



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^(a). Dr^(a). 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 absorbância 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.

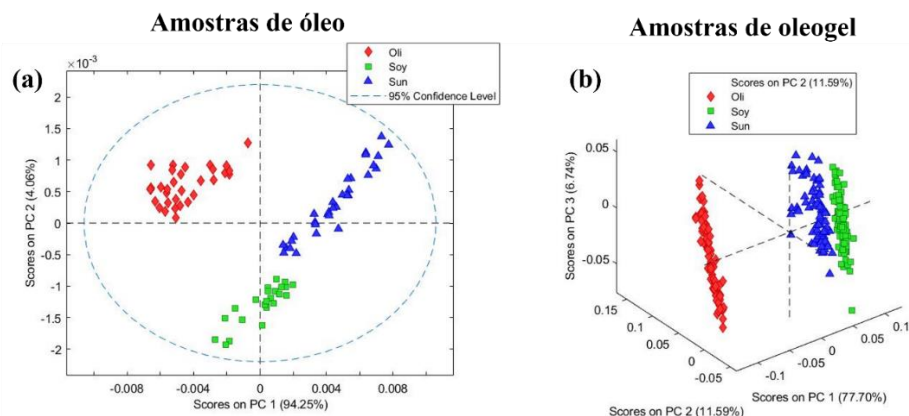


Imagem 1. (a) Pontuações PCA de amostras de óleo vegetal puro; (b) Pontuações PCA de amostras de oleogel.

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).

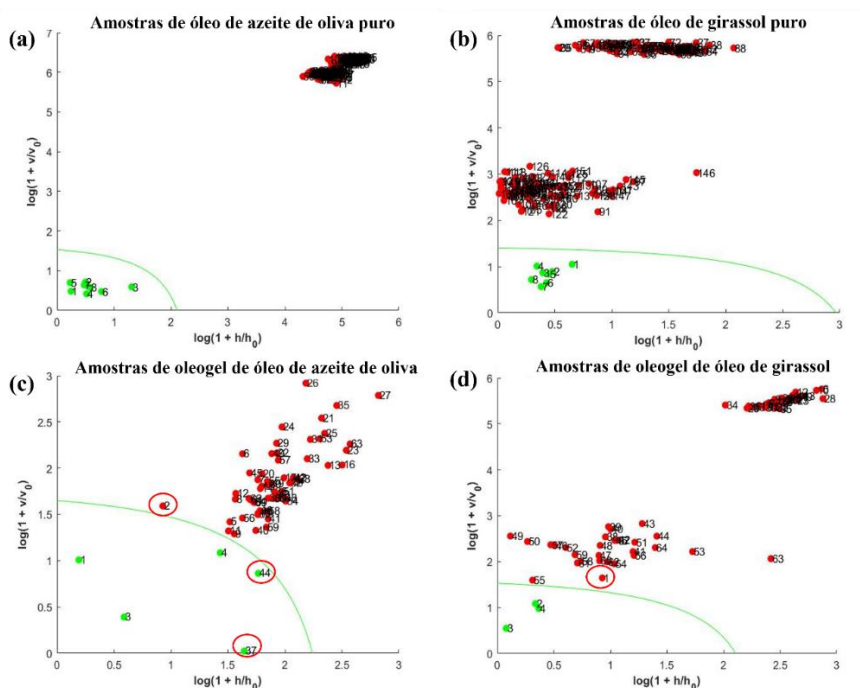


Imagem 2. (a) Pontuações DD-SIMCA de amostras de azeite de oliva puro; (b) Pontuações DD-SIMCA de amostras de óleo de girassol puro; (c) Pontuações DD-SIMCA de amostras de oleogel de azeite de oliva; (d) Pontuações DD-SIMCA de amostras de oleogel de óleo de girassol.

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>