



## NOVOS SENSORES PARA ESTUDO DE OLEGÉIS E CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS POR MÉTODOS NÃO INVASIVOS

**Palavras-Chave:** Espectroscopia NIR, Sensores, Quimiometria.

**Autores(as):**

**Ana Clara Bariviera Jucosky, FEA - UNICAMP**

**Ingrid Alves de Moraes (coautora), FEA - UNICAMP**

**Prof<sup>(a)</sup>. Dr<sup>(a)</sup>. Douglas Fernandes Barbin (orientador), FEA - UNICAMP**

---

### 1. INTRODUÇÃO:

A procura por uma melhor qualidade de vida, aliada a uma alimentação balanceada tem levado à incorporação de alimentos mais saudáveis nas dietas (Griffin et al., 2021). Nesse cenário, os oleogéis destacam-se como uma alternativa promissora, agregando também benefícios aos consumidores e à indústria, uma vez que possuem características físicas semelhantes às gorduras sólidas, mas são feitos a partir de uma mistura de ácidos graxos insaturados e estruturantes (Brito et al., 2022). Contudo, o incremento do oleogel pode gerar grandes dificuldades no controle de qualidade tanto dos ingredientes, no monitoramento do processo e qualidade do produto (Temkov and Mureşan, 2021). Aliado a esse desafio, a demanda por técnicas rápidas, modernas, sustentáveis e de baixo custo que potencializem assim as análises durante a produção, vem instigando a nova era industrial, chamada “Indústria 4.0” (Sanaeifar et al., 2017). Dessa forma, a utilização de métodos não destrutivos baseados em princípios físicos, aliados à análise multivariada, têm demonstrado potencial para mensurar vários parâmetros em uma única medida (Borba et al., 2021).

Entre esses métodos, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) de 1000 a 2500 nm é um dos mais populares (Borba et al., 2021). O equipamento de espectroscopia NIR portátil é capaz de analisar vários componentes simultaneamente, na maioria dos casos não necessitando de preparo de amostras, colocando-se como uma ferramenta promissora para análises rápidas, online e sem perda de informações químicas fundamentais (Armenta et al., 2010). O espectro NIR pode ser utilizado para realizar análises quantitativas e qualitativas no estudo dos componentes dos alimentos, posto que as substâncias orgânicas contêm diversos grupos e estes possuem diferentes comprimentos de onda de absorção de luz (Bai et al., 2022). Em função do baixo custo, o uso do NIRS para a aquisição de dados acerca das propriedades físico-químicas de óleos comestíveis é muito pesquisado (Vanstone et al., 2018; Nunes, 2014).

A partir desse contexto, pode-se observar que apesar da diversidade de aplicações do aparelho para a indústria alimentícia, a implementação da espectroscopia no infravermelho para a obtenção de informações sobre os oleogéis não foram conduzidas até o momento.

## **2. METODOLOGIA:**

### **2.1 Materiais e preparação das amostras**

Três tipos de óleos (óleo de soja (soy), óleo de girassol (sun) e azeite de oliva (oli)) foram adquiridos em um supermercado local (Campinas, Brasil) e mantidos em um ambiente adequado de forma a preservar suas composições. Cera de abelha autorizada para consumo pela ANVISA foi adquirida localmente (Campinas, Brasil). Ao total foram preparadas 240 amostras de oleogel e 92 amostras de óleo. Para o preparo dos diferentes tipos de oleogéis, o óleo e a cera de abelha foram derretidos a uma temperatura de 90°C. Após testes prévios a concentração de estruturante definida foi de 5% em peso. Posteriormente, as amostras foram submetidas a agitação até a obtenção de um sistema homogêneo e depois resfriadas até 25°C.

### **2.2 Determinação da acidez**

A determinação da quantidade de ácidos graxos livres presentes nas amostras foi calculada a partir do método oficial AOCS (Ca5a-40). No cálculo, foi considerada a massa molar do ácido olêico, a fim de determinar os ácidos graxos livres, expressos como ácido olêico (American Oil Chemists' Society, 2007).

### **2.3 Determinação de perda de óleo**

A perda de óleo foi calculada com base em um estudo anterior (da Silva et al., 2019), na qual uma pequena massa de oleogel foi pesada em um tubo de centrífuga e imediatamente centrifugado. Após este processo, o tubo foi colocado de cabeça para baixo na mesa por 12 h para remover completamente o óleo líquido liberado. A perda de óleo (OL) foi calculada de acordo com a equação abaixo:

$$OL = \frac{(m1 - m) - (m2 - m)}{m1 - m}$$

Onde  $m1$  é a massa da amostra inicial juntamente com a do tubo de centrifugação,  $m2$  é a massa da amostra juntamente com a do tubo de centrifugação após a remoção do excesso de óleo e  $m$  é a massa do tubo de centrifugação (Han et al., 2022).

### **2.4 Medição do teor de peróxidos**

O efeito do estruturante na estabilidade oxidativa dos oleogéis foi investigado através da medição dos seus valores de peróxido periodicamente, com base no método oficial descrito pela AOCS (Cd 3-25 AOCS) (American Oil Chemists' Society, 2017).

## **2.6 Análise estatística dos dados**

Os resultados das análises de óleos, referentes à composição de cada tipo de óleo, serão comparados usando a análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação múltipla de Tukey ( $p < 0,05$ ).

## **2.7 A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) portátil**

A aquisição dos oleogéis foram feitas diretamente nas amostras em placas de petri, em quadruplicata e os espectros destas a 25 °C foram obtidos por meio de medições de absorvância na faixa de 900-1700 nm, através de um equipamento NIR portátil (TIDA-00554 DLP NIRScan Nano, Texas Instruments, Dallas, TE, EUA). Já as aquisições das amostras de óleos foram realizadas em uma cubeta (caminho óptico de 2mm) (Kaufmann et al., 2022).

## **2.8 Análise quimiométrica**

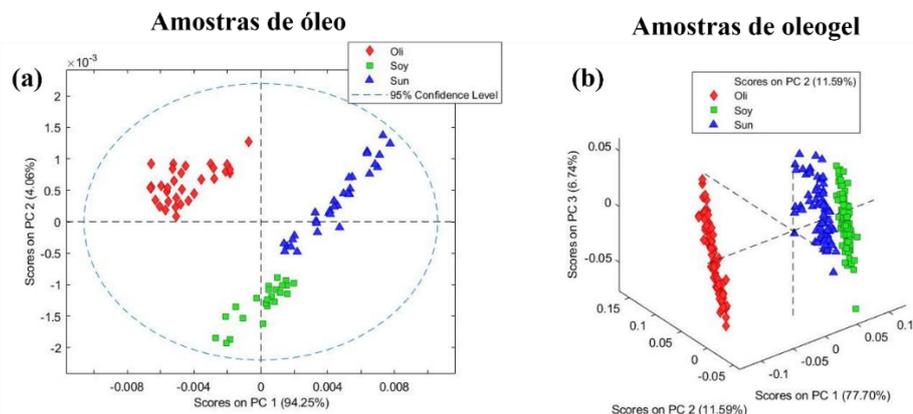
Os espectros do NIR foram pré-processado com “mean center” e testados vários pré-tratamentos como, suavização e 1ª derivada de Savitzky-Golay (7-15 pontos) ou 2ª derivada de Savitzky-Golay (7-15 pontos), Variação Normal Padrão (SNV) e Correção da Dispersão da luz (MSC). Visando investigar as diferenças nos espectros de amostras de óleo e de oleogel foi aplicada a análise de componentes principais (PCA), método exploratório e não supervisionado, obtendo componentes principais (PCs). Foi utilizada também a análise “Soft Independent Modeling of Class Analogy” (DD-SIMCA), para a classificação em uma (Kaufmann et al., 2022).

# **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

## **3.1 Dados físico-químicos e análise exploratória – PCA**

Os resultados físico-químicos apresentaram diferença a ( $p < 0,05$ ) para os três tipos de oleogéis e para os três óleos. A partir dos espectros NIR obtidos, a análise de componentes principais foi aplicada para investigar as diferenças nas informações espectrais das amostras. Usando dois componentes principais (PC) para os óleos, é possível observar que as matrizes podem ser agrupadas no gráfico de cores (Imagem 1 (a)). O PC1 é responsável por 94,25% da variância, reunindo as amostras do óleo de girassol no lado positivo do PC1 e as amostras de azeite de oliva no lado negativo do PC1. O PC2 é responsável por 4,06% da variância, agrupando as amostras de azeite de oliva no lado positivo do PC2 enquanto as

demais amostras de óleo localizam-se próximo de zero (0) ou no lado negativo do PC2. Já utilizando três componentes principais (PC) para os oleogéis, pode-se observar tendências claras de cluster entre os três tipos de oleogéis (Imagem 1 (b)). Assim, afim de classifica-los, foram feitos os modelos de classificação através do DD-SIMCA.

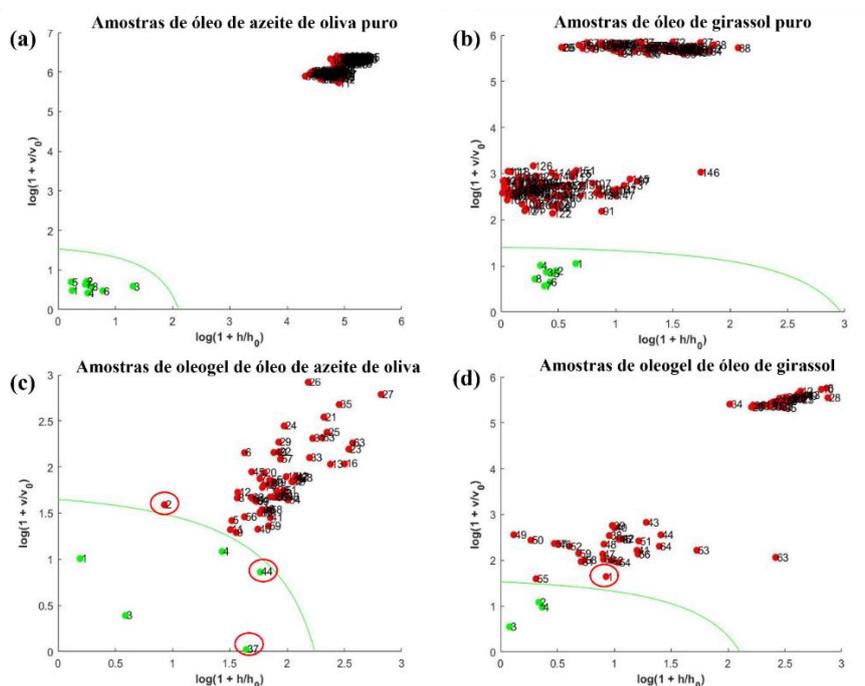


**Imagem 1.** (a) Pontuações PCA de amostras de óleo vegetal puro; (b) Pontuações PCA de amostras de oleogel.

Fonte: AUTORES (2023)

### 3.2 Modelos de classificação - DD-SIMCA

O DD-SIMCA apresentou alta performance para a classificação dos oleogéis, sendo possível classificá-los com 100% de acurácia. Também foi possível classificar os óleos de forma promissora, com exceção dos pontos 2, 44 e 37 para o azeite de oliva e do ponto 1 para óleo de girassol, que foram classificados erroneamente (Imagem 2).



**Imagem 2.** (a) Pontuações DD-SIMCA de amostras de azeite de oliva puro; (b) Pontuações DD-SIMCA de amostras de óleo de girassol puro; (c) Pontuações DD-SIMCA de amostras de oleogel de azeite de oliva; (d) Pontuações DD-SIMCA de amostras de oleogel de óleo de girassol.

**Fonte:** AUTORES (2023)

#### 4. CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos indicam que o espectrômetro NIR portátil pode ser utilizado para classificação dos óleos e oleogéis. O modelo exploratório PCA utilizado demonstrou alta capacidade de agrupamento dos diferentes tipos de óleos e oleogéis e o modelo DD-SIMCA apresentou alta performance para a classificação dos mesmos. Dessa forma, a quimiometria associada com espectrômetro NIR portátil demonstra-se como uma ferramenta promissora para a indústria alimentícia.

#### 5. BIBLIOGRAFIA:

- Armenta, S., Moros, J., Garrigues, S., Guardia, & M.D. la, 2010. The Use of Near-Infrared Spectrometry in the Olive Oil Industry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 50, 567–582. <https://doi.org/10.1080/10408390802606790>
- Bai, X., Zhang, L., Kang, C., Quan, B., Zheng, Y., Zhang, X., Song, J., Xia, T., Wang, M., 2022. Near-infrared spectroscopy and machine learning-based technique to predict quality-related parameters in instant tea. *Scientific Reports* 12. <https://doi.org/10.1038/S41598-022-07652-Z>
- Borba, K.R., Aykas, D.P., Milani, M.I., Colnago, L.A., Ferreira, M.D., Rodriguez-Saona, L.E., 2021. Portable near Infrared Spectroscopy as a Tool for Fresh Tomato Quality Control Analysis in the Field. *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 3209 11, 3209. <https://doi.org/10.3390/APP11073209>
- Brito, G.B., Peixoto, V.O.D.S., Martins, M.T., Rosário, D.K.A., Ract, J.N., Conte-Júnior, C.A., Torres, A.G., Castelo-Branco, V.N., 2022. Development of chitosan-based oleogels via crosslinking with vanillin using an emulsion templated approach: Structural characterization and their application as fat-replacer. *Food Structure* 32, 100264. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2022.100264>
- Griffin, B.A., Mensink, R.P., Lovegrove, J.A., 2021. Does variation in serum LDL-cholesterol response to dietary fatty acids help explain the controversy over fat quality and cardiovascular disease risk? *Atherosclerosis* 328, 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2021.03.024>
- Kaufmann, K.C., Sampaio, K.A., García-Martín, J.F., Barbin, D.F., 2022. Identification of coriander oil adulteration using a portable NIR spectrometer. *Food Control* 132, 108536. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108536>
- Nunes, C.A., 2014. Vibrational spectroscopy and chemometrics to assess authenticity, adulteration and intrinsic quality parameters of edible oils and fats. *Food Research International* 60, 255–261. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2013.08.041>
- Sanaeifar, A., ZakiDizaji, H., Jafari, A., Guardia, M. de la, 2017. Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 97, 257–271. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2017.09.014>
- Temkov, M., Mureşan, V., 2021. Tailoring the Structure of Lipids, Oleogels and Fat Replacers by Different Approaches for Solving the Trans-Fat Issue—A Review. *Foods* 2021, Vol. 10, Page 1376 10, 1376. <https://doi.org/10.3390/FOODS10061376>
- Vanstone, N., Moore, A., Martos, P., Neethirajan, S., 2018. Detection of the adulteration of extra virgin olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometric techniques. *Food Quality and Safety* 2, 189–198. <https://doi.org/10.1093/FQSAFE/FYY018>