

# **AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO, PRECISÃO E ROBUSTEZ DO MÉTODO DE ANÁLISE DO TEOR DE MATÉRIA SECA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta*, Crantz) POR MEIO DA DETERMINAÇÃO DO PESO ESPECÍFICO (BALANÇA HIDROSTÁTICA).**

**Paulo Roberto Nogueira Carvalho<sup>1</sup>; Thiago Fonseca Mezette<sup>2</sup>; Teresa Losada Valle<sup>3</sup>; Cassia Regina Limonta Carvalho<sup>3</sup>; José Carlos Feltran<sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Pesquisador Científico, APTA/Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), carvalho@ital.sp.gov.br; <sup>2</sup>Pós-graduado em “Agricultura Tropical e Subtropical” do Instituto Agrônomo (IAC); <sup>3</sup>Pesquisador Científico, APTA/Instituto Agrônomo (IAC), Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas, SP.

**PALAVRAS CHAVE:** método analítico, matéria seca, exatidão, precisão, robustez.

## **INTRODUÇÃO**

O pagamento de matérias-primas por características que otimizem a relação custo/benefício é uma busca constante por parte das indústrias e de fornecedores. Os primeiros como forma de otimização do rendimento industrial e os segundos como forma de remuneração adequada à oferta de matérias-primas de melhor qualidade. Em ambos os casos o uso de metodologias adequadas, com respostas rápidas e de execução simples é muito importante. Para que essas atividades não sejam questionadas, os métodos utilizados devem ser validados para o que se propõem, de modo a garantir que não haja prejuízos nem para o comprador nem para o fornecedor.

Um exemplo desse tipo de procedimento é a determinação de matéria seca em mandiocas pelo método denominado “balança hidrostática” (GROSSMAN e FREITAS, 1950). Essa determinação, utilizada pelas indústrias para o pagamento da mandioca por teor de matéria seca (CEREDA et al, 2003), apresenta como características a simplicidade e a facilidade de execução, mas tem sido bastante questionada (MONTEIRO et al., 1981; PRAUDE et al., 2005 e MAEDA & DIP, 2000).

Esse trabalho procurou avaliar a metodologia de determinação de matéria seca pelo peso específico (balança hidrostática) quanto à exatidão, precisão e robustez, utilizando como referência os resultados obtidos pela mesma amostra submetida a um método normatizado. Buscou-se também calcular a incerteza expandida para as condições desse estudo.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

Para a avaliação da metodologia foram utilizadas raízes de um clone de mandioca denominado 118/95, indicado para uso industrial, cultivado no Instituto Agrônomo, em Campinas. As raízes foram coletadas no mesmo dia em que os ensaios foram realizados e de modo que a amostragem apresentasse raízes de diferentes tamanhos.

Para a determinação do peso específico foi montada uma estrutura que simulasse o procedimento observado na indústria. As amostras foram pesadas inicialmente no prato superior

de uma balança (marca Mettler/Toledo modelo PB8001) e, em seguida, em um cesto de arame acoplado à parte inferior da mesma balança, mergulhado em um tanque de água. Para as amostragens de 2, 4 e 6 kg de raízes as pesagens foram realizadas em triplicatas e para as amostragens de 3 e 5 kg o procedimento de pesagem foi repetido sete vezes (para os ensaios de repetitividade). A equação da reta utilizada para o cálculo do peso específico foi construída utilizando 179 resultados analíticos de quatro variedades de mandioca (Cascuda, IAC-14, IAC-15 e IAC-90) cultivadas pelo Instituto Agrônomo e analisadas em estudo anterior.

Como valor de referência (valor convencionado como verdadeiro) foi utilizado o resultado obtido a partir do procedimento de determinação da massa seca em estufa descrito por CARVALHO et al. (1990). Para esses ensaios, partes das amostras utilizadas na determinação do peso específico foram seccionadas, selecionando toletes do terço médio central com 10 cm de comprimento. Esses toletes foram descascados, retirando a película e a entrecasca e cortados em cubos. Cerca de 200 a 300g dessas amostras foram pesadas e secas em estufas ventiladas a 40°C, até massa constante. O resultado foi calculado a partir de 10 repetições analíticas.

Para o método da “balança hidrostática” foram avaliados: a **exatidão**, definida como a concordância entre o resultado do método estudado e o valor utilizado como referência; a **precisão**, definida como a dispersão dos resultados de ensaios independentes da mesma amostra nas condições definidas nesse documento e a **robustez**, definida como a sensibilidade do método frente a variações de fatores presentes na rotina analítica. Foi avaliada também a **correlação** da reta utilizada para o cálculo dos resultados (peso específico x matéria seca), e a variância dos resultados de ensaios utilizando diferentes massas de amostras (2, 3, 4, 5 e 6kg).

O critério para a avaliação da exatidão do método foi estabelecido pela equação:  $[t_{ob} = (/x-\bar{x})/s) \cdot \sqrt{n}]$ , com um nível de confiança de 95% (QUATTROCCHI, 1992). Para a avaliação da precisão do método foi utilizada a equação  $[CV(\%) = 2^{(1-0,5 \log C)}]$ , (HORWITZ, 1982).

A robustez do processo analítico foi avaliada utilizando um planejamento fatorial  $2^{5-2}$ . Os resultados foram comparados com a estimativa do desvio padrão, apresentado na Tabela 1, multiplicada pela raiz quadrada de dois. Os fatores estudados foram: A = massa de raízes de 5kg (+) e 3kg (-); B = raízes inteiras (+) e quebradas (-); C = raízes amontoadas (+) e separadas (-); D = raízes grandes (+) e pequenas (-); E = água suja (+) e limpa (-); F = leitura após 5 minutos (+) e imediata (-); G = raízes sujas (+) e limpas (-).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios para a determinação da matéria seca. A equação da reta utilizada para estimar a matéria seca foi:  $y = 170,74 x - 152,57$  ( $R^2=0.698$ ),

construída a partir dos dados fornecidos pelos laboratórios de Fitoquímica e Raízes e Tubérculos do Instituto Agrônômico. A correlação desses dados foi significativa ao nível de 1%.

A determinação de matéria seca pelo método de referência indicou um valor médio de 44,16g/100g  $\pm$  0,28g/100g. Esse valor foi superior a todos os resultados obtidos nesse trabalho com o uso da “balança hidrostática” (Tabela 1).

Nas condições desse estudo e convencionando como verdadeiro o valor obtido pelo método estabelecido como referência, a metodologia avaliada não se apresentou como exata, resultando em um  $t_{ob} = 6,99$  para um valor crítico de  $t_{0,05; 23} = 2,069$  (distribuição de *student*).

Segundo HORWITZ (1982), o coeficiente de variação máximo para determinações nos níveis de concentrações estimadas para esse estudo (41g/100g) é igual a 1,74, muito inferior ao observado nos ensaios de peso específico (CV = 4,57%). Portanto o método não é preciso, segundo esse modelo. O valor médio de matéria seca e incerteza expandida encontrada para as condições desse trabalho foi de 41,40g/100g  $\pm$  7,08g/100g (k=2)

A Tabela 2 apresenta os resultados do estudo de robustez e por esses dados é possível concluir que o método é robusto para todos os fatores estudados e, apesar do fator A (peso da amostra) ficar próximo ao valor crítico, a análise da variância dos resultados dos ensaios com diferentes tamanhos de amostras (de 2 a 6kg) não foram significativas, ao nível de 5%.

TABELA 1. Resultados analíticos utilizados para a validação do método de determinação da matéria seca por meio do peso específico (s = estimativa de desvio padrão).

Massa de mandioca (g)	Massa na água (g)	Peso específico <sup>(1)</sup>	Matéria seca <sup>(2)</sup> (g/100g)
1989	244	1,140	42,04
2327	285	1,140	42,00
2169	286	1,152	44,10
3043	316	1,116	37,95
3267	406	1,142	42,40
3089	368	1,135	41,26
2917	375	1,148	43,36
3001	359	1,136	41,37
3237	328	1,113	37,42
3077	393	1,146	43,17
4109	419	1,114	37,56
4028	493	1,139	41,98
4058	496	1,139	41,95
5257	653	1,142	42,39
4997	629	1,144	42,76
4944	546	1,124	39,37
4946	583	1,134	40,98
5029	634	1,144	42,80
5017	565	1,127	39,83
4939	589	1,135	41,29
6235	709	1,128	40,08
6222	778	1,143	42,57
6100	791	1,149	43,61
	$\bar{x}$	1,136	41,40
	s	0,011	1,89

TABELA 2. Resultados do estudo de robustez do método de determinação da matéria seca por meio do peso específico. As definições estão apresentadas no texto.

		Fatores							Resultados (%)
		A	B	C	D	E	F	G	
Ensaio	1	+	+	+	+	+	+	+	39,14
	2	+	+	-	+	-	-	-	41,39
	3	+	-	+	-	+	-	-	41,13
	4	+	-	-	-	-	+	+	38,30
	5	-	+	+	-	-	+	-	43,23
	6	-	+	-	-	+	-	+	42,88
	7	-	-	+	+	-	-	+	41,04
	8	-	-	-	+	+	+	-	42,88
		2,5	0,8	0,2	0,3	0,5	0,7	1,8	s. $\sqrt{2} = 2,7$

## CONCLUSÃO

O método de determinação de matéria seca por meio da determinação do peso específico (balança hidrostática) não apresentou exatidão e precisão, nas condições utilizadas por esse estudo. Contudo, a simplicidade e a robustez do processo fazem com que seu uso na rotina industrial seja interessante, explicando a sua utilização pelas indústrias processadoras de mandioca.

## BIBLIOGRAFIA

- CARVALHO, C.R.L.; MANTOVANI, D.M.B.; CARVALHO, P.R.N.; MORAES, R.M. Análises Químicas de Alimentos. Manual Técnico. Campinas, ITAL. P. 84-86, 1990.
- CEREDA, M. P.; VOLPOUX, O. & TAKAHASHI, M. Balança hidrostática como forma de avaliação do teor de massa seca e amido. In CEREDA, M. P. & VOLPOUX, O. Tecnologia, usos e potencialidade de tuberosas amiláceas latino-americanas. São Paulo – Fundação Cargil, V.3. n.2 p. 30-47, 2003.
- GROSSMAN, J. & FREITAS, A. G. Determinação do teor de matéria seca pelo método de peso específico em raízes de mandioca. Revista Agrônômica, 14, p. 75-80, 1950.
- HORWITZ, W. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. Analytical Chemists. v.54, n.1, p. 67A – 76A, 1982.
- MAEDA, M. & DIP, T.M. Curvas de porcentagem mássica de água versus peso específico em vegetais in natura – Otimização de processos industriais pela seleção via teste da matéria-prima. Ciência e Technol. Alim. Campinas, v.20 n.3, p. 309-313, 2000.
- MONTEIRO, D. A.; LORENZI, J. O. & PEREIRA, A. S. Estudos preliminares e sugestões sobre o método da balança hidrostática na avaliação de matéria seca em raízes de mandioca. Anais da X Jornada Científica da Associação dos Docentes do Campus de Botucatu. UNESP, P. 47, 1981
- PAUDE, R. C.; VALLE, T.L. & CARVALHO, C.R.L. Amostragem de raízes de mandioca para estimação do teor de matéria seca e peso específico. Anais do XI Congresso Brasileiro de Mandioca. Campo Grande, 2003.
- QUATTROCCHI, O. A.; ANDRIZZI, S. A. & LABA, R. F. Introducción a la HPLC. Argentina, 1992. 407p.