

# Determinação de acidez em óleos vegetais usando espectrometria NIR, métodos de seleção de amostras e variáveis e calibração multivariada.

\*Márcio José Coelho Pontes (PG), Alessandra Félix Costa Pereira (PG), Francisco Fernandes Gambarra Neto (PG), Sérgio Ricardo Bezerra Santos (PQ), Mário César Ugulino Araújo (PQ)  
[marcio@laga.quimica.ufpb.br](mailto:marcio@laga.quimica.ufpb.br)

<sup>1</sup>Depto. de Química – Universidade Federal da Paraíba

Palavras Chaves: Espectrometria NIR, Métodos de Seleção de Amostras e Variáveis, Óleos Vegetais, Acidez.

## Introdução

A acidez é um parâmetro de qualidade importante dos óleos vegetais. O método recomendado pela AOCS (*American Oil Chemists' Society*) para a determinação deste parâmetro é a titulação ácido-base usando hidróxido de sódio como titulante e fenoftaleína como indicador. Apesar da simplicidade de operação, este método é lento, trabalhoso, consome uma grande quantidade de amostras e reagentes e o ponto de viragem do indicador é de difícil visualização.

Uma boa alternativa para superar os inconvenientes acima é desenvolver métodos baseados na espectrometria NIR que, além de serem rápidos e de consumirem pequena quantidade de amostra, não usam reagentes químicos nocivos ao meio ambiente e não destroem as amostras, ou seja, são não invasivos. Contudo, devido à natureza complexa dos espectros NIR, esses métodos precisam, geralmente, de técnicas de calibração multivariada, como PLS (*Partial Least Squares*) e PCR (*Principal Component Regression*), para a construção de modelos quimiométricos.

O uso do algoritmo das projeções sucessivas, SPA (*Successive Projections Algorithm*) para selecionar variáveis e da regressão linear múltipla, MLR (*Multiple Linear Regression*), tem permitido a construção de modelos SPA-MLR que produzem resultados de mais simples interpretação e tão bons ou melhores do que aqueles obtidos com PLS e PCR<sup>[1]</sup>.

Vale salientar que antes da construção de modelos de análise multivariada é muito importante a escolha adequada das amostras do conjunto de calibração e de validação, principalmente, ao se determinar parâmetros de amostras de matriz complexa (como óleos vegetais, gasolinas, etc) cuja variabilidade da composição é muito difícil de reproduzir por planejamentos experimentais otimizados. Para seleção de tais conjuntos, o algoritmo SPXY (*Sample set Partitioning based on joint x-y distances*), recentemente proposto por Galvão et al<sup>[2]</sup>, vem mostrando ser uma ferramenta muito útil.

Este trabalho propõe uma nova metodologia para a determinação de acidez em óleos vegetais que usa a combinação da espectrometria NIR com os métodos SPXY-SPA-MLR.

## Parte Experimental

Foram registrados os espectros de 70 amostras de óleos vegetais (soja, milho, canola e girassol) na região de 6144 a 3108  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$  e uma média de 16 leituras (16 *scans*).

Como pré-tratamento dos dados, foi realizada a 1ª derivada pelo método de Savitzky Golay, usando uma janela de 21 pontos e um polinômio de 2ª ordem. Para a escolha da melhor região espectral de trabalho foi empregado o iPLS (*interval-PLS*), usando a validação cruzada (*cross-validation*).

## Resultados e Discussão

Inicialmente, selecionou-se pelo iPLS a região espectral entre 3356 a 3108  $\text{cm}^{-1}$ . Aplicou-se, em seguida, o SPXY usando os espectros nesta região para dividir as 70 amostras em 40 para o conjunto de calibração, 15 para o de validação e 15 para o de previsão. Modelos SPXY-SPA-MLR, SPXY-PCR e SPXY-PLS foram calibrados, validados e depois aplicados ao conjunto de previsão. A raiz quadrada do erro médio quadrático de validação (RMSEV's) e de previsão (RMSEP's) são mostrados na Tabela 1.

**Tab.1.** RMSEV's, RMSEP's e , entre parênteses, nº de variáveis latentes (de PCR e PLS) ou espectrais (de MLR) dos modelos construídos para determinação de acidez em óleos vegetais.

	SPXY-PCR	SPXY-PLS	SPXY-SPA-MLR
RMSEV	0,010(6)	0,010(4)	0,006 (14)
RMSEP	0,008	0,010	0,008

Observa-se na **Tab. 1** que o RMSEP do método proposto (SPXY-SPA-MLR) é menor ou equivalente aqueles obtidos com o PCR e PLS.

## Conclusões

O método proposto mostrou ser uma alternativa vantajosa para a determinação de acidez em óleos vegetais, principalmente quando comparado ao método de referência da AOCS, pois, com um simples espectro NIR e o uso do modelo SPXY-SPA-

Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)

MLR, a acidez dos óleos pode ser determinada de forma rápida, menos trabalhosa, com baixo consumo de amostra e sem utilizar reagentes.

## Agradecimentos

CNPq e CAPES.

<sup>1</sup> Araújo, M. C. U. et al, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2001**, 57, 65

<sup>3</sup> Galvão, R. K. H. et al, *Talanta*, **2005**, 67, 736.