



ESPECTROSCOPIA NIR PORTÁTIL – UMA FERRAMENTA RÁPIDA PARA AVALIAR A QUALIDADE DE FRUTOS DE PALMA DE ÓLEO (*Elaeis spp*)

Simone Mendonça^{a*}, Raquel Bombarda Campanha^a, Erislene Silva de Almeida^b, Daniele Santana de Lima^{ab}, Marcos Enê Chaves Oliveira^c, Francine Dalapicola dos Santos^d

a -Embrapa Agroenergia, Brasília – DF; b - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília – DF; c -Embrapa Amazônia Oriental, Belém – PA; d -Spectral Solutions, Embu das Artes- SP
**Simone.mendonca@embrapa.br*

RESUMO

O estágio de maturação, teor de óleo e de ácidos graxos livres dos frutos frescos nos cachos da palma de óleo afetam a qualidade do óleo obtido. Este estudo avaliou a aplicabilidade da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) portátil (de menor resolução) na predição de parâmetros de qualidade de frutos de palma de óleo fundamentais para a indústria de extração. Métodos de referência oficiais foram usados para determinar o teor de óleo, umidade, acidez, DOBI (índice de branqueabilidade) e perfil de ácidos graxos. Dois equipamentos portáteis NIR foram utilizados na obtenção dos espectros dos frutos. Modelos de calibração foram desenvolvidos, por meio de análise quimiométrica, para alcançar algoritmos que possibilitem que estas leituras sejam traduzidas na quantificação rápida dos parâmetros químicos mencionados. Nenhum dos dois equipamentos mostrou-se adequado para predição de teor de carotenos e DOBI. Embora o NIR-S-G1 tenha apresentado bons modelos para teor de óleo e umidade em fruto inteiro, o MicroNIR foi mais eficiente na maioria dos parâmetros estudados.

Palavras-chave: palma de óleo; dendê; quimiometria; infravermelho próximo.

INTRODUÇÃO

O óleo de palma é o óleo vegetal mais consumido atualmente, em função de sua composição única em ácidos graxos saturados e insaturados. Essa característica permite o fracionamento do óleo de palma em uma fração líquida (oleína) e outra sólida (estearina) o que justifica seu

uso em diversos segmentos industriais. As variações na composição do óleo estão relacionadas a fatores como genética, clima e maturação do fruto. Devido à sua natureza perecível, o fruto da palma de óleo deve ser processado rapidamente, o que exige um controle de qualidade rigoroso durante a recepção de cargas e de armazenamento, garantindo a qualidade do óleo extraído.

O uso de espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) tem despertado um grande interesse tanto na área acadêmica quanto em setores produtivos, pois além de apresentar todas as vantagens geralmente obtidas (mínimo ou nenhum preparo de amostra e sem geração de resíduos químicos, etc.), com equipamentos portáteis também elimina a necessidade de transportar as amostras para análise em laboratório, reduzindo custos, tempo e perda das amostras (Li et al., 2020; Setiawan et al. 2019). No entanto, esses equipamentos portáteis apresentam menor faixa espectral de leitura (950-1650nm) que os de bancada (800-2500nm), e captam menor número de bandas no espectro (bancada: a cada 2nm; MicroNIR a cada 7nm, NIR-S-G1: a cada 14nm). A interpretação analítica do espectro NIR requer o uso de ferramentas de análise multivariada, de modo a pré-processar os dados, eliminar ou modelar os sinais de interferentes para realizar a diferenciação entre espectros de amostras distintas e quantificar propriedades de interesse (Braga & Magalhães, 2018).

O objetivo deste trabalho foi de obter dados para orientar o procedimento para coleta dos espectros e indicar se os equipamentos portáteis alcançam níveis de precisão aceitáveis para estimar o teor e qualidade do óleo no fruto fresco da palma de óleo antes da extração.

METODOLOGIA

Foram realizadas sete coletas de frutos de palma de óleo (69 cachos de *Elaeis guineensis*, 5 de *Elaeis oleifera*, 40 de híbridos interespecíficos) entre setembro/2021 e outubro/2023, em empresas do estado do Pará e na Embrapa Cerrados (Planaltina-DF). Foram coletados espectros de reflectância difusa nos 2 equipamentos portáteis, MicroNIR (Viavi, EUA) e NIR-S-G1 (Innospectra, Taiwan). Nos 2 primeiros lotes foram testados procedimentos de coleta de amostra para definir se havia diferenças e estabelecer a melhor rotina: a) fruto inteiro fresco; b) fruto inteiro autoclavado; c) tampa fresca (fruto cortado longitudinalmente expondo parte

do mesocarpo d) tampa autoclavada; e) polpa seca (fruto autoclavado, despulpado, seco em estufa). Para cada cacho, as amostras foram coletadas de acordo com a localização: ápice, meio ou base.

As análises químicas de referência para calibração foram realizadas na polpa seca, utilizando as seguintes metodologias: 1) extrato etéreo método Am-5-4 da AOCS, 2013, em éter de petróleo; 2) perfil de ácidos graxos métodos Ce 1-62 e Ce 2-66 AOCS, 2013; 3) teor de acidez do óleo método Cd 3d-63, AOCS 2013; 4) DOBI ISO 17932:2011; 5) teor de carotenos totais (Rodriguez-Amaya & Kimura, 2004); 6) teor de umidade método 926.12, AOAC, 1996, enquanto a polpa seca teve a umidade determinada em estufa a 105°C *overnight*.

O pré-tratamento de dados espectrais NIR e as análises multivariadas foram processados usando o software The Unscrambler 10.5 (AspenTech, EUA), e posteriormente foi replicado utilizando o próprio software Spectral Soft para carregar o modelo no equipamento. O espectro médio foi usado como o espectro final de cada amostra para avaliar o potencial de predição NIRS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise estatística dos dois primeiros lotes mostrou que existe diferença entre os espectros coletados no fruto fresco e autoclavado, por isso, nas coletas subsequentes, foi realizada a leitura dos frutos frescos inteiros e suas ‘tampas’ (Figura 1). Não houve diferença entre frutos da base, meio e ápice. Portanto, nos lotes seguintes, os frutos foram coletados do meio do cacho. A coleta dos espectros na polpa seca foi mantida e empregada como referência para a comparação dos modelos de calibração. A partir do desvio padrão de cada espectro dentro de uma mesma amostra, foi estabelecido que a quantidade de frutos a serem lidos em cada equipamento: 13 (MicroNIR) e 16 (NIR-S-G1).

Este estudo usou tratamento matemático (variância normal padrão (SNV) e primeira derivada de Savitzky–Golay com uma janela de 5 pontos para correção de espalhamento de luz e mudanças de linha de base nas amostras. Os dados espectrais pré-processados finais foram centrados na média antes da regressão de mínimos quadrados parciais (PLS). O mínimo

quadrado parcial (PLS) foi usado para quantificação de constituintes (óleo, acidez, umidade, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, DOBI e carotenos). As amostras selecionadas foram separadas aleatoriamente em dois grupos: conjunto de calibração e conjunto de validação externa, com uma proporção de 70% e 30%, respectivamente, sendo as amostras do conjunto de validação foram usadas para testes de predição. A calibração é avaliada por sua capacidade de prever novas amostras e pela avaliação das características no conjunto de predição para os mesmos modelos otimizados. O melhor modelo de calibração entre o valor de referência química e os dados NIRS foi avaliado com base no maior coeficiente de determinação (R^2_c , R^2_p) e menor erro quadrático médio na calibração (RMSEC) e na validação externa (RMSEP). Um teste t foi então usado para confirmar se havia uma diferença significativa no valor médio entre os valores de referência e os valores previstos



Figura 1: a) Espectrômetros de Infravermelho Próximos (NIR) portáteis NIR-S-G1 e MicroNIR; b) Fruto fresco da palma de óleo, “tampa” e polpa seca.

Os modelos de calibração para DOBI e carotenos totais (Tabela 1) não foram bons em ambos os equipamentos, com alto desvio padrão da predição. Para o teor de óleo, que variou entre de 39,9 a 91,2 % em base seca, o MicroNIR alcançou boa calibração para polpa seca (R^2_p 0,79; RMSEP 4,59). Contudo, também é adequado para teor de óleo em base úmida quando lido na “tampa” e para teor em base seca para leitura em “fruto inteiro” (Tabela 1). Já o NIR-S-G1

teve pior desempenho de calibração para o modo “tampa” neste parâmetro. Para o parâmetro de umidade, em ambos os equipamentos as melhores calibrações foram na “tampa”.

Tabela 1 – Resultados de Calibração e Validação para estimação das propriedades química do mesocarpo da palma de óleo utilizando espectro de reflectância da Fruto Inteiro e Tampa do MicroNIR ou NIR-S-G1 com regressão PLS

Propriedade	Equipamento	Fruto Inteiro					Tampa				
		R2c	RMSEC	R2p	RMSEP	P-valor	R2c	RMSEC	R2p	RMSEP	P-valor
Óleo _{bu} (%)	MicroNIR	0,80	8,23	0,62	9,17	0,26	0,81	5,06	0,78	6,05	0,63
	NIR-S-G1	0,80	4,92	0,83	5,14	0,69	0,84	4,91	0,73	5,75	0,75
Óleo _{bs} (%)	MicroNIR	0,80	4,69	0,78	4,82	0,72	0,79	4,72	0,78	5,75	0,72
	NIR-S-G1	0,79	4,64	0,81	4,95	0,54	0,82	4,50	0,74	5,36	0,66
Umidade (%)	MicroNIR	0,80	7,37	0,72	7,75	0,89	0,89	4,22	0,86	4,68	0,99
	NIR-S-G1	0,84	4,76	0,84	4,26	0,76	0,84	5,27	0,81	4,97	0,80
Acidez (mg KOH/g óleo)	MicroNIR	0,82	14,3	0,73	15,3	0,59	0,83	19,0	0,82	20,1	0,88
	NIR-S-G1	0,90	14,3	0,80	20,0	0,96	0,79	20,6	0,76	22,3	0,82
Ácido Palmítico (%)	MicroNIR	0,88	9,06	0,82	11,0	0,59	0,85	3,31	0,84	3,11	0,98
	NIR-S-G1	0,89	2,76	0,76	4,05	0,57	0,89	2,24	0,87	3,11	0,71
Ácido Esteárico (%)	MicroNIR	0,92	4,01	0,87	4,08	0,80	0,62	0,89	0,53	1,02	0,65
	NIR-S-G1	0,58	0,95	0,50	1,11	0,61	0,38	1,10	0,31	1,15	0,11
Ácido Oléico (%)	MicroNIR	0,92	5,95	0,89	6,16	0,82	0,84	3,47	0,80	3,50	0,99
	NIR-S-G1	0,87	3,03	0,71	4,67	0,40	0,85	3,27	0,86	3,41	0,84
Ácido Linoléico (%)	MicroNIR	0,92	4,71	0,91	4,82	0,89	0,68	0,98	0,32	1,37	0,85
	NIR-S-G1	0,65	1,18	0,35	1,66	0,29	0,41	1,43	0,26	1,63	0,33
DOBI	MicroNIR	0,73	0,54	0,47	0,74	0,64	0,66	0,58	0,70	0,61	0,67
	NIR-S-G1	0,39	0,85	0,45	0,83	0,89	0,60	0,67	0,61	0,67	0,15
Carotenos (ppm)	MicroNIR	0,86	331	0,71	603	0,44	0,75	313	0,77	375	0,87
	NIR-S-G1	0,86	248	0,70	346	0,74	0,69	347	0,50	520	0,40

Óleo_{bu}: óleo base úmida, Óleo_{bs}: óleo base seca, DOBI: deterioration of bleachability index. Conj Calibra: número de espectros no conjunto de calibração. RMSEC: erro quadrático médio na calibração, RMSEP: erro quadrático médio na predição.

Ácidos graxos geralmente estão presentes no óleo como parte das moléculas de triacilglicerol. A presença de ácidos graxos livres (FFAs) no óleo de palma é indicativa de deterioração da qualidade do óleo. Este processo é essencialmente atribuído à atividade das lipases presentes no mesocarpo do óleo de palma, que são responsáveis pela hidrólise de triacilglicerídeos (Cadena et al., 2013). De acordo com o Codex Alimentarius (FAO & WHO, 1999), acidez (FFA) maior que 10,0 mg KOH/g > são consideradas inadequadas para consumo humano. O

teor de FFA é expresso como um valor de acidez, o principal parâmetro usado para medir a qualidade do óleo de palma, controlar o tempo antes do processamento e determinar seu preço comercial. Para a acidez, que variou nas amostras entre 0,02 a 180 mgKOH/g de óleo, não teve boa calibração para o NIR-S-G1, não forneceu bons modelos de calibração em nenhum modo de leitura, enquanto que, com o MicroNIR foram alcançados bons resultados com o modelo do fruto inteiro (R^2_p 0,73; RMSEP 15,3) comparado com o modo referência de captura (R^2_p 0,92; RMSEP 15,3).

No entanto, o alto desvio (RMSEP) pode comprometer a exatidão dos valores preditos da acidez lida, sendo indicado apenas para *screening* de amostras para então levá-las para confirmação em laboratório. O perfil de ácidos graxos típico da palma de óleo, segundo a IN 87/2001 do Ministério da Agricultura apresenta: ácido palmítico 23-38 %, ácido esteárico 1,5 a 6,0 %, ácido oleico 36 a 60 %, ácido linoleico 9 a 17 %, já considerando os dois tipos de óleo da polpa comercializados. O modelo de calibração do perfil de ácidos graxos avaliado, no modo polpa seca apresentou bons resultados apenas no MicroNIR de forma geral, sendo o ácido esteárico o que apresentou pior poder de predição, o que se explica por estar presente em menor quantidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espectroscopia NIR foi aplicada com sucesso para analisar vários parâmetros de qualidade do óleo de palma, incluindo teor de óleo, acidez e umidade. Como recomendação de rotina, a melhor abordagem é a leitura de 13 frutos com MicroNIR, no fruto inteiro para teor de óleo em base seca, acidez e perfil de ácidos graxos. E uma segunda leitura na “tampa” para teor de óleo em base úmida, umidade e para confirmação, com melhor acurácia, dos dois principais ácidos graxos: o palmítico e o oleico.

Na indústria do óleo de palma, o NIR pode ser decisivo no controle de qualidade rápido do teor de óleo do mesocarpo com o fruto ainda no cacho, um parâmetro crítico para monitorar a produtividade, além de outros parâmetros de qualidade. Essa técnica é útil ao analisar grandes quantidades de amostras para avaliar o desempenho de diferentes cultivares de palma de óleo.



REFERÊNCIAS

- AOAC (1996). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (method 926.12) Arlington: A.O.A.C..
- AOCS. (2005). Official Methods and Recommended Practices of AOCS. The American Oil Chemists Society.
- Braga, J. W. B.; de Oliveira Magalhães, L. Capítulo 9. Equipamentos Portáteis de Espectrometria no Infravermelho Próximo. Espectroscopia no Infravermelho Próximo para Avaliar Indicadores de Qualidade Tecnológica e Contaminantes em Grãos, 159.
- FAO and WHO (1999). Codex standard for named vegetable oils. Codex Stan 210-1999. FAO, World Health Org., Rome
- Li, X.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Wang, D.; Wang, X., Yu; L., Zhang; W., & Li, P. (2020). Review of NIR spectroscopy methods for nondestructive quality analysis of oilseeds and edible oils. Trends in Food Science & Technology, 101, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.002>
- Rodriguez-Amaya, D. B. et al. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington, DC, USA:: ILSI press, 2001.
- Setiawan, A. W.; Mengko, R.; Putri, A. P. H.; Danudirdjo, D.; & Ananda, A. R. (2019). Classification of Palm Oil Fresh Fruit Bunch using Multiband Optical Sensors. International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE), 9(4), 2386.