



# Espectroscopia de Infravermelho Médio e Máquinas de Vetor Suporte Aplicados ao Controle do Processo de Hidrogenação do Óleo de Soja

## RESUMO

O processo industrial de hidrogenação do óleo de soja é bem estabelecido e difundido. Porém, seu controle, geralmente, é realizado através de metodologias demoradas, que consomem vários reagentes e demandam preparo de amostra. O objetivo desse trabalho foi avaliar a aplicação da espectroscopia de infravermelho médio (FTIR-ATR) em conjunto com as máquinas de vetor suporte (SVM) no controle do processo de hidrogenação do óleo de soja. Foram construídos modelos para prever a quantidade de ácidos graxos saturados (SFA), insaturados (UFA), monoinsaturados (MUFA), trans (TFA), poli-insaturados (PUFA) e para o índice de iodo (IV). Os valores previstos pelos modelos SVM foram comparados aos valores experimentais obtidos via cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID). Como os espectros FTIR apresentam uma grande quantidade de variáveis também foi avaliada uma metodologia para a seleção das características espectrais mais importantes. Foram obtidos bons modelos multivariados com  $r^2$  mínimo de 0,96. A seleção de variáveis usando o espectro de correlação também foi eficiente mantendo a performance dos modelos e reduzindo em até 94% a quantidade de variáveis utilizadas. Assim, através dos resultados obtidos, foi demonstrado que a metodologia FTIR-ATR em conjunto com SVM pode ser utilizada para monitorar o processo de hidrogenação industrial de óleo de soja.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aprendizagem de máquina. Seleção de variáveis. Otimização.

**Patricia Casarin de Lima**

[limap@alunos.utfpr.edu.br](mailto:limap@alunos.utfpr.edu.br)

UTFPR, Campo Mourão, Paraná,  
Brasil

**Jorge Leonardo Sanchez**

[jorgeleonardosanchez@hotmail.com](mailto:jorgeleonardosanchez@hotmail.com)

UTFPR, Campo Mourão, Paraná,  
Brasil

**Sérgio Benedito Gonçalves Pereira**

[sergio-bgp@hotmail.com](mailto:sergio-bgp@hotmail.com)

UTFPR, Campo Mourão, Paraná,  
Brasil

**Gabriela Possebon**

[gabrielapossebon@alunos.utfpr.edu.br](mailto:gabrielapossebon@alunos.utfpr.edu.br)

UTFPR, Campo Mourão, Paraná,  
Brasil

**Augusto Tanamati**

[atanamati@utfpr.edu.br](mailto:atanamati@utfpr.edu.br)

UTFPR, Campo Mourão, Paraná,  
Brasil

**Ronei Jesus Poppi**

[rjpoppi@gmail.com](mailto:rjpoppi@gmail.com)

Instituto de Química – UNICAMP,  
Campinas, São Paulo, Brasil

**Ailey Aparecida Coelho Tanamati**

[aactanamati@utfpr.edu.br](mailto:aactanamati@utfpr.edu.br)

UTFPR, Campo Mourão, Paraná,  
Brasil

**Evandro Bona**

[ebona@utfpr.edu.br](mailto:ebona@utfpr.edu.br)

UTFPR, Campo Mourão, Paraná,  
Brasil

## INTRODUÇÃO

O processo de hidrogenação de óleos comestíveis apresenta grande importância econômica mundial na indústria alimentícia, cujo principal objetivo é estabilizá-los através da hidrogenação de ácidos graxos poli-insaturados sensíveis à oxidação. O controle do processo é feito pela medida do índice de iodo, contudo as metodologias de referência utilizadas para óleos e gorduras (método de Wijs e determinação por cálculo vinculado à cromatografia gasosa) são procedimentos demorados e que empregam reagentes perigosos.

A espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) combinado a um acessório de reflectância total atenuada (ATR) torna-se de grande valia para o controle de qualidade e monitoramento de processos na indústria de alimentos, pois possibilitam a leitura direta em amostras líquidas ou sólidas. As máquinas de vetor suporte (SVM) vêm sendo utilizadas com sucesso no tratamento de espectros FTIR, sendo capazes de fornecer um desempenho robusto para resolver problemas de reconhecimento de padrões e de regressão não lineares.

Este trabalho visa utilizar os espectros FTIR-ATR juntamente com a SVM para desenvolver modelos preditivos para quantificar ácidos graxos saturados, insaturados, trans e o índice de iodo durante o processo de hidrogenação do óleo de soja, sendo uma alternativa menos residual e mais rápida.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Maiores detalhes sobre a metodologia experimental e computacional estão disponíveis em SANCHEZ et al. (2017).

### HIDROGENAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Foram coletadas 114 amostras de duas gorduras com diferentes índices de iodios em uma planta industrial de hidrogenação de óleo de soja ao longo do processo a cada 5 min, as quais ficaram armazenadas em frascos de boro-silicato âmbar a  $-18^{\circ}\text{C}$  até as análises.

### QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA

Após a retirada do níquel das amostras para não danificar a coluna do GC-FID, estas foram previamente esterificadas e transesterificadas, para em seguida serem injetadas no cromatógrafo. Utilizou-se uma rampa de temperatura para otimizar a corrida cromatográfica. A quantificação dos ácidos graxos se deu pela comparação com padrões.

### ESPECTROS FTIR-ATR

Empregou-se um espectrofotômetro FTIR-ATR para obtenção dos espectros. As amostras foram liquefeitas até  $60^{\circ}\text{C}$ , colocando uma gota sobre o prato de leitura, sendo este limpo entre cada leitura. Leu-se cada amostra em triplicata, obtendo-se espectros médios. Definiu-se 3100 a  $630\text{ cm}^{-1}$  como região de

trabalho, eliminando as demais regiões com excesso de ruídos ou com sinais irrelevantes.

### MÁQUINAS DE VETOR SUPORTE

Utilizou-se um modelo do tipo  $\epsilon$ -Support Vector Regression ( $\epsilon$ -SVR) com função de base radial como kernel. Os parâmetros do modelo  $\epsilon$ -SVR foram otimizados utilizando simplex sequencial visando o menor RMSECV (raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada).

A validação dos modelos para índice de iodo (IV), quantidade total de ácidos graxos saturados (SFA), ácidos graxos insaturados (UFA), ácidos graxos trans (TFA), ácidos graxos monoinsaturados (MUFA) e ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) se deu pela avaliação da raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração (RMSEC) e de previsão (RMSEP), coeficiente de correlação ao quadrado ( $r^2$ ), relação de desempenho do desvio (RPD), o desvio padrão relativo (RSD) e o viés.

### SELEÇÃO DE VARIÁVEIS

A região de trabalho continha 2471 variáveis, as quais foram reduzidas aplicando seleção de variáveis a fim de utilizar nos modelos apenas aquelas mais influentes sobre cada variável dependente, o que reduz custos operacionais, auxilia na obtenção de sistemas cuja compreensão seja mais simples e melhora o desempenho dos modelos de aprendizagem. Para isso, determinaram-se os coeficientes de correlação ( $r$ ) entre cada variável espectral e variável dependente, e um valor de comparação  $\theta_{\min}$  (limiar de correlação). Modelos  $\epsilon$ -SVM foram obtidos com as variáveis espectrais que possuíam  $|r| \geq \theta$ , onde  $\theta$  iniciou em  $\theta_{\min}$  e foi incrementado até o máximo valor de  $|r|$ . O modelo escolhido para posteriores validações foi aquele com menor RMSECV.

### IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

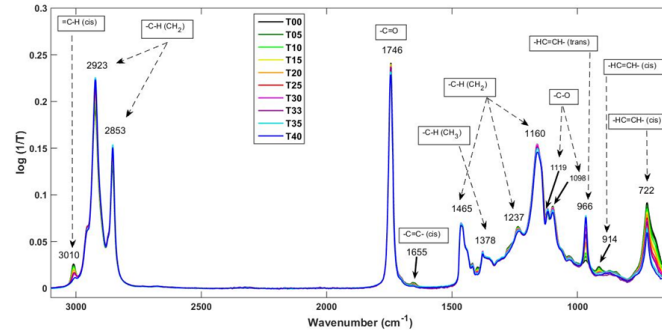
As análises se deram em rotinas desenvolvidas no software MATLAB R2008b.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros FTIR-ATR médios para cada tempo de coleta (Figura 1) apresentaram em algumas bandas variações de intensidade relacionadas ao tempo de reação, como a diminuição na intensidade das bandas de 3010, 914 e 722  $\text{cm}^{-1}$  (referentes à proporção de ácidos graxos insaturados cis).



Figura 1 – Espectro FTIR-ATR médio os tempos de amostragem após correção de linha de base e alinhamento. A legenda refere-se aos tempos de hidrogenação em minutos.



Fonte: Autoria própria (2017).

Tabela 1 – Performance para os modelos ε-SVR usando o espectro completo ( $\theta = 0$ ) e após a seleção de variáveis ( $\theta > 0$ ).

	Parâmetros dos Modelos														
	SFA	UFA	TFA	MUFA	PUFA	IV									
C	40.23	40.53	99.77	99.75	99.77	99.77									
$\gamma$	$9.65 \times 10^{-4}$	$9.57 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$									
$\epsilon$	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.39									
$\theta$	0	0.31	0	0.31	0	0.30	0	0.30	0	0.39	0	0.96	0	0.97	
Variáveis	2471	1256	2471	1214	2471	1405	2471	1131	2471	283	2471	157			
SV	47	45	49	42	53	51	63	58	53	56	52	60			
RMSECV	1.35	1.39	1.35	1.38	2.09	2.06	3.40	3.41	2.89	2.73	3.22	3.36			
Conjunto de Calibração (n = 76)															
RMSEC	0.28	0.73	0.28	0.81	1.40	1.68	1.78	2.79	2.38	2.69	2.54	3.31			
RPD	15.04	5.65	14.67	5.08	6.18	5.14	8.34	5.34	7.21	6.37	7.78	5.97			
r <sup>2</sup>	0.996	0.976	0.996	0.971	0.973	0.962	0.986	0.965	0.981	0.975	0.983	0.973			
Conjunto de Previsão (n = 38)															
RMSEP	0.78	0.68	0.77	0.65	1.83	1.98	2.07	1.97	1.96	1.98	2.41	2.65			
RPD	7.11	8.05	7.08	8.35	5.15	4.76	6.92	7.30	8.86	8.77	8.70	7.93			
r <sup>2</sup>	0.985	0.989	0.985	0.990	0.967	0.960	0.980	0.981	0.988	0.987	0.987	0.986			
RSD (%)	3.93	3.42	0.96	0.81	15.17	16.42	4.20	4.00	6.37	6.44	2.37	2.60			

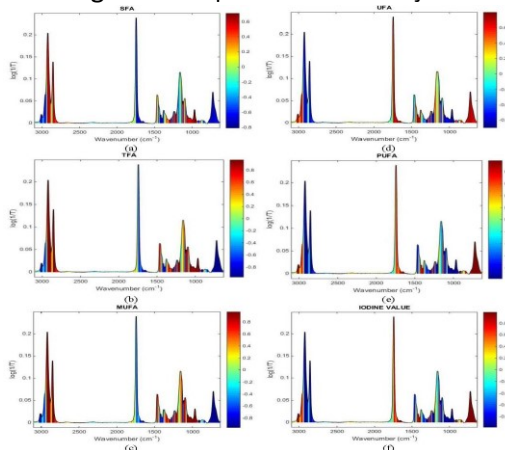
Fonte: Autoria Própria (2017).

Os modelos ajustados no espectro completo podem ser usados no monitoramento de processos, pois RPD > 6,5 (exceto o TFA), de acordo com a Tabela 1. Porém, aqueles com RMSEP < RMSEC indicam possível sobre ajuste. Assim, tentando melhorar a qualidade dos ajustes realizou-se a seleção de variáveis, cujos espectros de correlação estão na Figura 2.

Para SFA, TFA e MUFA, Figuras 2(a)-(c), a formação é acompanhada da redução na intensidade das bandas em 3010, 1655 e 722  $\text{cm}^{-1}$  (correlação negativa), devido à diminuição de ácidos graxos poli-insaturados, e aumento (correlação positiva) nas bandas em 2923 e 2853  $\text{cm}^{-1}$ , devido à formação de ácidos graxos saturados, e 966  $\text{cm}^{-1}$ , resultante da formação de isômeros trans termodinamicamente mais estáveis. O inverso se observa para UFA, PUFA e IV, Figuras 2(d)-(f). Já o IV, por quantificar as insaturações, teve correlação direta com a quantidade de UFA e PUFA.

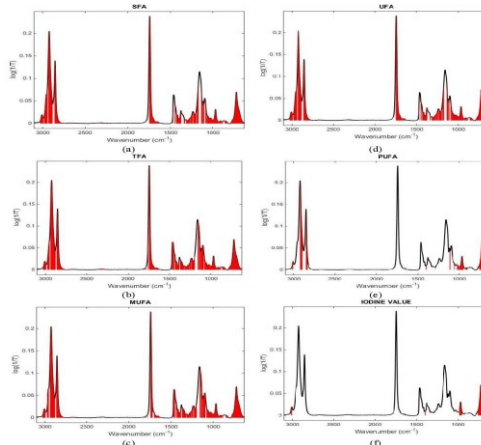
O desempenho dos modelos após a redução de variáveis também está na Tabela 1. As regiões do espectro utilizadas para cada modelo estão na Figura 3. Foi observado que após a seleção de variáveis houve redução na quantidade de SV para os modelos SFA, UFA, TFA e MUFA e aumento para PUFA e IV. O desempenho para o conjunto de calibração piorou após a seleção de variáveis, porém, o desempenho de previsão para os modelos SFA, UFA e MUFA melhorou. Os modelos para PUFA e IV tiveram leve piora na previsão, contudo houve um corte significativo das variáveis desses modelos. Já o modelo para TFA não apresentou bom desempenho em ambas as situações.

Figura 2 – Espectros de correlação



Fonte: Autoria própria (2017).

Figura 3 – Números de onda utilizados como variáveis de entrada após a seleção.



Fonte: Autoria própria (2017).

## CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, demonstrou-se que a metodologia FTIR-ATR em conjunto com SVM pode ser utilizada para monitorar o processo de hidrogenação industrial de óleo de soja, com a vantagem de ser um método mais rápido, com mínimo preparo de amostra e sem produção de rejeitos químicos.

# Mid-Infrared Spectroscopy and Support Vector Machines Applied to Control the Hydrogenation Process of Soybean Oil

## ABSTRACT

The industrial hydrogenation of soybean oil is well established. However, its control is carried out through time-consuming methods. The objective of this study was to evaluate the mid-infrared spectroscopy (FTIR-ATR) in tandem with support vector machines (SVM) in controlling the hydrogenation process. Models were constructed to predict the content of saturated fatty acids (SFA), unsaturated fatty acids (UFA), monounsaturated fatty acids (MUFA), trans fatty acids (TFA), polyunsaturated fatty acids (PUFA) and the iodine value (IV). The values predicted by the SVM models were compared to values obtained through gas chromatography. Feasible multivariate models were obtained with  $r^2$  minimum of 0.96 and RMSEP in the range of 0.65–2.65. Feature selection using correlation spectra was also efficient, maintaining the performance of the models and reducing the number of variables used by up to 94%. Therefore, it was demonstrated that FTIR-ATR methodology with SVM could be applied to monitor industrial hydrogenation.

**KEYWORDS:** Machine learning. Feature selection. Process control.

---

## AGRADECIMENTOS

À CNPq, CAPES e UTFPR pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

SANCHEZ, J. L. et al. Mid-infrared spectroscopy and support vector machines applied to control the hydrogenation process of soybean oil. **European Food Research and Technology**, v. 243, n. 8, p. 1447–1457, 2017.

**Recebido:** 31 ago. 2017.

**Aprovado:** 02 out. 2017.

**Como citar:**

LIMA, P. C. et al. Espectroscopia de Infravermelho Médio e Máquinas de Vetor Suporte Aplicados ao Controle do Processo de Hidrogenação do Óleo de Soja. 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:**

Patrícia Casarin de Lima

Avenida José Custódio de Oliveira, 2265, Centro, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

**Direito autoral:**

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

