias	$5,97^a \pm 2,67$

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as amostras (Tukey $p < 0,05$; $n=7$).

Os avaliadores treinados perceberam diferença equivalente a dos padrões nas amostras de hambúrguer. Comprovou-se na primeira fase do treinamento que os padrões 10 e 50% diferem quanto ao sabor ranço e que o mesmo comportamento foi verificado para as amostras de hambúrgueres. O painel treinado foi capaz de encontrar diferenças equivalentes, em amostras mais complexas que o óleo de treinamento, resultados esses que validaram tanto a equipe como o método de treinamento empregado.

A sequência de análises estatísticas aplicadas demonstraram ser eficientes na seleção, treinamento e validação do painel sensorial para o defeito ranço em hambúrgueres de pescado. A Análise Sequencial de Wald provou ser mais importante que o teste qui-quadrado, uma vez que não excluiu automaticamente 8 importantes avaliadores na primeira fase de

seleção. Cada avaliador possui uma sensibilidade diferente para os gostos e sabores e o método gráfico de Wald demonstra esse desempenho (AUGUSTO; QUEIROZ; VIOTTO, 2005) dando uma chance para todos os participantes com potencial.

Outro ponto que precisa ser discutido é a aprovação de pessoas que apresentaram acuidade nas primeiras repetições e depois demonstraram fadiga do atributo analisado. Como exemplo o A20, que apresentou fadiga nas repetições 5 até a 10, acertando apenas a nona amostra dentre essas, e que foi mesmo assim selecionado para treinamento.

Tanto quanto a seleção, o treinamento também mostrou ser parte essencial do processo, como exemplo o comportamento apresentado pelos avaliadores A1 e A2; esses acertaram 9 das 10 repetições na seleção e foram excluídos já nas primeiras fases do treinamento. Verifica-se, portanto, que é possível ter uma ótima performance na seleção, sabendo diferenciar as amostras, e ao mesmo tempo não conseguir repetir o desempenho entre dias (treinamento).

A ANOVA com comparação de médias de Tukey, representada pelas médias, desvios padrões e letras sobrescritas; valores F representados em gráfico de coluna; e *box plot* completaram a análise estatística. Essas análises eliminaram avaliadores por meio de etapas distintas até chegar na formação definitiva do painel treinado.

As representações gráficas como a do valor F e o *box plot*, forneceram melhor visualização dos dados relacionados à aprovação de 7 avaliadores dos 26 iniciais. Essas representações gráficas explicaram melhor o porquê alguns foram eliminados. Tabelas compostas apenas por médias, desvios e letras sobrescritas podem se tornar confusas, especialmente com um grande volume de dados.

Valores F, em formato de tabela, foram utilizados por Braghieri et al., (2012) para testar a homogeneidade de um painel que avaliou cinco atributos cárneos, provando ser um parâmetro eficiente para esse propósito. O gráfico de colunas para valores F é um método adequado para comparar a habilidade dos avaliadores em diferenciar amostras. ANOVA (*one-way*) é o método padrão mais utilizado para tratar dados brutos (NÆS; BROCKHOFF; TOMIC, 2010). Esse método já provou ser de grande valor para validar métodos sensoriais com estudos como o de Lea; Ródbotten; Naes (1995).

O *box plot* ajudou a reconhecer a diferença na percepção das pessoas quanto aos padrões utilizados, ressaltando a variação nas respostas para cada um em uma escala de ranço em centímetros. Estudos como o de Williamson; Parker; Kendrick (1989) mencionam a importância desse método gráfico para destacar a distribuição dos dados, médias, medianas, para dar uma ideia melhor sobre a variação das respostas do que aparece em tabelas.

Na Figura 13 foi possível notar que os desvios padrões na diluição de 50% foram maiores quando comparados à diluição de 10% (Figura 12). Resultado esse, que sugere, que possivelmente exista um limite na percepção dos avaliadores para o sabor ranço; um limiar de reconhecimento, o que suscita estudos mais aprofundados no assunto. No entanto sugere-se que 50% esteja perto do limiar de saturação dos avaliadores para o sabor ranço.

Sinesio, Risvik e Rodbotten (1990) encontraram intensidade semelhante para o ranço em amostras de linguiça (6 em escala de 9 cm) adicionadas de 63,5% de gordura rancificada. Em bifes após 9 dias de refrigeração, um painel treinado composto por 9 pessoas verificou 11,4 a 21,4 pontos – em escala de 100 não estruturada – para o sabor ranço, o que corresponde 2 cm em escala de 10 cm (CAMPO et al., 2006). Estes resultados confirmam os níveis de ranço registrados (6 em escala de 10 cm para H8) no hambúrguer analisado.

Apesar do tempo, empenho e dinheiro gastos para treinar o painel sensorial, ele mostrou-se apropriado como método para controle de qualidade do produto avaliado. A validação com um produto é essencial, devido à complexidade da matriz do produto, superior à complexidade da matriz de seleção e treinamento (óleo), o que pode confundir os avaliadores treinados.

Augusto, Queiroz e Viotto (2005), Elortondo et al., (2007) e Mitterer-Daltoé et al., (2012b) em seus estudos validaram um painel sensorial com um produto relacionado à sensação para que foram treinados. Elortondo et al., (2007) não utilizou ANOVA para analisar os dados, somente porcentagens, concluindo que 66,6% dos avaliadores entraram em consenso sobre o parâmetro para o qual foram treinados.

Sete provou ser um bom número para uma equipe treinada no sabor/defeito ranço, porém esse número não é muito explorado na literatura, nem o estudo desse defeito individualmente, aparecendo apenas com outros sabores e odores na análise descritiva sensorial (CAMPO et al., 2006; LÓPEZ-AGUILAR et al., 2007; SINESIO; RISVIK; RODBOTTEN, 1990). O painel treinado conseguiu diferenciar as amostras segundo o atributo para o qual foram treinados (ranço) por meio dos métodos sensoriais combinados aplicados.

Etaio et al., (2010) iniciaram a seleção para equipe treinada em vinho com 31 avaliadores, terminando com 13 em treinamento e 7 efetivamente treinados; utilizando apenas porcentagens de sucesso no lugar da ANOVA, o que mostra a dificuldade em obter grande número de avaliadores treinados – *experts*.

Devido essa dificuldade, estudos utilizam painéis contratados ou apenas avaliadores não treinados e consumidores. Wang; Lonergan; Yu (2012), por exemplo, fez seu estudo com

apenas 4 avaliadores treinados par analisar maciez, mastigabilidade e suculência em amostras de carne de porco. Borrás et al., (2015) utilizaram 8 avaliadores treinados, para avaliar rancidez e gosto metálico em amostras de azeite de oliva. Nenhum desses estudos selecionou e treinou os avaliadores, utilizando painéis já existentes.

Para hambúrguer de peixe Corbo et al., (2008) e Del Nobile et al., (2009) utilizaram 5 e 10 avaliadores sem treinamento respectivamente; para avaliar cor, odor, textura, perda de água e aparência global no primeiro estudo e qualidade global no segundo.

No Brasil, em estudos que envolvam seres humanos, os mesmos devem participar de forma voluntária e sem remuneração (BRASIL, 1996). Segundo a Resolução CNS/MS 196, apenas ressarcidos em caso de danos pessoais. Por isso, a falta de estudos nessa área de seleção e treinamento demonstra a importância dos resultados obtidos nesse estudo que foram avaliados passo a passo, com altas chances de reprodução em estudos semelhantes futuros.

5.3 ANÁLISE DE SOBREVIVÊNCIA E *CUT-OFF POINT*

5.3.1 Avaliação microbiológica do hambúrguer para aplicação dos testes sensoriais

As análises microbiológicas exigidas pela legislação de alimentos para produtos à base de pescado refrigerado e não consumidos cru são: Coliformes fecais, Salmonella e Estafilococos coagulase positiva. Os limites são de 10^3 para Coliformes e Estafilococos e de Ausência para a Salmonella (BRASIL, 2001).

De acordo com a literatura (ANTHONY; FONTANA, 2007; TROLLER, 2012) todos os micro-organismos requeridos para teste da viabilidade dos hambúrgueres para consumo, podem crescer na A_w encontrada nas amostras (mínimo de 0,96 como está relatado em 5.4.1). Estafilococos crescem com mínimo de 0,86-0,90, Salmonella sp. e Coliformes com mínimo de 0,95.

Ao fim de 30 dias de armazenamento verificou-se (Tabela 8) viabilidade microbiológica dos hambúrgueres para realização dos testes sensoriais. Com resultados de < 10 UFC g/mL para Estafilococos Coagulase Positiva, Ausência total de Salmonella sp., 3,6 NMP g/mL para Coliformes totais e < 3,0 NMP g/mL para os termotolerantes (Anexo G).

Uma vez que os micro-organismos tiveram condições de crescimento, por serem anaeróbios facultativos, pode-se confirmar condições higiênico-sanitárias de produção satisfatórias.

Tabela 8 – Resultado da análise microbiológica nos hambúrgueres de Carpa capim

Análise	Limite segundo Brasil (2001)	Resultado
Salmonella sp.	Ausência	Ausência
Coliformes fecais	10 ³ NMP g/mL	3,6 NMP g/mL
Estafilococos	10 ³ UFC g/mL	< 10 UFC g/mL

A segurança microbiológica verificada anteriormente, possivelmente seja resultado das lavagens aplicadas à carne dos exemplares de pescado. Segundo Furlan, Silva e Queiroz (2009) lavagens em pescados, utilizando-se de água fria, auxilia na remoção de sangue e evita a propagação de micro-organismos. Outros fatores foram a refrigeração combinada com embalagem à vácuo, o que mostrou ser uma combinação efetiva para hambúrguer de Carpa capim. Křížek et al., (2004) relataram em seus estudos que embalagens à vácuo aumentaram a vida útil de filés de Carpa refrigerados (3°) em até 4-5 dias; de 9 a 16 dias aceitável para consumo.

5.3.2 Perfil dos consumidores

A preocupação constante dos consumidores pelo perfil saudável e frescor dos alimentos é o que os levam a ler rótulos. Encontrar produtos com qualidade inaceitável faz com que consumidores não comprem mais a marca ou frequentem determinado comércio. Para avaliar a vida útil, é muito importante conhecer a percepção e o perfil dos consumidores (GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012).

Dos 80 consumidores respondentes, 66% são mulheres, 86% tem de 20 a 30 anos de idade e 39% consomem pescado menos do que uma vez ao mês (Figura 14 e 15).

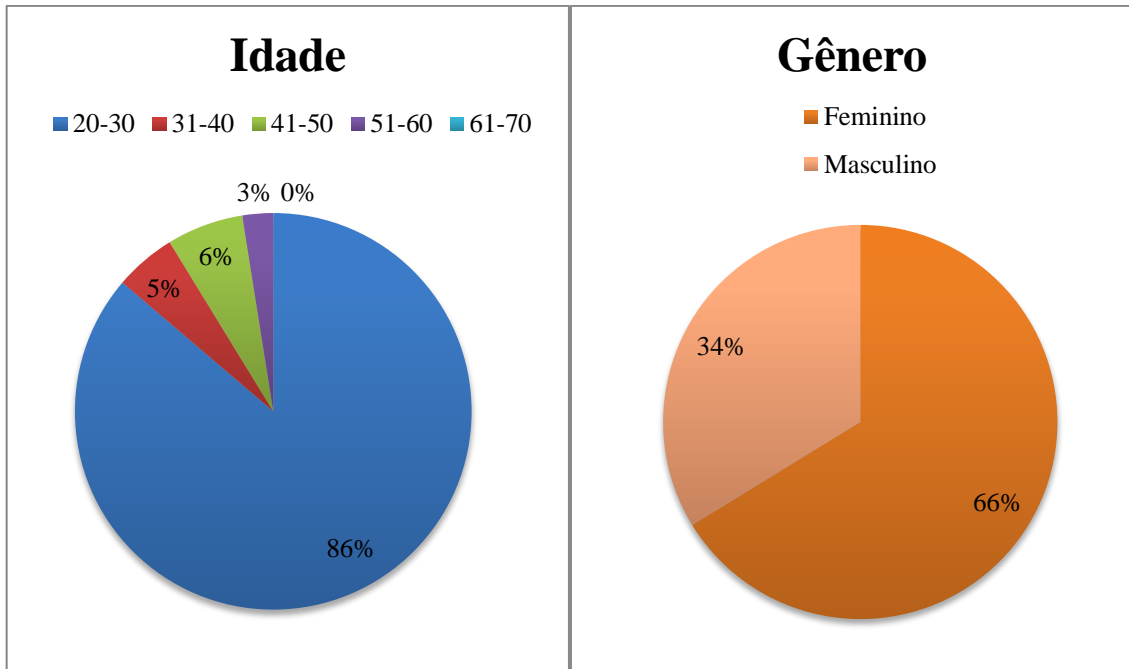


Figura 14 – Perfil de idade e gênero dos respondentes

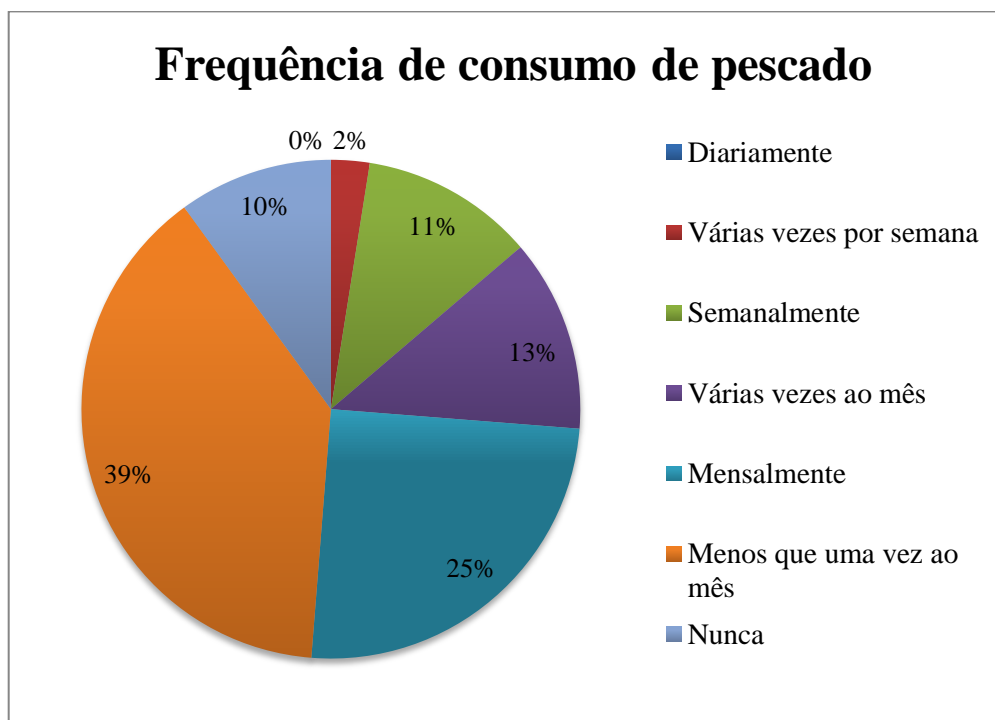


Figura 15 – Frequência de consumo de pescado dos respondentes

Essas estatísticas corroboram o estudo feito por Mitterer-Daltoé et al., (2013b) no estado do Rio Grande do Sul. Os autores relataram que 0% dos respondentes consomem peixe diariamente; 33% consomem menos de uma vez por mês e 15,5% consomem várias vezes ao

mês. Os resultados dos autores e do presente estudo revelam semelhança no comportamento do consumo de pescado na região Sul do Brasil.

5.3.3 Intensidade do sabor ranço e aceitação dos hambúrgueres

Como indica a Tabela 9 os resultados revelaram crescimento contínuo do sabor ranço durante os 30 dias de armazenamento, atributo esse avaliado pela equipe treinada; e valores acima de 6 para demais atributos, para todas as amostras; exceto aceitabilidade de H21. Resultados esses que indicaram que os hambúrgueres estão acima do ‘gostei ligeiramente’ quanto à cor, sabor, odor e qualidade global, durante todo o armazenamento.

Tabela 9 – Escores da análise sensorial para os atributos do hambúrguer de Carpa capim

Amostra	Sabor ranço (cm)	Aceitabilidade global**	Cor/aparência*	Odor*	Sensação oral*	Rejeição (%)
H1*	0.00 ^e ± 0.00	6,75 ^{ab} ± 1,26	6,49 ^b ± 1,62	6,63 ^a ± 1,38	6,84 ^{ab} ± 1,48	25,00
H7	0.16 ^e ± 0.30	6,61 ^{ab} ± 1,36	6,54 ^b ± 1,60	6,73 ^a ± 1,38	6,89 ^{ab} ± 1,53	27,50
H14	0.76 ^{de} ± 0.62	6,64 ^{ab} ± 1,47	6,69 ^{ab} ± 1,48	6,80 ^a ± 1,36	6,94 ^{ab} ± 1,70	26,25
H17	1.54 ^{de} ± 1.03	6,41 ^{ab} ± 1,81	6,73 ^{ab} ± 1,65	6,86 ^a ± 1,50	6,91 ^{ab} ± 1,90	28,75
H21	2.30 ^{cde} ± 1.46	5,18 ^b ± 1,91	6,76 ^{ab} ± 1,54	6,58 ^a ± 1,43	6,31 ^b ± 2,05	42,50
H23	3.31 ^{bcd} ± 2.02	6,64 ^{ab} ± 1,50	7,06 ^{ab} ± 1,37	6,94 ^a ± 1,26	7,16 ^a ± 1,70	26,25
H25	4.77 ^{abc} ± 2.60	6,53 ^{ab} ± 1,54	7,09 ^{ab} ± 1,47	6,86 ^a ± 1,46	7,25 ^a ± 1,49	27,50
H30	5.97 ^a ± 2.67	6,98 ^a ± 1,47	7,31 ^a ± 1,31	7,13 ^a ± 1,34	7,45 ^a ± 1,62	22,50

H1= hambúrguer fresco, dia 1 de análise; H7 = 7 dias de armazenamento e assim por diante. *Avaliação com escala hedônica de 9 pontos (1- desgostei extremamente; 9 - gostei extremamente). **Também chamada de qualidade global na ficha. Rejeição (%) vem da intenção de compra (100%- aceitabilidade). Letras iguais na mesma coluna denotam que não há diferença significativa entre os hambúrgueres ($p < 0,05$).

Comportamento esse que, juntamente com os 86% de consumidores com idades de 20 a 30 anos, indica tendência, por parte dos jovens, de gostar de produtos tipo hambúrguer, fato já relatado, por Gonçalves; Passos; Biedrzycki, (2008). Mesmo sem consumir pescado com a

frequência recomendada, o que é o perfil da população sul brasileira (MITTERER-DALTOÉ et al., 2013b), o hambúrguer de Carpa capim obteve mais de 70% de aceitação em sete das oito amostras apresentadas, porcentagem essa considerada boa para produtos salgados (QUEIROZ; TREPTOW, 2006).

O H21, além de apresentar a maior rejeição (42,50%) também diferiu significativamente dos demais para qualidade global e sensação oral. Esses valores fora do padrão dos demais para H21 podem ser visualizados na Figura 16, em que se verifica queda nos valores, com exceção do sabor ranço e cor.

Esse ponto fora do padrão dos demais nas avaliações sensoriais coincidiu com o pico de aumento do pH no dia 21º de armazenamento. O aumento do pH está altamente ligado com a perda de qualidade da carne, pois indica aumento da atividade microbiológica e perda do frescor (FURLAN; SILVA; QUEIROZ, 2009) além de afetar propriedades tecnológicas, sendo por isso um dos parâmetros mais avaliados em carnes (ANDRÉS et al., 2008).

O aumento e queda do pH podem ser facilmente explicados pela produção de aminas biogênicas (bases orgânicas) que aumenta o pH em carne de pescado e pelo aumento do número de bactérias psicrotróficas ácido lácticas (LAB) e sua posterior produção de ácido láctico que acaba inibindo seu próprio crescimento (GENÇ et al., 2013; KRŮŽEK et al., 2004; SELGAS; GARCÍA; CALVO, 2009). As aminas produzidas são indicativas de qualidade sensorial e microbiológica na carne de Carpa, como as aminas cadaverinas e a putrescinas, relacionadas com a atividade de bactérias psicrotróficas e decomposição da carne (KRŮŽEK et al., 2004).

Muñoz, (1992) considera 6,5 em escala de 9 pontos, o valor limite para que o produto seja aceito. Ares; Giménez; Gámbaro, (2008) e Giménez et al., (2007) consideram esse valor como 6,0 em escala de 9. Baseando-se na informação de todos os autores pode-se considerar rejeitado H21 pelos consumidores.

Contudo, a escolha de um limite para qualidade global diverge entre autores, e por isso, encontrar um valor para o limite de aceitabilidade (S) proposto por Hough et al., (2002) é um método promissor e eficiente. A partir dele calcula-se o *cut-off point* (GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012).

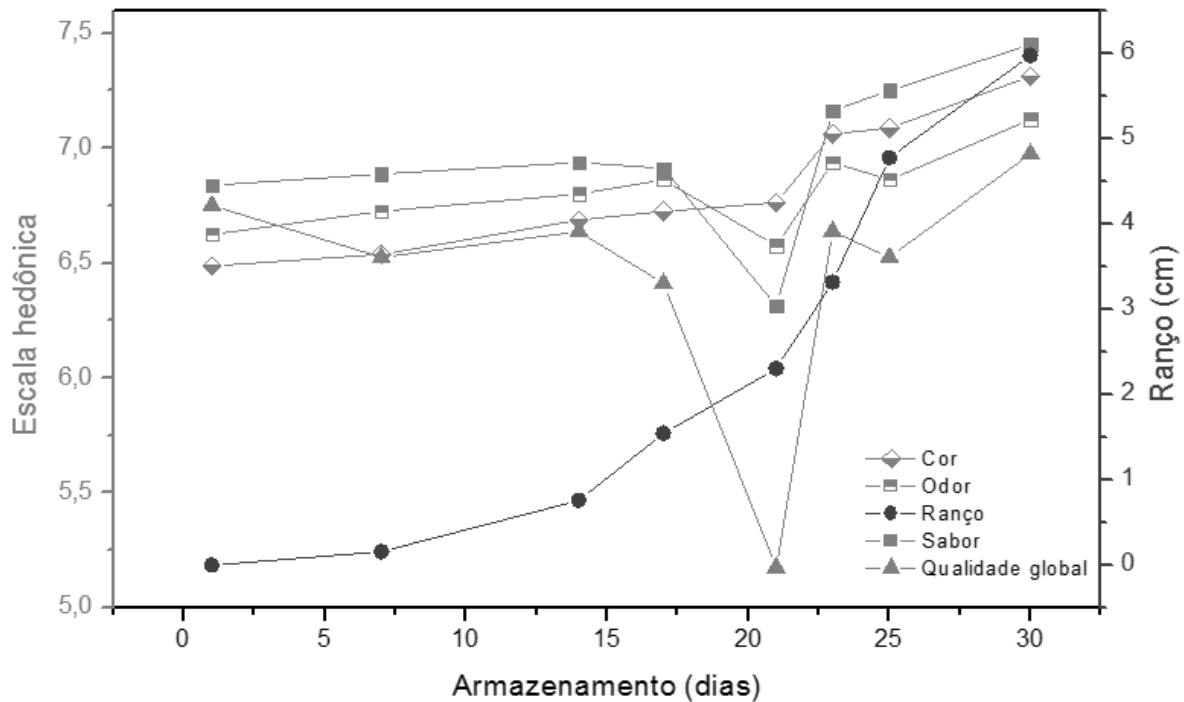


Figura 16 – Resposta sensorial do hambúrguer de Carpa capim, em escala hedônica de 9 pontos (azul); e sabor ranço (verde) em escala não estruturada de 10 cm

5.3.4 Curva de aceitabilidade e sabor ranço ao longo do armazenamento

De acordo com os dados apresentados pela Figura 16, a aceitabilidade (qualidade global) seguiu ajuste não linear, e, portanto, modelos de Log-normal e Weibull, normalmente utilizados em análise de sobrevivência; Gaussiano e de Lorentz, devido ao perfil de dados encontrado; foram testados (Figura 17). Para o ranço, os perfis testados foram o linear e o exponencial (Figura 18).

A aceitabilidade seguiu o ajuste de Lorentz com a maior correlação, provavelmente devido a presença do valor fora do padrão de H21. O modelo de Weibull muito utilizado em estudos de sobrevivência (CRUZ et al., 2010; HOUGH; GARITTA; GÓMEZ, 2006) falhou na convergência devido a esse mesmo valor atípico. O ajuste dos modelos considerou os métodos Mínimos quadrados com perda de função (*Least squares function loss*), combinado com o algoritmo Levenberg-Marquard (L-M). Esses métodos promovem iterações das incógnitas da função, a partir de valores iniciais colocados manualmente no programa, encontrando qual o valor para as incógnitas (Tabela 10) resulta em menor soma do erro padrão $\Sigma(\text{valor real} - \text{valor predito})^2$.

O L-M algoritmo é um método eficiente e robusto para estimativas não lineares, adaptado do método de Gauss-Newton, que se dedica a diminuir a perda de função. Esse método não trabalha com derivadas propriamente ditas, mas sim, com aproximação de diferenças, a partir de derivadas parciais de segunda ordem, ou seja, tenta encontrar parâmetros que aproximem o erro padrão de zero. No software Statistica 12.7 é possível escolher o tipo de ajuste que será utilizado. Entre L-M, Gauss-Newton e Quasi-Newton, com L-M foi obtido o melhor resultado, mesmo que os valores de variância e R^2 entre eles mudaram apenas depois do quinto ou sexto dígito (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963; MORE, 1977; SEBER; WILD, 2003; STATISTICA, 2016).

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos testados para aceitabilidade global

Modelo	R^2	Parâmetros
<i>Weibull</i>	0,00 Convergência falhou	a = - - b = 0 c = 1 $y_0 = 5,17$
<i>Log-normal</i>	0,88 10 iterações	$y_0 = 6,68$ $x_c = 19,46$ w = 0,06 A = -10,92
<i>Gaussian</i>	0,83 7 iterações	$y_0 = 6,63$ $x_c = 20,37$ w = 1,06 A = -4,33
<i>Lorentz</i>	0,93 400 iterações	$y_0 = 6,74$ $x_c = 19,76$ w = 0,01 A = -11290,24

O melhor ajuste foi considerado o de Lorentz, substituindo os parâmetros na equação 12 (item 4.3.1), obtém-se a Equação 14:

Modelo de Lorentz para aceitabilidade global de hambúrguer de Carpa capim

$$F(t) = 6,74 + \frac{2(-11290,24)}{\pi} \frac{0,01}{4(x - 19,76)^2 + 0,01^2} \quad (14)$$

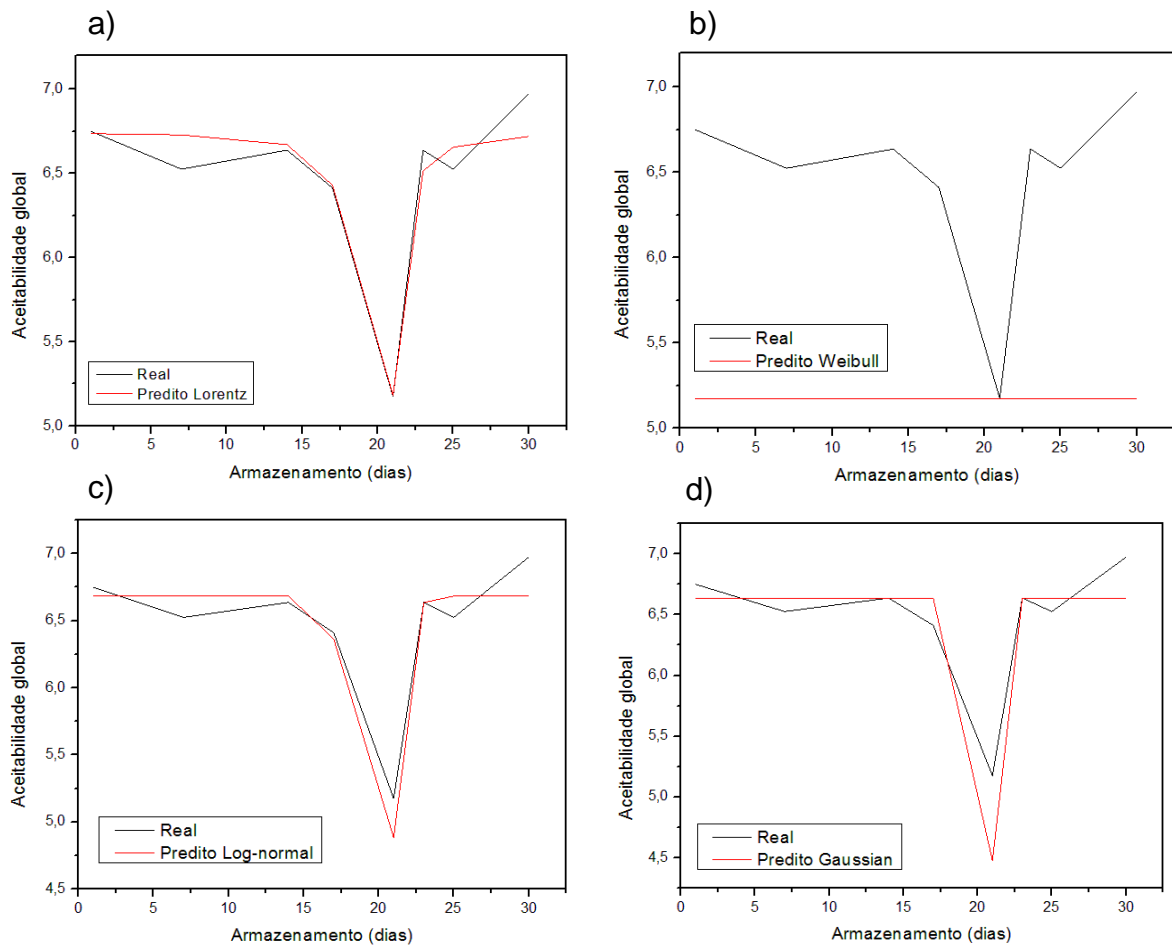


Figura 17 – Ajustes matemáticos para a aceitabilidade global (escala 1-9) em hambúrguer de Carpa capim; a) Lorentz, b) Weibull, c) Log-normal e d) Gaussian

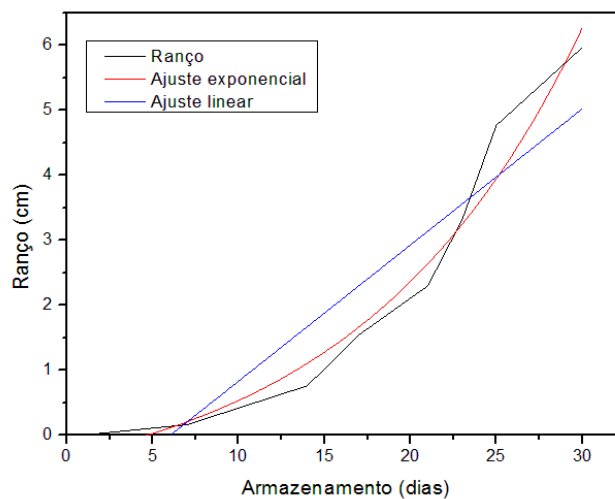


Figura 18 – Ajustes matemáticos para o sabor ranço em hambúrguer de Carpa capim; Ajuste Linear (azul) e Exponencial (vermelho)

Com relação ao sabor ranço, o melhor ajuste foi o exponencial (Figura 18) com R^2 de 95% (Equação 15); o ajuste linear (Equação 16) apresentou coeficiente de correlação de 83%,

com $a = 0,21$ e $b = -1,26$. Pode-se notar que o ranço seguiu crescimento semelhante aos valores de TBARS (Figura 21), sendo que os valores de TBARS representaram um R^2 de 96% com ajuste exponencial. Ambos os parâmetros possuem forte correlação pois avaliam a oxidação lipídica.

$$F(t) = -1,07 + 0,75 \times \exp^{0,08x} \quad R^2 = 0,95 \quad (15)$$

$$F(t) = 0,21 - 1,26x \quad R^2 = 0,83 \quad (16)$$

5.3.5 Análise de sobrevivência, função F(t) de rejeição

A utilização de modelos não paramétricos para estimar o melhor ajuste para dados sensoriais em estudos de vida útil já foram utilizados nos mais diversos produtos alimentícios, como iogurte, pão, vegetais entre outros (CRUZ et al., 2010; GARITTA et al., 2015; GIMÉNEZ et al., 2007; HOUGH; GARITTA; GÓMEZ, 2006).

A função de rejeição é a qual analisamos a máxima rejeição aceitável para determinar o final da vida útil (GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012). A rejeição (Tabela 9) seguiu um ajuste não linear (Tabela 11), e acompanhou o que foi encontrado para a aceitabilidade (qualidade global) onde modelos de Log-normal, Weibull, Gaussiano e de Lorentz também foram testados (Figura 19). O melhor, novamente, foi o de Lorentz possivelmente pela presença do mesmo valor atípico em H21.

Tabela 11 – Parâmetros dos modelos testados para F(t) de rejeição

(continua)

Modelo	R ²	Parâmetros
<i>Weibull</i>	0,00 Convergência falhou	a = - -
		b = 0
		c = 1
<i>Log-normal</i>	0,88 10 iterações	y ₀ = 22,5
		y ₀ = 3,24
		x _c = 19,46
		w = 0,06
		A = 121,39
<i>Gaussian</i>	0,88 7 iterações	y ₀ = 25,75
		x _c = 19,59
		w = 2,76

Tabela 11 – Parâmetros dos modelos testados para F(t) de rejeição

(conclusão)

Modelo	R ²	Parâmetros
<i>Gaussian</i>	0,88 7 iterações	A = 101,10
<i>Lorentz</i>	0,93 400 iterações	y ₀ = 25,08 x _c = 19,76 w = 0,01 A = 17856,05

Com isso, e o fato de uma máxima rejeição de 30% ter sido escolhida, o final da vida útil segundo esse método para o hambúrguer de Carpa capim refrigerado foi de $17,41 \pm 1,5$ dias para o modelo de Lorentz e $17,36 \pm 1,5$ dias para os dados observados; contando 1,5 como o 5% de 30 dias do intervalo de confiança do modelo. Substituindo na equação 12, temos a equação 17:

F(t) de rejeição para hambúrguer de Carpa capim

$$F(t) = 25,08 + \frac{2(17856,05)}{\pi} \frac{0,01}{4(x - 19,76)^2 + 0,01^2} \quad (17)$$

Del Nobile et al., (2009) encontraram 22-23 dias para o final da vida útil de hambúrguer de *blue fish*, utilizando o Limite de Aceitabilidade Sensorial (SAL), sendo que mesmo com 28 dias refrigerado o hambúrguer encontrava-se microbiologicamente aceitável.

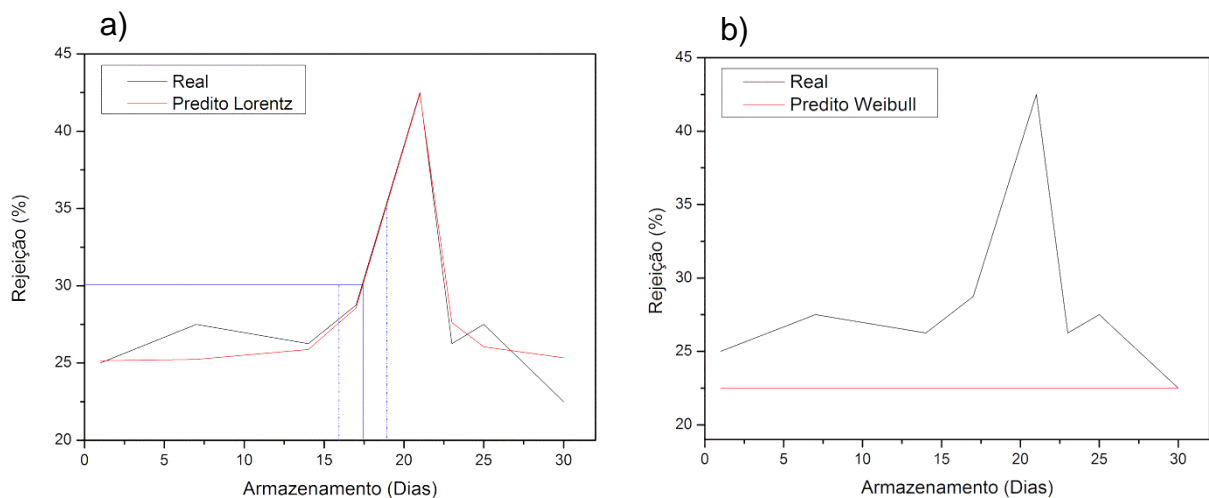


Figura 19 – F(t) de rejeição em hambúrguer de Carpa capim; com os modelos a) Lorentz, b) Weibull, c) Log-normal e d) Gaussian (continua)

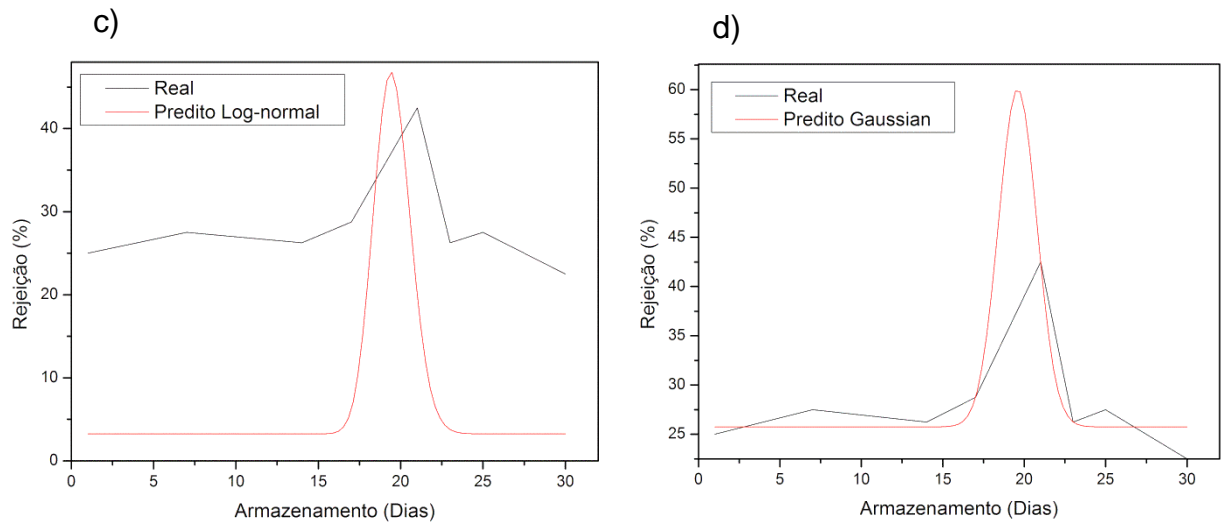


Figura 19 – F(t) de rejeição em hambúrguer de Carpa capim; com os modelos a) Lorentz, b) Weibull, c) Log-normal e d) Gaussian (conclusão)

5.3.6 Ponto de Corte

Sendo o ranço (cm), obtido pela equipe treinada considerado o descritor crítico da análise, o valor S foi calculado por meio do critério de falha, utilizando a aceitabilidade da amostra fresca (6,75), o quadrado médio do erro (0,19) e o $n = 80$ consumidores. Obteve-se assim, o valor onde a aceitabilidade do produto começa a diminuir, ou seja, o ponto onde foi encontrado a primeira diferença significativa na aceitabilidade (GIMÉNEZ et al., 2007; GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012). Substituindo os valores observados na equação 13, temos:

$$S = 6,75 - \left(1,96_{1\%} \frac{e}{ou} 2,58_{5\%} \right) * \sqrt{\frac{2 * 0,19}{80}}$$

O valor de S com 5% de significância foi de 6,61, e para 1% foi de 6,57. Com esses valores foram encontrados outros dois para o ranço (cm) correspondente, 0,85 cm para 5% e 1 cm para 1% (Figura 20). O valor para 1% de significância tornou-se maior que para 5% pois os valores de dentro da raiz são menores que 1,0.

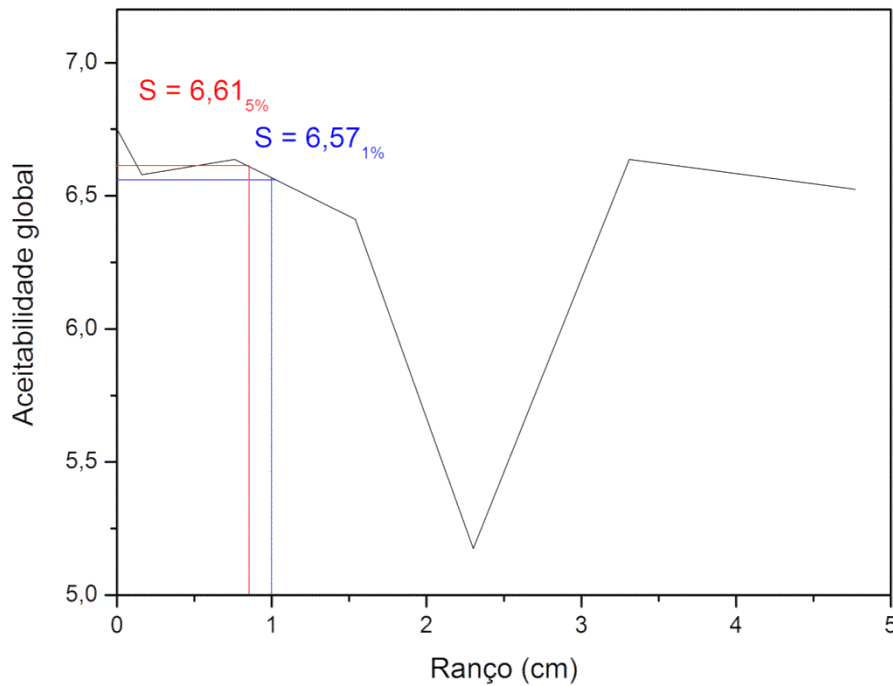


Figura 20 – Valor de ranço (cm) correspondente ao valor de S encontrado para 5% e 1%

O ponto de corte efetivamente foi descoberto com as coordenadas de outro gráfico, onde o valor de ranço foi colocado com os dias de armazenamento, e verificou-se o final da vida útil segundo esse método. A Figura 21 mostra que o ponto de corte com 5% de significância foi de $14,34 \pm 1,5$ dias e para 1% $14,92 \pm 0,3$ dias, valores esses semelhantes aos encontrados com a análise de sobrevivência com 30% de rejeição, girando em torno de 17 dias.

É necessário ressaltar que muitas vezes a metodologia do *cut-off point* encontra valores muito baixos de vida útil, por se tratar do valor onde a aceitabilidade começa a diminuir. Giménez et al., (2007) encontraram de 1 a 5 dias para a vida útil de algumas formulações de pão e consideraram que o método não se aplicava ao produto analisado.

No presente estudo, o valor para o final da vida útil por essa metodologia corroborou a análise de sobrevivência e todos os parâmetros investigados por meio da análise sensorial, com exceção da cor, obtiveram uma queda antes do 21º dia de análise.

É importante notar que, ao contrário de outros estudos que utilizam o *cut-off point*, o perfil de aceitabilidade normalmente diminui com o tempo de armazenamento, no presente estudo primeiramente diminuiu e depois voltou a aumentar, diferente do que foi visto na literatura para outros produtos (CRUZ et al., 2010; GARITTA et al., 2015). Foi observado uma queda na qualidade na metade do tempo de armazenamento que pode ser justificada pelo

aumento do pH no mesmo período (GENÇ et al., 2013; KRÍŽEK et al., 2004; SELGAS; GARCÍA; CALVO, 2009).

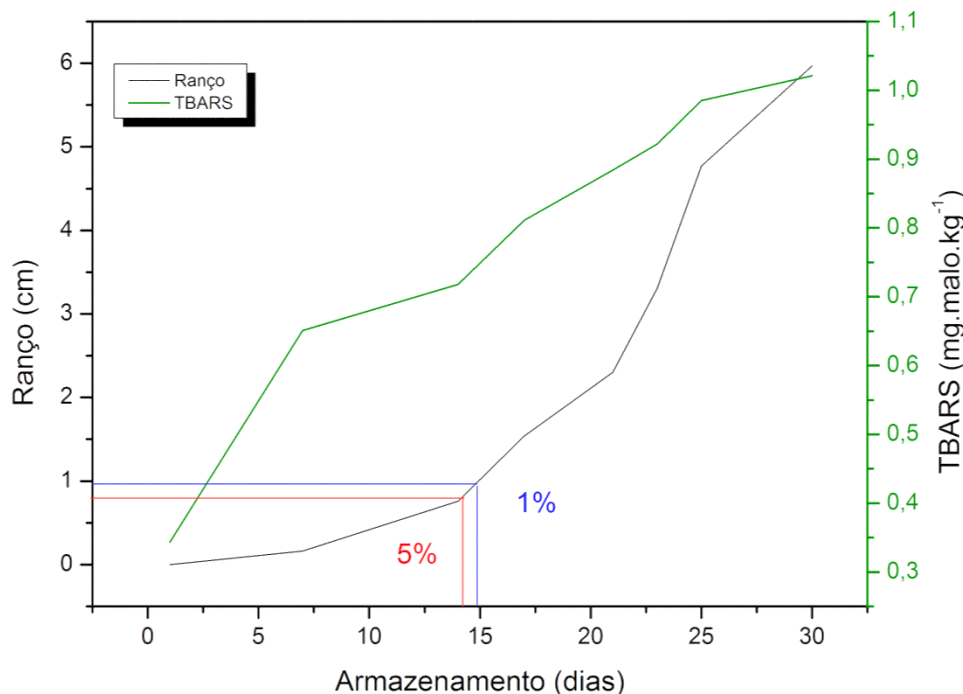


Figura 21 – Ponto de corte para hambúrguer de Carpa capim, com 30 dias de armazenamento sob refrigeração, e oxidação lipídica por TBARS (mg.malonaldeído.kg⁻¹)

Assim como Del Nobile et al., (2009) encontraram 28 dias de vida útil para o hambúrguer refrigerado de *blue fish*, Comi et al., (2015) verificaram para hambúrguer comercial bovino 12 dias de vida útil refrigerado. Selgas; García; Calvo, (2009) analisaram hambúrguer bovino refrigerado por 17 dias, irradiado e adicionado ou não de licopeno o produto encontrou-se microbiologicamente aceitável no período, onde notou-se que, a amostra não irradiada depois do sétimo dia já demonstrou perda mais acentuada de cor e maior taxa de crescimento microbológico, valores que não mudaram significativamente no produto irradiado. Nos três estudos o armazenamento foi realizado em embalagens de alta barreira a gases, com fechamento em atmosferas modificadas.

Tanto a análise de sobrevivência quanto o *cut-off point* mostraram-se eficientes na avaliação e estimativa da vida útil do hambúrguer de Carpa capim analisado durante 30 dias sob refrigeração. Ambos determinaram que a vida útil do produto não passou da metade do tempo de armazenamento utilizado, ou seja, 15 dias refrigerado. Resultado esse importante para a aplicabilidade desse produto no mercado.

5.4 ANÁLISE DA VIDA ÚTIL POR NIR

Muitas vezes um método de calibração univariada leva o modelo a uma predição limitada. A espectroscopia NIR aliada ao método quimiométrico multivariado, PLS, permite identificar *outliers*, mudanças espectrais que na verdade são apenas ruído, trazendo resultados satisfatórios para sistemas multicomponentes (CONZEN, 2006). Modelos de regressão por PLS podem ser construídos para se relacionar o número de onda determinado pela espectroscopia em função das análises de referência.

5.4.1 Análises físico-químicas de referência para estimativa da vida útil

O objetivo do TBARS é quantificar o malonaldeído (MDA), um dos principais produtos da decomposição dos hidroperóxidos de ácidos graxos poliinsaturados, formado durante o processo oxidativo dos lipídios. O TBA, principal reagente utilizado nessa metodologia, reage com os tecidos produzindo coloração rosa, resultado da formação de um complexo entre os compostos oxidados de gordura, principalmente o MDA com o TBA. A intensidade da cor é proporcional à quantidade de MDA, medida por espectroscopia (ST. ANGELO et al., 1996 apud OSAWA; DE FELÍCIO; GONÇALVES, 2005). Os valores foram calculados por meio da curva de calibração da Figura 22, onde foi obtido um R^2 de 0,999, ou seja, altamente confiável para o cálculo.

O Índice de Iodo não obteve diferença significativa ($p > 0,05$) entre matéria-prima e produto (no tempo inicial), resultando em valores próximos aos tabelados para gordura animal (38-46) (ALSBERG; TAYLOR, 1928). De acordo com Alsberg; Taylor, (1928) e Maia, (2006) quanto maior o Índice de Iodo, mais insaturado é o óleo/gordura, mais provável então é de ser um óleo, pois esse é conhecido por ser fluido devido suas insaturações, com valores acima de $70 \text{ mg I}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$. Quanto mais insaturado o óleo, mais susceptível a oxidação lipídica, ou seja, mais provável de rancificar essa amostra.

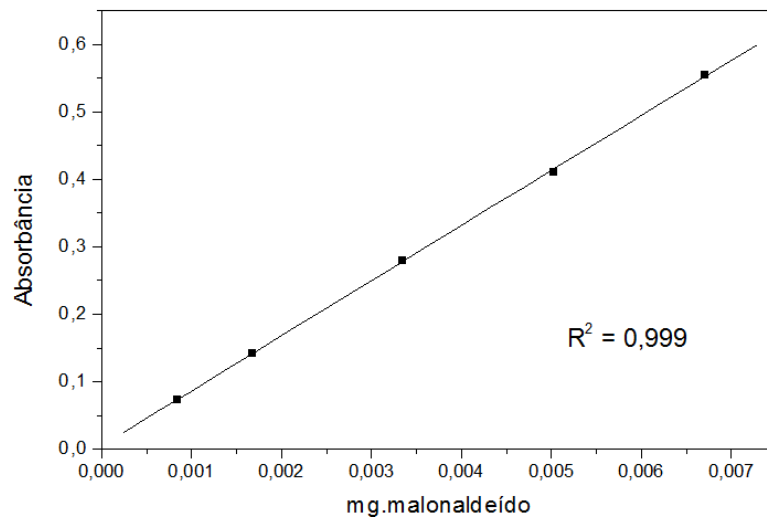


Figura 22 – Curva de calibração para análise de TBARS

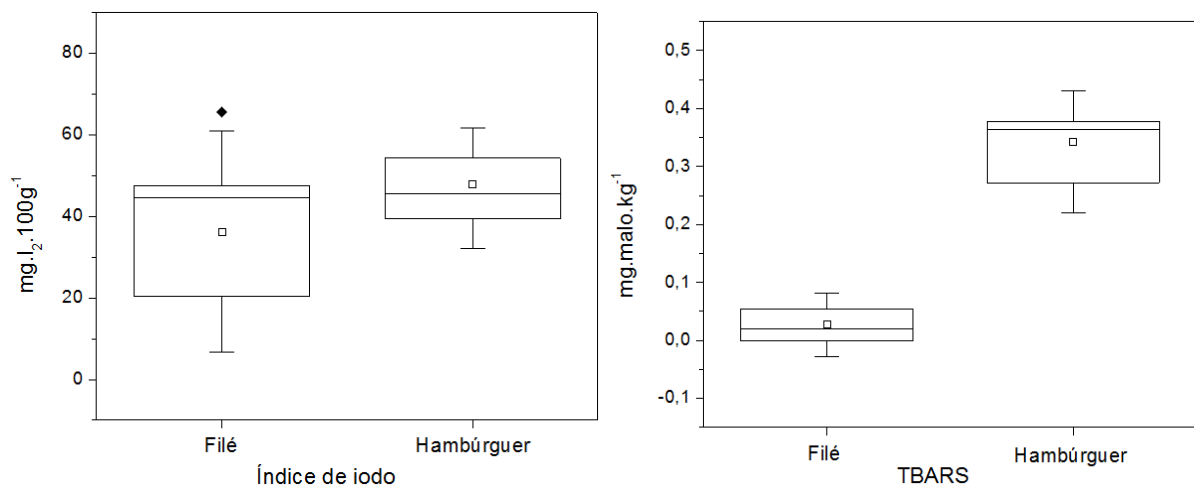


Figura 23 – Representação em *box plot* do Índice de Iodo e TBARS do filé e hambúrguer de Carpa capim. Médias (□); Medianas (—); Outliers (♦). Outliers 65,58; 5,71

Na Figura 24 podemos ver a reação de halogenação, que é uma reação de adição favorecida pelo escuro quando há Iodo em excesso no meio, sendo possível visualizar com o indicador amido. Na presença de luz a reação de substituição é favorecida, por isso a reação [e conduzida na ausência de luz (MAIA, 2006).

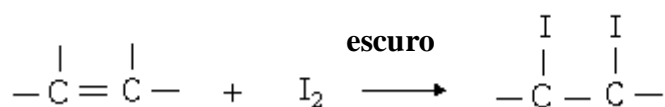


Figura 24 – Reação de adição que acontece no escuro na análise de Índice de Iodo

Nota-se que no hambúrguer não houve diferença significativa apesar do aumento no Índice de Iodo, de 36 mg I₂.100g⁻¹ para 48 mg I₂.100g⁻¹ decorrente da adição de gordura na formulação do hambúrguer. Como foi utilizada uma gordura vegetal hidrogenada que contém poucas insaturações, na tentativa de não interferir nos resultados, a análise não verificou maiores diferenças, fator esse influenciado também pela baixa densidade dos dados.

A baixa densidade nos valores (Figura 23) foi verificada com uma mediana superior a média, sendo essa então subestimada pela variabilidade dos dados. Foi possível observar que é uma análise, da qual são obtidos valores muito diferentes, que assim como a análise de lipídios, pode estar relacionada com a amostragem, onde uma amostra pode conter um depósito de gordura, e outra amostra não.

Já a análise de TBARS mostrou valores densos e com médias bem próximas das medianas, que mostram que o hambúrguer mesmo fresco já possui oxidação lipídica mesmo que com valores baixos (0,34 mg de malonaldeído.kg⁻¹) quando comparado com o filé de Carpa capim (0,03 mg de malonaldeído.kg⁻¹). Valores os quais são corroborados por Selgas; García; Calvo, (2009), que encontrou 0,52 mg de malonaldeído.kg⁻¹ para hambúrguer bovino no dia zero (0) de análise e por Tokur et al., (2006) que encontraram 0,16 mg de malonaldeído.kg⁻¹ para *fish fingers* de Carpa no tempo inicial.

A Tabela 12 mostra que o Índice de Iodo não foi eficaz para mensurar a extensão da oxidação lipídica durante sua vida útil de 30 dias, pois nenhuma média diferiu significativamente das outras. Isso acontece devido à variabilidade dos dados como mostra o *box plot* da Figura 25.

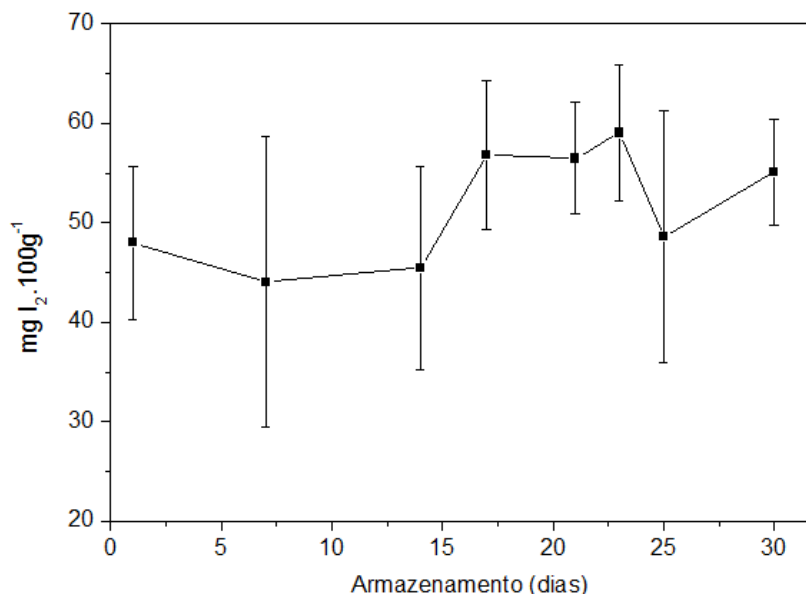


Figura 25 – Índice de Iodo para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias sob refrigeração

Valores de 28 a 65 mg I₂.100g⁻¹ foram encontrados durante os dias de análise, o que mostra um aumento durante o período estudado, mesmo não sendo um aumento linear (Figura 25). Esse fato no entanto, indica que o produto está cada vez mais susceptível a oxidação durante sua vida útil, e isso também está ligado com a perda de textura/firmeza devido o aumento das insaturações e aos vários produtos da rancificação (DEVINE; DIKEMAN, 2014; FERRARI, 1998). Contudo o Índice de Iodo não foi útil individualmente para prever qualidade e estabilidade de gordura devido a todos os fatores que influenciam esse fator, Gheisari, (2011), encontrou correlação negativa entre Índice de Iodo e TBARS, para carne de frango, gado e camelo.

A oxidação lipídica no hambúrguer de Carpa capim refrigerado, foi confirmada pela análise de TBARS (Figura 26), que mostrou aumento linear, e pouco desvio padrão da média. Nos primeiros sete dias de armazenamento o aumento foi mais acentuado (0,3-0,6), dobrando de valor e depois mostrou-se mais lento, não chegando ao dobro desse valor até o 30º dia de armazenamento.

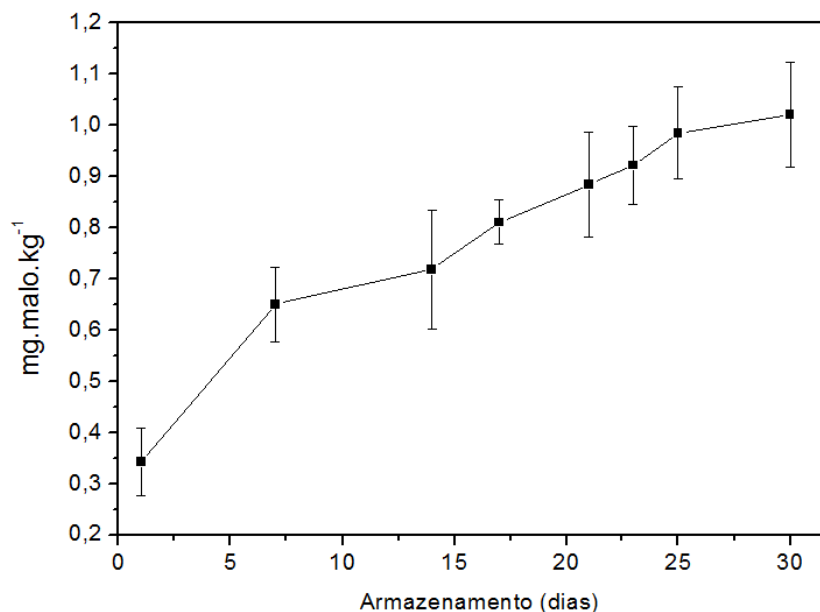


Figura 26 – TBARS para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias sob refrigeração

A oxidação lipídica ocorre até mesmo durante o congelamento, como relata Tokur et al., (2006) que obtiveram $0,27 \text{ mg malonaldeído.kg}^{-1}$ para carne moída congelada com 5 meses de armazenamento. Os resultados obtidos para hambúrguer de Carpa capim (Tabela 12) mostraram que a refrigeração permite aumento de $0,65 \text{ mg}$ de malonaldeído. kg^{-1} do dia 7 para $1,02 \text{ mg}$ de malonaldeído. kg^{-1} para o dia 30 de armazenamento sob refrigeração. Valores próximos de $0,48 \text{ mg}$ de malonaldeído. kg^{-1} foram encontrados para hambúrguer de tilápia refrigerado com 17 dias de armazenamento (SELGAS; GARCÍA; CALVO, 2009), quase duas vezes esse valor foi encontrado no mesmo período no presente estudo.

O hambúrguer fresco (dia 1) diferiu significativamente ($p < 0,05$) dos demais até o dia 30, sendo que as amostras dos dias 25 e 30 não diferiram entre si para TBARS. Essas foram as maiores diferenças encontradas para o TBARS, sendo que entre essas, as amostras do dia 7 só não diferem do dia 14, mas também diferem das demais, provando que essa análise é capaz de diferenciar os hambúrgueres e ajuda a determinar a estabilidade da gordura presente no produto estudado.

Tabela 12 – Análises físico-químicas de referência dos hambúrgueres

	Dia 1	Dia 7	Dia 14	Dia 17	Dia 21	Dia 23	Dia 25	Dia 30
Índice de Iodo (mg I ₂ .100g ⁻¹)	48,00 ^a ± 7,72	44,06 ^a ± 14,65	45,44 ^a ± 10,19	56,80 ^a ± 7,43	56,45 ^a ± 5,62	59,04 ^a ± 6,84	48,57 ^a ± 12,63	55,11 ^a ± 5,31
pH	5,76 ^e ± 0,03	6,36 ^c ± 0,03	6,10 ^d ± 0,05	6,36 ^c ± 0,06	6,95 ^a ± 0,15	6,73 ^b ± 0,15	6,91 ^a ± 0,05	6,14 ^d ± 0,06
A_w	0,970 ^a ± 0,006	0,969 ^{ab} ± 0,002	0,965 ^b ± 0,001	0,966 ^b ± 0,001	0,965 ^b ± 0,001	0,968 ^{ab} ± <0,001	0,968 ^{ab} ± <0,001	0,967 ^{ab} ± 0,002
TBARS (mg de malonaldeído.kg⁻¹)	0,343 ^c ± 0,066	0,651 ^c ± 0,072	0,718 ^{cd} ± 0,115	0,811 ^{bd} ± 0,043	0,884 ^{ab} ± 0,103	0,922 ^{ab} ± 0,090	0,985 ^a ± 0,076	1,021 ^a ± 0,102

ANOVA com comparação de médias de Tukey; n=9; (p<0,05). Letras iguais na mesma linha denotam que não há diferença significativa entre as amostras.

A análise de pH (Figura 27) obteve resultados muito interessantes e que puderam ser correlacionados posteriormente com a análise sensorial dos hambúrgueres.

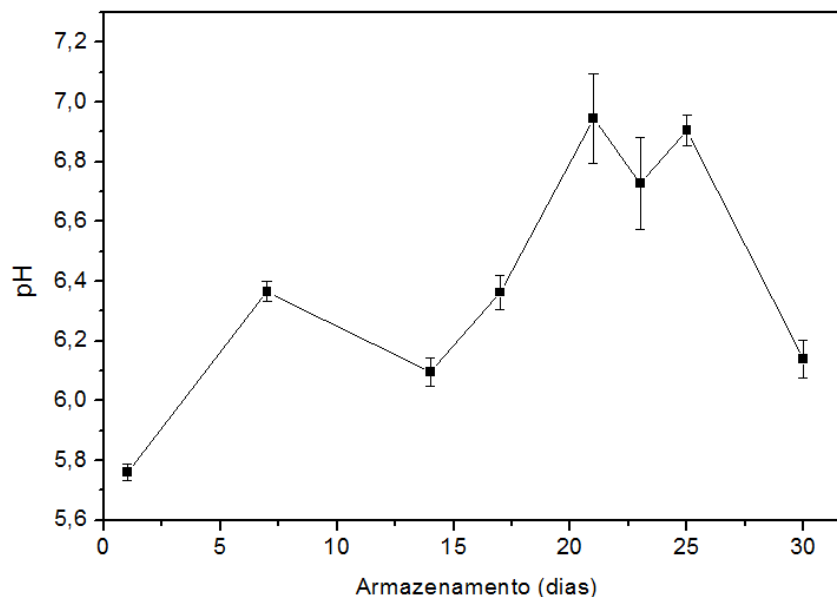


Figura 27 – Análise de pH para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias sob refrigeração

O pH aumentou, com um pico no dia 21 de armazenamento (6,95), e depois diminuiu gradativamente, pelos motivos já explicados anteriormente, com um queda mais acentuada, entre os dias 25 (6,91) e 30 (6,14). Em um produto com 79% de filé de Carpa capim moído, o pH é altamente afetado pela atividade da carne. Se fosse avaliado o frescor da carne da formulação, no dia 21 a carne do hambúrguer não seria mais considerada fresca, porém o frescor não é avaliado no produto devido aos aditivos e conservantes adicionados, então o comportamento da carne já não é mais o mesmo.

O dia 21 e 25 diferiram significativamente ($p < 0,05$) de todos os outros, e o hambúrguer fresco também não se assemelhou a nenhum outro estatisticamente mostrando que o pH conseguiu diferenciar e indicar a estabilidade do hambúrguer de Carpa capim.

A A_w teve o perfil contrário ao do pH (Figura 28), conforme as LAB reagem com o meio (outras bactérias foram inibidas pelo vácuo), a quantidade de água livre diminui, pois é utilizada nas reações e aumenta depois que as bactérias são inibidas, o que foi acompanhado pelo aumento de pH e diminuição do mesmo.

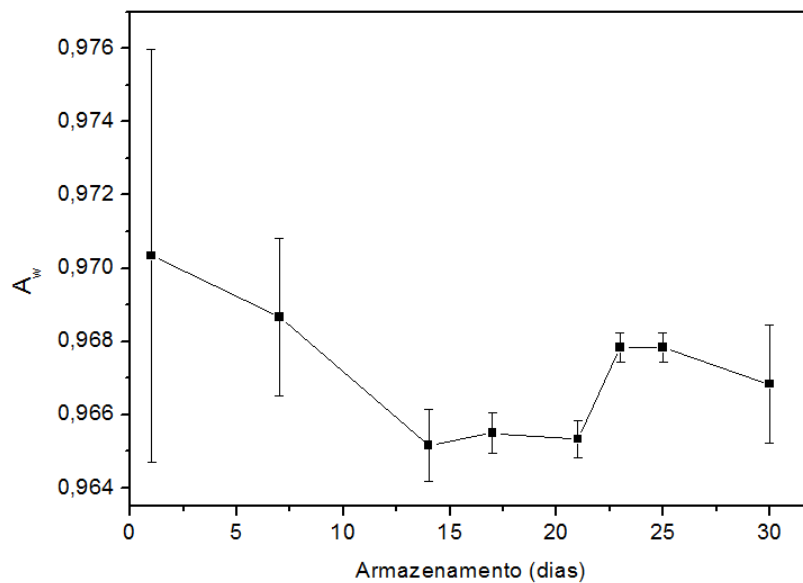


Figura 28 – Análise de A_w para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias sob refrigeração

Entretanto, os valores de A_w não conseguiram diferenciar os hambúrgueres, pois obtiveram valores muito parecidos ao longo de 30 dias de armazenamento, e pouca densidade de valores no início das análises. Santillan e Morales (1992) encontraram, em produto tipo hambúrguer com 100% de carne de Carpa, armazenado em diferentes condições do presente estudo, a 25°C, uma ligeira diferença significativa na queda da A_w durante um mês de análises semanais, e aumento das bactérias mesofílicas nesse caso, sem crescimento de patógenos, e 5 dias de vida útil.

No caso desse estudo, a embalagem a vácuo influenciou no comportamento da A_w , em que a disponibilidade de água aumentou no final. No entanto, se embalagens com permeabilidade ao vapor d'água fossem utilizadas, apenas perda de água aconteceria para estabilização com o meio.

5.4.1.1 Análise de cor

Por meio da Tabela 13 é possível notar que o músculo branco difere significativamente do vermelho quanto aos parâmetros a^* e b^* , justamente devido à presença da mioglobina em maior quantidade no músculo vermelho (MANCINI; HUNT, 2005). A Figura 29 representa essa diferença graficamente em espaço 2D no diagrama de

cromaticidade na escala CIE L*a*b*. É possível verificar que a luminosidade L* aumenta no hambúrguer (Tabela 14), isso ocorre porque a carne foi lavada, e a remoção de pigmentos reflete na maior luminosidade deixando a carne mais clara (FOGAÇA et al., 2015; NOGUEIRA, 2016), ou seja, valores mais próximos de 100, que indicam o branco puro.

O NaCl no último ciclo das lavagens alcalinas tem dois objetivos: remoção de cor e água. O cloreto Na⁺ e Cl⁻ enfraquece as ligações entre a mioglobina e o músculo, liberando-o no meio, e também se liga a água facilitando a sua remoção para que não haja excesso com todas as lavagens e assim, obter umidade similar ao músculo de pescado no final (CHAIJAN et al., 2006; ORDÓÑEZ, 2005).

Tabela 13 – Cor dos filés de Carpa capim

	L*	a*	b*	c	h
Músculo Branco	43,99 ^a ± 2,54	-1,09 ^b ± 1,21	-0,73 ^b ± 1,29	1,99 ^a ± 0,75	191,71 ^a ± 48,67
Músculo Vermelho	41,87 ^a ± 6,15	11,74 ^a ± 3,83	4,15 ^a ± 1,26	12,50 ^a ± 3,87	20,23 ^b ± 5,74

ΔE = 13,89. Teste T avaliando duas amostras com variâncias diferentes n=9 (p<0,05). Letras iguais na mesma coluna denotam que não há diferença significativa entre as amostras.

Tabela 14 – Análise de cor nos hambúrgueres de Carpa capim

	Dia 1	Dia 7	Dia 14	Dia 17	Dia 21	Dia 23	Dia 25	Dia 30
L*	55,60 ^{ab} ± 4,07	53,92 ^b ± 4,90	55,54 ^{ab} ± 5,57	56,93 ^{ab} ± 2,49	55,28 ^{ab} ± 4,42	60,77 ^a ± 2,71	58,68 ^{ab} ± 5,09	58,94 ^{ab} ± 5,07
a*	0,50 ^a ± 2,53	-0,32 ^a ± 1,50	0,04 ^a ± 1,57	1,01 ^a ± 1,50	0,42 ^a ± 1,25	0,97 ^a ± 0,82	1,79 ^a ± 3,20	3,62 ^a ± 6,31
b*	14,89 ^a ± 4,47	15,20 ^a ± 2,10	15,73 ^a ± 1,91	17,14 ^a ± 1,50	15,78 ^a ± 2,28	19,61 ^a ± 2,69	18,04 ^a ± 4,16	19,13 ^a ± 2,79
ΔE	-	1,895	2,119	1,977	2,218	6,716	2,739	2,146
c	15,07 ^a ± 4,52	15,27 ^a ± 2,11	15,81 ^a ± 1,92	17,22 ^a ± 1,60	15,84 ^a ± 2,23	19,65 ^a ± 2,71	18,31 ^a ± 4,51	19,23 ^a ± 2,85
h	90,50 ^a ± 9,52	91,73 ^a ± 5,46	90,36 ^a ± 5,99	86,86 ^a ± 4,49	88,29 ^a ± 5,26	87,26 ^a ± 2,36	85,78 ^a ± 8,08	85,53 ^a ± 3,52

ANOVA com comparação múltipla de Tukey; n=9; (p<0,05). Letras iguais na mesma linha denotam que não há diferença significativa entre as amostras. ΔE realizado entre pares subsequentes, H1 com H2 etc.

O ΔE de 13,89 que diferencia os músculos nos diz que a diferença de cor entre o branco e o vermelho é percebida a olho nu. Já entre os hambúrgueres essa diferença obteve valores limítrofes, ou seja, mais próximos de dois, com exceção dos dias 21 e 23 (6,71). Mas a diferença de cor entre os hambúrgueres já não é tão perceptível (Figura 29), sugere-se que pela mistura dos ingredientes da formulação, como os temperos.

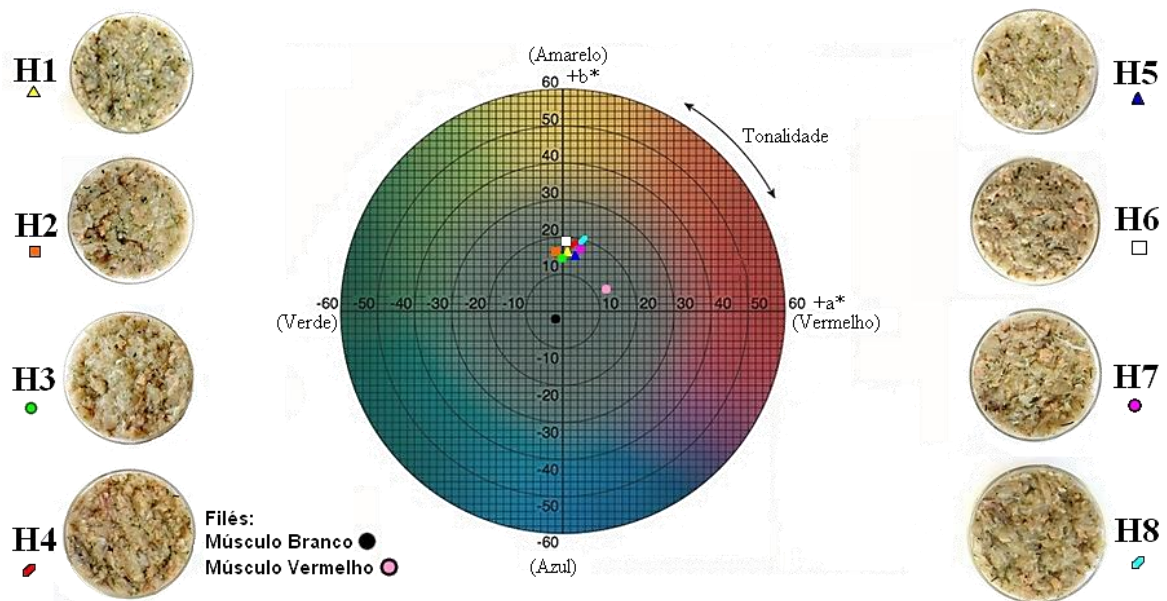


Figura 29 – Diagrama de cromaticidade para os músculos branco e vermelho dos filés de Carpa capim e dos hambúrgueres durante 30 dias de armazenamento sob refrigeração; H1 = 7 dias de armazenamento; H8 = 30 dias de armazenamento.

Dos parâmetros de cor analisados somente a luminosidade L^* apresentou ligeiro aumento com diferença significativa, e com exceção da tonalidade (h) os outros parâmetros também aumentaram, mas sem diferença estatística.

Os valores de c (croma) e h (hue - ângulo de tonalidade) trouxeram a saturação/pureza das cores, que se encontram mais intensas e por isso no centro do diagrama de cromaticidade. O valor c representa a força da cor, o quanto ela se diferencia do neutro, cinza (KELLY; JUDD, 1976). É possível observar que todos os hambúrgueres permaneceram próximos do centro (cinza-neutro) na representação gráfica; e distantes das cores que representam a mistura da matéria-prima utilizada, dos filés provenientes dos músculos branco e vermelho.

Nogueira, (2016) encontrou valores parecidos para a Carpa capim, sendo L^* 49,64 na mistura dos músculos branco e vermelho, a^* 5,68 e b^* 12,87; L^* 53,54 para a carne processada e lavada, com um a^* de 3,87 e b^* 12,81. Nota-se no presente estudo que o músculo branco a^* e b^* são negativos, e quando há mistura dele com o vermelho o resultado são valores positivos para o filé de Carpa e no caso do hambúrguer fresco. Contudo, no hambúrguer deve ser levado em conta que os temperos adicionados interferiram na cor e não deve ser considerado, portanto, como apenas carne de pescado.

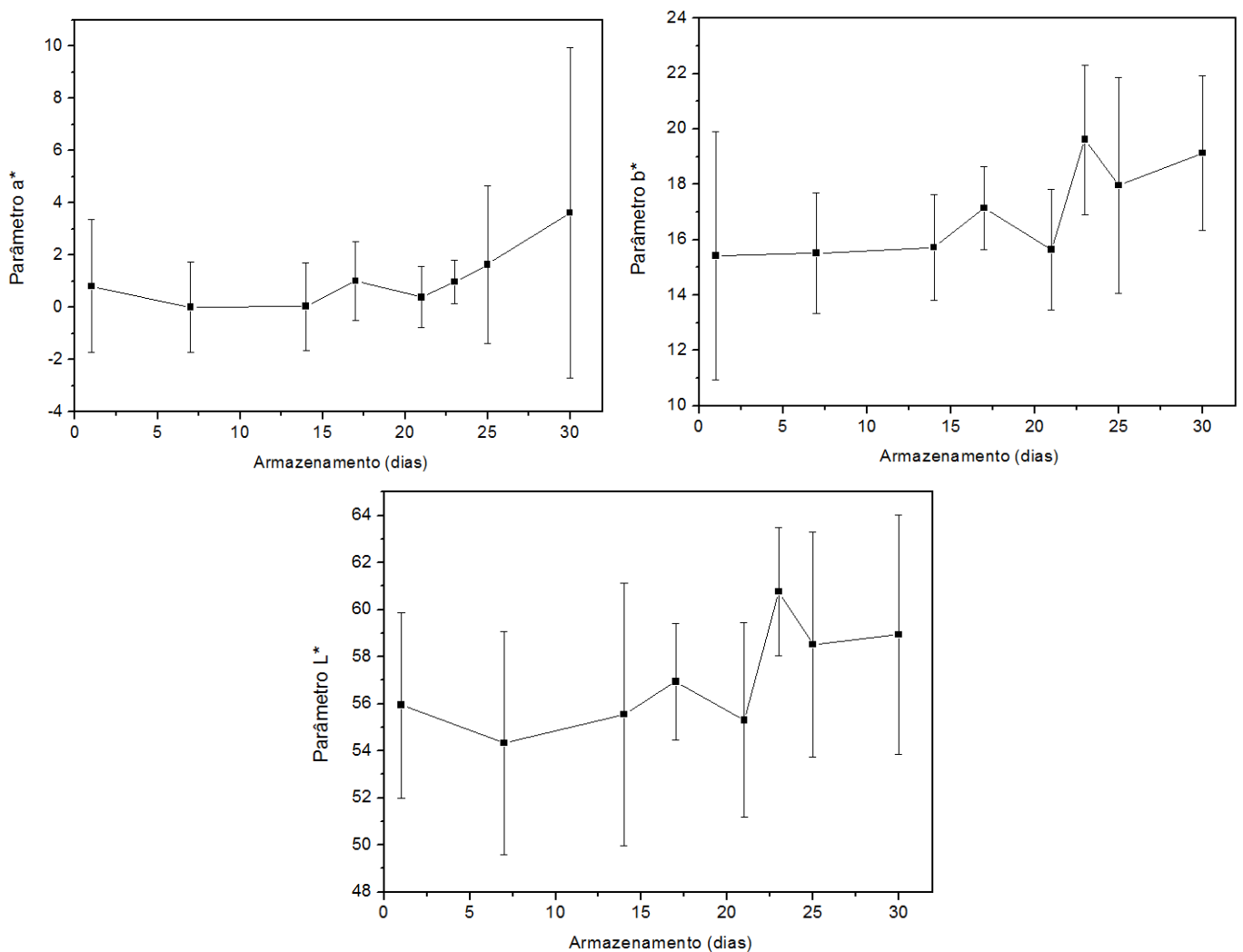


Figura 30 – Comportamento dos parâmetros de cor $L^*a^*b^*$ para hambúrguer de Carpa capim durante 30 dias de armazenamento sob refrigeração

O ΔE feito com todos os hambúrgueres (Tabela 15), mostrou que depois do dia 23 todos eles tinham diferença de cor a olho nu, e essa diferenciação começou no 14º de armazenamento.

Tabela 15 – ΔE entre hambúrgueres

	Dia 1	Dia 7	Dia 14	Dia 17	Dia 21	Dia 23	Dia 25	Dia 30
Dia 1	-	1,895	0,960	2,663	0,949	7,016	4,590	6,234
Dia 7		-	2,119	3,820	1,653	8,248*	5,931	7,495
Dia 14			-	1,977	0,463*	6,578	4,273	5,995
Dia 17				-	2,218	4,566	2,117	3,849
Dia 21					-	6,716	4,306	5,904
Dia 23						-	2,739	3,256
Dia 25							-	2,146
Dia 30								-

Valores maiores que dois (2,0) indicam diferença de cor observada a olho nu. *Maior e menor diferença.

5.4.2 Modelo para A_w

O acompanhamento da vida útil dos hambúrgueres foi realizado para gerar modelos matemáticos por PLS a partir dos dados espectroscópicos e das análises de referência de pH, A_w , Índice de Iodo, TBARS, sensorial do sabor ranço e cor, ao longo do intervalo de 30 dias. Os modelos de PLS foram validados pelo conjunto-teste (Test set) e pela validação cruzada, testando-se o melhor pré-processamento para cada atributo analisado.

A regressão por PLS no espectrômetro, fornece a opção de se construir um modelo sem pré-tratamento. Na tentativa de melhorar o ajuste do PLS, todos os pré-processamentos (PS) foram testados no conjunto de dados. A Tabela 16 mostra os melhores resultados de todas as tentativas de pré-processamento dos dados espectroscópicos de A_w , sendo eles: Primeira, Segunda derivada, MIN/MAX e *Standard Normal Variate* (SNV).

O *Rank* é um valor de 0 a 10, representando os fatores utilizados pelo PLS. Os menores valores do Rank representam grandes mudanças no espectro e valores próximos de 10 expressam pequenas mudanças espectrais e podem abranger ruído das linhas espectrais. Rank próximo de 5 é considerado ideal para construção de modelos por PLS, pois está centralizado e captando as mudanças mais importantes (CONZEN, 2006).

Quatro modelos de PLS foram construídos para a atividade de água, A_w , além do modelo gerado sem PS, que encontrou melhor ajuste em *Straight Line Substraction* (SLS),

com correlação R^2 de 70,02%, RPD 1,92 e Rank 8 no Test Set (validação externa); além de R^2 de 90,56% na calibração (Tabela 16).

Bons modelos também foram gerados quando utilizou-se o MIN/MAX e a segunda derivada como pré-processamento. A primeira derivada utilizada como pré-processamento gerou o modelo com o menor coeficiente de correlação, 63,31%, sendo portanto, não adequado para a construção de modelos preditivos para atividade de água em hambúrgueres de Carpa capim. O modelo com o PS MIN/MAX + SLS apresentou coeficiente de determinação de 85,06% para a calibração, 73,09% na validação externa (Figura 31) e com Rank 6, sendo este eleito o melhor modelo para se prever atividade de água de hambúrgueres de pescado de Carpa capim.

Tabela 16 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de A_w comparado ao resultado sem PS

Calibração			Validação Cross			Validação Test Set		
R^2 (%)	RMSEC	RPD	R^2 (%)	RMSECV	RPD	R^2 (%)	RMSEP	RPD
SEM PS = [SLS] – Rank 8								
90,56	0,00099	3,25	59,50	0,00189	1,59	70,02	0,00146	1,92
PS [SNV] + NO PREPROCESSING – Rank 9								
93,71	0,00083	3,99	68,77	0,00167	1,79	72,96	0,00142	1,99
PS [MIN/MAX] + SLS – Rank 6*								
85,06	0,00123	2,59	45,06	0,0022	1,36	73,09*	0,00142	1,93
PS [1st DER] + MIN/MAX – Rank 5								
66,22	0,00183	1,72	12,73	0,00277	1,07	63,31	0,00165	1,66
PS [2nd DER] + SLS – Rank 6								
81,42	0,00138	2,32	37,2	0,00236	1,27	68,94	0,00152	2,00

*Pré-processamento que melhorou o desempenho encontrado pelo PLS.

O R^2 representa a porcentagem de variância que foi reproduzida pelo modelo predito. O coeficiente de correlação de 70 e 73% é considerado baixo nesse tipo de análise, acima de 90% este R^2 é considerado adequado para análise de sólidos no NIR (CONZEN, 2006). R^2 de 80% é considerado um limite de confiabilidade quando se trata de coeficiente de correlação (ANDRÉS et al., 2007). Esse coeficiente de determinação com R^2 relativamente baixo quando comparado aos demais modelos pode ser explicada pela dispersão de dados em torno da reta, como é possível se observar na Figura 32. Além deste fato, os dados de A_w não apresentaram distribuição normal, analisada pelo teste de Kolmogorov–Smirnov ($p < 0,01$).

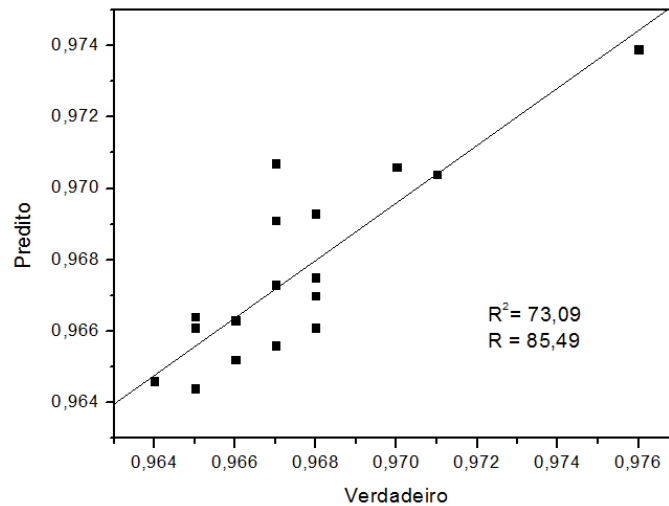


Figura 31 – Correlação entre os valores reais (observados) e preditos para validação externa Test Set dos resultados de A_w com PS [MIN/MAX] + SLS pela modelagem por PLS

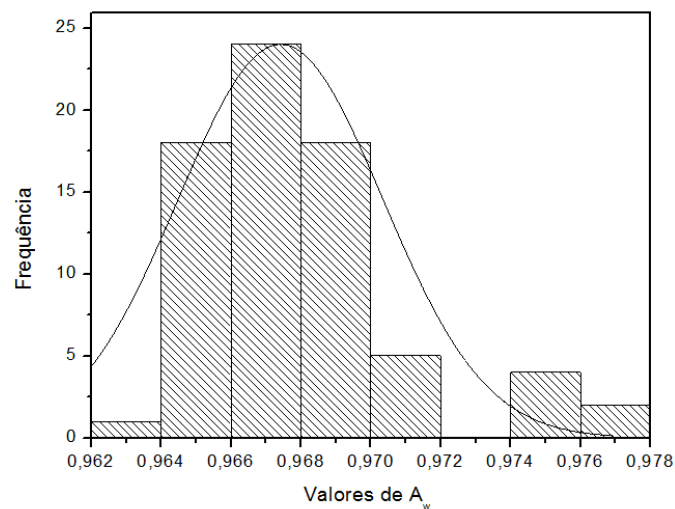


Figura 32 – Histograma dos dados de atividade de água A_w com destaque para a distribuição (linha contínua).

O PS melhorou a correlação dos dados, e por isso o modelo escolhido para a A_w foi o com PS [MIN/MAX] + SLS. O coeficiente de determinação R^2 melhorou, e o Rank também ficou mais centralizado (valor 6). Além do RPD para o modelo de calibração ter ficado acima de 2, valor considerado adequado (DAL ZOTTO et al., 2008).

A razão entre o RMSEP e RMSECV (RMSEP/RMSECV) do modelo de PLS para atividade de água foi de 0,65 – valor que quanto mais próximo de um (1,0) –, indica maior robustez do modelo (PÁSCOA; MAGALHÃES; LOPES, 2013). A alta frequência de

respostas similares para A_w contribuiu para coeficientes de determinação baixos da modelagem por PLS.

5.4.3 Modelo para pH

Para a análise de pH, sem PS foi aceito como melhor ajuste o *1st Derivative* + SLS, com R^2 de 95,12%, RPD 4,79 e Rank 7 (Tabela 17) no Test Set (validação externa) e R^2 de 84,97% para a calibração. O PS Primeira Derivada calcula a derivada do espectro, deixando os sinais mais acentuados em ênfase no lugar das bandas mais planas, aumentando a homogeneidade dos sinais (CONZEN, 2006; MAZUR et al., 2014).

Nenhum PS melhorou a correlação dos dados. A razão entre o RMSEP e RMSECV (RMSEP/RMSECV) foi de 0,92, indicando um modelo mais robusto que o encontrado para a A_w . A qualidade preditiva do modelo também é comprovada pelo erro de calibração cruzada, RMSECV (0,0936), quanto menor esse valor, melhor a correlação entre os dados brutos e os preditos pelo modelo (CONZEN, 2006). Este modelo com essas características pode ser considerado preciso. A distribuição dos dados é normal, quando analisada pelo teste de Kolmogorov–Smirnov ($p > 0,20$).

Tabela 17 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de pH comparado ao resultado sem PS

Calibração			Validação Cross			Validação Test Set		
R^2 (%)	RMSEC	RPD	R^2 (%)	RMSECV	RPD	R^2 (%)	RMSEP	RPD
SEM PS = [1st DER] + SLS – Rank 7								
84,97	0,168	2,58	48,17	0,0936	1,39	95,12	0,0869	4,79
PS [SNV] + SLS – Rank 7								
83,35	0,176	2,45	42,91	0,299	1,32	77,16	0,187	2,09
PS [MIN/MAX] + SLS – Rank 8								
83,61	0,177	2,47	24,89	0,344	1,15	90,64	0,12	3,30
PS [1st DER] + 1st DER + MSC – Rank 5								
77,20	0,264	2,09	34,34	0,325	1,23	86,59	0,143	2,82
PS [2nd DER] + 1st DER – Rank 8								
87,18	0,158	2,79	17,18	0,365	1,12	72,05	0,207	2,01

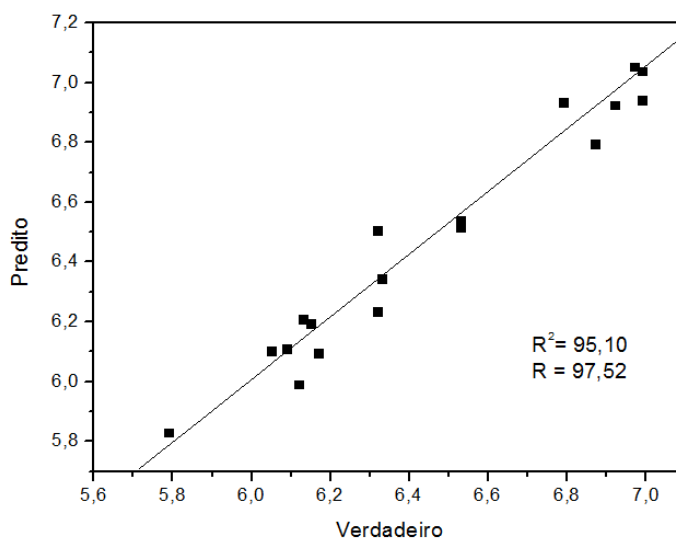


Figura 33 – Correlação entre o valor real (observado) e o valor previsto pelo modelo – validação externa Test Set dos resultados de pH com PS 1ª Derivada + SLS

O ajuste linear por PLS para o modelo pH pode ser visto na Figura 33. A amplitude dos dados de pH foram maiores do que para o modelo de atividade de água. Maiores amplitudes podem ser melhores para modelagem por PLS.

O RPD é o quociente do desvio padrão entre valores verdadeiros e preditos pelo modelo, e está diretamente relacionado com a variância explicada pelo R^2 . Este índice demonstrou nesse caso que o modelo para pH apresentou uma distribuição adequada. Valores de RPD maiores que 3,0 são considerados bons, maiores que 8,0 são excelentes (CONZEN, 2006). Diante deste fato, o modelo encontrado para o pH apresentou aptidão para controle de qualidade de hambúrgueres de Carpa capim, com RDP próximo de 5,0.

5.4.4 Modelo para Índice de Iodo

O melhor modelo gerado para o Índice de Iodo apresentou R^2 92,81%, RPD 3,75 e Rank 6 (Figura 34) no Test Set (validação externa) e R^2 de 79,32% para calibração, sem PS e utilizando-se a Segunda derivada. Na tentativa de melhorar o R^2 para este modelo, outros ajuste foram realizados sobre este mesmo conjunto de dados (Tabela 18).

A distribuição dos dados foi normal quando analisada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov ($p > 0,20$) e o histograma da Figura 35 confirma esta distribuição gaussiana dos dados.

Tabela 18 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de Índice de Iodo comparado ao resultado sem PS

Calibração			Validação Cross			Validação Test Set		
R ² (%)	RMSEC	RPD	R ² (%)	RMSECV	RPD	R ² (%)	RMSEP	RPD
SEM PS = 2nd DER – Rank 6								
79,32	2,22	2,20	3,557	4,45	1,02	92,81	1,27	3,75
PS [SNV] + MIN/MAX e PS [MIN/MAX] + MIN/MAX – Rank 10								
80,66	2,29	2,27	87,16	6,32	0,731	75,16	2,36	2,01
PS [1st DER] + 2nd DER – Rank 10								
94,19	1,28	4,15	43,81	5,59	0,836	71,1	2,54	1,91
PS [MSC] + 1st DER + MSC – Rank 10								
90,82	1,50	3,30	48,84	5,92	0,824	89,44	1,54	3,09

Nenhum dos PS melhorou o coeficiente de correlação dos modelos para o Índice de Iodo. A razão entre o RMSEP e RMSECV (RMSEP/RMSECV) para o Índice de iodo foi de 0,28, indicando um modelo pouco robusto. A qualidade preditiva do modelo também é duvidosa pelo RMSECV (4,45) encontrado. O ajuste com segunda derivada calcula a segunda derivada do espectro, avalia até mesmo bandas mais planas e retira flutuações da linha base (CONZEN, 2006). O modelo PLS para o índice de iodo não foi considerado adequado devido aos baixos índices de performance dos modelos.

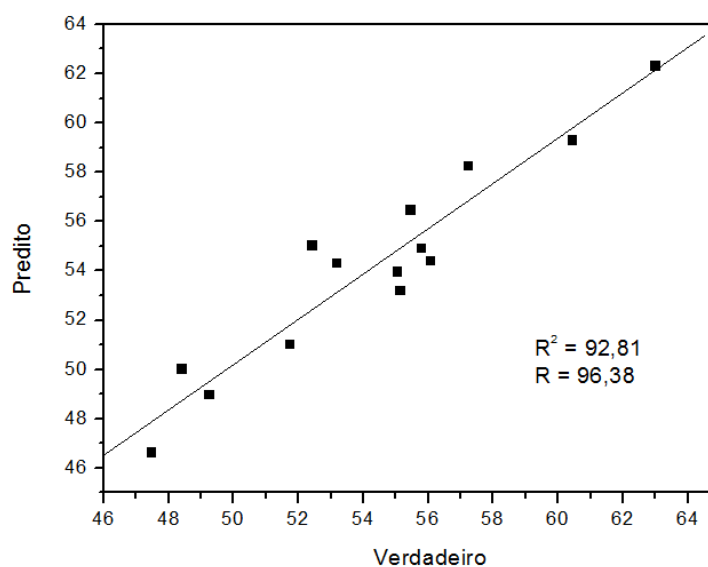


Figura 34 – Correlação entre o valor real (observado) e valor previsto pelo modelo – validação externa Test Set dos resultados para Índice de iodo com ajuste Segunda derivada

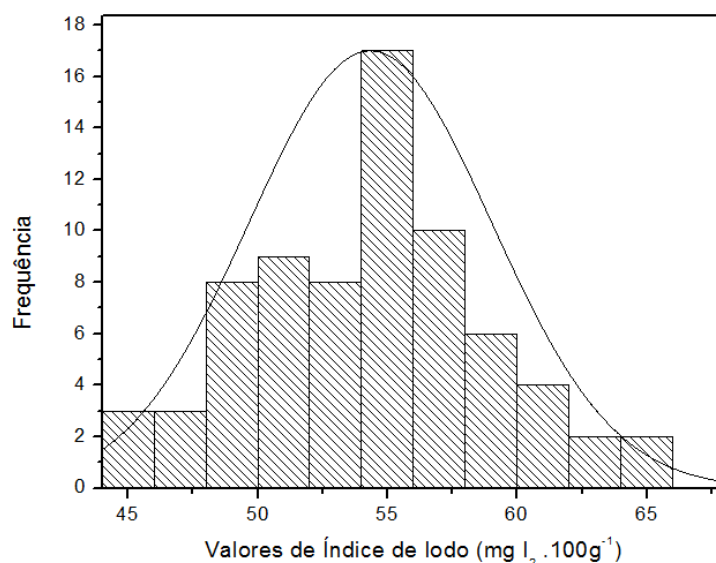


Figura 35 – Histograma dos dados para Índice de iodo com destaque para a distribuição normal (linha contínua)

5.4.5 Modelo para TBARS

O melhor modelo para análise de TBARS foi sem nenhum pré-processamento e com ajuste adequado para a primeira derivada com *Multiplicative Scatter Correction* (MSC). O coeficiente de correlação, R^2 , foi 94,4%, RPD 4,34 e Rank 3 (Figura 36) no Test Set (validação externa) e R^2 de 55,49% para calibração.

Na tentativa de melhorar o coeficiente de determinação, todos os PS foram aplicados e os melhores modelos estão relatados na Tabela 19. O PS [*Vector Normalization* - SNV] + Primeira derivada + MSC com Rank 2 melhorou a correlação e o RPD para 5,71, onde demonstra a aptidão do modelo para controle de qualidade. A distribuição dos dados foi normal, quando analisada pelo teste de Kolmogorov–Smirnov ($p > 0,20$).

Tabela 19 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de TBARS comparado ao resultado sem PS (continua)

Calibração		Validação Cross			Validação Test Set			
R^2 (%)	RMSEC	RPD	R^2 (%)	RMSECV	RPD	R^2 (%)	RMSEP	RPD
SEM PS = [1st DER] + MSC – Rank 3								
55,49	0,158	1,5	35,33	0,182	1,24	94,40	0,0484	4,34
PS [COE] + 2nd DER – Rank 2								

Tabela 19 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de TBARS comparado ao resultado sem PS (conclusão)

Calibração			Validação Cross			Validação Test Set		
R ² (%)	RMSEC	RPD	R ² (%)	RMSEC	RPD	R ² (%)	RMSEC	RPD
71,78	0,177	1,88	58,73	0,136	1,56	59,84	0,132	1,60
PS [SNV ou MSC] + 1st DER + MSC e PS[1st DER] + MSC – Rank 2*								
54,13	0,157	1,48	28,5	0,062	1,18	94,70*	0,0482	5,71
PS [2nd DER] + 1st DER + MSC – Rank 6								
57,11	0,158	1,53	18,53	0,203	1,11	90,36	0,0649	3,30

* Pré-processamento que melhorou o desempenho do modelo por PLS.

A correlação e o RPD mostraram-se adequados apesar da maioria dos dados estarem mais concentrados nos valores mais altos como mostrado no histograma na Figura 37. A razão entre o RMSEP e RMSECV (RMSEP/RMSECV) foi de 0,77, indicando um modelo robusto. A qualidade preditiva do modelo também é confirmada pelo baixo valor do RMSECV (0,062). O valor de 0,15 encontrado para RMSEC corrobora resultados de (SINELLI et al., 2010) para FT-NIR com carne moída, que encontrou 0,10 para esse parâmetro e 0,12 para o RMSECV.

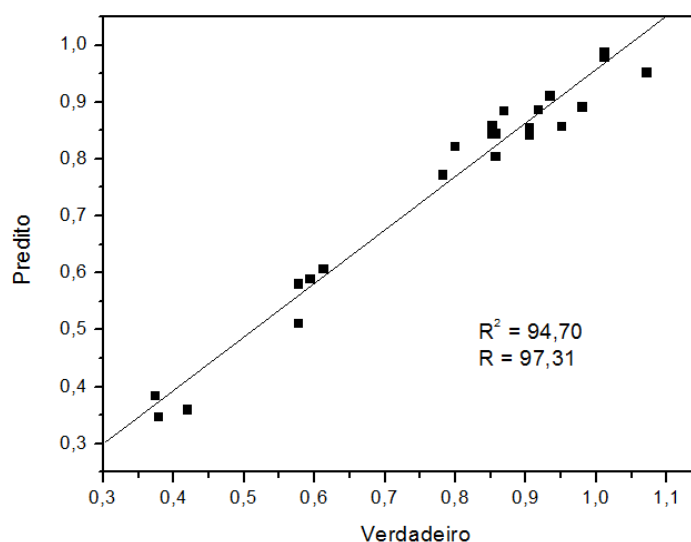


Figura 36 – Correlação entre o valor real (observado) e o valor previsto pelo modelo – validação externa Test Set dos resultados para TBARS com ajuste PS [SNV] + Primeira derivada + MSC

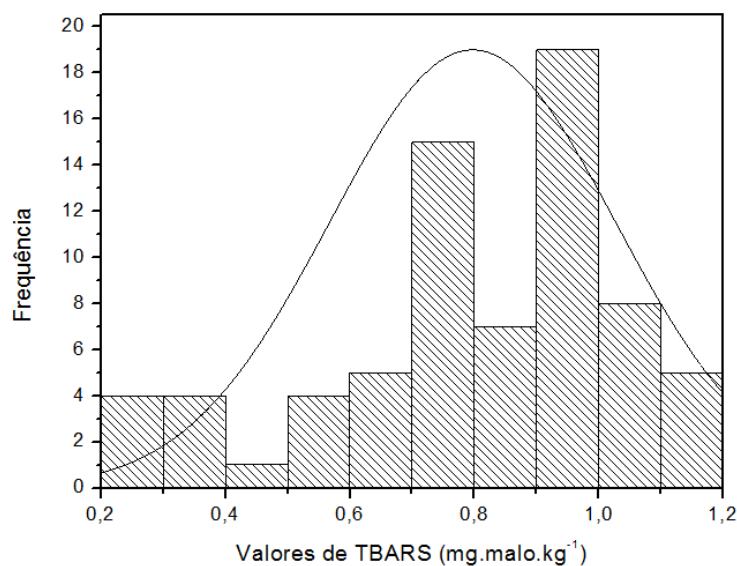


Figura 37 – Histograma dos dados para TBARS com destaque para a distribuição normal (linha contínua)

5.4.6 Modelo para ranço

Para os resultados da análise sensorial de ranço nos hambúrgueres, sem PS foi obtido como melhor ajuste a Segunda derivada, com R^2 94,11%, RPD 4,21 e Rank 5 (Figura 38) no Test Set (validação externa) e R^2 de 53,42% para calibração. Na tentativa de melhorar essa correlação, todos os PS foram aplicados e os melhores estão relatados na Tabela 20.

Tanto para o modelo de TBARS quanto para o de ranço, a calibração que envolve 70% das respostas, resultou em um R^2 relativamente baixo, isso pode ter ocorrido, pois houve alta frequência de valores próximos de zero nas análises iniciais e aumento rápido dos valores com posterior estabilização dos mesmos. Este fato acarreta maior acúmulo de dados no início da reta da regressão, o que diminuiria o coeficiente de correlação para a calibração.

Tabela 20 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de ranço comparado ao resultado sem PS (continua)

Calibração			Validação Cross			Validação Test Set		
R^2 (%)	RMSEC	RPD	R^2 (%)	RMSECV	RPD	R^2 (%)	RMSEP	RPD
SEM PS = [2nd DER] – Rank 5								
53,42	1,98	1,47	13,63	0,92	0,938	94,11	0,541	4,21
PS [SNV] + 2nd DER – Rank 5								

Tabela 20 – Melhores resultados dos PS aplicados aos dados de ranço

(conclusão)

Calibração			Validação Cross			Validação Test Set		
R ² (%)	RMSEC	RPD	R ² (%)	RMSECV	RPD	R ² (%)	RMSEP	RPD
54,99	1,95	1,49	14,56	2,92	0,936	86,65	0,573	2,76
PS [1st DER] + 2nd DER – Rank 7								
61,93	1,84	1,62	26,33	3,09	0,892	76,55	1,06	2,07
PS [2nd DER] + 1st DER + SLS – Rank 7								
61,88	1,84	1,62	25,06	3,07	0,897	76,93	1,05	2,08
PS [MSC] + 1st DER – Rank 8								
61,86	1,86	1,62	85,17	3,74	0,736	73,59	0,824	1,95

Os dados não se apresentaram normais pelo teste de normalidade de Kolmogorov–Smirnov ($p < 0,05$) e como mostra o histograma da Figura 39. E como dito anteriormente a alta frequência de valores próximos a zero no início das análises contribuiu para este fato.

O RPD de 4,21 também confirma a qualidade do modelo. Dados provenientes de análise sensorial raramente demonstram distribuição normal, pois o julgamento de provadores treinados apresentam-se de maneira bem homogênea na maioria dos casos deste tipo de análise.

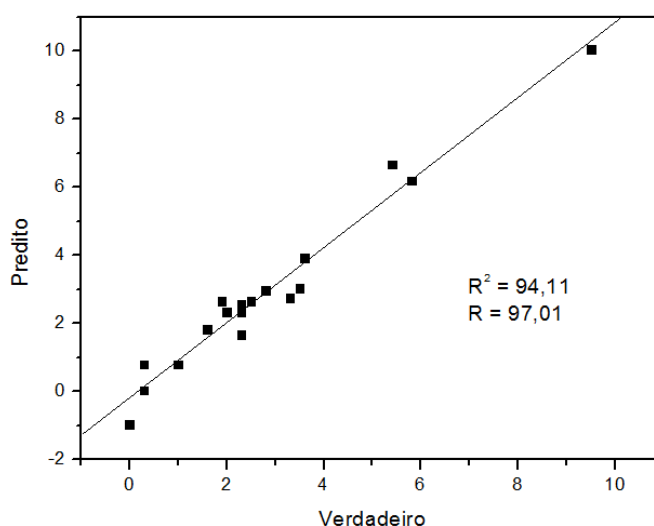


Figura 38 – Correlação entre o valor real (observado) e o valor previsto pelo modelo – validação externa Test Set para os resultados de ranço (cm) com ajuste pela Segunda derivada

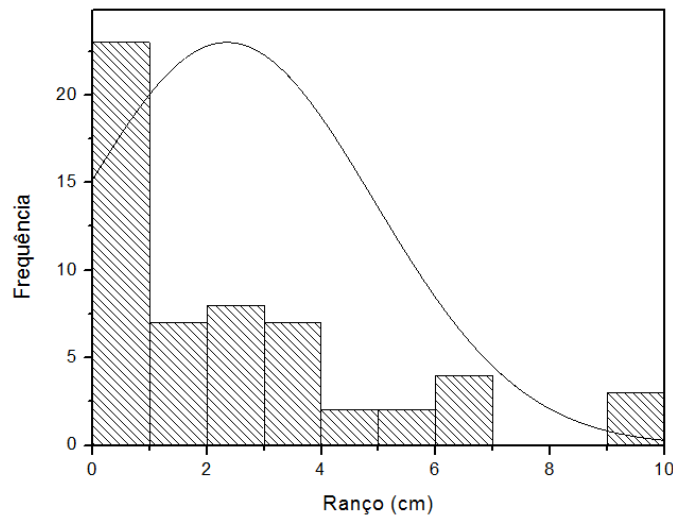


Figura 39 – Histograma dos dados para ranço com destaque para a distribuição (linha contínua)

A razão entre o RMSEP e RMSECV ($RMSEP/RMSECV$) foi de 0,58, indicando robustez intermediária. A qualidade preditiva analisada pelo RMSECV, também, obteve um valor mais alto que os demais modelos testados, de 0,92.

5.4.7 Modelo para Análise de Cor

No intuito de se poder analisar a diferença de cor durante o armazenamento relacionada com o teor de mioglobina de pescados de Carpa capim, tentou-se elaborar modelos preditivos de dados espectroscópicos para essa matriz com a coloração dos hambúrgueres.

Os resultados para análise de cor mostraram-se inaptos para gerar modelos, com coeficiente de correlações baixos (Figura 40), 52,87% para o parâmetro L^* , 5,23% para o parâmetro a^* e 1,31% para o parâmetro b^* no Test Set (validação externa).

Sinelli et al., (2010) encontraram uma boa correlação (96%) no FT-NIR para o parâmetro a^* em carne moída, porém os erros RMSECV (2,71) e RMSEC (1,94) mostraram-se altos, pondo em dúvida a preditividade e robustez dos modelos. Andrés et al., (2008), entretanto encontraram R^2 de 29 - 51% para os parâmetros a^* e b^* de cor em bife de gado refrigerado, com valores próximos ou abaixo de 1,0 para o RPD, considerando impossível

estimar essas duas variáveis pelo NIR. Os parâmetros a^* e b^* não puderam ser estimados por PLS e dados espectroscópicos (NIR) no presente estudo, devido ao baixo valor de R^2 .

Os modelos com baixos coeficientes de correlação para dados espectroscópicos não são adequados para previsões em regressões geradas pelos mínimos quadrados parciais (PLS) para coloração de carne de peixe. O baixo teor de mioglobina neste tipo de carne branca (pescado) não pôde ser detectado por este tipo de espectroscopia.

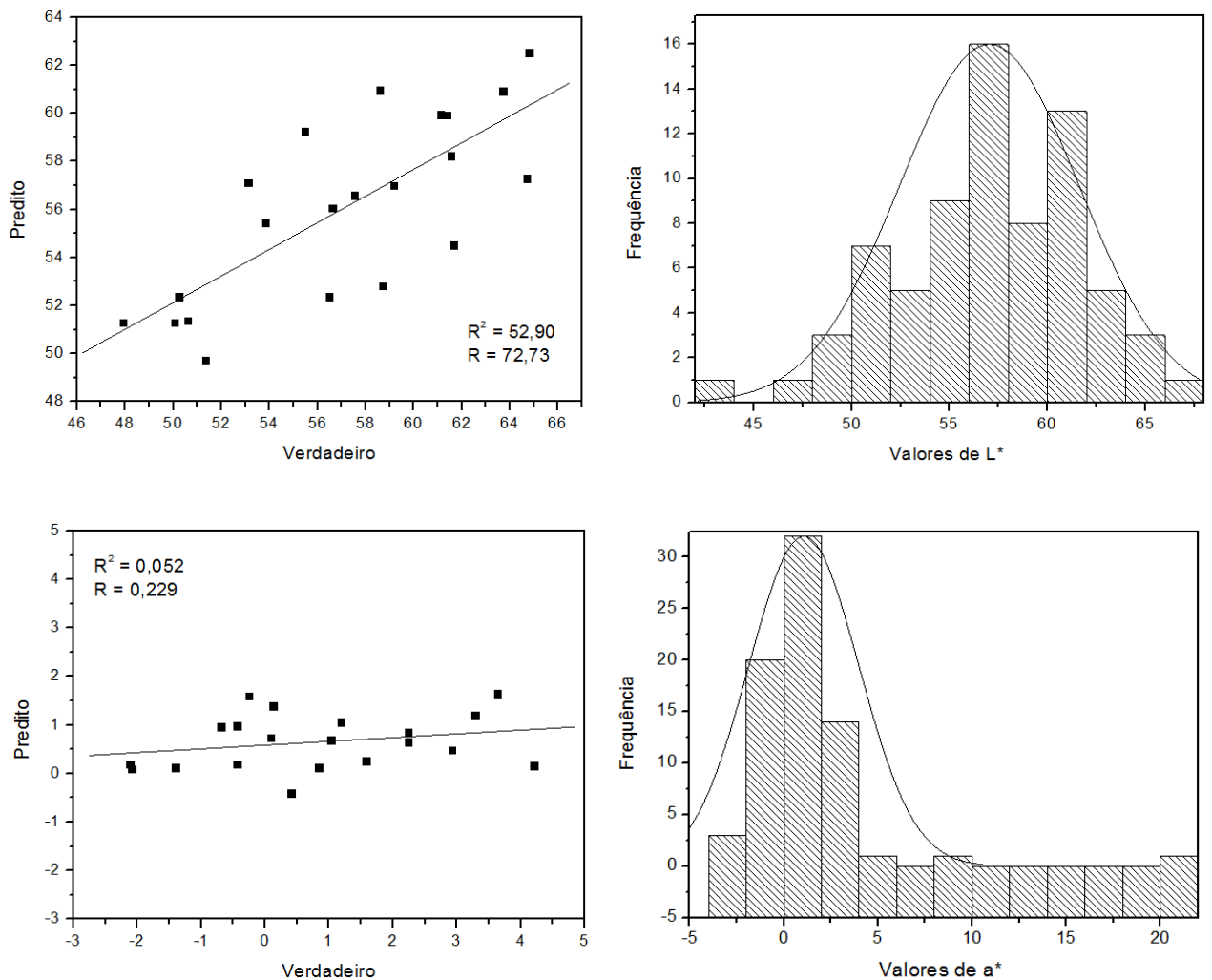


Figura 40 – Análise de cor L^* a^* e b^* : Distribuição dos dados demonstrados pela validação externa (Test set) e pelo histograma dos dados (continua)

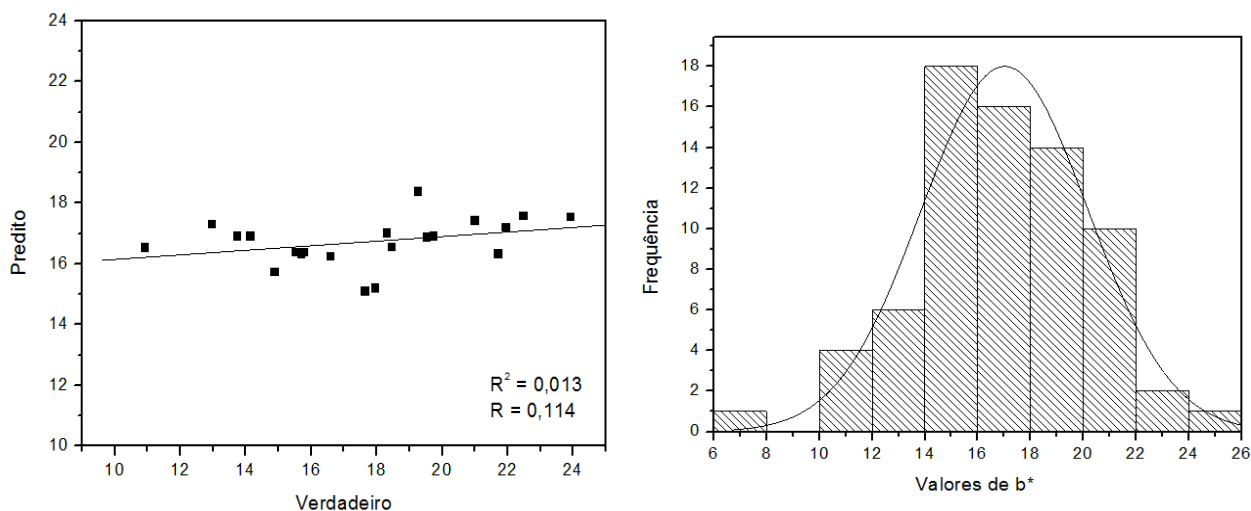


Figura 40 – Análise de cor L* a* e b*: Distribuição dos dados demonstrados pela validação externa (Test set) e pelo histograma dos dados (conclusão)

5.4.8 Análise espectral dos dados

A Tabela 21 mostra um resumo dos modelos PLS obtidos por FT-NIR discutidos anteriormente, bem como as regiões espectrais selecionadas para as construções dos melhores modelos. Os anexos A ao F mostram os espectros do NIR para cada modelo encontrado destacando suas faixas espectrais utilizadas.

Tabela 21 – Teste de Normalidade e regiões espectrais utilizadas pelo FT-NIR

Parâmetro	Normalidade por Kolmogorov-Smirnov	Regiões espectrais	R ² (%)	RPD
Iodo	p > 0,20	7506,2 – 5446,4 cm ⁻¹	92,81	3,75
pH	p > 0,20	9404,0 – 7498,5 cm ⁻¹	95,12	4,79
		6102,2 – 5770,5 cm ⁻¹		
A _w	p < 0,01**	9404,0 – 7498,5 cm ⁻¹	73,09	1,93
Ranço	p < 0,05**	5454,2 – 4597,9 cm ⁻¹	94,11	4,21
TBARS	p > 0,20	4428,1 – 4243,0 cm ⁻¹	94,70	5,71
L	p > 0,20	7506,2 – 6094,5 cm ⁻¹	52,87	1,53
		4605,6 – 4420,4 cm ⁻¹		
a*	p < 0,05**	9404,0 – 6094,5 cm ⁻¹	5,23	1,03
		4605,6 – 4243,0 cm ⁻¹		
b*	p > 0,20	6102,2 – 5446,4 cm ⁻¹	1,31	1,05

**Não segue distribuição normal

Desses pode-se ressaltar o espectro para o ranço (Anexo E), que foi selecionado em sua região de sobretom, característica de ácidos carboxílicos, presentes em ácidos graxos (CONZEN, 2006), exatamente em 5250 cm^{-1} no primeiro sobretom e de $4900\text{-}4600\text{ cm}^{-1}$ na região de combinação.

O espectro do NIR para as amostras de hambúrgueres apresentou comportamento atípico no vigésimo primeiro dia de análise. O espectro geral (Anexo F) mostra as linhas espectrais das amostras H21 destoando-se e distanciando-se das demais amostras neste dia de análise. A partir do 21º dia de armazenamento o ranço dos hambúrgueres se tornou mais intenso, como detectado também pela equipe treinada da análise sensorial.

Curiosamente, a atividade de água não foi detectada em suas regiões características pela espectroscopia de infravermelho próximo ($7500\text{-}6400$; $5400\text{-}4900\text{ cm}^{-1}$). Entretanto, no espectro geral das leituras, os picos mais acentuados encontram-se exatamente nessa região, o que é compreensível e aceitável, visto que 75% do hambúrguer é constituído de água, portanto com alto teor de umidade.

As regiões abrangidas por esses picos estão em combinação de HOH, primeiro sobretom de OH e alongamento de OH, assim como encontrado para carne moída por Sinelli et al., (2010). Inclusive o espectro do NIR encontrado nesse estudo é bastante similar com o encontrado para carne moída, com as mesmas unidades de absorbância, como mostra a Figura 41.

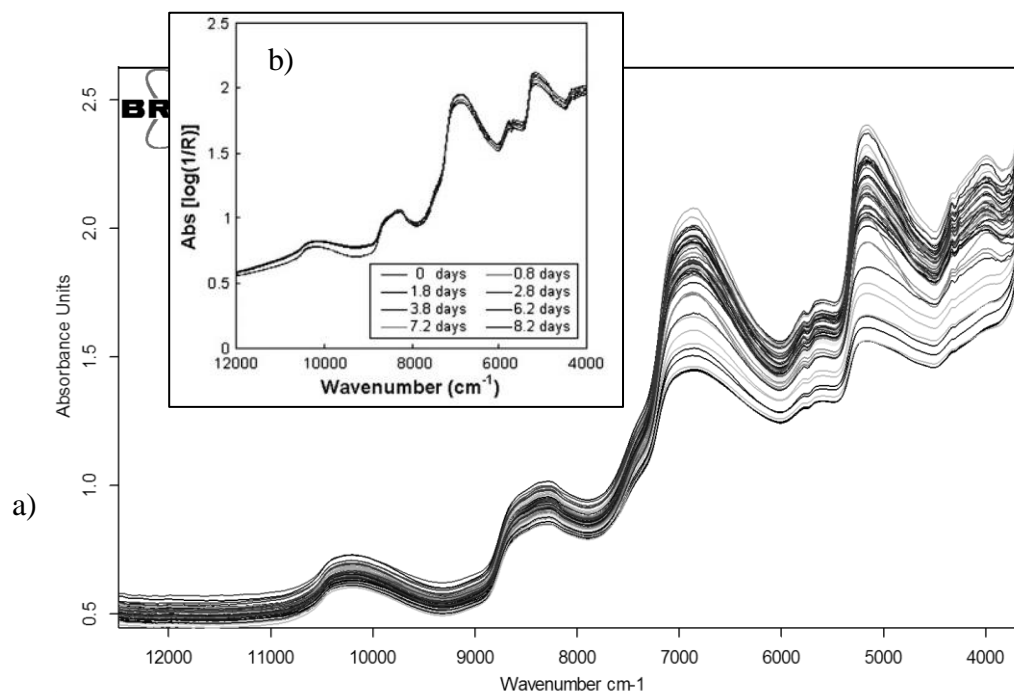


Figura 41 – Comparação entre espectros do FT-NIR para a) hambúrguer de Carpa capim e b) carne moída (SINELLI et al., 2010); ambos refrigerados e embalados com embalagens de alta barreira a gases

5.4.9 Estimativa da vida útil por meio do NIR

O NIR nos últimos anos vem sendo cada vez mais explorado para análise de controle de qualidade, qualitativa e quantitativa, em pequena e larga escala (ANDRÉS et al., 2008; LI; QU HAIBIN, 2010; RIBEIRO; FERREIRA; SALVA, 2011). Como tentativa de também estimar a vida útil do hambúrguer de Carpa capim por meio do NIR, o resultado do sabor ranço (cm) proveniente da análise sensorial foi comparado com o tempo de armazenamento em gráfico (Figura 42). Como o resultado obtido pela equipe treinada para o sabor ranço foi considerado o limite da vida útil, a quantidade de ranço (cm) calculada no *cut-off point* foi utilizada para saber o final da vida útil pelo NIR.

Ajustes linear e exponencial foram aplicados, pois, como o PLS é um método de regressão linear, e o ranço obteve aumento exponencial segundo resultado da avaliação sensorial, foi visto como importante testar ambos os ajustes. Pode-se notar (Tabela 22) que nenhum dos dois ajustes mostrou semelhança no valor final da vida útil comparado com a análise de sobrevivência e do método *cut-off point*. Com uma diferença entre 56% e 76% nos resultados, pode-se concluir que o NIR subestimou a vida útil, e não se mostrou efetivo para essa estimativa.

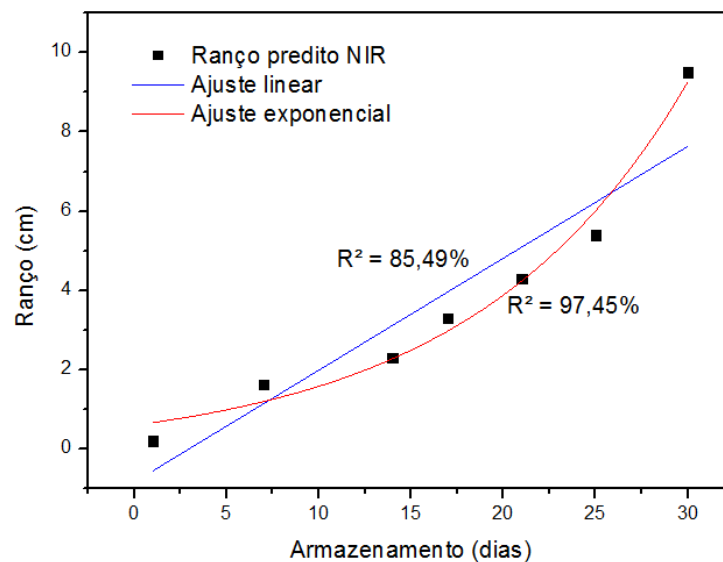


Figura 42 – Ajustes matemáticos para o ranço (cm) predito pelo NIR no modelo de validação externa (Test set)

Isso pode ter ocorrido, devido a não normalidade dos dados provenientes da análise sensorial, que foi utilizada como parâmetro limitante da vida útil do hambúrguer. Como já mencionado, muitos valores zero no começo da vida útil levaram a esse resultado.

Análises quimiométricas de dados espectrais por NIR combinados à parâmetros sensoriais são relativamente recentes, Rødbotten, Nilsen e Hildrum (2000) encontraram baixa correlação (0,34-0,51) entre análise de dados sensoriais da maciez da carne com os espectros do NIR. Andrés et al., (2007) também encontraram baixas correlações, (0,13-0,38) com análises sensoriais em carne de ovelha, mas sugeriram que talvez um grupo mais específico de características sensoriais fosse aplicado, ou que as amostras fossem selecionadas entre melhores e piores resultados, onde se poderia atingir maiores correlações. Ripoll et al., (2008) obtiveram baixas correlações no NIR para suculência e qualidade global em bifés, e um bom modelo ($R^2 = 97\%$) para maciez.

Tabela 22 – Diferença entre resultados do *cut-off point* e do sabor ranço predito pelo NIR

	1%	5%
Linear	6,49 dias Diferença = 56%	5,96 dias Diferença = 58%
Exponencial	5,11 dias Diferença = 66%	6,44 dias Diferença de 76%

*Diferença calculada baseando-se em 14,92 dias (*cut-off* 1%) e 14,34 dias (*cut-off* 5%).

Entretanto, bons modelos e correlações são encontrados pelos dados espectrais obtidos pelo NIR e conciliados à parâmetros físico-químicos em alimentos, como os modelos robustos encontrados para TBARS e pH no presente estudo. Estudos relataram que o conteúdo de gordura intramuscular obteve boa correlação com os dados espectrais do NIR em carne de ovelha (ANDRÉS et al., 2007), pH em bifés (ANDRÉS et al., 2008), TBARS em carne moída (SINELLI et al., 2010), e umidade em bifés (RIPOLL et al., 2008) todos com $R^2 > 84\%$.

Páscoa, Magalhães e Lopes, (2013) indicaram que modelos quimiométricos obtidos por dados espectrais do NIR são capazes de prever valores de antioxidantes, polifenóis e flavonóides em café de modo rápido e preciso. Li e Qu Haibin (2010) encontraram ótimas correlações para ácidos fenólicos em chá. Quanto a parâmetros sensoriais preditos por dados espectrais do NIR, Esteban-Díez, González-Sáiz e Pizarro, (2004) e Ribeiro, Ferreira e Salva, (2011) obtiveram bons modelos de calibração e validação para atributos sensoriais do café

(acidez, corpo, qualidade global, etc.), apontando a possibilidade de se estimar resultados sensoriais pelo NIR e acompanhar sua qualidade.

Entretanto, eles não acompanharam a vida útil para analisar se o NIR detecta instrumentalmente na mesma escala as diferenças obtidas pela avaliação sensorial. Além de que, os modelos de Ribeiro, Ferreira e Salva, (2011) obtiveram Ranks considerados altos (de 7 a 9) e erros não tão baixos como o esperado e Esteban-Díez, González-Sáiz e Pizarro, (2004) não realizaram uma validação externa.

Quando se utiliza o ser humano como parâmetro de medida, surgem inúmeras diferenças de resultado quando comparado com análises instrumentais e físico-químicas. Cada pessoa possui um limiar de percepção, e por isso fez-se necessário treinar uma equipe para avaliar o defeito ranço no hambúrguer.

Mesmo assim, como sugere as leis da psicofísica de Weber, Fechner e Stevens, quando o estímulo é fraco, próximo ao limiar, sensação e discriminação também são fracos (QUEIROZ; TREPTOW, 2006). Comportamento esse verificado pelo surgimento de vários zeros na escala de ranço para os hambúrgueres frescos e com sete dias de armazenamento. Esses resultados comprometeram a geração do modelo pelo PLS, mesmo mostrando que houve aumento exponencial no ranço, na análise sensorial da equipe treinada e por meio do TBARS.

Além disso, importante ressaltar que as amostras utilizadas nos testes sensoriais, não foram as mesmas físicas empregadas na análise físico-química e no NIR, embora todas tenham sido produzidas no mesmo dia e sob as mesmas condições, matéria-prima, embalagem e armazenamento. Isso pode explicar em partes a baixa correlação das respostas preditas pelo NIR, com os dias de armazenamento. Também, a sensibilidade do aparelho pode ter detectado apenas diferenças consideradas extremas, enquanto o painel treinado considerou diferenças mais sutis (ANDRÉS et al., 2007).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A matéria-prima Carpa capim apresentou-se dentro dos parâmetros da legislação para frescor e os resultados demonstraram altos teores de proteína e baixo teor de lipídios;
- O hambúrguer de Carpa capim obteve valores dentro da legislação brasileira para proteína e gordura no produto, além de mostrar valor calórico semelhante ao do filé do pescado utilizado como matéria-prima;
- Uma equipe para avaliar o sabor ranço foi selecionada e treinada com sucesso, e foi capaz de identificar e diferenciar o defeito em questão nas amostras de hambúrguer analisadas;
- As análises de referências durante a vida útil apontaram que o Índice de iodo e a A_w não foram capazes de diferenciar os hambúrgueres durante o armazenamento de 30 dias refrigerado; já o TBARS e o pH apresentaram resultados coerentes com as mudanças ocorridas na matriz hambúrguer durante o tempo de análise;
- A rancidez foi observada pela equipe sensorial treinada e corroborada pela análise de TBARS, onde ambos tiveram crescimento exponencial, com coeficientes de correlação superiores a 0,95;
- Modelos robustos foram obtidos com o NIR para os parâmetros ranço, TBARS e pH, resultado que não se repetiu para o Índice de iodo, A_w e cor;
- A análise de sobrevivência determinou o final da vida útil do hambúrguer de Carpa Capim em 17 dias, já o ponto de corte apontou 15 dias. Ambas metodologias mostraram-se eficientes para estimativa da vida útil do produto analisado, ao contrário do NIR que gerou grandes diferenças para o dia final da vida útil do hambúrguer de Carpa capim considerando os valores preditos pelo modelo para o ranço.

7 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, Waleska F.; ZAPATA, Jorge Fernando F.; ALMEIDA, Raquel S. Estado de frescor, textura e composição muscular da tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*) abatida com dióxido de carbono e armazenada em gelo. **Revista Ciência Agronômica**, v. 35, p. 264–271, 2004.

ALSBERG, Carl L.; TAYLOR, Alonzo E. **The Fats and Oils: A General View**. 1 ed ed. Stanford: Stanford University Press, 1928.

ANDRÉS, Sonia; MURRAY, I.; NAVAJAS, E. A.; FISHER, A. V.; LAMBE, N. R.; BÜNGER, L. Prediction of sensory characteristics of lamb meat samples by near infrared reflectance spectroscopy. **Meat Science**, v. 76, n. 3, p. 509–516, 2007.

_____. SILVA, A.; SOARES-PEREIRA, A. L.; MARTINS, C.; BRUNO-SOARES, A. M.; MURRAY, I. The use of visible and near infrared reflectance spectroscopy to predict beef *M. longissimus thoracis et lumborum* quality attributes. **Meat Science**, v. 78, n. 3, p. 217–224, 2008.

ANDRITSOS, Nikolaos D.; MATARAGAS, Marios; MAVROU, Elpida; STAMATIOU, Anastasios; DROSINOS, Eleftherios H. The microbiological condition of minced pork prepared at retail stores in Athens, Greece. **Meat Science**, v. 91, n. 4, p. 486–489, 2012.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official Methods of Analysis**. 17. ed. Washington, D.C. USA: AOAC, 2000.

ARES, Gastón; JAEGER, Sara R.; ANTÚNEZ, Lucía; VIDAL, Leticia; GIMÉNEZ, Ana; COSTE, Beatriz; PICALLO, Alejandra; CASTURA, John C. Comparison of TCATA and TDS for dynamic sensory characterization of food products. **Food Research International**, v. 78, n. 2015, p. 148–158, 2015.

ARES, Gastón; GIMÉNEZ, Ana; GÁMBARO, Adriana. Sensory shelf life estimation of minimally processed lettuce considering two stages of consumers' decision-making process. **Appetite**, v. 50, n. 2–3, p. 529–535, 2008.

ASTM. Standard Test Method for Sensory Analysis — Triangle Test. **ASTM Internacional**, p. 1–8, 2010.

AUGUSTO, Marta M. M; QUEIROZ, Maria I.; VIOTTO, Walkíria H. Seleção e treinamento de julgadores para avaliação do gosto amargo em queijo prato. **Ciência e Tecnologia de**

Alimentos, v. 25, n. 4, p. 849–852, 2005.

BASSO, Luanna; FERREIRA, Milena W.; SILVA, Alanderson R. Efeito do peso ao abate nos rendimentos dos processamentos do pacu (*Piaractus mesopotamicus*). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 63, n. 5, p. 1260–1262, 2011.

BELUSSO, Anne C. **Desenvolvimento de produto à base de pescado com potencial de criação na região Sudoeste do Paraná**. 2015. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

BLIGH, Graham E.; DYER, Justin W. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian journal of biochemistry and physiology**, v. 37, n. 8, p. 911–917, 1959.

BORGSTROM, Georg. Chapter 12 - Rigor mortis in fish. **Fish As Food VI: Production, Biochemistry, and Microbiology**, [S.l.]: Elsevier Science, 2012. p. 390–403.

BORRÁS, Eva; MESTRES, Montserrat; ACEÑA, Laura; BUSTO, Olga; FERRÉ, Joan; BOQUÉ, Ricard; CALVO, Angels. Identification of olive oil sensory defects by multivariate analysis of mid infrared spectra. **Food Chemistry**, v. 187, p. 197–203, 2015.

BRAGHIERI, Ada; PIAZZOLLA, Nicoletta; CARLUCCI, Angela; MONTELEONE, Erminio; GIROLAMI, Antonio; NAPOLITANO, Fabio. Development and validation of a quantitative frame of reference for meat sensory evaluation. **Food Quality and Preference**, v. 25, n. 1, p. 63–68, 2012.

BRASIL. Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal - RIISPOA. Decreto n° 30.691/1952. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 1980.

_____. Métodos analíticos para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes. Portaria n° 1, de 07 de outubro de 1981. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 1981.

_____. Diretrizes e normas regulamentadoras de pesquisas envolvendo os seres humanos. CNS/MS 196/96. Brasília, DF: Ministério da Saúde: **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 1996.

_____. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Peixe Fresco. Portaria nº 185, de 13 de maio de 1997. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 1997.

_____. Regulamento Técnico De Identidade e Qualidade De Hambúrguer. Instrução Normativa - IN - nº 20, de 31 de julho de 2000. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2000.

_____. Balanço 2013 do Ministério da Pesca e Aquicultura. Relatório de Resultados MPA. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2013.

CAI, Jianrong; CHEN, Quansheng; WAN, Xinmin; ZHAO, Jiewen. Determination of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content and Warner-Bratzler shear force (WBSF) in pork using Fourier transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1354–1360, 2011.

CALLEJO, María Jesús; VARGAS-KOSTIUK, María Eugenia; RODRÍGUEZ-QUIJANO, Marta. Selection, training and validation process of a sensory panel for bread analysis: Influence of cultivar on the quality of breads made from common wheat and spelt wheat. **Journal of Cereal Science**, v. 61, p. 55–62, 2015.

CAMARGO, J. B. J.; RADÜNZ NETO, J.; EMANUELLI, Tatiana; LAZZARI, Rafael; COSTA, M. L.; LOSEKANN, Marcos E.; LIMA, Ronaldo; SCHERER, Rodrigo; AUGUSTI, Paula R.; PEDRON, F. A.; MEDEIROS, Tanise S. Cultivo de alevinos de Carpa capim (*Ctenopharyngodon idella*) alimentados com ração e forragens cultivadas. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 12, n. 2, p. 211–215, 2006.

CAMPO, Maria M.; NUTE, Geoff R.; HUGHES, S. I.; ENSER, Mike; WOOD, Jeff. D.; RICHARDSON, Ian R. Flavour perception of oxidation in beef. **Meat Science**, v. 72, n. 2, p. 303–311, 2006.

CECCHI, Heloisa M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2^a ed. rev ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003.

CHAIJAN, Manat; BENJAKUL, Soottawat; VISESSANGUAN, Wonnop; FAUST-MAN, Cameron. Physicochemical properties, gel-forming ability and myoglobin content of sardine (*Sardinella gibbosa*) and mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) surimi produced by conventional method and alkaline solubilisation process. **European Food Research and Technology**, v. 222, n. 1–2, p. 58–63, 2006.

CHEN, Quansheng; ZHAO, Jiewen; LIU, Muhua; CAI, Jianrong; LIU, Jianhua; Determination of total polyphenols content in green tea using FT-NIR spectroscopy and different PLS algorithms. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 46, n. 3, p. 568–573, 2008.

COMI, Giuseppe; TIRLONI, Erica; ANDYANTO, Debbie; MANZANO, Marisa; IACUMIN, Lucilla. Use of bio-protective cultures to improve the shelf-life and the sensorial characteristics of commercial hamburgers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 1198–1202, 2015.

CONTRERAS-GUZMÁN, Emilio S. Bioquímica de pescados e derivados. **FUNEP, Jaboticabal**, p. 315–330, 1994.

CONZEN, J-P. **Multivariate Calibration: A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry**. Ettlingen: Bruker Optick GmbH, 2006.

CORBO, Maria R.; SPERANZA, Barbara; FILIPPONE, Alfonso; GRANATIERO, S.; CONTE, Amalia; SINIGAGLIA, Milena; DEL NOBILE, Matteo A. Study on the synergic effect of natural compounds on the microbial quality decay of packed fish hamburger. **International journal of food microbiology**, v. 127, n. 3, p. 261–7, 2008.

COSTA, Mário L.; RADÚNZ NETO, João; LAZZARI, Rafael; LOSEKANN, Marcos E.; SUTILI, Fernando J.; BRUM, Ângelo Z.; VEIVERBERG, Cátia A.; GRZECZINSKI, João A. Juvenis de Carpa capim alimentados com capim teosinto e suplementados com diferentes taxas de arraçoamento. **Ciência Rural**, v. 38, n. 2, p. 492–497, 2008.

CRUZ, Adriano G.; WALTER, Eduardo H. M.; CADENA, Rafael S.; FARIA, José A. F.; BOLINI, Helena M. A.; PINHEIRO, Hidelte P.; SANT'ANA, Anderson S. Survival analysis methodology to predict the shelf-life of probiotic flavored yogurt. **Food Research International**, v. 43, n. 5, p. 1444–1448, 2010.

DAL ZOTTO, Riccardo; DE MARCHI, Massimo; CECCHINATO, Alessio; PENASA, Mauro; CASSANDRO, Martino; CARNIER, Paolo; GALLO, Luigi; BITTANTE, Giovanni. Reproducibility and repeatability of measures of milk coagulation properties and predictive ability of mid-infrared reflectance spectroscopy. **Journal of dairy science**, v. 91, n. 10, p. 4103–12, 2008.

DEL NOBILE, Matteo A.; CORBO, Maria R.; SPERANZA, Barbara; SINIGAGLIA, Milena; CONTE, Amalia; CAROPRESE, Mariangela. Combined effect of MAP and active compounds on fresh blue fish burger. **International Journal of Food Microbiology**, v. 135, n. 3, p. 281–287, 2009.

DEVINE, Carrick; DIKEMAN, Michael E. **Encyclopedia of Meat Sciences**. Elsevier Science, 2014.

DUTCOSKY, Silvia D. **Análise sensorial de alimentos**. 2. ed. Curitiba: Champagnat, 2011.

ELORTONDO, Francisco J. P.; OJEDA, Mónica; ALBISU, Marta; SALMERÓN, Jesus; ETAIO, Iñaki; MOLINA, M. Food quality certification: An approach for the development of accredited sensory evaluation methods. **Food Quality and Preference**, v. 18, n. 2, p. 425–439, 2007.

ESTEBAN-DÍEZ, Isabel; GONZÁLEZ-SÁIZ, José M.; PIZARRO, Consuelo. Prediction of sensory properties of espresso from roasted coffee samples by near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, n. 2, p. 171–182, 2004.

ETAIO, Iñaki; ALBISU, Marta; OJEDA, Mónica; GIL, P. F.; SALMERÓN, Jesus; PÉREZ-ELORTONDO, Francisco J. Sensory quality control for food certification: A case study on wine. Panel training and qualification, method validation and monitoring. **Food Control**, v. 21, n. 4, p. 542–548, 2010.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. *Food Balance/ Food Supply - Livestock and Fish Primary Equivalent*. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/browse/FB/CL/E>>. Acesso em: 14 jun. 2015.

FARHOOSH, Reza; HOSEINI-YAZDI, Seyedeh-Zohreh. Shelf-life prediction of olive oils using empirical models developed at low and high temperatures. **Food chemistry**, v. 141, n. 1, p. 557–65, 2013.

FAVATI, Fabio; CONDELLI, Nicola; GALGANO, Fernanda; CARUSO, Marisa C. Extra virgin olive oil bitterness evaluation by sensory and chemical analyses. **Food Chemistry**, v. 139, n. 1–4, p. 949–954, 2013.

FERRARI, Carlos. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. **Revista de Nutrição**, v. 11, n. 1, p. 3–14, 1998.

FOGAÇA, Fabíola H. S.; SANT'ANA, Léa S. Tocopherol in the lipid stability of tilapia (*Oreochromis niloticus*) hamburgers. **Food Chemistry**, v. 105, n. 3, p. 1214–1218, 2007.

___; SANT'ANA, Léa S.; LARA, Jorge A. F.; MAI, Ana C. G.; CARNEIRO, D. J. Restructured products from tilapia industry byproducts: The effects of tapioca starch and washing cycles. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 482–488, 2015.

FURLAN, Valcenir J. M.; SILVA, Ana P. R.; QUEIROZ, Maria I. Avaliação da eficiência de extração de compostos nitrogenados da polpa de anchoíta (*Engraulis anchoita*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 834–839, 2009.

GARITTA, Lorena; HOUGH, Guillermo; HULSHOF, Else. Determining optimum ripening time of fruits by applying survival analysis statistics to consumer data. **Food Quality and Preference**, v. 19, n. 8, p. 747–752, 2008.

___; LANGOHR, Klaus; GÓMEZ, Guadalupe; HOUGH, Guillermo; BEEREN, Cindy. Sensory cut-off point obtained from survival analysis statistics. **Food Quality and Preference**, v. 43, p. 135–140, 2015.

GENÇ, Ismail Y.; ESTEVES, Eduardo; ANÍBAL, Jaime; DILER, Abdullah. Effects of chilled storage on quality of vacuum packed meagre fillets. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 4, p. 486–494, 2013.

GHEISARI, Hamid R. Correlation between acid, TBA, peroxide and iodine values, catalase and glutathione peroxidase activities of chicken, cattle and camel meat during refrigerated storage. **Veterinary World**, v. 4, n. 4, p. 153–157, 2011.

GIMÉNEZ, Ana M.; VARELA, Paula; SALVADOR, Ana; ARES, Gastón; FISZMAN, Susana; GARITTA, Lorena. Shelf life estimation of brown pan bread: A consumer approach. **Food Quality and Preference**, v. 18, n. 2, p. 196–204, 2007.

___; ARES, Florencia; ARES, Gastón. Sensory shelf-life estimation: A review of current methodological approaches. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 311–325, 2012.

___; GAGLIARDI, Andrés; ARES, Gastón. Influence of evoked contexts on consumers' rejection of two products: Implications for shelf life estimation. **Food Research International**, v. 76, n. 8, p. 527–531, 2015.

GONÇALVES, Alex A.; PASSOS, Marcelo G.; BIEDRZYCKI, Aline. Tendência do consumo de pescado na cidade de Porto Alegre: um estudo através de análise de correspondência. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 21–36, 2008.

GRAEFF, Álvaro; PRUNER, Evaldo N. Efeito da densidade de povoamento na produtividade final em Carpas (*Cyprinus carpio var specularis*) em fase de engorda, durante o verão. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 3, p. 639–645, 2000.

GRAY, James I. Measurement of lipid oxidation: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, n. 6, p. 539–546, 1978.

HAQ, Monjurul; LABONI, Progga; NADIRA, Dutta; ANISUR, Sultana. Production and quality assessment of fish burger from the grass carp, *Ctenopharyngodon idella* (Cuvier and Valenciennes, 1844). **Journal of Fisheries**, v. 1, n. 1, p. 42–47, 2013.

HENDRIKS, Wouter H.; COTTAM, Yvette H.; THOMAS, Van der Poel; THOMAS, D.V. The effect of storage on the nutritional quality of meat and bone meal. **Animal Feed Science and Technology**, v. 127, n. 1–2, p. 151–160, 2006.

HOUGH, Guilherme E.; SÁNCHEZ, R. H.; GARBARINI DE PABLO, G.; SÁNCHEZ, R. G.; CALDERÓN VILLAPLANA, S.; GIMÉNEZ, Ana M.; GÁMBARO, Adriana G. Consumer acceptability versus trained sensory panel scores of powdered milk shelf-life defects. **Journal of Dairy Science**, v. 85, n. 9, p. 2075–2080, 2002.

____; FISZMAN, Susana. **Estimación de la vida útil sensoria de los alimentos**. 1. ed. Valencia - Espanha: Martín Impresores, S. L., 2005.

____; GARITTA, Lorena; GÓMEZ, Guadalupe. Sensory shelf-life predictions by survival analysis accelerated storage models. **Food Quality and Preference**, v. 17, n. 6, p. 468–473, 2006.

HUIDOBRO, Almudena; PASTOR, Ana; TEJADA, Margarita. Quality Index Method Developed for Raw Gilthead Seabream (*Sparus aurata*). **Journal of Food Science**, v. 65, n. 7, p. 1202–1205, 2000.

INAREJOS-GARCÍA, Antonio M; GÓMEZ-ALONSO, Sergio; FREGAPANE, Giuseppe; SALVADOR, Maria D. Evaluation of minor components, sensory characteristics and quality of virgin olive oil by near infrared (NIR) spectroscopy. **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 250–258, 2013.

ISO. Sensory analysis - Methodology - Sequential analysis. **ISO 16820:2004**. 1. ed. New York: ANSI, 2004. p. 10.

KAMRUZZAMAN, Mohammed; ELMASRY, Gamal; SUN, Da Wen; ALLEN, Paul. Non-destructive assessment of instrumental and sensory tenderness of lamb meat using NIR hyperspectral imaging. **Food Chemistry**, v. 141, n. 1, p. 389–396, 2013.

KELLY, Kenneth L.; JUDD, Deane B. **Color: Universal Language and Dictionary of Names**. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1976.

KOUTSOUMANIS, Konstantinos. Predictive Modeling of the Shelf Life of Fish under Nonisothermal Conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 4, p. 1821–1829, 2001.

KRICHENE, Douha; ALLALOUT, Amira; MANCEBO-CAMPOS, Vanessa; SALVADOR, Maria D.; ZARROUK, Mokhtar; FREGAPANE, Giuseppe. Stability of virgin olive oil and behaviour of its natural antioxidants under medium temperature accelerated storage conditions. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 171–177, 2010.

KŘÍŽEK, Martin; VÁCHA, František; VORLOVÁ, Lenka; LUKÁŠOVÁ, Jindra; CUPÁKOVÁ, Šárka. Biogenic amines in vacuum-packed and non-vacuum-packed flesh of carp (*Cyprinus carpio*) stored at different temperatures. **Food Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 185–191, 2004.

LATORRES, Juliana M.; MITTERER-DALTOÉ, Marina L.; QUEIROZ, Maria I. Hedonic and word association techniques confirm a successful way of introducing fish into public school meals. **Journal of Sensory Studies**, online, 2016.

LATREILLE, Julie; MAUGER, Emmanuelle; AMBROISINE, Laurence; TENENHAUS, Michel; VINCENT, Michelle; NAVARRO, Séverine; GUINOT, Christiane. Measurement of the reliability of sensory panel performances. **Food Quality and Preference**, v. 17, n. 5, p. 369–375, 2006.

LEA, Per; RÓDBOTTEN, Marit; NAES, Tormod. Measuring validity in sensory analysis. **Food Quality and Preference**, v. 6, n. 4, p. 321–326, 1995.

LEE, Edwald; CHOE, Eunok. Changes in oxidation-derived off-flavor compounds of roasted sesame oil during accelerated storage in the dark. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 1, n. 1, p. 89–93, 2012.

LEM, Stephanie; ONGHENA, Patrick; VERSCHAFFEL, Lieven; VAN DOOREN, Wim. The heuristic interpretation of box plots. **Learning and Instruction**, v. 26, p. 22–35, 2013.

LEVENBERG, Kenneth. **A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares**. 1944, p.164-168.

LI, Jie; LIANG, Xu-Fang; TAN, Qingsong; YUAN, Xiaochen; LIU, Liwei; ZHOU, Yi; LI, Bin. Effects of vitamin E on growth performance and antioxidant status in juvenile grass carp *Ctenopharyngodon idellus*. **Aquaculture**, v. 430, p. 21–27, 2014.

LI, Wenlong; QU HAIBIN, H. Rapid quantification of phenolic acids in Radix Salvia Miltorrhiza extract solutions by FT-NIR spectroscopy in transfective mode. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 52, n. 4, p. 425–431, 2010.

LIMA, Kássio M. G.; RAIMUNDO JR., Ivo M.; SILVA, Andréa M. S.; PIMENTEL, Maria F. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1635–1643, 2009.

LIU, Yongliang; LYON, Brenda G.; WINDHAM, William R.; LYON, C. E.; SAVAGE, Elizabeth M. Prediction of physical, color, and sensory characteristics of broiler breasts by visible/near infrared reflectance spectroscopy. **Poultry Science**, v. 83, n. 8, p. 1467–1474, 2004.

LÓPEZ-AGUILAR, J. R.; VALERIO-ALFARO, Geraldo; MONROY-RIVERA, J. A.; MEDINA-JUÁREZ, Luis. A.; O'MAHONY, Michael; ANGULO, Ofelia. Evaluation of a simple and sensitive sensory method for measuring rancidity in soybean oils. **Grasas y Aceites**, v. 57, n. 2, p. 149–154, 2007.

MAIA, Everaldo L. **Material Didático Teórico – Tecnologia do Pescado I**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2006.

MANCINI, Richard A.; HUNT, Melvin C. **Current research in meat color**. 2005. p.100–121.

MARQUARDT, Donald W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, 1963.

MARTIN, Roy E. **Chemistry & Biochemistry of Marine Food Products**. 1. ed. Westport, CT: Avi Pub Co, 1982.

____; CARTER, Emily P.; FLICK, George J.; DAVIS, Lynn M. **Marine and Freshwater Products Handbook**. CRC Press, 2000.

MAZUR, Larize; OLIVEIRA, Gabrieli A.; BICUDO, Milene O. P.; RIBANI, Rosemary H.; NAGATA, Noemi; PERALTA-ZAMORA, Patrício. Multivariate calibration and moisture control in yerba mate by near infrared spectroscopy. **Acta Scientiarum Technology**, v. 36, n. 2, p. 369–374, 2014.

MEILGAARD, Morten C.; CARR, B. Thomas; CIVILLE, Gail V. **Sensory evaluation techniques**, 4. ed. Boca Raton: CRC press, 2007.

MENDES, Maira P. **Avaliação do perfil nutricional da anchoita (*Engraulis anchoita*)**. 2012. 49 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande, FURG. Rio Grande, 2012.

MERRILL, Annabel L.; WATT, Bernice K. Energy value of foods - basis and derivation. **USDA Agricultural Research Service Human Nutrition Research Branch**, v. 74, p. 109, 1973.

MITTERER-DALTOÉ, Marina L.; LATORRES, Juliana M.; CARBONERA, Nádia; PASTOUS-MADUREIRA, Lauro S.; QUEIROZ, Maria I. Potencial de inserção de empanados de pescado na merenda escolar mediante determinantes individuais. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2092–2098, 2012a.

____; TREPTOW, Rosa de O.; MARTINS, Edison; MARTINS, Vera M.V.; QUEIROZ, Maria I. Selecting and Training a Panel to Evaluate the Metallic Sensation of Meat. **Food Science and Technology Research**, v. 18, n. 2, p. 279–286, 2012b.

____; PETRY, Fabiane C; WILLE, Daniele F.; TREPTOW, Rosa O.; MARTINS, Vera M. V.; QUEIROZ, Maria I. Chemical and sensory characteristics of meat from Nellore and Crioulo Lageano breeds. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 10, p. 2092–2100, 2012c.

____; LATORRES, Juliana M.; TREPTOW, Rosa de O.; PASTOUS-MADUREIRA, Lauro S.; QUEIROZ, Maria I. Acceptance of breaded fish (*Engraulis anchoita*) in school meals in extreme southern Brazil. **Acta Alimentaria**, v. 42, n. 2, p. 275–282, 2013a.

____; LATORRES, Juliana M.; QUEIROZ, Maria I.; FISZMAN, Susana; VARELA, Paula. Reasons underlying low fish consumption where availability is not an issue. A case study in Brazil, one of the world's largest fish producers. **Journal of Sensory Studies**, v. 28, n. 3, p. 205–216, 2013b.

____; CARRILLO, Elizabeth; QUEIROZ, Maria I.; FISZMAN, Susana; VARELA, Paula. Structural equation modeling and word association as tools for a better understanding of low fish consumption. **Food Research International**, v. 52, n. 1, p. 56–63, 2013c.

____; QUEIROZ, Maria I.; FISZMAN, Susana; VARELA, Paula. Are fish products healthy? Eye tracking as a new food technology tool for a better understanding of consumer perception. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 459–465, 2014.

MOJET, Jozina; DÜRRSCHMID, Klaus; DANNER, Lukas; JÖCHL, Max; HEINIÖ, Raija-Liisa; HOLTHUYSEN, Nancy; KÖSTER, Egon. Are implicit emotion measurements evoked by food unrelated to liking? **Food Research International**, v. 76, p. 224–232, 2015.

MORE, J. J. Levenberg. Marquardt Algorithm: Implementation and Theory. In: **Numerical analysis**, v. 630p. 1977, p. 105–116.

MUÑOZ, Alejandra M. **Sensory Evaluation in Quality Control**. Springer US, 1992.

NÆS, Tormod; BROCKHOFF, Per B.; TOMIC, Oliver. **Statistics for Sensory and Consumer Science**, 2010.

NOGUEIRA, Barbara A.; BELUSSO, Anne C.; MARQUES, Caroline; BREDÁ, Leandra S.; MITTERER-DALTOÉ, Marina L. Avaliação da eficiência de remoção de compostos nitrogenados no filé e na polpa da Carpa capim. **Anais: Curitiba, PR: XIII Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2015. Disponível em: CD-ROM.

____. **Características tecnológicas de espécies de pescado com potencial de criação no Sudoeste do Paraná**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos): Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Pato Branco, 2016.

ORDÓÑEZ, Juan A. **Tecnologia de alimentos: alimentos de origem animal**. Porto Alegre: Artmed, 2005.

OSAWA, Cibele C.; DE FELÍCIO, Pedro E.; GONÇALVES, Lireny A. G. Teste de TBA aplicado a carnes e derivados: Métodos tradicionais, modificados e alternativos. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 655–663, 2005.

OUYANG, Qin; CHEN, Quansheng; ZHAO, Jiewen. Intelligent sensing sensory quality of Chinese rice wine using near infrared spectroscopy and nonlinear tools. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 154, p. 42–46, 2016.

PÁSCOA, Ricardo N. M. J.; MAGALHÃES, Luís M.; LOPES, João A. FT-NIR spectroscopy as a tool for valorization of spent coffee grounds: Application to assessment of antioxidant properties. **Food Research International**, v. 51, n. 2, p. 579–586, 2013.

PLA, Marcial; HERNÁNDEZ, Pilar; ARIÑO, Beatriz; RAMÍREZ, Jorge A.; DÍAZ, Isabel. Prediction of fatty acid content in rabbit meat and discrimination between conventional and organic production systems by NIRS methodology. **Food Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 165–170, 2007.

PREDIERI, Stefano; MEDORO, Chiara; MAGLI, Massimiliano; GATTI, Edoardo; ROTONDI, Annalisa. Virgin olive oil sensory properties: Comparing trained panel evaluation and consumer preferences. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 2091–2094, 2013.

PRIETO, Nuria; ROEHE, Rainer; LAVÍN, P.; BATTEN, G.; ANDRÉS, Sonia. Application of near infrared reflectance spectroscopy to predict meat and meat products quality: A review. **Meat Science**, v. 83, n. 2, p. 175–186, 2009.

QUEHENBERGER, Oswald; ARMANDO, Aaron M.; DENNIS, Edward A. High sensitivity quantitative lipidomics analysis of fatty acids in biological samples by gas chromatography-mass spectrometry. **Biochimica et Biophysica Acta - Molecular and Cell Biology of Lipids**, v. 1811, n. 11, p. 648–656, 2011.

QUEIROZ, Maria I.; TREPTOW, Rosa de O. **Análise sensorial para avaliação da qualidade dos alimentos**. Rio Grande: Editora da FURG, 2006. 266 p.

RAMÍREZ, Guillermo; HOUGH, Guillermo; CONTARINI, Adriana. Influence of temperature and light exposure on sensory shelf-life of a commercial sunflower oil. **Journal of Food Quality**, v. 24, n. 3, p. 195–204, 2001.

RIBEIRO, Juliano S.; FERREIRA, Márcia M. C.; SALVA, Terezinha J. G. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. **Talanta**, v. 83, n. 5, p. 1352–1358, 2011.

RIPOLL, Guillermo; ALBERTÍ, P.; PANEÁ, Begoña; OLLETA, José L.; SAÑUDO, Carlos. Near-infrared reflectance spectroscopy for predicting chemical, instrumental and sensory quality of beef. **Meat Science**, v. 80, n. 3, p. 697–702, 2008.

RØDBOTTEN, Rune; NILSEN, Bjorg N.; HILDRUM, Kjell I. Prediction of beef quality attributes from early post mortem near infrared reflectance spectra. **Food Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 427–436, 2000.

ROSSATO, Roberta; PRETE, Cássio E. C.; CASTRO, César; TOMM, Gilberto O.; LEITE, Rodrigo S.; MANDARINO, José M. G.; ARAÚJO, Pedro M.; CARVALHO, Claudio G. P. Predicting rapeseed oil content with near-infrared spectroscopy. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 12, p. 1601–1605, 2013.

SANTILLAN, M.; MORALES, L. J. Production of a carp-based hamburger-like product by reducing the water activity. **Archivos latinoamericanos de nutrición**, v. 42, n. 2, p. 173–179, 1992.

SCHAKEL, Sally F.; JASTHI, Bhaskarani; VAN HEEL, Nancy; HARNACK, Lisa. Adjusting a nutrient database to improve calculation of percent calories from macronutrients. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, n. SUPPL., p. 32–36, 2009.

SEBER, George A. F.; WILD, Christopher J. **Nonlinear Regression**. Wiley, 2003.

SELGAS, Dolores M.; GARCÍA, Luisa M.; CALVO, Marta M. Effects of irradiation and storage on the physico-chemical and sensory properties of hamburgers enriched with lycopene. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 1983–1989, 2009.

SILVA, Neusely; OKAZAKI, Margarete M.; JUNQUEIRA, Valéria C. A.; SILVEIRA, Neliane F. A.; TANIWAKI, Marta H.; SANTOS, Rosana F. S.; GOMES, Renato A. R. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. 3. ed. São Paulo, SP: Livraria Varela, 2007.

SINELLI, Nicoletta; LIMBO, Sara; TORRI, Luisa; DI EGIDIO, Valentina; CASIRAGHI, Ernestina. Evaluation of freshness decay of minced beef stored in high-oxygen modified atmosphere packaged at different temperatures using NIR and MIR spectroscopy. **Meat Science**, v. 86, n. 3, p. 748–752, 2010.

SINESIO, Fiorella; RISVIK, Einar; RODBOTTEN, Marit. Evaluation of panelist performance in descriptive profiling of rancid sausages: a multivariate study. **Journal of Sensory Studies**, v. 5, n. 5, p. 33–52, 1990.

SOARES, Karoline M. P.; GONÇALVES, Alex A. Qualidade e segurança do pescado. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 1, p. 1–10, 2012.

ST. ANGELO, Allen J.; VERCELLOTTI, John; JACKS, Tom; LEGENDRE, Michael. Lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, v. 36, n. 3, p. 175–224, 1996.

STANSBY, Maurice E. Proximate composition of fish. In: HEEN, E.; KREUZER, R. **Fish in Nutrition**. London: Fishing News, 1962. p. 55–61.

STATISTICA. **Nonlinear Estimation Procedures - Least Squares Estimation**. Disponível em: <<http://documentation.statsoft.com/STATISTICAHelp.aspx?path=NonlinearEstimation/NonlinearEstimation/Overview/Procedures/NonlinearEstimationProceduresLeastSquaresEstimation>>. Acesso em: 18 set. 2016.

SUDRE, Julien; PINEAU, Nicolas; LORET, Chrystel; MARTIN, Nathalie. Comparison of methods to monitor liking of food during consumption. **Food Quality and Preference**, v. 24, n. 1, p. 179–189, 2012.

SVEINSDÓTTIR, Kolbrún; MARTINSDÓTTIR, Emília; THÓRSDÓTTIR, Fanney; SCHELVIS, Rian; KOLE, Adriaan; THÓRSDÓTTIR, Inga. Evaluation of farmed cod products by a trained sensory panel and consumers in different test settings. **Journal of Sensory Studies**, v. 25, n. 2, p. 280–293, 2010.

TALSMA, Paul. Assessing sensory panel performance using generalizability theory. **Food Quality and Preference**, v. 47, p. 3–9, 2016.

THAMMAPAT, Pornpisanu; RAVIYAN, Patcharin; SIRIAMORNPUN, Sirithon. Proximate and fatty acids composition of the muscles and viscera of Asian catfish (*Pangasius bocourti*). **Food Chemistry**, v. 122, n. 1, p. 223–227, 2010.

THERMO, Thermo Scientific. **Advantages of Fourier-Transform Near-Infrared Spectroscopy**. Disponível em: <<http://www.thermoscientific.com/en/product/antaris-ii-ft-nir-analyzer.html>>. Acesso em: 8 jun. 2015.

TOKUR, Bahar; OZKÜTÜK, Serhat; ATICI, Esin; OZYURT, Gülsün; OZYURT, Caner E. Chemical and sensory quality changes of fish fingers, made from mirror carp (*Cyprinus carpio L.*), during frozen storage (-18°C). **Food Chemistry**, v. 99, n. 2, p. 335–341, 2006.

VELIOĞLU, Hasan M.; VELIOĞLU, Serap D.; BOYACI, İsmail H.; YILMAZ, İsmail; KURULTAY, Şefik. Investigating the effects of ingredient levels on physical quality properties of cooked hamburger patties using response surface methodology and image processing technology. **Meat Science**, v. 84, n. 3, p. 477–483, 2010.

WANG, Qi; LONERGAN, Steven M.; YU, Chenxu. Rapid determination of pork sensory quality using Raman spectroscopy. **Meat Science**, v. 91, n. 3, p. 232–239, 2012.

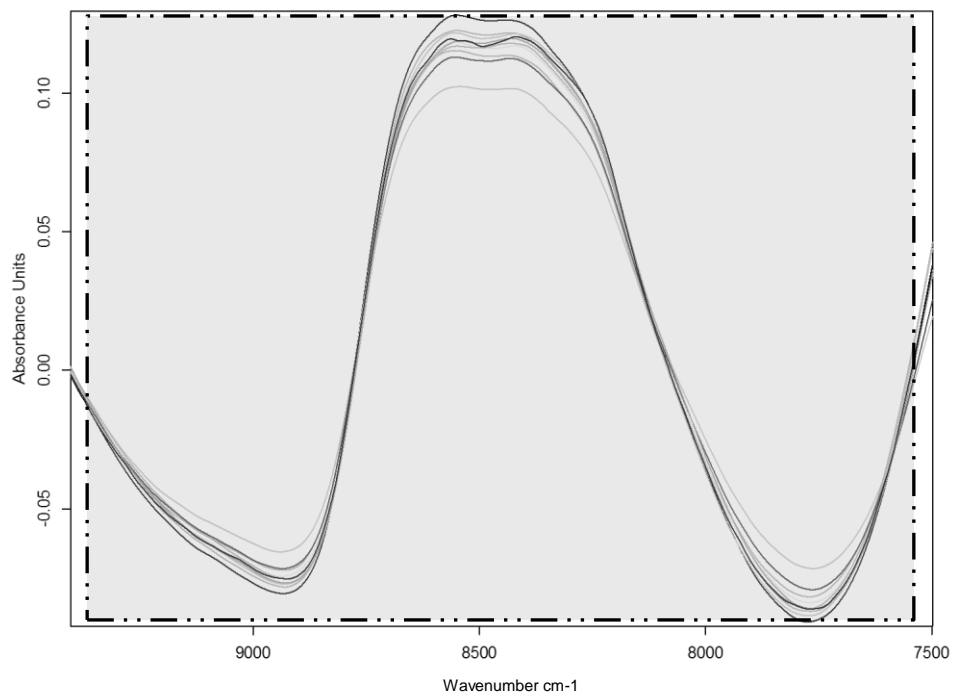
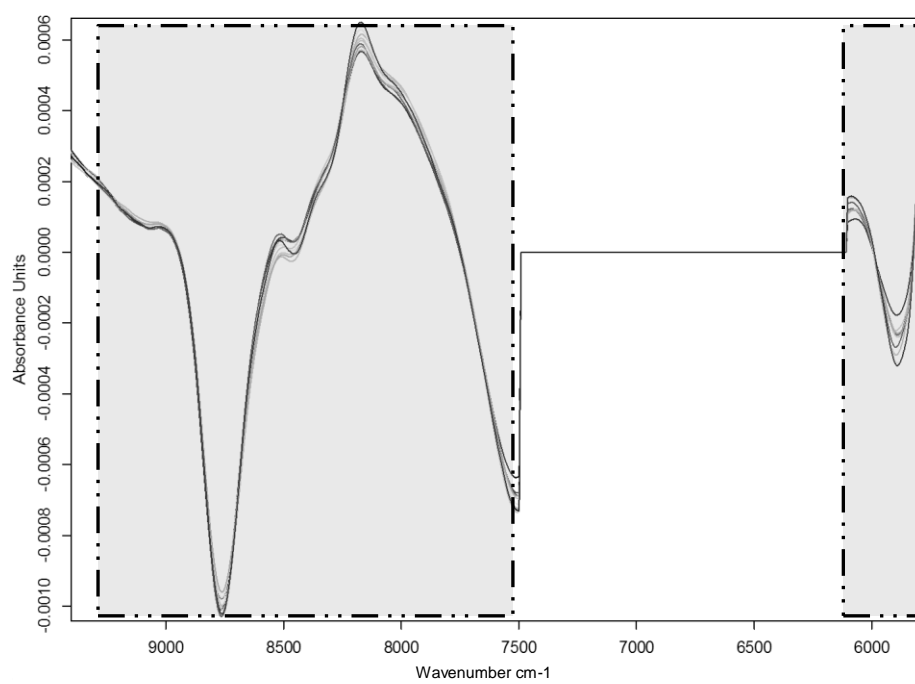
WEBER, Jucieli; BOCHI, Vivian C.; RIBEIRO, Cristiane P.; VICTÓRIO, André De M.; EMANUELLI, Tatiana. Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets. **Food Chemistry**, v. 106, n. 1, p. 140–146, 2008.

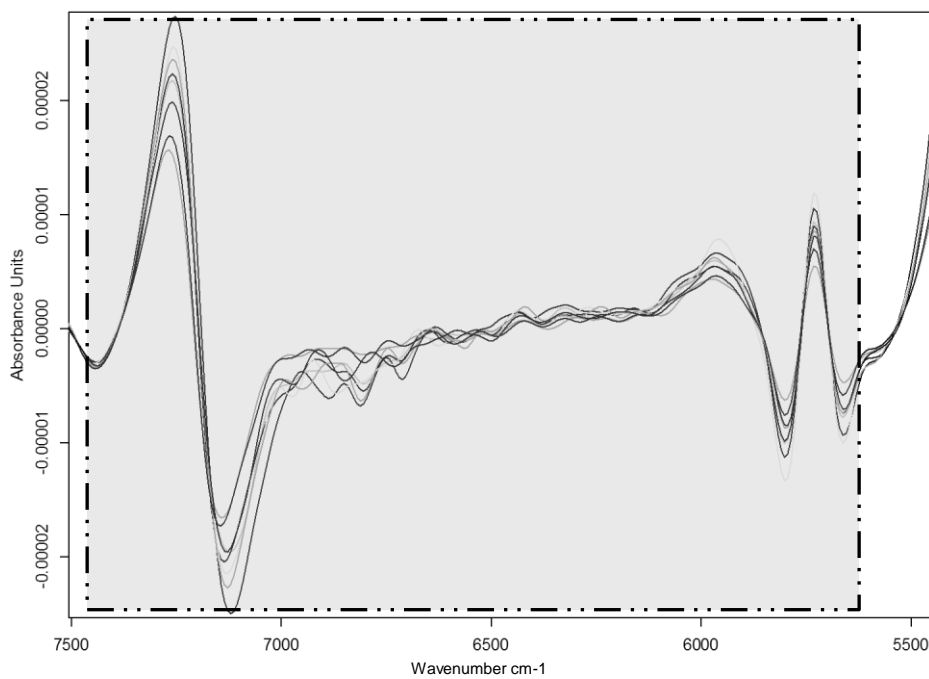
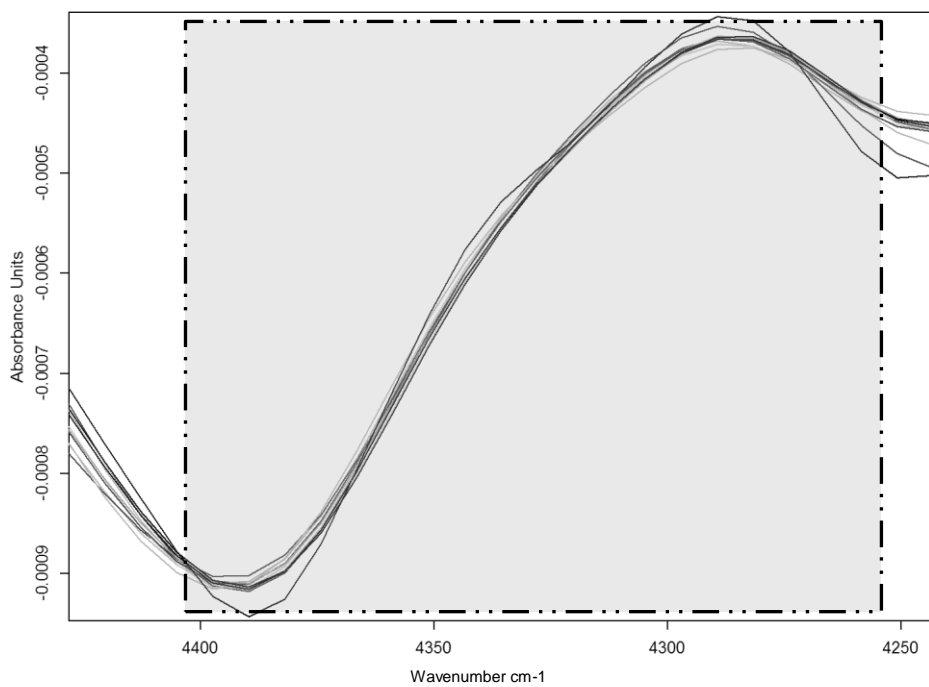
WILLIAMSON, David F.; PARKER, R. A.; KENDRICK, Juliette S. The box plot: A simple visual method to interpret data. **Annals of Internal Medicine**, v. 110, n. 11, p. 916–921, 1989.

YARNAKDEE, Suthasinee; BENJAKUL, Soottawat; PENJAMRAS, Pimpimol; KRISTINSSON, Hordur G. Chemical compositions and muddy flavour/odour of protein hydrolysate from Nile tilapia and broadhead catfish mince and protein isolate. **Food Chemistry**, v. 142, p. 210–216, 2014.

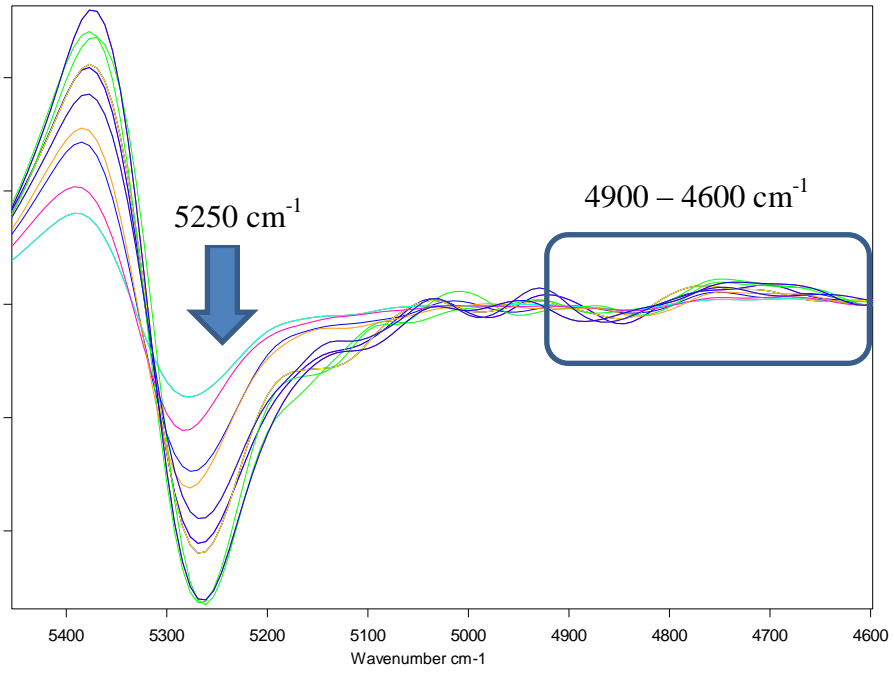
ZHAN, Yimin; MECHEFSKE, Chris K. Robust detection of gearbox deterioration using compromised autoregressive modeling and Kolmogorov – Smirnov test statistic — Part I: Compromised autoregressive modeling with the aid of hypothesis tests and simulation analysis. **Mechanical Systems and Signal Processing**, v. 21, p. 1953–1982, 2007.

ZUTA, Charles P.; SIMPSON, Benjamin K.; ZHAO, Xin; LECLERC, Luc. The effect of α -tocopherol on the oxidation of mackerel oil. **Food Chemistry**, v. 100, n. 2, p. 800–807, 2007.

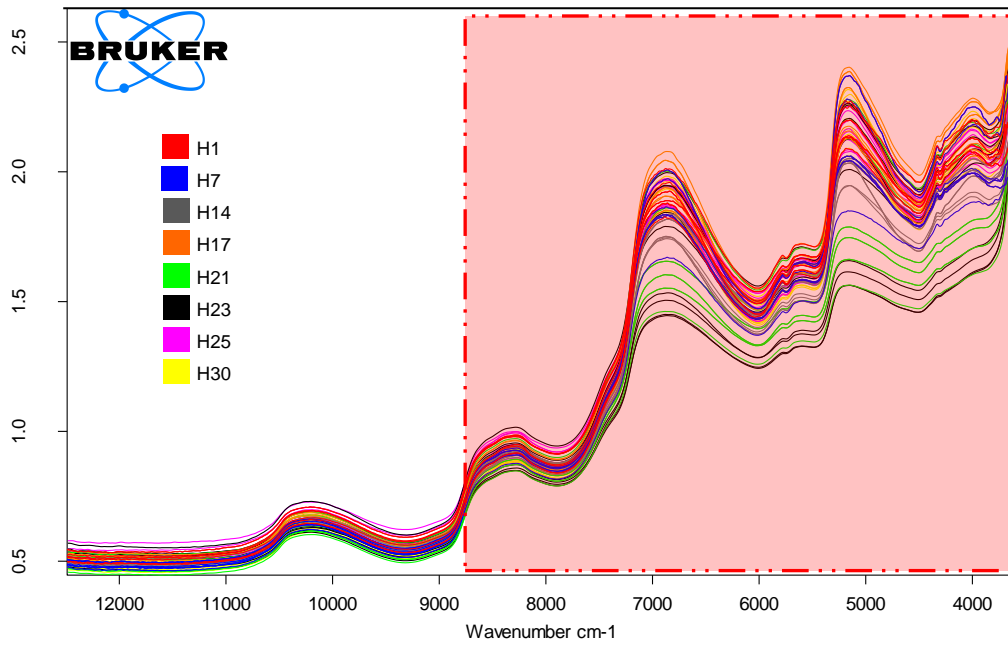
ANEXOSANEXO A – Espectro A_w ($9404,0 - 7498,5 \text{ cm}^{-1}$)ANEXO B – Espectro pH ($9404,0 - 7498,5 \text{ cm}^{-1}$; $6102,2 - 5770,5 \text{ cm}^{-1}$)

ANEXO C – Espectro Índice de iodo ($7506,2 - 5446,4 \text{ cm}^{-1}$)ANEXO D – Espectro TBARS ($4428,1 - 4243,0 \text{ cm}^{-1}$)

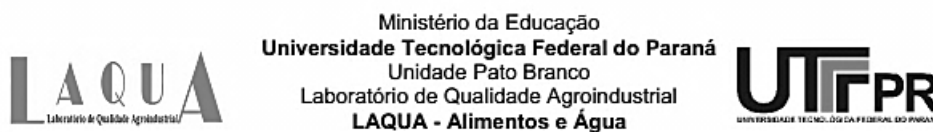
ANEXO E – Espectro ranço (5454,2 – 4597,9 cm^{-1})



ANEXO F – Espectro geral FT-NIR para hambúrguer de Carpa capim refrigerado por 30 dias e a área utilizada nos modelos



ANEXO G – Laudo de análise microbiológica feito para dar sequencia com a análise sensorial dos hambúrgueres após 30 dias de armazenamento



LAUDO DE ANÁLISE MICROBIOLÓGICA N°. 2330 UTFPR/2016

Solicitante: Caroline Marques
Coletor da Amostra: Caroline Marques
Produto: Hambúrguer
Identificação da amostra: Hambúrguer de pescado
Data da coleta: 13/05/16
Data do recebimento da amostra no laboratório: 13/05/16
Cidade/Estado: Pato Branco – PR
N°. de registro: 2330/2016

CARACTERÍSTICAS MICROBIOLÓGICAS

Parâmetros	Resultados
Contagem de Estafilococos Coagulase Positiva	<1,0x10 UFC ⁽¹⁾ g/mL
Pesquisa de <i>Salmonella</i> sp	Ausência
Coliformes totais a 35 °C	3,6 NMP ⁽²⁾ g/mL
Coliformes Termotolerantes a 45 °C	<3,0 NMP ⁽²⁾ g/mL

Notas:

- (1) UFC – Unidade Formadora de Colônia
 (2) NMP – Número Mais Provável

Metodologia Utilizada: Instrução Normativa 62 de 26/10/2003. MAPA

INTERPRETAÇÃO

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) Resolução – RDC n°. 12, de 02 de Janeiro de 2001, os produtos alimentícios devem atender as seguintes características microbiológicas:

GRUPO DE ALIMENTOS	MICROORGANISMO	Tolerância para Amostra INDICATIVA
7 PESCADOS E PRODUTOS DE PESCA e) produtos à base de pescado refrigerados ou congelados (hamburgueres e similares)	Coliformes a 45°C/g	10 ³
	Estaf.coag.positiva./g	10 ³
	Salmonella sp/25g	Ausência

CONCLUSÃO: Comparando os valores encontrados nas análises realizadas com os valores acima estabelecidos, este PRODUTO ESTÁ EM CONFORMIDADE COM OS PADRÕES LEGAIS VIGENTES.

Pato Branco – PR, 24 de maio de 2016.

Prof. Me. Pedro Paulo Pereira
 CRQ 09300206 IX Região
 Responsável Técnico

Registro no CRQ – 02335 de acordo com a lei 2.800 de 18/06/1956

Via do Conhecimento km 01, Cx. Postal 571 – Pato Branco – PR CEP: 85.501-970
 FONE: (46)3220-2537 e-mail: laqua-pb@utfpr.edu.br

ANEXO H – Ficha para seleção sensorial



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos

SELEÇÃO DE EQUIPE DE JULGADORES

Idade: () 20-30 () 31-40 () 41-50 () 51-60 () 61-70

Sexo: () Feminino () Masculino

Nome: _____

E-mail: _____

Você costuma consumir pescado? () Sim () Não

- Se sim, qual a frequência de consumo?

() Diariamente () Várias vezes por semana () Semanalmente () Várias vezes ao mês

() Mensalmente () Menos que uma vez ao mês () Nunca

Dentre as amostras de óleo dadas, circule a amostra *diferente*:

466	738	984
646	933	469
808	597	734
388	929	370
512	782	264
491	304	181
157	611	462
902	759	476
259	328	454
555	769	161

Obrigado!