

## Artigo

## Avaliação da Oxidação e de Parâmetros de Qualidade do Óleo de Babaçu por Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR) e Calibração Multivariada

Sousa, E. R.;\* Frota, C. S.; Costa, C. H. C.; Silva, G. S.; Sampaio, D. G.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (3), 849-865. Data de publicação na Web: 17 de junho de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

### Evaluation of Oxidation and Quality Parameters of Babassu Oil by Medium Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) and Multivariate Calibration

**Abstract:** Babassu oil is a vegetable oil extracted from the seeds of the babassu palm and widely used in the feeding of the population located in the regions of the babassu. Besides of the food industry this oil has great application in the cosmetic, pharmaceutical and chemical industries. It belongs to the group of lauric oils, as well as palm oil, which gives it a greater resistance to oxidation. In the present work, Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (ATR-FTIR) was used in the babassu oil oxidation study. The oxidative degradation of the oil at 100 °C was monitored through peroxide and acidity indexes. Principal Components Analysis (PCA) facilitated the visualization and interpretation of the changes that occurred during the oxidation process. Calibration models for the prediction of peroxide and acidity indexes were established using the partial least squares regression (PLS) method. The constructed models presented determination index and RMSEP for peroxide and acidity values equal to 0.94 / 7.85 (meq O<sub>2</sub> / kg) and 0.95 / 0.17 %, respectively. Thus, FTIR spectroscopy combined with chemometric methods can serve as an important tool for determination of peroxide and acidity indexes in babassu oil.


**Keywords:** Babassu oil; acidity value; peroxide value; FTIR; chemometrics.

### Resumo

O óleo de babaçu é um óleo vegetal extraído das sementes da palmeira do babaçu e muito utilizado na alimentação da população localizada nas regiões dos babaçuais. Além da indústria alimentícia este óleo tem grande aplicação na indústria cosmética, farmacêutica e química. Pertence ao grupo dos óleos láuricos, assim como o óleo de palma, o que lhe confere uma maior resistência à oxidação. No presente trabalho a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foi utilizada no estudo da oxidação do óleo de babaçu. A degradação oxidativa do óleo a 100 °C foi monitorada através dos índices de peróxido e acidez. A Análise de Componentes Principais (PCA) facilitou a visualização e a interpretação das mudanças ocorridas durante o processo de oxidação. Modelos de calibração para previsão dos índices de peróxido e de acidez foram estabelecidos através do método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os modelos construídos apresentaram índice de determinação e RMSEP para valores de peróxido e de acidez iguais a 0,94/7,85 (meq O<sub>2</sub>/kg) e 0,95/0,17 %, respectivamente. Assim, a espectroscopia FTIR combinada com métodos quimiométricos pode servir como uma importante ferramenta para determinação dos índices de peróxido e acidez em óleo de babaçu.

**Palavras-chave:** Óleo de babaçu; índice de acidez; índice de peróxido; FTIR; quimiometria.

\* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Departamento de Ensino, Campus Maracanã, CEP 65095-460, São Luís-MA, Brasil.

 [elianers@ifma.edu.br](mailto:elianers@ifma.edu.br)

DOI: [10.21577/1984-6835.20190059](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190059)

## Avaliação da Oxidação e de Parâmetros de Qualidade do Óleo de Babaçu por Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR) e Calibração Multivariada

Eliane R. de Sousa,<sup>a,\*</sup> Cleilton S. Frota,<sup>a</sup> Claudson Henrique C. Costa,<sup>a</sup>  
Gilmar S. da Silva,<sup>b</sup> Deusur G. Sampaio<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Departamento de Ensino, Campus Maracanã, CEP 65095-460, São Luís-MA, Brasil.

<sup>b</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Departamento de Química, Campus Monte Castelo, CEP 65025-001, São Luís-MA, Brasil.

\* [elianers@ifma.edu.br](mailto:elianers@ifma.edu.br)

*Recebido em 27 de outubro de 2018. Aceito para publicação em 3 de maio de 2019*

### 1. Introdução

### 2. Materiais e Métodos

- 2.1. Obtenção das amostras
- 2.2. Estudo da estabilidade oxidativa
- 2.3. Aquisição dos espectros de FTIR
- 2.4. Análise dos dados

### 3. Resultados e Discussão

- 3.1. Avaliação química da oxidação do óleo de babaçu
- 3.2. Mudanças espectrais durante o processo de oxidação
- 3.3. Análise dos Componentes Principais (PCA) dos óleos
- 3.4. Análise de regressão multivariada dos espectros

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

Os óleos vegetais constituem um dos principais produtos utilizados na culinária e na indústria alimentícia. Como produto alimentício eles constituem uma importante fonte de energia e de ácidos graxos essenciais (principalmente ácido linoléico). Além disso, são importantes também para o

funcionamento regular do organismo humano, como veículos no transporte das vitaminas lipossolúveis.<sup>1</sup> O nordeste brasileiro possui uma grande diversidade em oleaginosas, merecendo destaque ao babaçu, palmeira nativa encontrada nas regiões nordeste, norte e centro oeste. Dentre estes, o Nordeste é a região de maior ocorrência, detendo a maior produção de amêndoas e área ocupada com cocais.<sup>2,3</sup> O fruto do babaçu

é constituído pelo epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa, correspondendo cada um a 11, 23, 59 e 7 % da massa total, respectivamente. As amêndoas são os componentes mais utilizados na extração do óleo de babaçu devido seu teor de ácido láurico.<sup>4</sup> O potencial estimado para o Brasil na produção de amêndoas de babaçu é de 6,8 t.ha<sup>-1</sup> de fruto por ano, sendo o Maranhão o estado com maior potencial de produção (92 %).<sup>5</sup> Estas castanhas além de serem consumidas na sua forma natural, possuem um óleo rico em ácido láurico, que pode ser usado na alimentação humana, na produção de cosméticos, como lubrificante e na produção de biodiesel.<sup>6</sup>

A qualidade e a vida útil dos óleos comestíveis desempenham um papel importante na indústria de processamento de alimentos. A oxidação constitui uma das principais causas da deterioração da qualidade de óleos.<sup>7</sup> Sabor, aroma e qualidade indesejáveis são algumas das características encontradas em óleos oxidados.<sup>1,8</sup> A estabilidade oxidativa é um dos mais importantes indicadores utilizados para avaliação da qualidade dos óleos comestíveis.<sup>9</sup> O óleo de babaçu apresenta uma alta estabilidade oxidativa quando comparado a outros óleos comestíveis, isto se deve ao fato de apresentar em sua composição ácidos graxos saturados em torno de 78 a 82 % e ácidos graxos insaturados entre 17 e 20 %, <sup>10</sup> pertencendo ao grupo dos óleos láuricos, o mesmo grupo do óleo de palma. No entanto, a qualidade do óleo é influenciada por uma série de fatores, como a exposição ao ar, umidade, luz e calor, o que torna as suas propriedades físico-químicas suscetíveis ao processo de oxidação durante o seu período de armazenamento ou quando utilizado continuamente no processo de frituras a altas temperaturas na presença de oxigênio do ar e da água proveniente do alimento a ser frito.<sup>11</sup> Além disso, a velocidade da reação de oxidação depende do grau de insaturação da molécula de ácido graxo. Assim, quanto maior o grau de insaturação do óleo ou da gordura, maior será a suscetibilidade à oxidação.<sup>12</sup> Os produtos da oxidação incluem compostos de baixo peso molecular os quais são voláteis e

indesejáveis, ocorrendo principalmente a partir da degradação de ácidos graxos insaturados durante a oxidação lipídica.<sup>8</sup> A estabilidade do óleo durante o armazenamento ou aquecimento é um parâmetro vital para garantir que o óleo tenha um bom desempenho em temperaturas elevadas.<sup>13</sup> A importância comercial dos óleos de origem amazônica tem aumentado nos últimos anos. Inclui-se nessa categoria o babaçu, com aplicação principalmente na indústria de cosméticos, alimentícia e biodiesel. Dessa forma, é necessário que se obtenha um melhor conhecimento de suas propriedades no intuito de aperfeiçoar o uso industrial dessa oleaginosa.

O índice de acidez (IA) representa o teor de ácidos graxos livres produzidos a partir da hidrólise de triglicerídeos em óleos comestíveis e geralmente é considerado um dos principais parâmetros que refletem a qualidade dos óleos.<sup>14</sup> Sua determinação é realizada através de titulação, baseada na reação química entre os ácidos graxos livres e o hidróxido de potássio. Outro parâmetro de qualidade é o índice de peróxido (IP), o qual mede a concentração de peróxidos e hidroperóxidos formados no estágio inicial da oxidação lipídica. O número de peróxidos presentes em óleos vegetais reflete seu nível de oxidação e conseqüentemente sua tendência em tornar-se rançoso.<sup>15</sup> Os métodos oficiais para determinação desses parâmetros fundamentam-se nos padrões da *American Oil Chemist's Society* (AOCS). No entanto, os métodos químicos consomem muito tempo e são laboriosos, apesar de relativamente simples. No intuito de superar essas dificuldades, a espectroscopia no infravermelho combinada à métodos quimiométricos tem sido sugerida como uma alternativa promissora na determinação de parâmetros de qualidade de óleos vegetais.<sup>16-18</sup>

A Quimiometria envolve a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para investigar, interpretar, classificar e fazer previsão de conjuntos de dados de interesse químico.<sup>19</sup> Dentre as diversas subáreas da quimiometria pode-se

destacar a calibração multivariada, que busca estabelecer um modelo que correlacione uma série de medidas (químicas ou espectrais) realizadas em amostras com uma determinada propriedade (concentração, por exemplo). A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é uma técnica de calibração multivariada muito utilizada na análise quantitativa. O PLS executa a calibração a partir da construção de um modelo de regressão que correlaciona as informações de todo espectro com a propriedade a ser determinada.<sup>20</sup>

Na literatura, a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), tem sido utilizada principalmente em estudos de classificação.<sup>21,22</sup> Porém, ela tem ganho popularidade na análise quantitativa devido ao fato de que, a energia emitida por infravermelho é diretamente proporcional a concentração de compostos que estão presentes na amostra.<sup>23</sup> A FTIR tem sido avaliada na quantificação de vários parâmetros de controle de qualidade de óleos,<sup>24</sup> inclusive índice de peróxido<sup>15,25</sup> e de acidez.<sup>14,26</sup> Por ser uma técnica não-destrutiva, consumir pouco tempo de análise e gerar pouco resíduo químico, essa técnica tem sido muito aplicada na análise de óleos. Trabalhos recentes da espectroscopia FTIR combinada com métodos quimiométricos, têm sido reportados no estudo da classificação e quantificação de óleo de semente de uva,<sup>27</sup> na determinação da adulteração de óleo de germen de trigo,<sup>28</sup> óleo de gergelim<sup>29</sup> e óleo de oliva<sup>30,31</sup>. No entanto, não foram encontrados na literatura estudos que reportassem a determinação de parâmetros de qualidade de óleo de babaçu por FTIR combinada com quimiometria.

No presente trabalho foi avaliado o processo de oxidação através das mudanças espectrais, sendo em seguida estas informações correlacionadas com os parâmetros químicos analisados. Dessa forma, propõe-se um novo método para determinação do índice de acidez e de peróxido no óleo de babaçu utilizando FTIR no modo de reflexão total atenuada (ATR),

combinada com o método dos mínimos quadrados parciais (PLS), o qual constitui uma ferramenta quimiométrica de regressão que correlaciona os valores medidos com os valores previstos.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Obtenção das amostras

A amostra de óleo foi cedida por uma indústria local de beneficiamento de óleo de babaçu. Antes do preparo das amostras, o óleo foi mantido sob refrigeração a -10 °C para evitar a ocorrência de processos oxidativos.

### 2.2. Estudo da estabilidade oxidativa

Inicialmente, o óleo de babaçu foi distribuído em 30 frascos âmbar de 100 mL. Para avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, as 30 amostras de óleo de babaçu foram submetidas às condições oxidativas em uma estufa a temperatura de 100 °C durante 5 dias. Após intervalos que variaram entre 4 h e 12 h, a amostra era retirada da estufa e resfriada a temperatura ambiente. Os valores de IP e IA foram determinados periodicamente usando o método padrão da *American Oil Chemists' Society* (AOCS, Cd 8 - 53).<sup>32</sup> Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 2.3. Aquisição dos espectros de FTIR

Os espectros de FT-IR das 30 amostras foram obtidos a partir de um espectrofotômetro *Shimadzu IRPrestige-21*, equipado com cristal de reflectância de seleneto de zinco e controlado pelo software *IRsolution*. Os espectros foram registrados entre 4000 a 650 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e em seguida correlacionados com os valores

do método padrão de análise, através de ferramentas estatísticas como PCA e PLS.

#### 2.4. Análise dos dados

As análises quimiométricas foram realizadas utilizando-se o software *Unscrambler versão 9.7*. A classificação das amostras com relação aos estágios de oxidação foi realizada através da análise de componentes principais (PCA) enquanto que, a determinação quantitativa do índice de peróxido e índice de acidez foi realizada através do método dos mínimos quadrados parciais (PLS). A qualidade dos modelos foi avaliada através da raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV), da raiz quadrada do erro quadrático médio de predição (RMSEP), do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do desvio padrão residual (RPD).

Os espectros foram pré-processados através de técnicas tais como: correção do espalhamento multiplicativo (MSC), variação normal padrão (SNV) e primeira derivada e todos os dados foram centrados na média antes da modelagem.

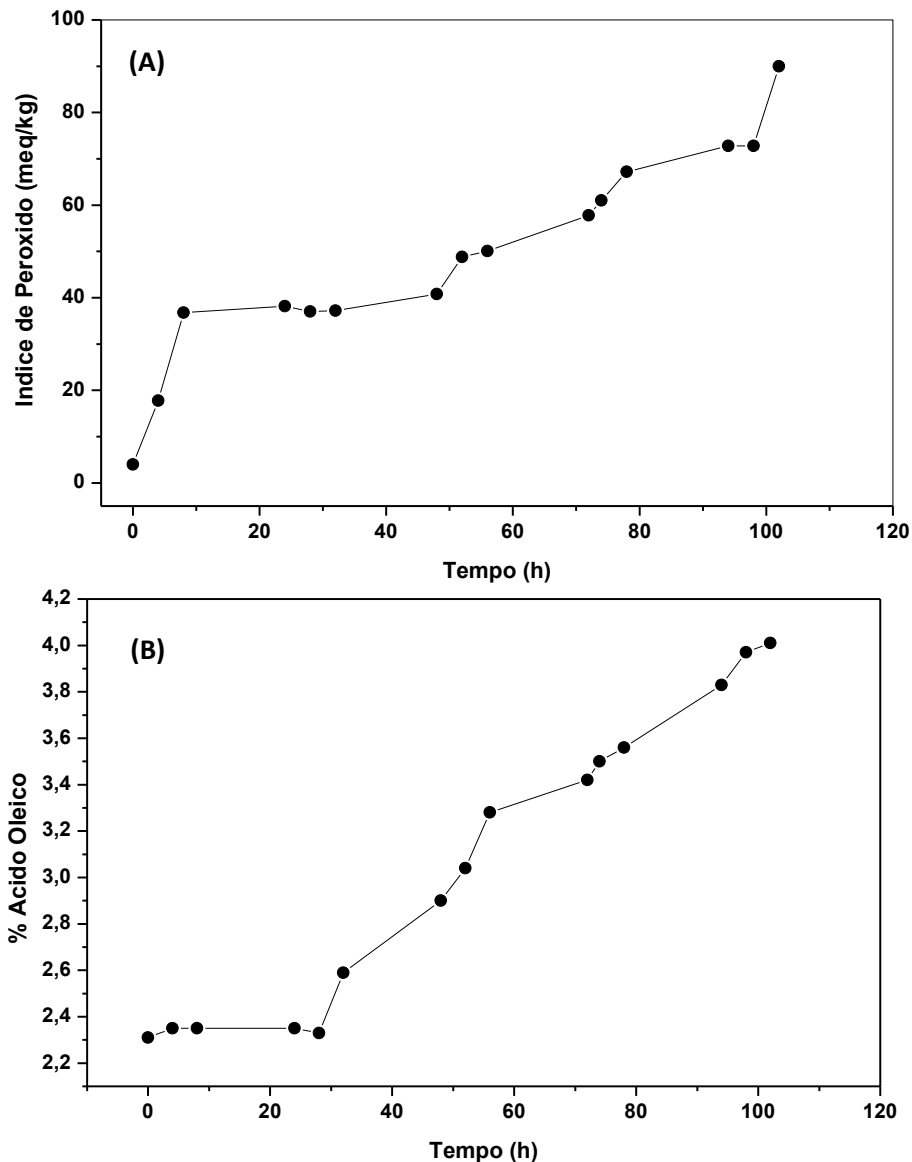
A detecção de amostras discrepantes foi realizada através do gráfico da variância residual versus o *leverage*. As amostras que apresentaram resíduos e *leverage* altos foram excluídas do conjunto de dados. Em seguida, novos modelos foram construídos e os parâmetros como coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o RMSECV foram reavaliados.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Avaliação química da oxidação do óleo de babaçu

O processo de oxidação das amostras de óleo mantidas em estufa sob aquecimento foi avaliado através do índice de peróxido (meq/kg) e do índice de acidez (expresso em % ácido oleico). O IP caracteriza a autooxidação lipídica, que está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados, enquanto que o IA caracteriza a rancidez hidrolítica, cuja ação do calor e umidade catalisa a formação de ácidos graxos livres.<sup>33,34</sup> A Figura 1 mostra as mudanças nos valores de índice de peróxido e índice de acidez que ocorrem durante o processo de oxidação.

O IP corresponde a um parâmetro amplamente utilizado para medir a formação de peróxidos durante a oxidação (rancidez) de óleos e gorduras.<sup>35</sup> De acordo com a ANVISA<sup>36</sup> o valor permitido de índice de peróxido para o óleo de babaçu é de no máximo 10 meq/kg. Na Figura 1A observou-se que o valor inicial de índice de peróxido encontrado na amostra *in natura* encontrava-se dentro do valor estabelecido pela legislação, ou seja, 4 meq/kg. O óleo de babaçu é composto em sua maioria por ácidos graxos saturados,<sup>37</sup> apresentando um elevado teor em ácido láurico (aproximadamente 45 %), o que explicaria a sua resistência inicial a oxidação. De acordo com Valdés *et al.*,<sup>38</sup> a degradação oxidativa é mais intensa em ácidos graxos insaturados do que saturados.



**Figura 1.** Mudanças nos valores de índice de peróxido (A) e do índice de acidez (B) que ocorrem durante o processo de oxidação do óleo de babaçu quanto submetido ao aquecimento a 100 °C em estufa

De um modo geral houve um aumento no valor do índice de peróxido com o tempo de exposição da amostra ao calor (Figura 1A), sendo esse aumento mais pronunciado no início e no final do processo. No intervalo entre 24 e 98 h os valores de índice de peróxido não mantêm a mesma tendência de aumento, apresentando em alguns momentos valores constantes ou inferiores. Esse comportamento provavelmente ocorre em

virtude dos peróxidos formados em altas temperaturas serem instáveis. Em outras palavras, a medida que a deterioração do óleo aumenta, os hidroperóxidos se decompõem formando compostos carbonílicos e aldeídicos, sendo alguns desses produtos voláteis responsáveis pela oscilação nos valores do índice de peróxido.<sup>38,39</sup> Uma vez iniciada a oxidação, a reação com oxigênio é muito rápida e os hidroperóxidos são

inicialmente formados. Em seguida, a decomposição dos hidroperóxidos torna-se maior e a formação de novos produtos é mais rápida em temperaturas elevadas.<sup>40</sup>

A Figura 1B ilustra as mudanças nos valores de acidez que ocorrem durante o processo de oxidação. De um modo geral houve um acréscimo no valor da acidez com o tempo de exposição da amostra ao calor. Esse comportamento está em consonância com outros trabalhos encontrados na literatura.<sup>41,42</sup> Observa-se que o valor inicial de índice de acidez (2,31 % de ácido oléico/100g) encontra-se acima do que é estabelecido pela RDC 270/2005 da ANVISA que deve ser no máximo 0,3 % de ácido oléico/100g de óleo de coco babaçu.<sup>43</sup> Este resultado pode estar relacionado a falhas no processo de refino, considerando que uma das etapas desse processo é a neutralização que quando realizada de forma adequada, contribui para redução da acidez dos óleos degomados. A acidez livre de uma gordura não é uma constante ou característica, mas é uma variável relacionada com a natureza, qualidade da matéria-prima, grau de pureza da gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação do óleo.<sup>44</sup>

### 3.2. Mudanças espectrais durante o Processo de Oxidação

Os espectros de FTIR das amostras de óleo de babaçu *in natura* e sob aquecimento foram obtidos e utilizados para acompanhar o progresso da oxidação durante o aquecimento. As Figuras 2A e 2B mostram respectivamente os espectros da amostra natural e das amostras submetidas ao aquecimento.

Os espectros foram analisados entre 500 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Os grupos funcionais responsáveis pelas bandas de absorção típicas dos triacilglicerídeos no infravermelho são atribuídos ao estiramento da carbonila C=O em 1746  $\text{cm}^{-1}$  e um sinal de intensidade média próximo de 1163  $\text{cm}^{-1}$  característico da deformação axial do grupo C-O do éster.<sup>45</sup> Bandas intensas com absorbâncias em 2853 e 2924  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas respectivamente, as vibrações de deformação axial simétrica e assimétrica dos grupos  $\text{CH}_2$  de ácidos graxos em triacilglicerídeos.<sup>46</sup> O óleo de babaçu se diferencia dos demais óleos insaturados por apresentar ausência de absorbância próximo de 3009  $\text{cm}^{-1}$ , o que é coerente com seu baixo conteúdo de insaturações e maior proporção relativa de H metilênicos.<sup>45</sup>

Os espectros de infravermelho para o óleo de babaçu sob condições oxidativas de aquecimento em um período de 0 a 5 dias são apresentados na Figura 2B. Os espectros das amostras são similares, apresentando diferenças muito sutis quanto a intensidade de algumas bandas. A região de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  é conhecida como a região de impressão digital, por apresentar alterações significativas na distribuição dos máximos de absorção. Assim, ela é mais apropriada para identificar as alterações espectrais.<sup>19</sup> Nessa região observa-se as bandas próximas de 1228 e 1163  $\text{cm}^{-1}$  as quais estão relacionadas a grupos acilas saturados.<sup>46</sup> Os espectros de infravermelho das amostras oxidadas não revelaram picos próximos a 3.300  $\text{cm}^{-1}$  indicando ausência de hidroperóxidos, os quais são normalmente formados durante a oxidação.<sup>47</sup> No entanto, um pico em 1739  $\text{cm}^{-1}$  surgiu a partir do 4º e 5º dia de aquecimento (Figura 3), o que indica a decomposição de hidroperóxidos em compostos carbonílicos (produtos secundários da oxidação).<sup>48</sup>



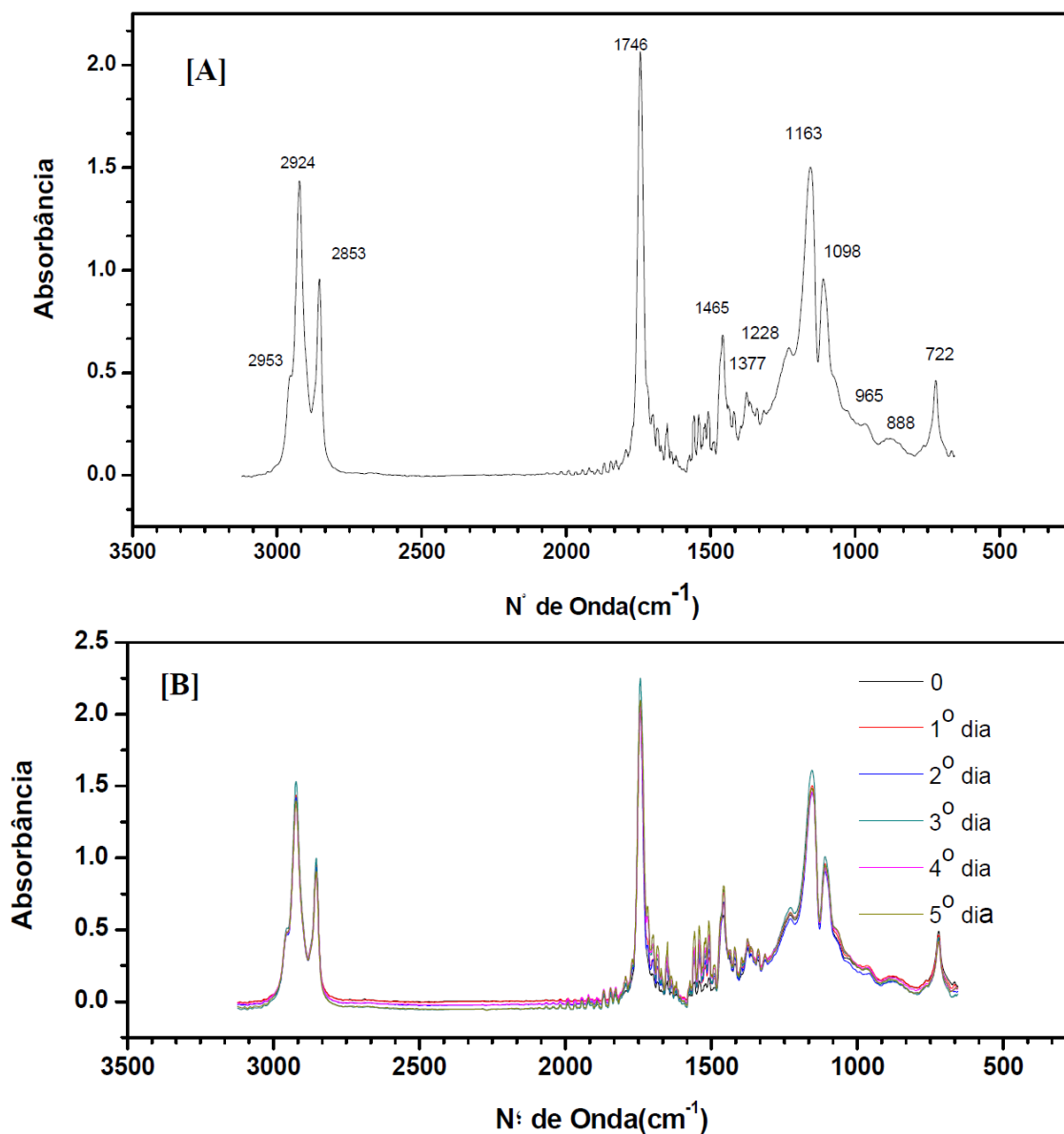
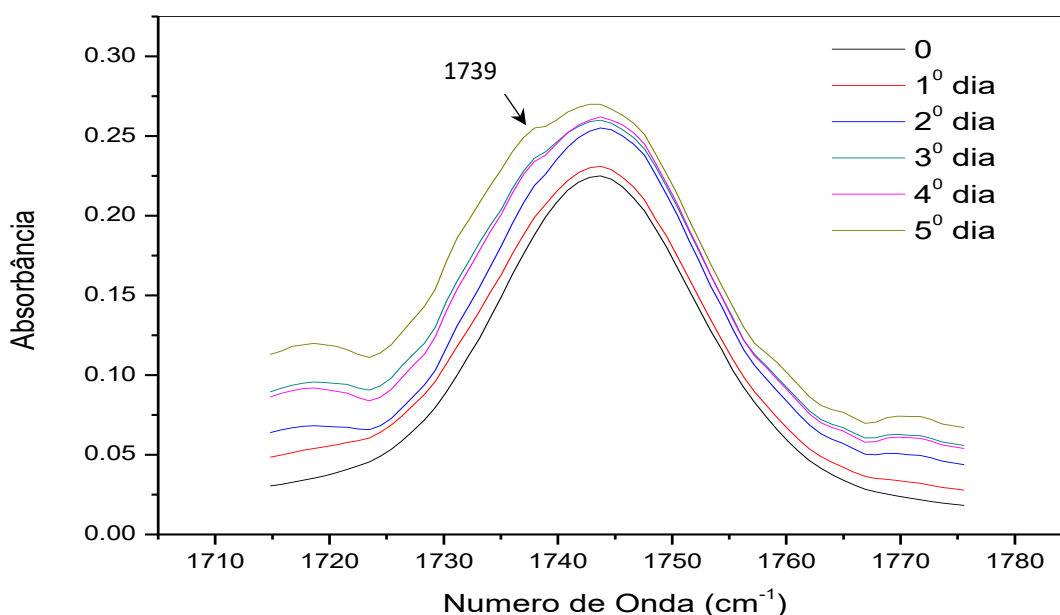


Figura 2. Espectro FTIR da amostra de óleo de babaçu in natura (A). Espectros FTIR das amostras submetidas ao processo de aquecimento (B)





**Figura 3.** Espectros de FTIR das amostras de óleo de babaçu obtidos durante 0, 1, 2, 3, 4 e 5 dias de aquecimento na região compreendida entre 1715 e 1775  $\text{cm}^{-1}$

### 3.3. Análise de Componentes Principais (PCA) dos óleos

Como as diferenças espectrais observadas na Figura 2 são muito pequenas, ou seja, ocorrendo apenas em regiões limitadas dos espectros foi necessário tratá-los convenientemente com técnicas analíticas multivariadas. Os espectros foram então pré-processados através de técnicas tais como: correção do espalhamento multiplicativo (MSC), variação normal padrão (SNV) e primeira derivada. Os melhores resultados foram alcançados através da aplicação do método SNV, seguido pela aplicação da suavização por janela móvel de 9 pontos e dados centrados na média.

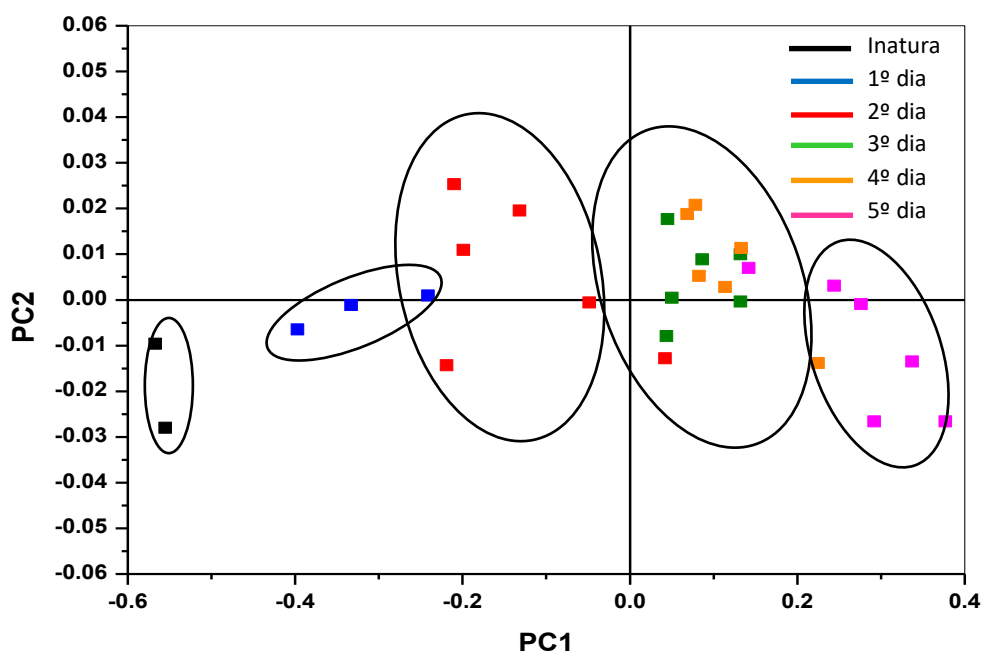
As mudanças espectrais que ocorreram durante a oxidação das amostras de óleos foram avaliadas através da ferramenta quimiométrica análise de componentes principais (PCA), que visa a eliminação de dados redundantes e facilita a interpretação dos dados. A análise dos espectros a partir do PCA possibilitou a visualização de algumas mudanças espectrais o que facilitou sua interpretação. Estas mudanças são

observadas pelo gráfico de *scores*, como mostra a figura abaixo.

Analisando o gráfico de *scores* (Figura 4) é possível observar que a amostra *in natura* se encontra bem diferenciada em relação às demais à medida que as amostras eram aquecidas em dias e horários alternados. Uma discriminação de 5 grupos é observada, podendo dessa forma associar esse comportamento à oxidação das amostras com o período de aquecimento. Apenas as amostras do 3º e 4º dia de aquecimento não apresentaram separação, evidenciando similaridade entre si. A oxidação lipídica é um processo complexo que inicialmente forma os hidroperóxidos e mais tarde na etapa secundária forma produtos como aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos orgânicos e compostos epóxidos.<sup>47</sup> A formação desses compostos voláteis no estágio intermediário do processo de oxidação pode ser a explicação para a similaridade entre os grupos pertencentes ao 3º e 4º dia de aquecimento. Para explicar a maior variabilidade dos dados foram necessários 2 componentes principais, com a primeira componente apresentando as informações mais relevantes com 98 % da variação explicada.

O gráfico dos pesos (Figura 5) destacou que as principais variáveis responsáveis pela discriminação dos grupos observado no gráfico de scores são as bandas observadas em 1742, 1163 e 1117  $\text{cm}^{-1}$ . A região espectral compreendida entre 1654 e 1746  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a região de estiramento de dupla ligação. Especificamente a banda em 1742  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento da carbonila do éster. Alguns estudos<sup>49</sup> têm demonstrado um alargamento de banda nesta região quando a amostra é submetida a

temperaturas elevadas. Esta observação deve-se à formação de grupos aldeído ou outros produtos secundários da oxidação que causam uma absorvância em 1746  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração de estiramento do grupo éster carbonílico de triglicerídeos. Bandas em 1117  $\text{cm}^{-1}$  surgem a partir da vibração de estiramento da ligação éter em triacilgliceróis,<sup>50</sup> enquanto que a vibração de estiramento da ligação C-O dos ésteres ocorre na região de 1163  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>51</sup>



**Figura 4.** Gráfico de Scores para a PCA, construído a partir dos espectros das amostras de óleo de babaçu *in natura* e submetidas ao processo de aquecimento

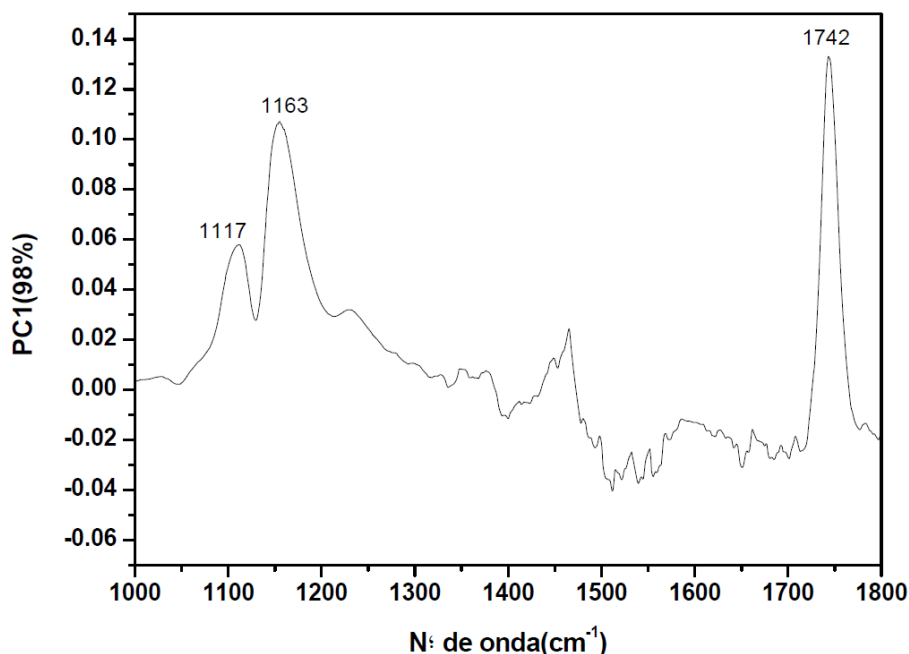


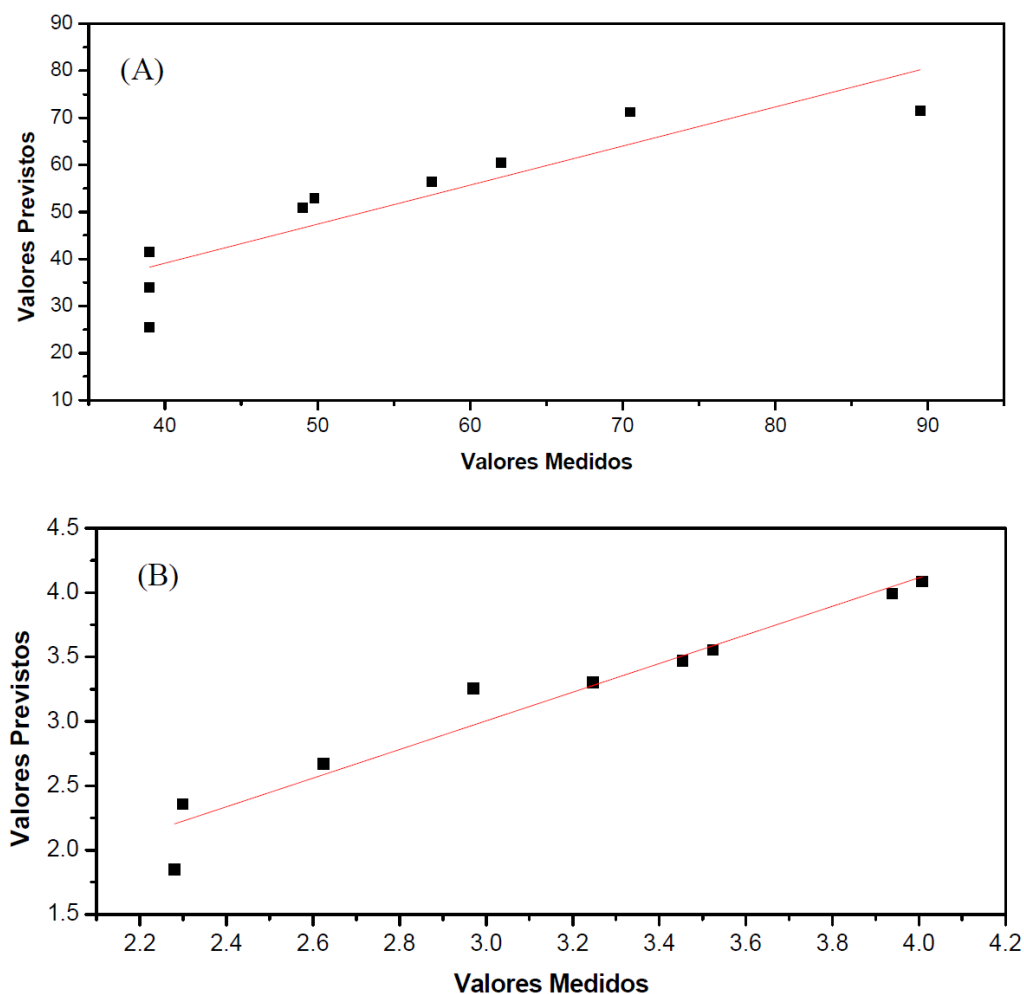
Figura 5. Gráfico dos pesos da PC1 aplicada aos espectros MIR das amostras de óleo de babaçu

### 3.4. Análise dos Espectros por Regressão Multivariada

Como forma de avaliar quantitativamente a relação entre os espectros de óleo de babaçu e os valores dos parâmetros químicos índice de peróxido e índice de acidez, utilizou-se a ferramenta quimiométrica *PLS (Partial Least Squares)*. Como pré-tratamento dos espectros foi empregado a suavização por janela móvel de 9 pontos e a variação normal padrão (SNV), esta última responsável por remover variações sistemáticas devido a alterações no caminho óptico dos espectros medidos através de ATR.<sup>52</sup> Além disso, antes da construção de cada modelo os dados espectrais foram todos centrados na média. A região de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  foi utilizada na construção do modelo de regressão, uma vez

que essa região apresenta alterações significativas na distribuição dos máximos de absorção (região de impressão digital). Durante a etapa de construção foi confirmada ainda a presença de espectros discrepantes através do gráfico da variância residual *versus* leverage. Desta forma, tais espectros não foram utilizados nos procedimentos de calibração, uma vez que prejudicariam a construção do modelo.

Para a construção dos modelos de calibração empregando *PLS* das 30 amostras de óleo de babaçu, 17 foram utilizadas para a construção do modelo de calibração e 9 para previsão. A Figura 6 mostra o gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores medidos do índice de peróxido (A) e do índice de acidez (B).



**Figura 6.** Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores medidos para o índice de peróxido (A) e o índice de acidez (B)

Os resultados da análise de regressão estão resumidos na Tabela 1. Para estimar a capacidade preditiva dos métodos foi utilizado o desvio residual de previsão (RPD).<sup>53</sup> Um modelo é considerado robusto por apresentar menores erros de predição e maiores valores de RPD. A capacidade preditiva dos modelos foi considerada

satisfatória, pois de acordo com a literatura, são considerados modelos de calibração de boa qualidade preditiva aqueles que apresentam valores para RPD acima de 2,4 e são classificados satisfatórios os que apresentam valores entre 2,4 e 1,5. Modelos com RPD menor que 1,5 não devem ser utilizados.<sup>54</sup>

**Tabela 1.** Resultados obtidos para o modelo de calibração multivariada PLS, para quantificação de índice de acidez e índice de peróxido a partir dos espectros FTIR dos óleos de babaçu

Parâmetro	R <sup>2a</sup>	RMSECV <sup>b</sup>	RMSEP <sup>c</sup>	RPD <sup>d</sup>
Índice de Peróxido	0,94	4,70	7,85	2,16
Índice de Acidez	0,95	0,13	0,17	3,60

<sup>a</sup> Coeficiente de Determinação. <sup>b</sup> Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada. <sup>c</sup> Erro Médio Quadrático de Previsão. <sup>d</sup> Desvio Residual de Previsão

O modelo construído para o índice de peróxido apresentou um coeficiente de determinação igual a 0,94 e um RMSEP igual a 7,85 (meq O<sub>2</sub>/kg) para uma faixa compreendida entre 4,0 a 90,0 meq O<sub>2</sub>/kg, indicando um bom desempenho do modelo gerado para a previsão de novas amostras. Além disso, o modelo construído apresentou uma maior robustez quando comparado a outros trabalhos. Em estudos realizados por Wójcicki,<sup>55</sup> por exemplo, a espectroscopia de infravermelho médio e próximo associadas a calibração multivariada foi utilizada no estudo da oxidação de óleos comestíveis, onde o valor do coeficiente de determinação foi igual a 0,70 e o RMSEP igual a 9,8 meq O<sub>2</sub>/Kg para uma faixa de índice de peróxido compreendida entre 5,9 e 53,2 meq O<sub>2</sub>/Kg.

Um coeficiente de determinação igual a 0,95 e um RMSEP igual a 0,17 % foi obtido para a previsão do índice de acidez para uma faixa compreendida entre 2,3 % e 4,0 %. O valor encontrado mostra-se inferior ao reportado por UNCU *et al.*,<sup>56</sup> o qual demonstrou um coeficiente de determinação de 0,94 e um RMSEP de 0,97 % para previsão do índice de acidez em óleo de oliva determinado pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Não há na literatura trabalhos utilizando MIR para previsão de parâmetros químicos como IA e IP em óleo de babaçu, no entanto estudos similares são apresentados para outros óleos vegetais como óleo de oliva,<sup>16,57</sup> óleo de soja<sup>14</sup> e óleo de girassol.<sup>58</sup> A partir dos resultados apresentados neste trabalho é possível inferir que o MIR quando associado a técnicas quimiométricas torna-se uma

ferramenta valiosa no monitoramento do processo de oxidação e na determinação de parâmetros de qualidade de óleos.

#### 4. Conclusão

Os resultados apresentados indicam que a espectroscopia por refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR/FTIR) podem gerar modelos de PLS consistentes e com boa habilidade preditiva para determinação rápida e simultânea de IA e IP em óleo de babaçu. Além disso, foi possível discriminar as diferentes etapas de oxidação através da aplicação da análise de componentes principais (PCA). O método ATR/FTIR combinado a técnicas quimiométricas multivariadas é um método simples, rápido e não requer preparação das amostras para análise. Diante dos resultados apresentados, este método pode ser aplicado na indústria, bem como em laboratórios de análises químicas de óleos vegetais.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao IFMA (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão) e a FAPEMA (Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão).

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Lindley, M. G. The Impact of Food Processing on Antioxidants in Vegetable Oils, Fruits and Vegetables. *Trends in Food Science & Technology* **1998**, *9*, 336. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Braga, M. E. D.; Mata, M. E. R. M. Comportamento Reológico do Azeite de Coco Babaçu em Diferentes Temperaturas. *Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosa* **2002**, *6*, 457 [Link]
- <sup>3</sup> Porto, M. J. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil 2004. [Link]
- <sup>4</sup> Soler, M. P.; Vitali, A. A. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2007**, *27*, 717. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Teixeira, M. A. Babassu: A New Approach for an Ancient Brazilian Biomass. *Biomass and Bionergy* **2008**, *32*, 857. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Ferreira, A. M. N.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade de Brasília, Brasil, 2011. [Link]
- <sup>7</sup> Ayyildiz, H. F.; Topkafa, M.; Kara, H.; Sherazi, S. T. H. Evaluation of Fatty Acid Composition, Tocols Profile and Oxidative Stability of Some Fully Refined Edible Oils. *International Journal of Food Properties* **2015**, *18*, 2064. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Rohman, A.; Che Man, Y. B. Application of FTIR Spectroscopy for Monitoring the Stabilities of Selected Vegetable Oils During Thermal Oxidation. *International Journal of Food Properties* **2013**, *16*, 1594. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Tan, C. P.; Che Man, Y. B.; Selamat, J.; Yusoff, M. S. A. Comparative Studies of Oxidative Stability of Edible Oils by Differential Scanning Calorimetry and Oxidative Stability Index Method. *Food Chemistry* **2002**, *76*, 385. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Ferrari, R. A.; Soler, M. P. Obtencion and Characterization of Coconut Babassu Derivatives. *Scientia Agricola* **2015**, *72*, 291. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Corsini, M. S.; Jorge, N. Estabilidade Oxidativa de Óleos Vegetais Utilizados em Frituras de Mandioca Palito Congelada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2006**, *26*, 27. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Evangelista, J.; *Tecnologia de Alimentos*, 2nd ed., Atheneu: Rio de Janeiro, 2005.
- <sup>13</sup> Hemalatha, G. Sesame Lignans Enhance the Thermal Stability of Edible Vegetable Oils. *Food Chemistry* **2007**, *105*, 1076. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Jiang, X.; Li, S.; Xiang, G.; Li, Q.; Fan, L.; He, L.; Gu, K. Determination of the Acid Value of edible oils via FTIR Spectroscopy based on the O-H stretching band. *Food Chemistry* **2016**, *212*, 585. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Marina, A. M.; Wan Rosli, W. I.; Noorhidayah, M. Quantitative Analysis of Peroxide Value in Virgin Coconut Oil by ATR-FTIR Spectroscopy. *The Open Conference Proceedings Journal* **2013**, *4*, 53. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Wójcicki, K.; Khmelinskii, I.; Sikorski, M.; Sikorska, E. Near and MIR Infrared Spectroscopy and Multivariate Data Analysis in Studies of Oxidation of Edible Oils. *Food Chemistry* **2015**, *187*, 416. [CrossRef]
- <sup>17</sup> De Luca, M.; Terouzi, W.; Loele, G.; Kzaiber, F.; Oussama, A.; Oliverio, F.; Tauler, R.; Ragno, G. Derivative FTIR Spectroscopy for cluster Analysis and classification of Marocco Olive Oils. *Food Chemistry* **2011**, *124*, 1113. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Srivastava, Y.; Semwal, A. D. A Study on Monitoring of Frying Performance and Oxidative Stability of Virgin Coconut Oil (VCO) during continuous / prolonged deep fat frying process using chemical and FTIR Spectroscopy. *Journal of Food Science and Technology* **2015**, *52*, 984. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Souza, A. M.; Poppi, R. J. Experimento Didático de Quimiometria para Análise Exploratória de Óleos Vegetais Comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise de Componentes Principais: Um Tutorial, Parte I. *Química Nova* **2012**, *35*, 223. [CrossRef]

- <sup>20</sup> Aguiar, J. G.; Borin, A.; Poppi, R. J. Determination of Viscosity and Solids in Pressure-Sensitive Adhesives by FTIR-ATR and Multivariate Calibration. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21*, 436. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Lerma-Garcia, M. J.; Ramis-Ramos, G.; Herrero-Martínez, J. M.; Simó-Alfonso, E. F. Authentication of Extra Virgin Olive Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Food Chemistry* **2010**, *118*, 78. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> Nenadis, N.; Tsikouras, I.; Xenikakis, P.; Tsimidou, M. Z. Fourier Transform MID-Infrared Spectroscopy Evaluation of early Stages of Virgin Olive Oil Autoxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2013**, *115*, 526. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Ismail, A. A.; Van de Voort, F. R.; Sedman, J. Chapter 4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* **1997**, *18*, 93. [[CrossRef](#)]
- <sup>24</sup> Uncu, O.; Ozen, B. Prediction of Various Chemical Parameters of Olive Oils with Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Food Science and Technology* **2015**, *63*, 978. [[CrossRef](#)]
- <sup>25</sup> Liang, P.; Chen, C.; Zhao, S.; Ge, F.; Liu, D.; Liu, B.; Fan, Q.; Han, B.; Xiong, X. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Oxidation and Peroxide Value Evaluation in Virgin Walnut Oil. *Journal of Spectroscopy* **2013**, *2013*, 1. [[CrossRef](#)]
- <sup>26</sup> Lerma-Garcia, M. J.; Simó-Alfonso, E.; Bendini, A.; Cerretani, L. Rapid Evaluation of Oxidised Fatty Acid Concentration in Virgin Olive Oil Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Multiple Linear Regression. *Food Chemistry* **2011**, *124*, 679. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Akin, G.; Elmas, S. N. K.; Arslan, F. N.; Yilmaz, I.; Kenar, A. Chemometric classification and quantification of cold pressed grape seed oil in blends with refined soy bean oils using attenuated total reflectance–mid infrared (ATR–MIR) spectroscopy. *Food Science and Technology* **2019**, *100*, 126. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Arslan, F. N.; Çağlar, F. Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared (ATR–FTIR) Spectroscopy Combined with Chemometrics for Rapid Determination of Cold-Pressed Wheat Germ Oil Adulteration. *Food Analytical Methods* **2019**, *12*, 355. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Ozulku, G.; Yildirim, R. M.; Toker, O. S.; Karasu, S.; Durak, M. Z. 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* **2017**, *82*, 212. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Filoda, O. F.; Fetter, L. F.; Fornasier, F.; Schneider, R. C. S.; Helfer, G. A.; Tischer, B.; Teichmann A.; Costa, A. B. Fast Methodology for Identification of Olive Oil Adulterated with a Mix of Different Vegetable Oils. *Food Analytical Methods* **2019**, *12*, 293. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Pan, M.; Sun, S.; Zhou, Q.; Chen, J. A Simple and Portable Screening Method for Adulterated Olive Oils Using the Hand-Held FTIR Spectrometer and Chemometrics Tools. *Journal of Food Science* **2018**, *83*, 1605. [[PubMed](#)]
- <sup>32</sup> American Oil Chemists' Society. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*; AOCS: Champaign, USA, 1990. [[Link](#)]
- <sup>33</sup> Freire, P. C. M.; Filho, J. M.; Ferreira, T. A. P. D. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. *Revista de Nutrição* **2013**, *26*, 353. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> Tofanini, A. J.; Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2004. [[Link](#)]
- <sup>35</sup> Ting-Ting, X.; Jing, L.; Ya-Wei, F.; Tian-Wen, Z.; Ze-Yuan, D. Comparison of Oxidative Stability Among Edible Oils Under Continuous Frying Conditions International. *Journal of Food Properties* **2015**, *18*, 1478. [[CrossRef](#)]
- <sup>36</sup> ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Resolução RDC Nº 184, de 23 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. [[Link](#)]



- <sup>37</sup> Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Moura, C. V. R.; Moura, E. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. *Química Nova* **2007**, *30*, 600. [[CrossRef](#)]
- <sup>38</sup> Valdés, A.; Beltrán, A.; Karabagias, I.; Badeka, A.; Kontominas, M. G.; Garrigós, M. C. Monitoring the Oxidative Stability and Volatiles in Blanched, roasted and Fried Almonds Under Normal and Accelerated Storage Conditions by DSC, Thermogravimetric Analysis and ATR-FTIR. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2015**, *117*, 1199. [[CrossRef](#)]
- <sup>39</sup> Yashi, S.; Anil, D. S. A Study on Monitoring of Frying Performance and Oxidative Stability of Virgin Coconut Oil (VCO) During Continuous / Prolonged Deep Fat Frying Process Using Chemical and FTIR Spectroscopy. *Journal of Food Science and Technology* **2015**, *52*, 984. [[CrossRef](#)]
- <sup>40</sup> Velasco, J.; Doberganés, C. Oxidative Stability of Virgin Olive Oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2002**, *104*, 661. [[CrossRef](#)]
- <sup>41</sup> Yildirim, G.; *Thesis of Master of Science*; School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology: Izmir, 2009. [[Link](#)]
- <sup>42</sup> Sousa, E. R.; Pereira Jr, A. S.; Silva, G. S.; Marques, A. L. B. Avaliação da Qualidade de Óleos de Origem Vegetal Oriundos de Frituras. *Acta Tecnológica* **2014**, *9*, 58. [[Link](#)]
- <sup>43</sup> BRASIL. Resolução RDC/ANVISA/MS nº 270. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. D.O.U. - Diário Oficial da União, 2005. [[Link](#)]
- <sup>44</sup> Farhoosh, R.; Einafshar, S.; Sharayei, P. The effect of comercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry* **2009**, *115*, 933. [[CrossRef](#)]
- <sup>45</sup> De Vasconcelos, A. F. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2009. [[Link](#)]
- <sup>46</sup> Guill'en, M. D.; Cabo, N. Fourier Transform Infrared Spectra Data Versus Peroxide and Anisidine Values to Determine Oxidative Stability of Edible Oils. *Food Chemistry* **2002**, *77*, 503. [[CrossRef](#)]
- <sup>47</sup> Srivastava, Y.; Semwal, A. D. A Study on Monitoring of Frying Performance and Oxidative Stability of Virgin Coconut Oil (VCO) During Continuous / Prolonged Deep Fat Frying Process Using Chemical and FTIR Spectroscopy. *Journal of Food Science and Technology* **2015**, *52*, 984. [[CrossRef](#)]
- <sup>48</sup> Smith, S. A.; King, R. E.; Min, D. B. Oxidative and Thermal Stabilities of Genetically Modified High Oleic Sunflower Oil. *Food Chemistry* **2005**, *102*, 1208. [[CrossRef](#)]
- <sup>49</sup> Vlachos, N.; Skopelitis, Y.; Psaroudaki, M.; Konstantinidou, V.; Chatzilazarou, A.; Tegou, E. Applications of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Edible Oils. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *573*, 459. [[CrossRef](#)]
- <sup>50</sup> Rohman, A.; Kuwat, T.; Retno, S.; Yuny, E.; Tridjoko, W. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied for Rapid Analysis of Lard in Palm Oil. *International Food Research Journal* **2012**, *19*, 1161. [[Link](#)]
- <sup>51</sup> Shi, L.; Liu, Z.; Li, J.; Qin, Z. Analysis of Edible Vegetable Oils by Infrared Absorption Spectrometry. *Advances in Engineering Research* **2017**, *86*, 286. [[CrossRef](#)]
- <sup>52</sup> Lu, Z.; *Doctoral Dissertation*, University of South Carolina, USA, 2015. [[Link](#)]
- <sup>53</sup> Williams, P.; Norris, K.; *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, 2nd ed.; American Association of Cereal Chemists: St. Paul, 2001. [[CrossRef](#)]
- <sup>54</sup> Botelho, B. G.; Mendes, B. A. P.; Sena, M. M. Implementação de um método robusto para o controle fiscal de umidade em queijo minas artesanal. Abordagem metrológica multivariada. *Química Nova* **2013**, *36*, 1416. [[CrossRef](#)]
- <sup>55</sup> Wójcicki, K.; Khmelinskii, I.; Sikorski, M.; Sikorska, E. Near and Mid Infrared Spectroscopy and Multivariate Data Analysis in Studies of Oxidation of Edible Oils. *Food Chemistry* **2015**, *187*, 416. [[CrossRef](#)]
- <sup>56</sup> Uncu, O.; Ozen, B. Prediction of various chemical parameters of olive oils with Fourier

Transform Infrared Spectroscopy. *Food Science and Technology* **2015**, *63*, 978. [CrossRef]

<sup>57</sup> Sánchez, J. A. C.; Moreda, W.; Garcia, J. M. Rapid Determination of Olive Oil Oxidative Stability and Its Major Quality Parameters Using Vis/NIR Transmittance Spectroscopy.

*Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2013**, *61*, 8056. [CrossRef]

<sup>58</sup> Vilela, J.; Coelho, L.; Almeida, J. M. M. Investigation of Adulteration of sunflower oil with thermally deteriorated oil using Fourier transform mid-infrared spectroscopy and chemometrics. *Cogent Food & Agriculture* **2015**, *1*, 1. [CrossRef]