



<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>

Quantificação de azeite de oliva em misturas com óleos vegetais utilizando FTIR e calibração por regressão linear múltipla

RESUMO

Lucas Wahl da Silva
lucassilva.2015@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Solange Maria Cottica
smcottica@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Clayton Antunes Martin
claytonmartin@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

OBJETIVO: O objetivo principal do trabalho foi desenvolver uma metodologia analítica para quantificação de azeite de oliva em mistura com óleos vegetais refinados através de espectroscopia no infravermelho médio e calibração por regressão linear múltipla (RLM). **MÉTODOS:** Na pesquisa desenvolvida foram utilizados espectros de misturas de azeite de oliva em diferentes proporções de outros óleos (soja, canola e girassol). **RESULTADOS:** Os valores de R variaram de 0,9507 a 0,9913 para o conjunto de calibração e de 0,9633 a 0,9973 para o conjunto de validação, das misturas de azeite de oliva com óleos de soja e canola. Para as misturas de azeite de oliva e óleo de girassol os valores de R variaram de 0,9927 a 0,9993 para o conjunto de calibração, e de 0,9982 a 0,9999, para o conjunto de validação. **CONCLUSÕES:** A partir do método desenvolvido é possível determinar o teor de azeite de oliva dentro da faixa de calibração (0 a 100%) para as misturas de azeite de oliva com os óleos vegetais avaliados, com boa capacidade preditiva.

PALAVRAS-CHAVE: Quimiometria. Azeite de oliva. Adulteração.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos muitos estudos têm sido publicados sobre metodologias analíticas para detecção de adulterações de azeite de oliva através da espectroscopia no infravermelho. A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta analítica rápida e não destrutiva para o estudo de óleos e gorduras comestíveis, exigindo o mínimo de preparação de amostras (LEMA-GARCIA et al., 2010).

A calibração multivariada abrange técnicas de predição estatística, nesse sentido, a calibração por regressão linear múltipla desempenha um papel importante, pois permite obter coeficientes de correlação adequados. Além disso, a regressão linear múltipla tem a vantagem de não requerer a transformação dos dados, como ocorre com a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS – *partial least square*), o que torna mais fácil a interpretação dos modelos obtidos.

O modelo de regressão linear múltipla com p variáveis explicativas é dado pela equação (01).

$$Y_i = x_{i1}\beta_1 + x_{i2}\beta_2 + \dots + x_{ip}\beta_p + \epsilon_i \quad (01)$$

Onde ϵ_i é o erro assumido para distribuição normal; $i = 1, 2, \dots, n$; para $x'_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip})$, $\beta' = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p)$. O objetivo é obter uma estimativa robusta para β , usando um conjunto de dados de respostas instrumentais (y) e valores para a calibração (x), (y_i, x'_i) ; $i = 1, 2, \dots, n$ (Olivero et al., 1995). Mensurações experimentais são frequentemente afetadas por erros. Um pré-requisito para análise estatísticas é um sistema de “controle estatístico”, com um tratamento repetido muitas vezes com várias respostas analíticas diferentes (Nocerino et al., 1995).

O presente estudo teve por objetivo realizar a seleção de variáveis obtidas a partir da espectroscopia no infravermelho médio de misturas de azeite de oliva com óleos vegetais e obter modelos de calibração multivariada por regressão linear múltipla, avaliando o coeficiente de correlação entre os valores de referência e preditos pelos modelos, e a exatidão, para o desenvolvimento de um método analítico de quantificação de azeite de oliva em misturas com óleos vegetais refinados.

MATERIAIS E MÉTODOS

O azeite de oliva extra virgem e os óleos de soja, canola e girassol utilizados foram adquiridos em supermercados da região de Toledo-PR. Foram preparadas misturas de azeite de oliva, óleo de soja e canola, e azeite de oliva e óleo de girassol cujos teores de azeite de oliva variaram de 0 a 100% (w/w), totalizando 128 e 120 misturas, respectivamente, com peso médio de 1,50 g. As misturas foram acondicionadas em frascos âmbar e armazenadas em freezer (-20°C) até a realização da análise. Antes da análise, as misturas foram descongeladas e submetidas à homogeneização por meio de agitador vortex.

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro infravermelho, com transformada de Fourier e módulo de refletância total atenuada (Perkin Elmer, Spectrum 65). A faixa de 3500 a 650 cm^{-1} foi utilizada, com resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras. Após a obtenção de cada espectro foi realizada a correção

do sinal de fundo. Todos os espectros foram obtidos em absorvância, com duas replicatas para cada mistura. Os espectros tiveram seus dados normalizados com suas intensidades variaram entre 0 a 1. O espectro médio de cada mistura foi utilizado nos cálculos subsequentes.

Os espectros foram submetidos a correção do espalhamento multiplicativo (MSC), sendo centrados na média ou submetidos a primeira e segunda derivadas. A seguir, os espectros pré-processados das misturas foram divididos em conjuntos de calibração ($n = 95$) e validação pelo algoritmo de Kennard-Stone. Para a seleção das variáveis utilizadas na calibração por regressão linear múltipla (RLM) foi empregado o algoritmo das projeções sucessivas (SPA), com o software MATLAB. Para a seleção de variáveis foi inicialmente estabelecido um número mínimo de 5 variáveis e máximo de 15 variáveis, que foi aumentado consecutivamente até 40 variáveis. Para cada modelo obtido foi determinado o coeficiente de correlação (R); para o conjunto de calibração a raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC); para o conjunto de validação a raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP). Dentre os modelos obtidos foi selecionado o que apresentou o maior valor de R .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os maiores valores do coeficiente de correlação (R), determinados entre os valores de referência e os valores preditos, para os modelos sem pré-processamento e com pré-processamento, para os conjuntos de calibração e validação. Os valores de R variaram de 0,9507 a 0,9913 para o conjunto de calibração e de 0,9633 a 0,9973 para o conjunto de validação, das misturas de azeite de oliva com óleos de soja e canola. Foram obtidos resultados semelhantes quando foram utilizados os espectros sem pré-processamento e utilizando a correção MSC, a centralização na média e o autoescalamento, tanto para o conjunto de calibração como para o de validação. Entretanto, o autoescalamento resultou nos menores valores de RMSEC e RMSEP, indicando que pode ser mais adequado empregar este pré-processamento.

Tabela 1: Modelos de calibração para as misturas de azeite de oliva com óleo de soja canola

Pré-processamento	Número de variáveis	Calibração		Validação	
		R	RMSEC	R	RMSEP
-	12	0,9902	3,2958	0,9972	2,841
Correção MSC	15	0,9913	3,2725	0,9973	2,512
Centrados na média	12	0,9902	3,2958	0,9972	2,841
Autoescalamento	14	0,9904	3,2632	0,9968	2,135
Primeira derivada	15	0,9855	3,6153	0,9944	3,503
Segunda derivada	6	0,9507	3,3038	0,9633	7,154

Para as misturas de azeite de oliva e óleo de girassol (Tabela 2), os valores de R variaram de 0,9927 a 0,9993 para o conjunto de calibração, e de 0,9982 a 0,9999, para o conjunto de validação. Foram obtidos valores muito próximos quando foram utilizados os espectros sem pré-processamento e com pré-processamento, tanto para o conjunto de calibração como para o de validação. Em relação ao RMSEC e RMSEP, a correção MSC resultou em valores menores, sendo indicado utilizar esta forma de pré-processamento.

Tabela 2: Modelos de calibração para as misturas de azeite de oliva com óleo de girassol

Pré-processamento	Número de variáveis	Calibração		Validação	
		R	RMSEC	R	RMSEP
-	6	0,9993	1,1659	0,9984	1,614
Correção MSC	5	0,9981	1,8942	0,9982	1,5866
Centrados na média	11	0,9918	1,2607	0,9999	0,1885
Autoescalonamento	5	0,9983	1,8016	0,9978	1,8382
Primeira derivada	13	0,9985	1,7121	0,9999	0,5760
Segunda derivada	7	0,9927	3,6497	0,9997	0,2371

CONCLUSÕES

O pré-processamento dos espectros teve pouca influencia nos valores dos coeficientes de correlação entre os valores de referência e os valores preditos, para os conjuntos de calibração e validação. Para a mistura ternária o pré-processamento por derivadas não foi adequado, contudo, para a mistura binária o uso de derivadas foi satisfatório.

Quantification of olive oil in mixtures with vegetable oils using FTIR and calibration by multiple linear regression

ABSTRACT

OBJECTIVE : The main objective of the research was the development of an analytical method for the quantification of olive oil in mixtures with other vegetable oils through medium infrared spectroscopy and multiple linear regression. **METHODS :** In the research developed spectra of mixtures of olive oil in different proportions of other oils (soybean, canola and sunflower) were used. **RESULTS:** R values varied from 0.9507 to 0.9913 for the calibration set and from 0.9633 to 0.9973 for the validation set of the olive oil blends with soybean and canola oils. For the mixtures of olive oil and sunflower oil the R values ranged from 0.9927 to 0.9999 for the calibration set and from 0.9998 to 0.9999 for the validation set. **CONCLUSIONS:** From the developed method it is possible to determine the olive oil content within the calibration range (0 to 100%) for the olive oil mixtures with the evaluated vegetable oils, with good predictive capacity.

KEY-WORDS: Chemometrics.Olive Oil.Adulteration.

REFERÊNCIAS

LEMA-GARCIA, JESÚS MARIA; RAMIS-RAMOS, GUILLERMO; HERRERO-MARTÍNEZ, M. JOSÉ; SIMÓAFONSO, E.F. Authentication of extra virgin oils by Fourier-Transform infrared spectroscopy. **FOOD CHEMISTRY**. United Kingdom: Elsevier, v. 118, 12 dez. 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/03088146/118/1?sdc=1>. Acesso em: 27 ago. 2017.

OLIVERO A. RAMON; NOCERINO M. JOHN; DEMING N. STANLEY. Experimental design and optimization, **THE HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY**. Alemanha: Springer, v. 2, 12 dez. 1995. Disponível em: <http://www.springer.com/series/698>. Acesso em: 27 ago. 2017.

SINGH, ANITA; NOCERINO M. JOHN. Robust procedures for the identification of Multiple outliers. **THE HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY**. Alemanha: Springer, v. 2, 12 dez. 1995. Disponível em: <http://www.springer.com/series/698>. Acesso em: 27 ago. 2017..

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

WAHL, SILVA L. et al. Quantificação de azeite de oliva em misturas com óleos vegetais utilizando FTIR e calibração por regressão linear múltipla. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Lucas Wahl da Silva

Rua Leila Diniz, Número 664, Bairro Jardim Olimpo, Palotina, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

