

USO DE MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PARA A DETECÇÃO DE ADIÇÃO DE ÁGUA, CLORETO DE SÓDIO E SODA CÁUSTICA NO LEITE

Use of electric conductivity measurements for the detection of addition of water, sodium chloride and caustic soda in milk

Wesley W. G. NASCIMENTO

Maria José V. BELL

Virgílio C. ANJOS

Marco Antônio Moreira Furtado¹

SUMÁRIO

Este trabalho apresenta o estudo e avaliação de um procedimento para detecção de fraudes com a diluição de água, cloreto de sódio e soda cáustica em leite, que se baseia no monitoramento da condutividade elétrica. Os resultados mostram um decréscimo linear da condutividade à medida que se acrescenta água. Por outro lado, a adição de soda cáustica e cloreto de sódio resultam em aumento da condutividade elétrica. Concluiu-se ser possível utilizar medidas de condutividade elétrica para a verificação de fraudes no leite com adição de água, cloreto de sódio e hidróxido de sódio, desde que estes não tenham sido acrescentados simultaneamente.

Termos para indexação: Leite; detecção de fraudes no leite; condutividade elétrica.

1 INTRODUÇÃO

O leite é historicamente um dos alimentos mais importantes que existem, não apenas pelo seu papel nutricional, mas também pela sua importância social e econômica. É uma importante fonte de vitaminas e sais minerais, sendo largamente consumido em todo mundo, inclusive no Brasil, onde seu consumo é quase uma tradição entre as famílias. Além disso, desempenha um papel social, haja vista, que emprega milhões de pessoas, sendo uma importante fonte de renda. Movimenta significativamente o cenário econômico nacional, sendo responsável por boa parte do valor bruto da produção pecu-

ária do Brasil.

O leite tem sido um alimento constantemente alvo de fraudes. Há muito tempo temos notícias de fraudes no leite, envolvendo as mais diversas adulterações. Na maioria das vezes para aumentar o lucro direto, por meio do aumento de volume e do prolongamento da vida útil do produto, são empregados artifícios que infringem a legislação e que podem ser nocivos à saúde do consumidor. Além do óbvio interesse do consumidor em verificar possíveis fraudes, a indústria laticinista também tem grande preocupação neste controle, visto que em muitos casos elas acontecem no campo, pelo produtor rural, o qual repassa o leite adulterado para as indústrias que, aca-

1. Doutorando / Laboratório de Espectroscopia de Materiais / Departamento de Física / UFJF / Juiz de Fora - MG E-mail: wesleyfisicaufjf@yahoo.com.br
2. Prof^a. Dra. Orientadora / Laboratório de Espectroscopia de Materiais / Departamento de Física / UFJF / Juiz de Fora - MG E-mail: mjbell@fisica.ufjf.br
3. Prof. Dr. / Laboratório de Espectroscopia de Materiais / Departamento de Física / UFJF / Juiz de Fora - MG E-mail: virgilio@fisica.ufjf.br
4. Prof. Dr. / Faculdade de Farmácia / UFJF / Juiz de Fora - MG E-mail: marcoantoniofurtado@yahoo.com.br

bam comprando água ao invés de leite. Os prejuízos para as empresas são inúmeros, desde a diminuição da produtividade e encahecimento do produto final, até o enfraquecimento da marca. E ainda, o constante risco de multas por parte do serviço de inspeção, que pune empresas que estejam fora da legislação, punições estas que em alguns casos podem levar até ao fechamento da empresa. Portanto, disponibilizar métodos e equipamentos analíticos para o controle e verificação da qualidade do produto pode garantir a pureza e assegurar tanto a empresa quanto aos consumidores produtos adequados e de qualidade.

Atualmente para verificar a quantidade de água presente ou adição intencional, os equipamentos normalmente se baseiam no monitoramento do ponto de congelamento (Crioscópio) ou da densidade (Densímetro) das amostras de leite. O Crioscópio tem pouca portabilidade, um custo relativamente alto e ainda assim pode ser burlado, caso a fraude seja mista, ou seja, tenham sido adicionados ao leite, simultaneamente, água e reconstituintes. Já o Densímetro, apesar de ser barato e portátil, possui como inconveniente o fato de estar diretamente ligado à presença de gordura no leite, que é um dos constituintes que mais variam entre diferentes amostras de leite, o que faz ser um método pouco eficaz. Além disso, em alguns casos, a medição utiliza instrumentos analógicos, deixando a leitura não exata, dependente do analisador. Ainda assim, estas medidas demoram alguns minutos e também não funcionam para fraudes mistas. Já para a determinação quantitativa de cloreto de sódio e soda cáustica no leite, via determinação de minerais, a análise não é tão simples, necessita de profissional treinado, os equipamentos empregados são grandes e devido ao alto custo, a nível industrial torna-se inviável.

Com o intuito de fornecer um método analítico simples e eficaz para verificação e controle de fraudes no leite realizou-se este estudo, através do qual propõe-se avaliar possíveis adulterações pelo monitoramento

da condutividade elétrica (EC). A EC mede a habilidade de uma solução em conduzir uma corrente elétrica entre dois eletrodos e está medido em miliSiemens por centímetro (mS/cm). No leite ânions e cátions, presentes na solução, dão esta habilidade. Os mais importantes são Na^+ , K^+ e Cl^- (ZANINELLI & TANGORRA, 2007). Estes íons são transportados pelas células da glândula mamária a partir do sangue em condições normais (SANTOS, 2005). Há alguns trabalhos na literatura demonstrando, por exemplo, que medidas de condutividade elétrica podem ser utilizadas para a detecção de mastite (NORBERG et al., 2006).

Neste trabalho empregou-se a avaliação das medidas de EC, uma técnica simples, eficiente e barata, para determinação do percentual de água, cloreto de sódio e soda cáustica, contidos em amostras de leite. O processo desenvolvido poderá ser automatizado, resultando em um equipamento portátil, simples e econômico, com potencial para substituir os equipamentos atuais empregados nestas análises, de forma mais eficiente.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizadas determinações da EC em amostras de leite longa vida UHT (integral e desnatado), encontradas no comércio. Os lotes utilizados foram escolhidos de forma completamente aleatória, garantindo que não havia semelhança entre as amostras. Foi utilizada água potável (abastecimento público) não filtrada porque, segundo pesquisa em laticínios, é a mais comumente usada pelos fraudadores. O equipamento empregado nas avaliações foi um condutivímetro do tipo CG 853. Este condutivímetro tem um sistema de auto-calibração para temperatura em cada medida. O ajuste da medida de EC em cada temperatura é importante, pois, de acordo com a literatura (MABROOK & PETTY, 2003a) a temperatura tem grande influência nos valores de condutividade. As amostras foram preparadas com 17 mL a partir de diluições de água no leite. Essas diluições fo-

ram feitas em intervalos de 10 em 10% de água. O procedimento para preparação das amostras consistiu em colocar primeiramente água e depois o leite para facilitar a homogeneização. Cada sessão de medidas foi composta por 5 repetições para cada porcentagem de água diluída, obtendo-se um valor médio destas medidas. Desta forma, os erros relativos às medidas foram diminuídos. Além disso, houve a preocupação em garantir que todas as medidas fossem feitas sob as mesmas condições. Após cada sessão de medida, tanto o recipiente quanto a célula medidora eram lavadas e secadas. Realizou-se também, avaliação da EC em amostras de leite adulteradas com Cloreto de Sódio (NaCl) e Hidróxido de Sódio (NaOH), separadamente. As amostras foram preparadas com 200 mL de leite diluindo o Cloreto ou o Hidróxido de sódio no leite, em adições lineares, com intervalos de concentração de 1 grama. Cada experimento foi composto por medições em triplicatas, para obtenção de um valor médio. A partir dos dados obtidos foi possível obter as curvas de comportamento típicas de cada substância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram realizadas medidas com o leite integral. Sendo válido ressaltar que cada curva representa um experimento diferente, realizado com amostras de leite pertencentes a lotes diferentes e cujas medições foram realizadas em dias aleatórios. A Figura 1 mostra o comportamento da condutividade elétrica em função da porcentagem de adição de água, para os cinco experimentos. A equação desta reta é representada pela equação, onde a é o coeficiente linear e b o coeficiente angular.

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18
Tempo de armazenamento (dias)

Neste caso, o coeficiente b representa a taxa de decréscimo da condutividade elétrica com a adição de água, enquanto que a indica o valor da condutividade elétrica do leite sem a adição de água. A Figura 1 inclui, para

efeito de comparação, a reta ajustada, com as respectivas barras de erro.

Posteriormente foi efetuada a medição da condutividade elétrica das amostras de leite do tipo desnatado, seguindo o mesmo pro-

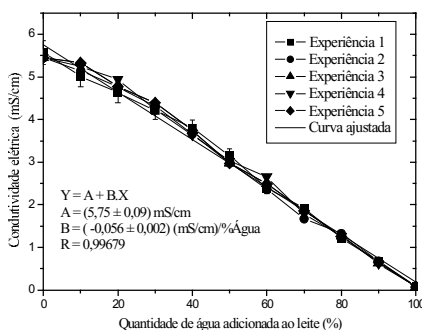


Figura 1 Condutividade elétrica do leite integral em função da porcentagem de água adicionada, incluindo todas as repetições de medidas ($n = 5$) e a reta ajustada (linha contínua) utilizando o método de regressão linear.

cedimento empregado para o leite integral. Os resultados estão apresentados na Figura 2. A referida figura também inclui, para efeito de comparação, a reta ajustada com as respectivas barras de erro.

O primeiro ponto comum a ser destaca-

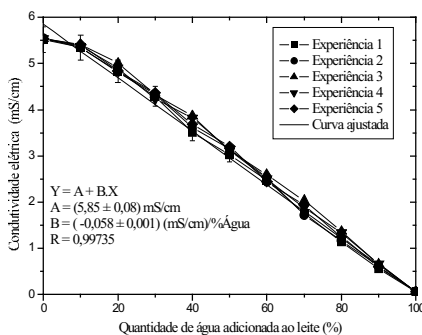


Figura 2 Condutividade elétrica do leite desnatado em função da porcentagem de água adicionada, incluindo todas as repetições de medidas ($n = 5$) e a reta ajustada (linha contínua) utilizando o método de regressão linear.

do é o valor médio semelhante da condutividade elétrica quando não há adição de água, tanto nas medidas efetuadas com leite integral quanto com desnatado. Este resultado está de acordo com a literatura, considerando-se o erro experimental, já que os principais responsáveis pela condutividade elétrica do leite são os sais minerais (cloretos, fosfatos, carbonatos e bicarbonatos de sódio potássio, cálcio e magnésio) e que a contribuição de gorduras para a condutividade elétrica é muito pequena (MABROOK & PETTY, 2003b).

Tanto o leite desnatado como o integral tem a sua condutividade elétrica decrescida conforme são diluídos em água. Quando realizamos as medições com o leite integral, observamos uma expressiva semelhança entre todas as repetições. Mesmo estas repetições tendo sido realizadas de forma completamente aleatória, com amostras distintas, os valores de condutividade foram muito parecidos, identificando-se assim a porcentagem de diluição com água. Além disso, a curva observada aponta para um comportamento linear, como pode ser explicitado pelo fator de regressão R igual a 0,99679 que dá indícios de um bom ajuste. Este resultado, uma reta, é facilmente ajustada e determinada. O mesmo ocorreu quando as medidas foram feitas com o leite desnatado. Obteve-se uma tendência linear, com fator de regressão R igual a

0,99735 e uma semelhança entre os gráficos. De posse destas informações e considerando que a condutividade elétrica do leite sem adição de água tem uma faixa de flutuação da ordem de 2 a 4%, é possível estimar um limite mínimo de adição de água de 3 a 5%. Estes resultados sugerem que esta técnica é capaz de determinar a porcentagem de água adicionada ao leite, tendo em vista que é possível ajustar uma curva padrão utilizando amostras pré-definidas e, por comparação determinar e discriminar a porcentagem de água presente no leite. Contudo, variações de gordura não são perceptíveis por esta técnica, como se observa na figura 3, nos gráficos dos leites integral e desnatado.

Os coeficientes angulares e lineares dos gráficos obtidos com os leites integral e desnatado são similares. De forma que $A = (5,75 \pm 0,09) \text{ mS/cm}$ e $B = (-0,056 \pm 0,002) (\text{mS/cm})/\% \text{Água}$, para o leite integral e $A = (5,85 \pm 0,08) \text{ mS/cm}$ e $B = (-0,058 \pm 0,001) (\text{mS/cm})/\% \text{Água}$, para o desnatado. Este fato indica que esta técnica é inadequada para o controle da porcentagem de gordura no leite, outra grande preocupação da indústria de laticínios.

Este decréscimo linear observado se assemelha aos resultados obtidos por Mabrook e Petty (2002; 2003) mostrados na figura 4, a seguir.

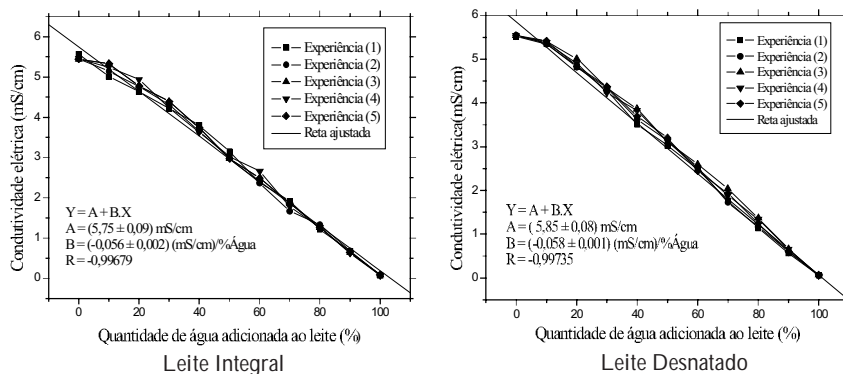


Figura 3 Comparação entre o comportamento da EC do leite integral e desnatado em função da adição de água (em %).

No entanto os autores encontraram um valor maior de condutividade para os experimentos com leite desnatado quando comparados aos experimentos com leite integral,

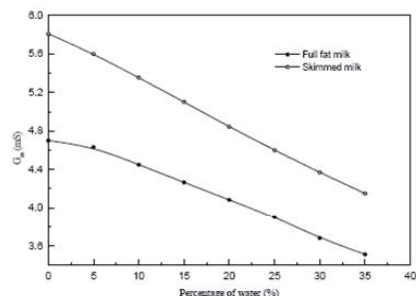


Figura 4 Variação da condutividade do leite em função do percentual de água adicionado a 8°C.

devido à presença dos glóbulos de gordura que possivelmente atrapalhariam o deslocamento dos íons responsáveis pela condução de corrente elétrica no leite. No entanto, as amostras empregadas não foram tratadas termicamente (leite cru). Esta diferença não foi observada com os experimentos realizados neste estudo, onde os valores de condutividade foram similares para os dois tipos de leite, provavelmente devido às amostras serem de leite tratado termicamente (UHT), tendo em vista que quando o leite é submetido a este tratamento é homogeneizado e os glóbulos de gordura têm os seus tamanhos sensivelmente reduzidos.

De acordo com Mabrook e Petty (2002; 2003) outra diferença observada se deve a quebra de linearidade para baixas diluições. Segundo os autores este fenômeno se deve a uma quebra de ligações químicas, no caso uma hidrólise, que faz com que haja a liberação de íons para uma determinada porcentagem de água diluída fazendo com que aumente neste momento a EC, ao invés de diminuir, como acontece a partir daí. Essa porcentagem especial seria entre 2% e 3%. Neste trabalho o mesmo fenômeno também foi observado para o leite desnatado, possivelmente devido à quebra de ligações químicas, ocorrida mes-

mo na ausência de gordura. Entretanto, vale ressaltar que o leite é um alimento cuja composição é variável, dependendo de inúmeros fatores, dentre os quais a alimentação dos animais, que é significativamente diferenciada no Brasil, em relação à da Europa. Neste estudo observou-se também um decréscimo linear na EC com a adição de água no leite.

Outros trabalhos na literatura (SADAT et al., 2005), também propõem usar medidas de EC para verificação de fraudes no leite, entretanto, os estudos focam outras adições.

Outro objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de substâncias iônicas na determinação da EC do leite. Para tal foram adicionados ao leite, cloreto de sódio e soda cáustica. Os resultados para a adição de cloreto de sódio podem ser vistos na figura 5.

Observou-se um aumento linear da condutividade elétrica com a adição de cloreto de sódio (sal). Verificou-se ainda um aumento expressivo da condutividade elétrica a qual aumentou por um fator dois com a adi-

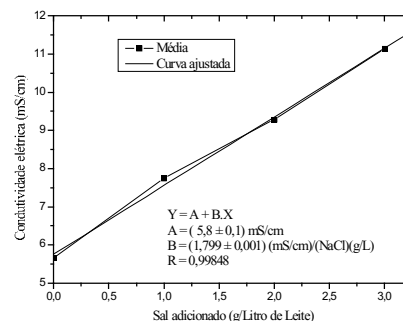


Figura 5 Comportamento da condutividade elétrica do leite integral em função da adição de cloreto de sódio.

ção de 3 gramas por litro de leite, o que indicou uma grande sensibilidade a esta fraude. Com essas informações e considerando que a condutividade elétrica do leite sem adição de água tem uma faixa de flutuação da ordem de 2 a 4%, estimou-se um limite mínimo para percepção de adição de cloreto de sódio de 0.13 g/L a 0.19g/L via monitoramento da EC.

O gráfico para a soda cáustica é visto na figura 6.

A Figura 6 mostra um aumento significativo no valor da condutividade elétrica do leite com a adição de soda cáustica (NaOH). O coeficiente de regressão linear foi menor neste caso, como esperado, já que o Hidró-

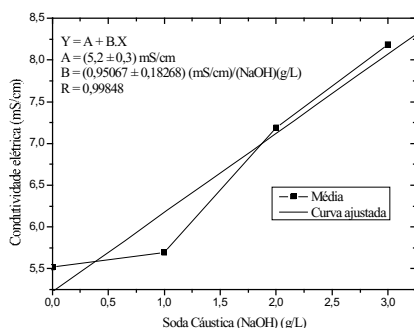


Figura 6 Comportamento da condutividade elétrica do leite integral em função da adição de soda cáustica.

xido de Sódio (NaOH) é uma substância higroscópica e portanto pode ocorrer perdas durante a manipulação. Estas perdas são mais significativas quando se utilizam concentrações mais baixas de NaOH. Isto pode ser percebido na figura 6, conforme foi aumentada a concentração de soda cáustica os dados adequaram-se melhor ao ajuste linear. Desta forma, considerando que a condutividade elétrica do leite, sem adição de água, tem uma faixa de flutuação da ordem de 2 a 4%, estimou-se um limite mínimo para percepção de adição de soda cáustica entre 0,47 g/L e 0,59 g/L pela análise por EC. Analisando os três elementos adicionados, observou-se uma expressiva sensibilidade à adição de cloreto de sódio, seguida pela soda cáustica, as quais resultaram em aumento da condutividade elétrica. Já o efeito da adição de água apresenta menor sensibilidade relativa e resultou em um decréscimo da condutividade. O comportamento linear foi bastante eficaz no processo de detecção de adição individual de cada um destes três compostos, água, cloreto de sódio e hidróxido de sódio. Entretanto, no caso de

analisar amostras que contenham mais de uma adulteração, ou seja, estejam adulteradas com duas ou mais substâncias com comportamentos opostos para a condutividade, como água e cloreto de sódio, por exemplo, outras metodologias deverão ser empregadas.

4 CONCLUSÕES

Diante dos resultados concluiu-se ser possível utilizar medidas de condutividade elétrica (EC) para a verificação de fraudes no leite com a adição de água, cloreto de sódio (NaCl) e Hidróxido de Sódio (NaOH), desde que estes não sejam acrescentados simultaneamente. A metodologia proposta neste estudo, através da medida de condutividade elétrica possibilita identificar a porcentagem de água eventualmente adicionada ao leite, assim como de soda cáustica e cloreto de sódio. Esta metodologia poderá ser automatizada, com o uso de micro-controladores e softwares, o que poderá proporcionar resultados com maior grau de precisão, rapidez, praticidade e confiabilidade.

SUMMARY

This paper presents the study and evaluation of a procedure for detecting fraud such as dilution with water, sodium chloride and caustic soda in milk. The method is based on electrical conductivity measurements. The results show a linear decrease in conductivity as water is added. Moreover, the addition of caustic soda and sodium chloride result in increased electrical conductivity. It was found that is possible to use electrical conductivity measurements to check frauds in milk with water, sodium chloride and sodium hydroxide, since these were not added simultaneously.

Index terms: Milk; detection of swindles on milk; electrical conductivity.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MABROOK, M. F., PETTY, M. C. A novel technique for the detection of added water to full fat milk using single frequency admit-

tance measurements, *Sensors and Actuators B, Chemical*, Elsevier, Lausanne, v.96, nº1,15, pp 215-218, November 2003a.

MABROOK, M.F.; PETTY, M.C., Application of electrical admittance measurements to the quality control of milk, *Sens. Actuators B*, 84, pp. 136–141, 2002a.

MABROOK, M.F., PETTY, M.C., Effect of composition on the electrical conductance of milk. *Journal of Food Engineering*, v.60, nº3, pp 321-325, December 2003b.

MABROOK, M.F.; PETTY, M.C. UK Patent Application 0218528.8 Detection of Added Water to Milk. 2002b.

NORBERG, E., ROGERS, G. W., ODEGARD, J., COOPER, J. B., MADSEN, P., Short Communication: Genetic Correlation Between Test-Day. *Journal of Dairy Science*, v.87, pp 1917-1924, 2006.

SADAT, A., MUSTAJAB, P., KHAN, I.A., Determining the adulteration of natural milk

with synthetic milk using ac conductance measurement. *Journal of Food Engineering* 77 (2006) 472–477 Department of Electronics Engineering, Aligarh Muslim University, Aligarh, U.P. 202 002, India Received 27 April 2005; accepted 18 June 2005 Available online 21 October 2005.

SANTOS, M. V. Uso da condutividade elétrica do leite para detecção da mastite. *Radares técnicos*. Milkpoint. 2005. Disponível em <www.milkpoint.com.br>. Acesso em 23.09.2006.

ZANINELLI, M., TANGORRA, F.M., Development and testing of a “free-flow” conductimetric milk meter. *Computers and Electronics in Agriculture*, v.57, pp 166–176, July 2007.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Juiz de Fora pelo apoio ao desenvolvimento do projeto, e às instituições de fomento FAPEMIG, Capes e CNPq.