

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ERON LUCAS DOROCZ

DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM ÓLEO DE CHIA EMPREGANDO FTIR-ATR

CAMPO MOURÃO

2023

ERON LUCAS DOROCZ

DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM ÓLEO DE CHIA EMPREGANDO FTIR-ATR

Detection of adulteration in chia oil applying FTIR-ATR

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Dr. Evandro Bona
Coorientadora: Tainara Rodrigues de Aguiar

CAMPO MOURÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ERON LUCAS DOROCZ

DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM ÓLEO DE CHIA EMPREGANDO FTIR-ATR

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 6/dezembro/2023

Evandro Bona
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Augusto Tanamati
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Amarilis Santos de Carvalho
Mestrado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CAMPO MOURÃO

2023

AGRADECIMENTOS

Aos familiares pelo apoio durante minha trajetória acadêmica.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial aos professores que depositaram confiança em mim e me proporcionaram ensinamentos valiosos.

Enfim, a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Aquele que não luta pelo futuro que quer, deve
aceitar o futuro que vier.”
(Autor desconhecido)

RESUMO

O óleo de chia tem elevado valor nutricional, pois é abundante em ômega-3 (ácido linolênico), que é um ácido graxo não produzido pelo corpo humano e, portanto, deve ser obtido por meio da alimentação. Devido à crescente consciência de consumir alimentos melhores e mais saudáveis, os consumidores pagam um preço mais elevado pelo óleo de chia, em comparação com outros óleos comestíveis. Sua valorização no comércio torna-o propenso à conduta criminosa de fraudes por adulteração, através da mistura com óleos mais baratos, visando diminuir os custos de produção e aumentar os lucros, diminuindo assim a sua qualidade e enganando os consumidores, além de gerar uma competição desleal no mercado. A Cromatografia a Gás é uma técnica tradicional utilizada para detectar adulteração de óleos comestíveis, mas requer procedimentos trabalhosos e demorados. Neste estudo, foi desenvolvido um método baseado em FTIR-ATR para a detecção rápida de adulteração de óleo de chia. Para este propósito, 246 amostras de óleo de chia prensado a frio foram adulteradas com diferentes concentrações de óleos de girassol, milho e soja. Foi obtido o espectro das amostras na faixa de 3070 a 660 cm^{-1} . A análise de componentes principais (PCA) dos espectros de FTIR foi realizada para diferenciação e classificação do teor de óleo de chia nas amostras. Além disso, uma curva de calibração foi obtida para determinar a relação entre o teor real de óleo de chia e as concentrações previstas por FTIR usando o método de mínimos quadrados parciais (PLS). O modelo obtido teve elevada capacidade preditiva com $r^2_{\text{prev}} = 0,9868$, RMSEP= 2,98%, LOD= 1,47% e LOQ= 4,40%. De acordo com os resultados, a técnica FTIR-ATR demonstrou ser um método alternativo rápido e eficaz para detectar adulteração em óleo de chia.

Palavras-chave: fraudes em alimentos; cromatografia a gás; espectroscopia de infravermelho médio; quimiometria.

ABSTRACT

Chia oil has a high nutritional value, as it is abundant in omega-3 (linolenic acid), a fatty acid not produced by the human body and must be obtained through food. Due to the growing awareness of consuming better and healthier foods, consumers pay a higher price for chia oil than other edible oils. Its value in commerce makes it prone to criminal fraud through adulteration, mixing with cheaper oils, aiming to reduce production costs and increase profits, thus reducing its quality, deceiving consumers, and generating unfair competition in the market. Gas Chromatography is a traditional technique used to detect adulteration of edible oils, but it requires laborious and time-consuming procedures. In this study, an FTIR-ATR-based method was developed to detect chia oil adulteration rapidly. For this purpose, 246 samples of cold-pressed chia oil were adulterated with different concentrations of sunflower, corn, and soybean oils. The samples' spectra were obtained from 3070 to 660 cm^{-1} . Principal component analysis (PCA) of FTIR spectra was performed to differentiate and classify chia oil content in the samples. Furthermore, a calibration curve was obtained to determine the relationship between actual chia oil content and FTIR-predicted concentrations using the partial least squares regression (PLS). The model obtained had high predictive capacity with $r^2_{\text{prev}} = 0.9868$, RMSEP= 2.98%, LOD= 1.47% and LOQ= 4.40%. According to the results, the FTIR-ATR technique proved to be a fast and effective alternative method for detecting adulteration in chia oil.

Keywords: food frauds; gas chromatography; mid-infrared spectroscopy; chemometrics.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	Objetivos	9
1.1.1	Objetivo geral	9
1.1.2	Objetivos específicos.....	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1	Óleo de chia	10
2.2	Adulteração de óleo de chia	10
2.3	Espectroscopia FTIR-ATR	11
2.4	Quimiometria	11
3	METODOLOGIA	13
3.1	Amostragem	13
3.2	Obtenção dos espectros	13
3.3	Análise estatística	14
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
5	CONCLUSÃO	22
	REFERÊNCIAS	23

1 INTRODUÇÃO

Por ser composto por ácidos graxos essenciais para o organismo humano, o óleo de chia é um alimento de elevado valor nutricional. Devido à crescente consciência de consumir alimentos melhores e mais saudáveis, os consumidores estão dispostos a pagar um preço mais elevado pelo óleo de chia, em comparação com outros óleos comestíveis. Sua valorização no comércio torna-o propenso à conduta criminosa de fraudes por adulteração, através da mistura com óleos mais baratos, visando aumentar os lucros, diminuindo assim a sua qualidade e enganando os consumidores (Fernandes *et al.*, 2019; Rodríguez *et al.*, 2019). A autenticidade dos óleos vegetais comestíveis é uma questão muito importante devido à saúde dos consumidores e razões comerciais

A espectroscopia vibracional, fundamentada na radiação eletromagnética, permite detectar a presença de adulterantes em óleo comestível de forma rápida e prática, além de apresentar menor custo em relação à técnica tradicional de Cromatografia a Gás (CG), que é amplamente utilizada para esse fim, mas requer procedimentos trabalhosos e demorados, além do uso de reagentes nocivos à saúde. (Dogruer *et al.*, 2021; Leme *et al.*, 2019; Mburu *et al.*, 2021)

Uma das técnicas espectroscópicas consiste na combinação do acessório para análise por Reflectância Total Atenuada (ATR) com o equipamento de Espectroscopia de Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR), compreendido como FTIR-ATR, cujas medidas são provenientes de movimentos de estiramento e de deformação das ligações químicas em cada comprimento de onda em que a amostra é submetida (Rodríguez *et al.*, 2019; Santana *et al.*, 2020).

Com a obtenção de amostras de óleo de chia prensado a frio adulterado com diferentes proporções de óleos adulterantes, representando um amplo conjunto de dados, é possível aplicar a técnica FTIR-ATR em conjunto com métodos estatísticos multivariados (também chamados de métodos quimiométricos) para desenvolver um modelo de calibração multivariada para estimar a proporção de óleo de chia em uma amostra desconhecida, o que permite definir a autenticidade da mesma (Bona; Março; Valderrama, 2018; Ferreira, 2015; Santana *et al.*, 2020).

O emprego de FTIR-ATR oferece uma oportunidade de detectar rapidamente adulterações em óleo de chia, contribuindo para a melhoria da autenticidade e

segurança dos óleos vegetais comestíveis disponíveis no mercado, protegendo a saúde dos consumidores e os interesses comerciais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um modelo com capacidade de prever o teor de óleo de chia em amostras adulteradas com óleos de soja, girassol ou milho, utilizando a técnica de FTIR-ATR associado com quimiometria.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir óleo de chia por prensagem a frio a partir dos grãos de chia de dois lotes diferentes.
- Produzir amostras de óleo de chia adulteradas com os óleos de soja, milho e girassol.
- Obter os espectros no infravermelho médio para o óleo de chia prensado a frio, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de milho, e para as misturas de diversas proporções destes óleos.
- Utilizar as medidas espectrais para criar um modelo de calibração multivariada para predição do teor de óleo de chia.
- Avaliar a capacidade preditiva do modelo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleo de chia

A Chia (*Salvia hispânica L.*) é uma planta com flores de pétalas pequenas em tons de roxo ou branco. Os grãos da chia têm formato oval e uma coloração que varia de preto-acinzentado, com manchas irregulares, a ocasionalmente avermelhado ou branco (Ghisleni *et al.*, 2015; Rommel *et al.*, 2016).

O grão de chia é composto por aproximadamente 35% de óleo, o qual extraído por prensagem a frio garante melhor preservação dos nutrientes. O óleo de chia é abundante em ácidos graxos poli-insaturados, contendo cerca de 60% de ômega-3 (ácido linolênico) e 20% de ômega-6 (ácido linoleico). Esses ácidos graxos são essenciais, não sendo produzidos pelo corpo humano e, portanto, devem ser obtidos por meio da alimentação. Essas características tornam o óleo de chia uma escolha saudável para muitos consumidores preocupados com a saúde (Fernandes *et al.*, 2019; Rodríguez *et al.*, 2019).

2.2 Adulteração de óleo de chia

A adulteração de óleos comestíveis é uma prática preocupante que afeta a indústria alimentícia no Brasil. Um exemplo é a adulteração do óleo de chia, que devido seus benefícios, tem alta demanda, o que aumenta o seu valor no comércio. A forma de adulteração mais comum de óleo de chia é através da mistura com óleos mais baratos, como óleo de soja, girassol ou milho, o que reduz os custos de produção e aumentar os lucros, enganando os consumidores que esperam adquirir um produto de alta qualidade (Jamwal *et al.*, 2021; Rifna *et al.*, 2022; Rodríguez *et al.*, 2019).

A adulteração do óleo de chia, bem como outros óleos comestíveis, é prejudicial por diversas razões, sendo a principal delas, o comprometimento da integridade do produto, tornando-o menos nutritivo do que o anunciado. Desta forma, os consumidores que buscam os benefícios à saúde associados ao óleo de chia podem ser enganados e não obter os resultados desejados. Além disso, a adulteração prejudica a indústria de alimentos e a reputação de empresas que produzem óleo de chia autêntico, criando uma competição desleal no mercado (Jamwal *et al.*, 2021).

2.3 Espectroscopia FTIR-ATR

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tem se destacado como uma técnica promissora na detecção de adulteração de óleo comestível. Ela tem como vantagem a rapidez e a facilidade na preparação de amostras, sem envolver o uso de reagentes químicos ou solventes nocivos (Amit; Jamwal, 2023; Kumari; Jamwal; Singh, 2023).

A informação química contida nos espectros de FTIR se manifesta através de bandas provenientes de movimentos de estiramento e de deformação das ligações químicas. Isso proporciona entendimento sobre a estrutura e concentração dos compostos químicos presentes. FTIR fornece dados multivariados, uma vez que a amostra interage com vários comprimentos de onda simultaneamente durante uma única medição. Nesse processo, parte da radiação é absorvida pela amostra, enquanto a radiação transmitida gera um sinal analítico. Devido os dados dos espectros serem multivariados, torna-se essencial o uso de ferramentas para interpretação. Além disso, a semelhança visual de espectros de alguns óleos comestíveis dificulta distinguir as diferenças, ainda mais se tratando de misturas de dois ou mais óleos (Amit *et al.*, 2020; Amit; Kumari; Jamwal; Singh, 2023). Com isso, a aplicação da quimiometria, um método estatístico multivariado, se torna fundamental.

2.4 Quimiometria

A quimiometria é um campo interdisciplinar que emprega métodos matemáticos e estatísticos para a extração, representação e interpretação de informações químicas a partir da análise de dados químicos. A análise quimiométrica para estudar a adulteração de óleo de chia a partir de informações espectrais engloba três etapas: pré-tratamentos matemáticos, métodos de classificação e métodos de regressão (Ferreira, 2015; Jamwal *et al.*, 2021).

O pré-tratamento dos dados é realizado para melhorar a informação espectral, uma vez que a técnica exige a coleta de vários espectros para se obter informações abrangentes. Alguns métodos de pré-tratamento são suavização, normalização, correções de linha de base e cálculo de derivadas. A suavização ajuda a reduzir variações de curto prazo nos espectros, a normalização garante que os espectros

tenham a mesma escala, as correções de linha de base eliminam contribuições não relevantes (Ferreira, 2015; Jamwal *et al.*, 2021; Khodabakhshian *et al.*, 2023).

Como método de classificação, a Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica que ajuda a simplificar conjuntos de dados espectrais complexos. Ela transforma um grande conjunto de dados em um conjunto de dimensão menor, mantendo as informações mais relevantes e permitindo a identificação de padrões entre as amostras. Os componentes principais (PCs) resultantes são ordenados por meio de um gráfico de Pareto, em que o primeiro componente principal (PC1) captura a maior parte da variação dos dados, seguido pelo PC2 e assim por diante. Isso possibilita representar dados complexos em um espaço de menor dimensionalidade, mantendo as informações essenciais. A interpretação da PCA é facilitada pelos gráficos de Scores, que mostram como as amostras se distribuem no espaço das PCs, e pelos gráficos de Loadings, que destacam a influência das variáveis originais nas distribuições das amostras nas PCs (Jamwal *et al.*, 2021; Leme *et al.*, 2019; Souza *et al.*, 2013).

Como método de regressão, é conveniente destacar nesse contexto o método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS). A PLS utiliza um algoritmo de mínimos quadrados para construir novas variáveis que explicam as variações nos dados, chamadas de variáveis latentes (VL). As variáveis latentes relacionam os espectros com propriedades mensuráveis. Isso é realizado utilizando um conjunto de amostras de referência cujas características são conhecidas, dividindo-as em conjuntos de treinamento (calibração) e validação (teste). O conjunto de treinamento é usado para desenvolver o modelo matemático por meio de métodos de regressão, enquanto o conjunto de validação é usado para avaliar o desempenho do modelo (Bona; Março; Valderrama, 2018; Ferreira, 2015; Santana *et al.*, 2020).

Portanto, a PCA ajuda a simplificar os dados espectrais e identificar padrões, enquanto a PLS utiliza esses padrões para construir modelos de previsão. A capacidade preditiva do modelo pode ser avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2), enquanto a precisão das previsões é medida pelo erro quadrático médio da raiz (RMSEP) e erro quadrático médio da raiz de calibração (RMSEC), sendo definidos Limites de Detecção (LOD) e de Quantificação (LOQ), que definem os limites de sensibilidade do modelo (Jamwal *et al.*, 2021; Khodabakhshian *et al.*, 2023).

3 METODOLOGIA

3.1 Amostragem

Dois lotes de grãos de chia (lote A e lote B), obtidos por meio de doação, foram prensados a frio em uma prensa hidráulica de 15 toneladas, modelo P15 ST, marca Bovenau, com adaptação para extrair o óleo dos grãos. O óleo extraído foi adulterado misturando com outros óleos mais baratos (óleo de soja, óleo de girassol, óleo de milho), adquiridos em comércio local.

As amostras de mistura de diversas proporções destes óleos foram preparadas com ajuda de uma balança analítica digital Shimadzu ATY 224. Durante o processo de mistura, diferentes proporções de óleos adulterantes foram adicionadas ao óleo de chia prensado a frio. Para cada amostra, a quantidade de óleo adulterante foi aumentada em 2,5% em relação à quantidade total da mistura. Isso significa que, por exemplo, na primeira amostra, 2,5% de óleo adulterante foram misturados com 97,5% de óleo de chia. Esse processo foi repetido gradualmente, aumentando a quantidade de óleo adulterante em 2,5%, até alcançar a composição final de 100% de óleo adulterante e 0% de óleo de chia na mistura. Também foram preparadas amostras puras dos dois lotes de chia, uma amostra de óleo de chia adquirida no comércio local, e uma amostra de cada óleo adulterante (soja, girassol, milho). As misturas, homogeneizadas com um agitador magnético (MA 085/GT, MARCONI), foram armazenadas em tubos Falcon a temperatura de aproximadamente -18 °C. Os dois lotes de óleos de chia resultaram em um total de 246 amostras, as quais prosseguiram para análise espectroscópica.

3.2 Obtenção dos espectros

As medidas espectroscópicas foram obtidas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (IRAffinity-1, Shimadzu). As 246 amostras foram pipetadas em um cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe) do acessório de reflectância total atenuada (PIKE Technologies) e avaliadas na região de 3070 a 660 cm^{-1} com 32 varreduras acumuladas e resolução de 4 cm^{-1} em temperatura controlada de 25°C.

Os espectros gerados foram automaticamente corrigidos por espectros de fundo previamente coletados. Cada amostra foi analisada em duplicata. Espectros semelhantes foram obtidos em cada réplica. Dados da média das duplicatas foram exportados para análise no MATLAB R2023a.

3.3 Análise estatística

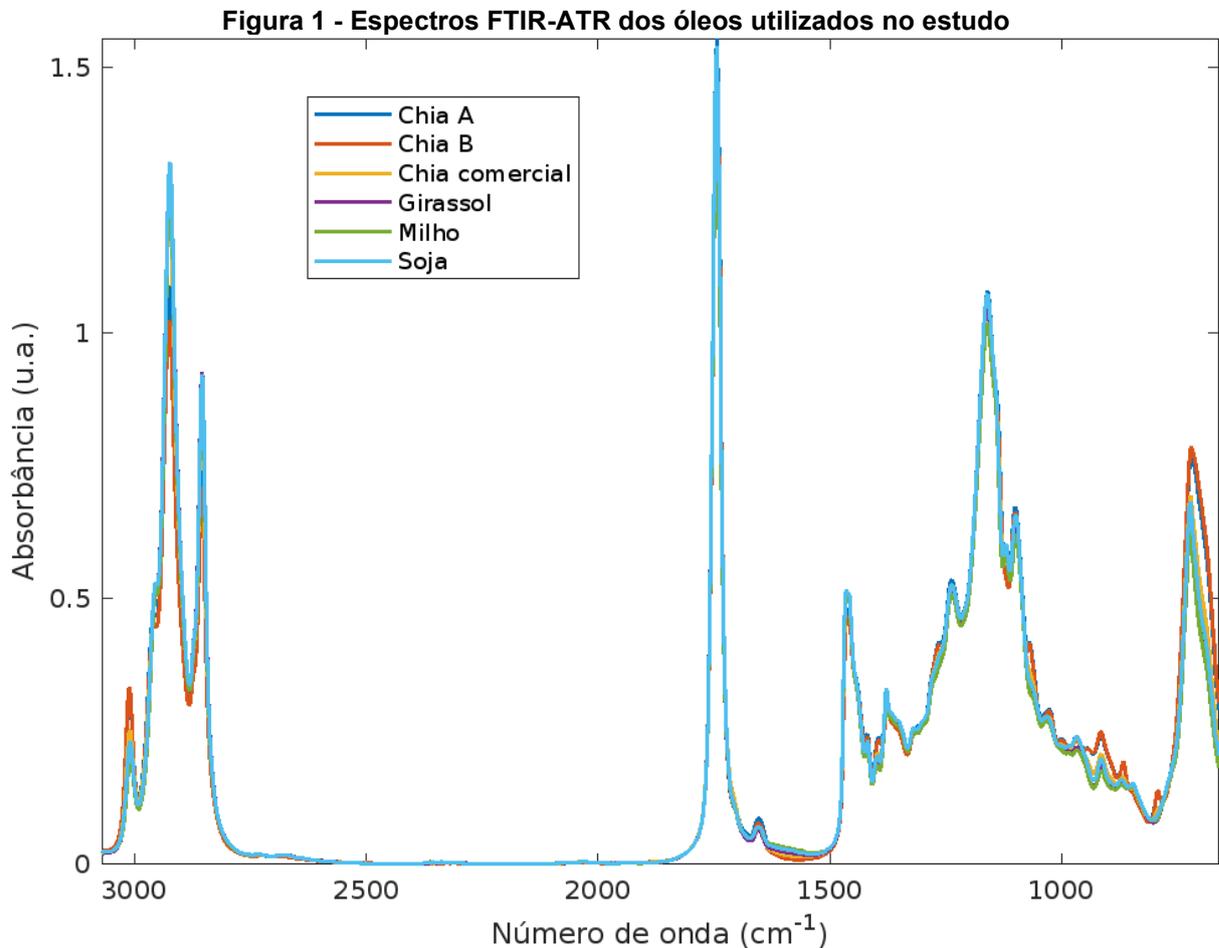
No MATLAB, os espectros foram organizados em forma matricial, sendo que as linhas representaram a identificação das amostras e as colunas representaram as absorbâncias para cada número de onda.

Após essa organização matricial, os dados foram visualizados por meio de gráficos. Os espectros foram suavizados pelo método de Savitzky-Golay, através de ajuste polinomial de ordem 1, visando reduzir o ruído das bandas espectrais e eliminar informações não relevantes. Também foi corrigida a linha de base do espectro através do ajuste de uma função linear, usando como referência o intervalo de 1870 a 2600 cm^{-1} . Além disso, os resultados foram centrados na média.

Para interpretar as medidas multivariadas contidas na matriz foi aplicado os métodos de análise exploratória (PCA e PLS). Para a PCA, os dados foram centrados na média, e foram selecionadas as PCs ordenadas por gráfico de Pareto que acumularam maior porcentagem da variância. Para obter o modelo de previsão do teor de óleo de chia nas amostras, os dados foram separados em dois conjuntos usando o algoritmo de Kennard-Stone: um para calibração e outro para previsão. Através de validação cruzada 10-fold, foi definido as variáveis latentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta o espectro de cada um dos óleos utilizados no estudo, sem incluir amostras adulteradas. Por inspeção visual, percebe-se que os picos são comuns em ambos os óleos comestíveis.

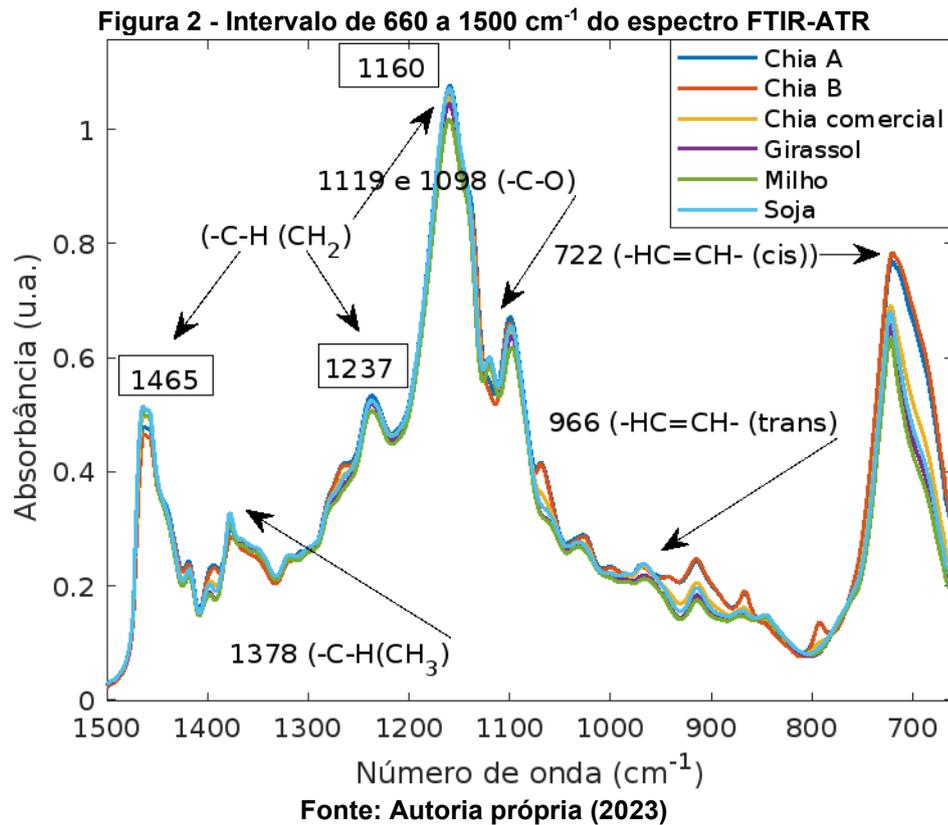


Fonte: Autoria própria (2023)

Os espectros de misturas de óleos possuem semelhança visual que dificulta distinguir as diferenças entre um e outro. Diante de um conjunto de 246 amostras, a dificuldade torna-se ainda maior.

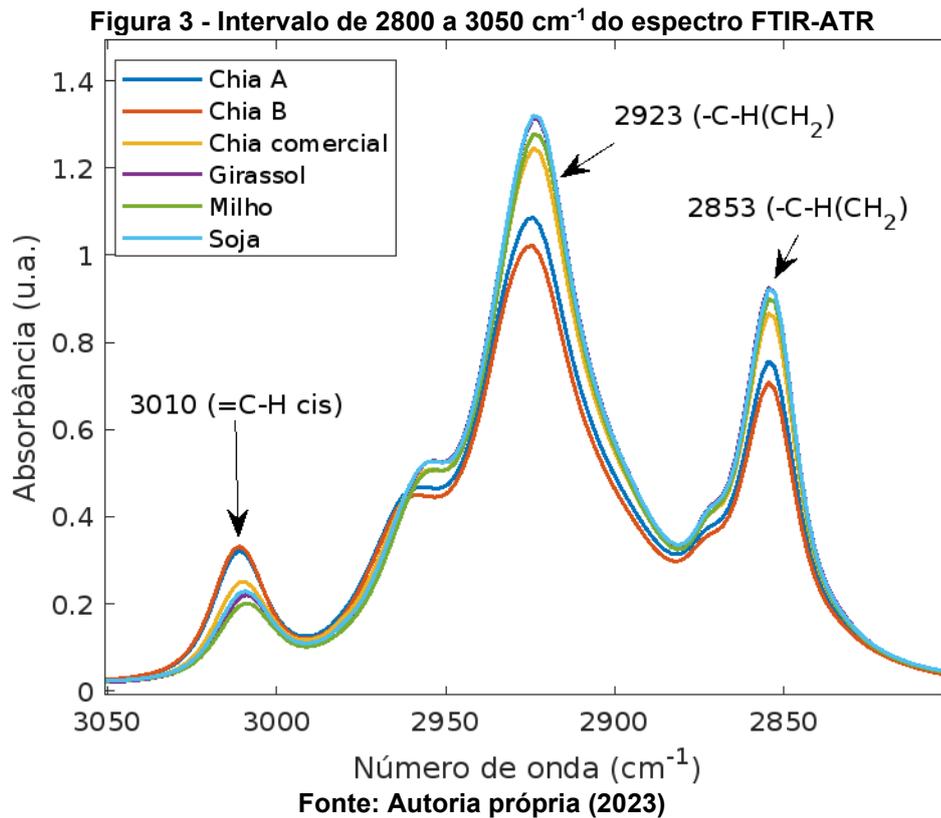
O intuito de apresentar os espectros é identificar as bandas provenientes de vibrações das ligações químicas dos óleos. Para identificar as bandas de forma precisa, foram destacadas áreas específicas do espectro.

Na Figura 2, está destacado o intervalo de 660 a 1500 cm^{-1} , onde cada banda foi associada a um grupo funcional, indicado por setas. Essa região é conhecida como região espectral de impressão digital.



As bandas com pico em 1465, 1237 e 1160 cm^{-1} estão associadas ao grupo metileno (CH_2) presentes nas moléculas de ácidos graxos dos óleos comestíveis. A banda com pico em 1378 cm^{-1} refere-se ao grupo metil (CH_3), também presente em ácidos graxos. As bandas em 1119 e 1098 cm^{-1} estão associadas a ligação C-O presente nos ésteres, que compõem os triacilgliceróis. A banda em 966 cm^{-1} é atribuída a ácidos graxos trans, enquanto a banda em 722 cm^{-1} é bastante relevante e corresponde aos ácidos graxos insaturados.

Na Figura 3, está destacado outro intervalo do espectro da Figura 1, desta vez de 2800 a 3050 cm^{-1} .



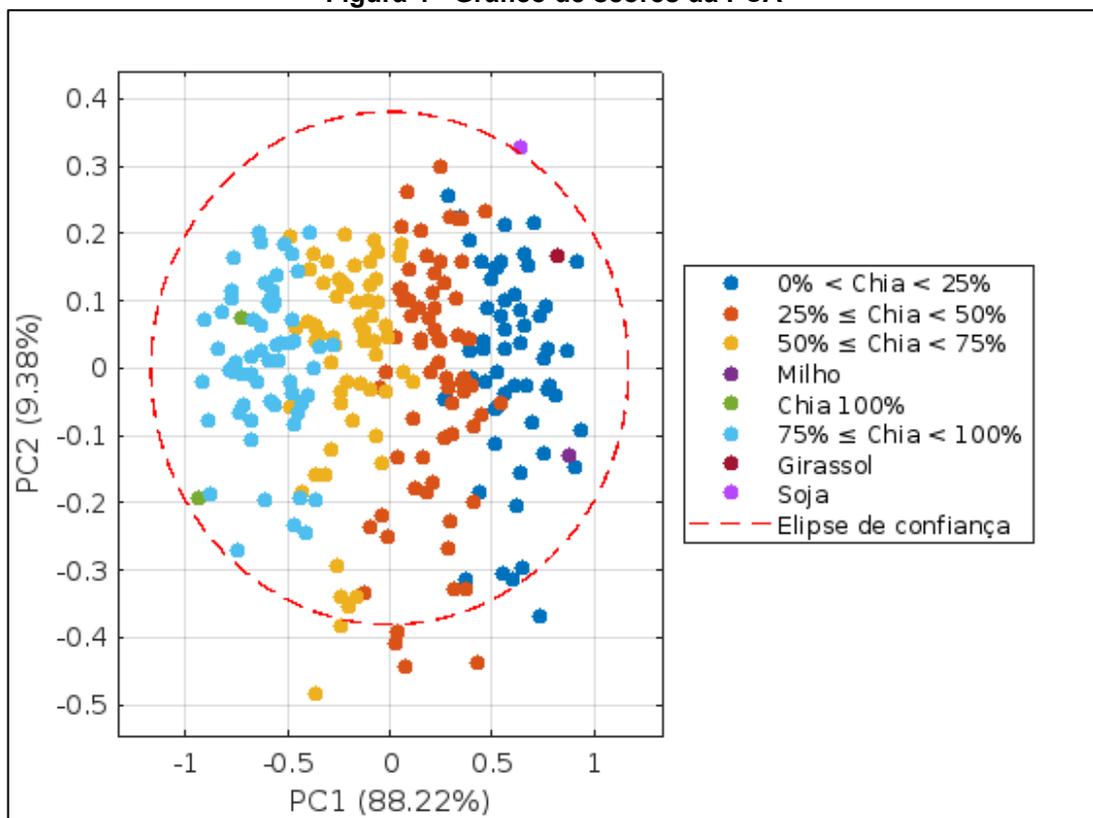
Entre 3010 cm^{-1} e 2923 cm^{-1} percebe-se uma inversão da intensidade das bandas do óleo de chia A e B com relação aos demais óleos. Essas bandas estão relacionadas com a proporção de ácidos graxos saturados e insaturados. A banda no número de onda de 3010 cm^{-1} é atribuída aos ácidos graxos insaturados (assim como em 722 cm^{-1}), que é abundante em óleo de chia. As bandas em 2923 e 2853 cm^{-1} (ligações saturadas) estão relacionadas com ácidos graxos saturados e são menos intensas para o óleo de chia.

As mesmas amostras foram submetidas à análise por Cromatografia a Gás, a fim de fornecer informações complementares para a discussão deste estudo. Observou-se alta concentração de ácidos graxos monoinsaturados nas amostras de chia dos lotes A e B, totalizando 79,6% e 83,08%, respectivamente, sendo significativo a presença do ácido linolênico (ômega-3), representando 58,12% e 64,3% das composições, respectivamente. O óleo de chia comercial, por sua vez, apresentou uma proporção de 68,71% de ácidos graxos monoinsaturados (ácido linolênico - 35,94%), enquanto os óleos de soja, girassol e milho demonstraram concentrações de 60,00%, 53,43% e 45,59%, respectivamente. Essas concentrações estão em conformidade com os dados do espectro e com a literatura (Fernandes *et al.*, 2019;

Rodríguez *et al.*, 2019). Observa-se que o óleo de chia comercial não está condizente com os óleos de chia A e B, os quais são puros.

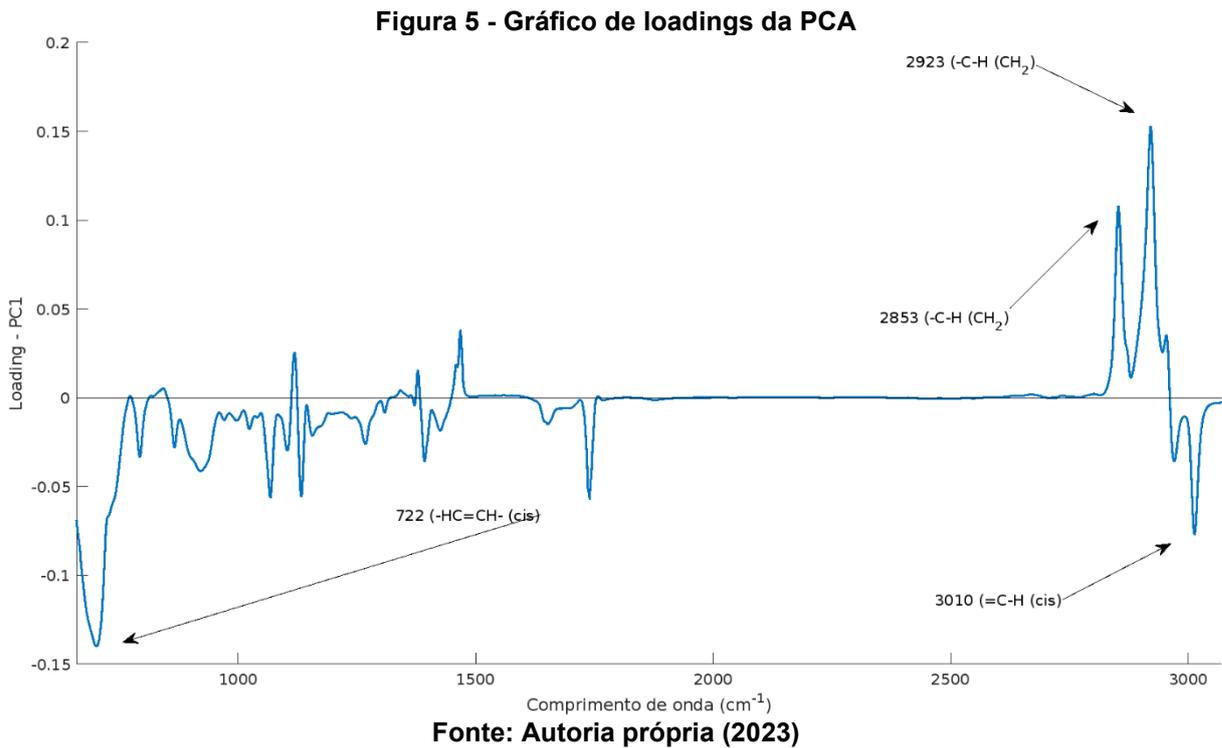
Na análise de componentes principais dos espectros, a primeira componente principal (PC1) acumulou 88,22% da variabilidade dos dados, enquanto a segunda componente principal (PC2) acumulou 9,38%. Notou-se um agrupamento das amostras com base no teor de óleo de chia, destacadas com cores distintas no gráfico de scores entre 0% a 25%, 25% a 50%, 50% a 75%, 75% a 100%, conforme apresentado na Figura 4. O gráfico também apresenta as amostras de óleo de girassol, soja e milho para comparação.

Figura 4 - Gráfico de scores da PCA



Fonte: Autoria própria (2023)

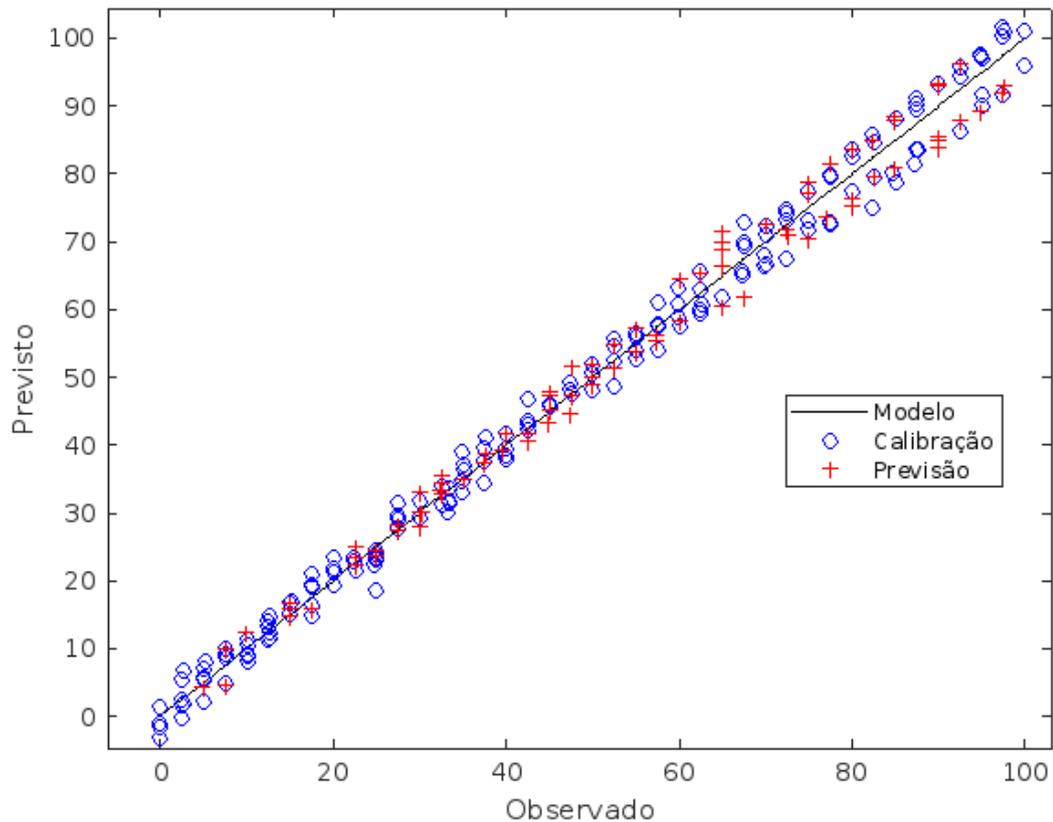
A Figura 5 apresenta o gráfico de loadings, que demonstra que as bandas que mais contribuem para os agrupamentos do gráfico de score foram as em 2853 e 2923 cm^{-1} e 722 e 3010 cm^{-1} .



Conforme as Figuras 2 e 3, as bandas em 722 e 3010 cm^{-1} estão relacionadas a ácidos graxos com ligações insaturadas, enquanto as bandas em 2853 e 2923 cm^{-1} estão relacionadas a ácidos graxos com ligações saturadas. O gráfico de loadings deve ser interpretado juntamente com o gráfico de scores: quanto mais intensas são as bandas em 3010 e 722 cm^{-1} , mais a amostra tende a se agrupar na região azul claro do gráfico de scores, indicando um maior teor de óleo de chia. Por outro lado, a intensidade das bandas em 2853 e 2923 cm^{-1} direciona a amostra para a região azul escuro do gráfico de scores, onde se agrupam os óleos mais abundantes em ácidos graxos saturados (milho, girassol e soja).

A Figura 6 ilustra a correspondência entre o teor de óleo de chia conhecido das amostras adulteradas, e o teor de chia previsto pelo modelo PLS. Para obter o modelo de previsão do teor de óleo de chia nas amostras, os dados foram separados em dois conjuntos usando o algoritmo de Kennard-Stone: 66% para calibração e 33% para previsão.

Figura 6 - Ajuste do modelo PLS para determinação do teor de óleo de chia



Fonte: Autoria própria (2023)

Através de validação cruzada 10-fold, foi estabelecido que o número ideal de variáveis latentes é sete, uma vez que a raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração (RMSEC= 2,61) e a raiz quadrada do erro quadrático médio de previsão (RMSEP= 2,98) estão mais de acordo com essa definição. O RMSEC avalia a qualidade do ajuste do modelo PLS em relação aos dados de calibração (usando 66% das amostras), enquanto o RMSEP avalia a capacidade do modelo de fazer previsões precisas em dados não utilizados para a calibração (dados de previsão - 33% das amostras) (Khodabakhshian *et al.*, 2023).

O modelo construído demonstra uma excelente capacidade de previsão, com um R^2 de previsão de 0,9868. Além disso, o Limite de Detecção de adulteração é amplo, indicando que o modelo pode detectar adulterações de até 1,47% na amostra com grande confiabilidade, com 4.40% de Limite de Quantificação.

Em relação a outros trabalhos envolvendo o uso de FTIR-ATR para detectar adulterações em óleos comestíveis, os resultados alcançados no presente estudo são satisfatórios. Por exemplo, no caso de estudos de adulteração de azeite extra virgem, utilizando PLS, a menor proporção detectada de adulterante variou de 1% a 5%. Além

disso, métodos baseados em regressão foram realizados para detectar adulterantes em óleos de avelã, noz e gergelim com limite de detecção entre 0,53 e 10%, onde as diferenças na composição de ácidos graxos saturados e insaturados resultaram na variação dos espectros FTIR (Jiménez *et al.*, 2017; Ozulku *et al.*, 2017; Rodríguez *et al.*, 2019).

Vale ressaltar que no presente estudo, as amostras têm uma procedência confiável, uma vez que o autor extraiu o óleo puro dos grãos de chia por meio de prensagem a frio.

5 CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstraram que a aplicação da espectroscopia FTIR-ATR, combinada com métodos quimiométricos, permitiu a criação de um modelo de calibração multivariada capaz de detectar adulterações em óleo de chia. Isso é relevante, dada a importância do óleo de chia para a saúde e a tendência de adulterações devido ao seu alto preço.

Essa contribuição não só assegura a qualidade e segurança dos óleos vegetais comestíveis no mercado, mas também resguarda a saúde dos consumidores e os interesses comerciais envolvidos, promovendo a confiança no setor de óleos comestíveis.

REFERÊNCIAS

- AMIT *et al.* Rapid detection of pure coconut oil adulteration with fried coconut oil using ATR-FTIR spectroscopy coupled with multivariate regression modelling. **Food Science and Technology**, Vienna, v. 125, p. 109250, 2020.
- AMIT; KUMARI, S.; JAMWAL, R. Use of FTIR spectroscopy integrated with multivariate chemometrics as a swift, and non-destructive technique to detect various adulterants in virgin coconut oil: a comprehensive review. **Food Chemistry Advances**, New Delhi, v. 2, p. 100203, 2023.
- BONA, E.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Chemometrics Applied to Food Control. In: HOLBAN, A. M.; GRUMEZESCU, A. M. **Food Control and Biosecurity**. [S. l.]: Academic Press, 2018. p. 105-133.
- DOGRUER, I. *et al.* Prediction of chemical parameters and authentication of various cold pressed oils with fluorescence and mid-infrared spectroscopic methods. **Food Chemistry**, Turkey, v. 345, p. 128815, 2021.
- FERNANDES, S. S. *et al.* Yield and quality of chia oil extracted via different methods. **Journal Of Food Engineering**, Rio Grande do Sul, v. 262, p. 200-208, 2019.
- FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2015.
- GHISLENI, G. A. *et al.* **Governo do Estado do Rio Grande do Sul: Cartilha de Cultivo e Comercialização da Chia**. Santo Ângelo, RS: URI Santo Ângelo, 2015.
- JAMWAL, R. *et al.* Recent trends in the use of FTIR spectroscopy integrated with chemometrics for the detection of edible oil adulteration. **Vibrational Spectroscopy**, Vienna, v. 113, p. 103222, 2021.
- JIMÉNEZ, A. M. *et al.* Chemometric classification and quantification of olive oil in blends with any edible vegetable oils using FTIR-ATR and Raman spectroscopy. **Food Science and Technology**, Granada, v. 86, p. 174-184, 2017.
- KHODABAKHSHIAN, R. *et al.* A methodological approach to preprocessing FTIR spectra of adulterated sesame oil. **Food Chemistry**, Mannheim, v. 419, p. 136055, 2023.
- KUMARI, S.; AMIT; SINGH, D. K. Swift and precise detection of argemone oil adulteration in virgin coconut oil by implementing ATR-FTIR spectroscopy integrated with multivariate chemometrics and regression modelling. **Vibrational Spectroscopy**, Delhi, v. 126, p. 103525, 2023.
- LEME, L. M. *et al.* Fast non-invasive screening to detect fraud in oil capsules. **Food Science and Technology**, Campo Mourão, v. 109, p. 179-185, 2019.
- MBURU, M. *et al.* Chia Oil Adulteration Detection Based on Spectroscopic Measurements. **Foods**, Stuttgart, v. 10, p. 1798, 2021.

OZULKU, G. *et al.* Rapid detection of adulteration of cold pressed sesame oil adulterated with hazelnut, canola, and sunflower oils using ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometric. **Food Control**, Istanbul, v. 82, p. 212-216, 2017.

RIFNA, E.J. *et al.* Advanced process analytical tools for identification of adulterants in edible oils – A review. **Food Chemistry**, Odisha, v. 369, p. 130898, 2022.

RODRÍGUEZ, S. D. *et al.* FT-IR and untargeted chemometric analysis for adulterant detection in chia and sesame oils. **Food Control**, Buenos Aires, v. 105, p. 78-85, 2019.

ROMMEL, C. C. F. *et al.* **Sementes da agroecologia**. Embrapa, Brasília, 2016.

SANTANA, F. *et al.* Experimento didático de quimiometria para classificação de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio combinado com análise discriminante por mínimos quadrados parciais: um tutorial, parte v. **Química Nova**, Campinas, v. 43, n. 3, p. 371-381, 2020.

SOUZA, A. M. S. *et al.* Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte ii. **Química Nova**, Campinas, v. 36, n. 7, 1057-1065, 2013.