



Espectroscopia molecular na região do visível por transflectância e análise multivariada na avaliação exploratória de méis

Molecular spectroscopy by transflection in visible region and multivariate exploratory analysis in honey evaluation

Rebeca Fernanda de Souza e Silva (orientado)*, Patrícia Valderrama (orientador)†,

RESUMO

Amostras de méis dos estados do Paraná (PR) e Santa Catarina (SC) foram investigadas através da espectroscopia na região do visível (VIS) no modo de transflectância. A cor é um parâmetro que é normalmente determinado em alimentos em geral devido a uma demanda do mercado consumidor, sendo este regulamentado pela legislação de vários países. Diferentes metodologias analíticas estão disponíveis para determinação da cor em mel, dentre elas o método *Pfund*, comparador de cor *Lovibond*, medidas em absorbância e transmitância, bem como imagens digitais. Muitos dos métodos listados são sujeitos a subjetividade do olho humano, ou apresentam desvantagens com relação a presença de bolhas e materiais em suspensão nas amostras que interferem nos resultados da medida. Dessa forma, este estudo teve por objetivo propor uma avaliação de cor de méis utilizando medidas na região do visível em equipamento que opera no modo transflectância. A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada no reconhecimento de padrões espectrais e mostrou que a componente principal (PC) 1 diferencia os méis pela cor enquanto a PC2 separou as amostras em função de absorções específicas de grupos cromóforos absorventes na região do VIS.

Palavras-chave: espectroscopia, cor, mel, PCA.

ABSTRACT

Honey samples from the states of Paraná (PR) and Santa Catarina (SC) were investigated by visible (VIS) spectroscopy on the transflection mode. Color is a parameter normally determined in foods, in general due to a consumer demand. This parameter is regulated by legislation in several countries. Different analytical methodologies are available for color determination in honey, including the *Pfund* method, *Lovibond* color comparator, absorbance, and transmittance measurements, as well as digital images. Some of the listed methods are subject to the human eye subjectivity or have disadvantages regarding the presence of bubbles and suspended materials in the samples that interfere with the measurement results. Thus, this study aimed to propose an evaluation of the honeys color by using measurements in VIS region in equipment that operates in transflection mode. Principal component analysis (PCA) was used in spectral pattern recognition and showed that the principal component (PC) 1 differentiates honeys by color while PC2 separated the samples as a function of specific absorptions of chromophore groups in the VIS region.

Keywords: spectroscopy, color, honey, PCA.

1 INTRODUÇÃO

* Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil; rebeca@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão; patriciav@utfpr.edu.br



O mel é um alimento natural produzido pelas abelhas a partir da ação de enzimas metabólicas gástricas que vem sendo usado desde a antiguidade como um produto alimentar e apelo medicamentoso devido a suas propriedades benéficas à saúde. Esses benefícios estão relacionadas à sua composição, que varia de acordo com o ambiente condições e origem botânica e geográfica. Em termos gerais, o mel é composto por água, sacarídeos (principalmente glicose e frutose), aminoácidos, minerais (Mg, Ca, K, Na, P, Fe, Mn, Co, Ni, etc.), fenóis, ácidos orgânicos, pigmentos, óleos voláteis, e várias substâncias aromáticas (LEME *et al.*, 2018).

A cor é um parâmetro que é normalmente determinado em mel devido a uma demanda do mercado consumidor e é regulamentado pela legislação de vários países. A coloração do mel também apresenta influência em seu sabor (PATAKA, 2006).

Diferentes metodologias analíticas estão disponíveis para determinação da cor em mel. O método de referência de determinação de cor baseia-se na comparação visual da amostra de mel com um padrão de cor âmbar construído de vidro em forma de cunha, denominado método *Pfund* (CASTRO; ESCAMILLA; REIG, 1992). O método adotado pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1986) [49 luix] utiliza o comparador de cor Lovibond 2000 (The Tintometer Co., Busch Corporate Center, 309^a McLaury Circle, Williamsburg, VA 23185). Existe ainda o método que se baseia na medida de transmitância em comprimentos de onda selecionados (CASTRO; ESCAMILLA; REIG, 1992), na medida da absorbância a 560 nm (SEREIA *et al.*, 2017) e na análise multivariada de imagens espectrais (PATAKA, 2006).

Os métodos de análise do mel baseados em transmitância ou absorbância, apesar da vantagem de serem métodos instrumentais que não estão sujeitos a subjetividade do olho humano, apresentam desvantagens com relação a presença de bolhas e materiais em suspensão nas amostras que interferem nos resultados da medida. Portanto, é necessário desenvolver estratégias para a ampliação dos estudos sobre as características de cor em méis. Dessa forma, este estudo teve por objetivo propor uma avaliação de cor de méis utilizando medidas na região do visível em equipamento que opera no modo transfectância. A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada no reconhecimento de padrões espectrais.

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

Foram consideradas 16 amostras de méis de diferentes origens dos estados do Paraná (PR) e Santa Catarina (SC). Amostras comerciais do estado do PR tiveram suas produções nas cidades de Campo Mourão, Maringá, Rolândia, Londrina e Curitiba. Ainda dentre as amostras do estado do PR foram consideradas um total de 5 amostras adquiridas diretamente com o produtor na cidade de Japurá. As amostras comerciais do estado de SC foram produzidas nas cidades de Içara, Santa Rosa de Lima e Gravatal. Também foram consideradas suas amostras adquiridas diretamente com o produtor na cidade de Seara. Um total de 2 replicatas espectrais por amostras foram realizadas. Os espectros foram coletados em um equipamento Methrom Pensalab modelo DS2500, com auxílio de acessório de quartzo e fase sensora em ouro com caminho óptico de 1mm e diâmetro 3 cm. A região considerada no estudo foi a do visível (VIS) de 200 a 800 nm (em intervalos de 0,0005 nm). As amostras de mel não passaram por nenhum tipo de preparo de amostra.

Os espectros VIS foram avaliados por reconhecimento de padrão não supervisionado empregando análise de componentes principais (PCA) através do software Matlab R2007b.



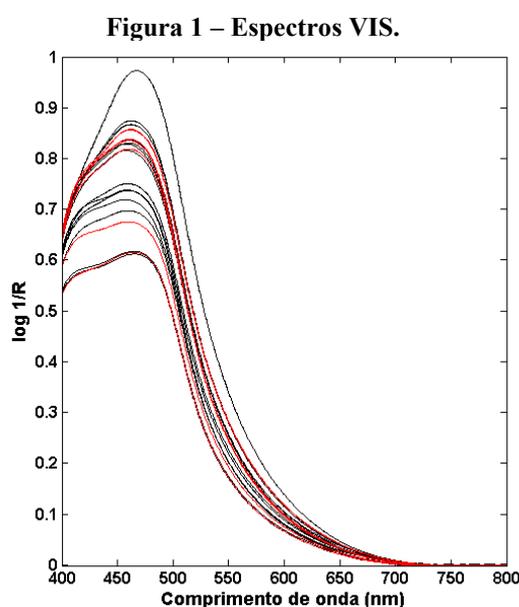
3 RESULTADOS

Os espectros na região do VIS (Figura 1), após correção da linha base pelo algoritmo *baseline*, foram investigados por PCA.

As amostras foram agrupadas em 4 *clusters*, conforme ilustram os *scores* (Figura 2). No sentido horário, nos *scores* positivos de PC1 e PC2, duas amostras adquiridas de produtor local da cidade de Japurá – PR encontram-se no mesmo grupo que as amostras comerciais do estado de SC produzidas em Içara, Santa Rosa de Lima e Gravatal. Em relação às amostras desse grupo, uma das amostras de Japurá era de produção de abelhas Jataí (*Tetragonisca angustula*), um tipo de mel muito procurado para fins medicinais. A outra amostra do produtor de Japurá-PR era de produção predominante a partir de flor de laranjeira, portanto, um mel de coloração mais clara. Por outro lado, as amostras de SC eram amostras com denominação de produção orgânica em seus rótulos.

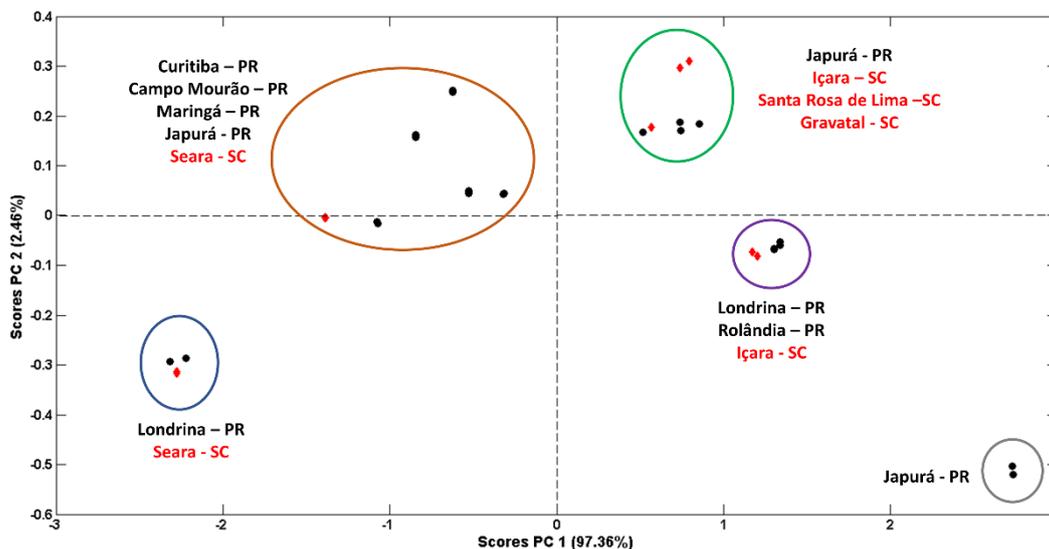
Nos *scores* positivos de PC1 e negativo em PC2 tem-se um grupo formado por uma amostra de Içara – SC e duas amostras do estado do PR das cidades de Londrina e Rolândia. De fato, geograficamente as duas cidades paranaenses são muito próximas. Uma das amostras do produtor local de Japurá – PR ficou completamente isolada neste quadrante. Essa amostra era de produção predominante a partir de colméias localizadas em plantações de cana-de-açúcar e era um mel de coloração muito escura.

Nos *scores* negativos em PC1 e PC2 verifica-se que as amostras de produtor local da cidade de Seara – SC apresentam semelhança com uma das amostras de Londrina – PR. Já as amostras em PC1 negativo e PC2 positivo são das cidades paranaenses de Campo Mourão, Maringá, Japurá e Curitiba.



Fonte: autoria própria (2021). (-) amostras do PR. (-) amostras de SC.

Figura 2 – Scores.



Fonte: autoria própria (2021). (●) amostras do PR. (◆) amostras de SC.

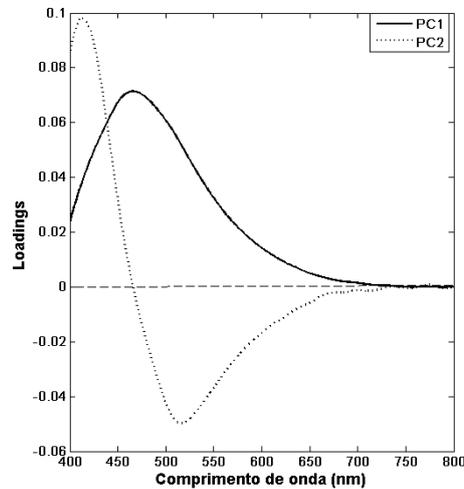
Os *loadings* (Figura 3) revelam as regiões espectrais responsáveis pelos *clusters* observados nos *scores*. Pode-se sugerir que as PCs 1 e 2 separaram as amostras de méis de acordo com a sua coloração, estando as amostras em tons mais claros (*scores* de PC1 e PC2 positivos) e as amostras em tons mais escuros (*scores* de PC1 positivo e PC2 negativo) e as amostras de coloração intermediária na parte negativa de PC1. Por outro lado, a PC2 separou as amostras em função de absorções específicas de grupos cromóforos absorventes na região do VIS. As absorções entre 400 e 480 nm são relativas às amostras em *scores* de PC2 positivo, enquanto a região espectral entre 481 e 700 nm caracterizam as amostras em *scores* de PC2 negativo.

As variações na cor do mel estão relacionadas à sua origem floral, conteúdo mineral, armazenamento e processamento do produto, fatores climáticos e a temperatura na qual o mel amadurece na colmeia (SEREIA *et al.*, 2017). Além disso, contribuem também para a cor do mel fatores como a proporção de frutose e glicose presentes, e o conteúdo de nitrogênio (BATH; SINGH, 1999).

O termo transflctância, obtido através da junção entre as palavras transmissão e reflectância, relaciona-se a reflexão-absorção (TRASFERETTI; DAVANZO, 2001). Na aquisição espectral por transflctância a fonte de luz não é posicionada em frente ao detector, a radiação atravessa a amostra por um caminho óptico definido e é refletida em direção ao detector (LIMA *et al.*, 2009). Esta abordagem apresenta vantagens na avaliação do mel pois, ao ser adicionado no acessório de quartzo já é possível remover bolhas e material particulado ou sujidades presentes na amostra pela simples inspeção visual. O acessório de ouro delimita o caminho óptico e reflete a luz da fonte para o detector. Portanto, esta abordagem pode ser interessante em avaliações futuras de méis e neste trabalho mostrou resultados condizentes com a avaliação visual das amostras consideradas no estudo.



Figura 3 – Loadings.



Fonte: autoria própria (2021).

4 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados sugerem que medidas de absorção na região do visível no modo de transfectância podem ser promissoras na avaliação de méis. A avaliação por PCA mostrou agrupamentos entre as amostras de acordo com a cor e com absorções de grupos cromóforos mais específicos, que ainda precisam ser devidamente investigados.

AGRADECIMENTOS

Nosso agradecimento ao CNPq processo 306606/2020-8.

REFERÊNCIAS

- AOAC Official Method 985.25 – Color Classification of Honey (1986).
- BATH, P. K.; SINGH, N. A comparison between *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey. **Food Chemistry**, v. 67, n. 4, p. 389–397, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814699001326>.
- CASTRO, R. M.; ESCAMILLA, M. J.; REIG, F. B. Evaluation of the Color of Some Spanish Unifloral Honey Types as a Characterization Parameter. **Journal of AOAC INTERNATIONAL**, v. 75, n. 3, p. 537–542, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/jaoac/75.3.537>.
- LEME, L. M.; ROCHA MONTENEGRO, H.; DA ROCHA DOS SANTOS, L.; SEREIA, M. J.; VALDERRAMA, P.; MARÇO, P. H. Relation Between Near-Infrared Spectroscopy and Physicochemical Parameters for Discrimination of Honey Samples from *Jatai weyrauchi* and *Jatai angustula* Bees. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 7, p. 1944–1950, 2018.
- LIMA, K. M. G.; RAIMUNDO JR., I. M.; SILVA, A. M. S.; PIMENTEL, M. F. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1635–1643, 2009.
- PATACA, L. C. M. **Analises de mel e propolis utilizando metodos quimiometricos de**



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um
mundo em transformação

XI Seminário de Extensão e Inovação
XXVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica
08 a 12 de Novembro - Guarapuava/PR



classificação e calibração. 2006. 102 f. - Universidade Estadual de Campinas, 2006. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/249315>.

SEREIA, M. J.; MARÇO, P. H.; PERDONCINI, M. R. G.; PARPINELLI, R. S.; DE LIMA, E. G.; ANJO, F. A. **Techniques for the Evaluation of Physicochemical Quality and Bioactive Compounds in Honey.** IntechOpen, 2017.

TRASFERETTI, B. C.; DAVANZO, C. U. Introdução às técnicas de reflexão especular e de reflexão-absorção no infravermelho: (2) reflexão-absorção. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 99–104, 2001.