



QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE FARINHA DE ALFARROBA NO CACAU EMPREGANDO ESPECTROSCOPIAS MIR E NIR

Dâmaris N. C. Candeias¹; Karoline M. Silva¹; Isabela M. Souza¹; David D. S. Fernandes; Paulo H. G. D. Diniz¹

¹ Universidade Federal do Oeste da Bahia, Campus Reitor Edgard Santos, CEP 47.810-059, Barreiras, BA, Brasil.

² Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química, CEP 58.429-500, Campina Grande, PB, Brasil.

Palavras-Chave: Controle de qualidade, quimiometria, adulteração.

Introdução

O cacau em pó é uma das mercadorias mais valorizadas mundialmente devido ao seu sabor e aroma únicos, amplamente utilizados na indústria alimentícia para a produção de bebidas, confeitaria, produtos de panificação, pastelaria e principalmente chocolate. Além de suas qualidades sensoriais, o cacau é apreciado como um agente de coloração natural, o que se torna ainda mais relevante com a crescente tendência de limitar o uso de corantes artificiais (Quelal et al., 2018).

O desenvolvimento do sabor e aroma do cacau está diretamente relacionado aos processos de fermentação e torrefação, o que tem sido objeto de vários estudos (Brunetto et al., 2020; Loullis e Pinakoulaki, 2018). Um dos métodos mais utilizados para alterar a cor do cacau é a alcalinização durante a torrefação. Esse processo influencia a formação de o-quinonas e desencadeia a reação de Maillard, responsável por gerar compostos marrons não enzimáticos. O pH desempenha um papel crucial nas reações que envolvem as o-quinonas, afetando significativamente a qualidade nutricional e biológica do cacau, além de influenciar sua solubilidade, dispersibilidade, sabor e coloração (Serra e Ventura, 2002).

Nos últimos anos, o preço do cacau em pó tem aumentado devido à alta demanda e à oferta limitada (Quelal et al., 2018; Loullis e Pinakoulaki, 2018; Pawłowska et al., 2018). Como consequência, tem surgido uma demanda crescente por substitutos que possam ser usados parcial ou totalmente no lugar do cacau em diversos produtos, como biscoitos, massas, sobremesas, sorvetes, bebidas lácteas e achocolatados. O objetivo é reduzir custos ou agregar novas qualidades ao produto (Medeiros e Lannes, 2010; Loullis e Pinakoulaki, 2018).

A alfarroba é uma alternativa ao cacau em termos de qualidade e tabela nutricional (Pawłowska et al., 2018; Akdeniz et al., 2021). Após ser seca, triturada e torrada, a polpa da alfarroba origina uma farinha que se assemelha ao cacau tanto em sabor quanto em cor. A vantagem da alfarroba é que ela não contém compostos estimulantes como cafeína e teobromina, presentes no cacau, que podem ter efeitos fisiológicos indesejáveis. Além disso, a alfarroba é mais barata e rica em carboidratos de baixo peso molecular (Medeiros e Lannes, 2010; Loullis e Pinakoulaki, 2018).

Embora a farinha de alfarroba (seja natural ou torrada) e o cacau (natural ou alcalinizado) compartilhem várias semelhanças, alguns comerciantes têm utilizado essa similaridade para vender alfarroba como cacau, visando aumentar seus lucros de forma desonesta (Quelal et al., 2018). No entanto, a substituição deliberada e não declarada de cacau



por alfarroba constitui fraude alimentar, prejudicando tanto os produtores quanto os consumidores, além de afetar as propriedades físico-químicas dos produtos resultantes.

Esse tipo de fraude não apenas diminui a qualidade dos alimentos, mas também compromete a confiança dos consumidores e da indústria alimentícia como um todo. O presente estudo tem como objetivo desenvolver metodologias analíticas rápidas, precisas e não destrutivas para quantificação dos teores de alfarroba adicionados ao cacau empregando as espectroscopias de infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR) acopladas ao Algoritmo das Projeções Sucessivas para seleção de variáveis em Regressão Linear Múltipla (SPA-MLR).

Material e Métodos

Este estudo envolveu um total de 38 amostras de cacau em pó e 153 misturas de cacau com alfarroba em dez níveis: 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 20; 30; 40; 50; 60 g g⁻¹. Todas as misturas foram homogeneizadas por dois minutos em vórtex. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho médio, FTIR-ATR (Cary 630 FTIR, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, EUA), equipado com uma célula de refletância total atenuada (ATR), e um espectrofotômetro de infravermelho próximo portátil DLP NIRscan Nano Evaluation Module (Texas Instruments®, Dallas, Texas, EUA) em temperatura ambiente de 25 ± 1 °C. Apenas o espectro médio das réplicas de cada amostra foi usado para construir os modelos quimiométricos. Para os espectros MIR foram empregados um pré-processamento com variação normal padrão (SNV), enquanto os espectros NIR foram pré-processados apenas com correção linear de linha de base (LIN).

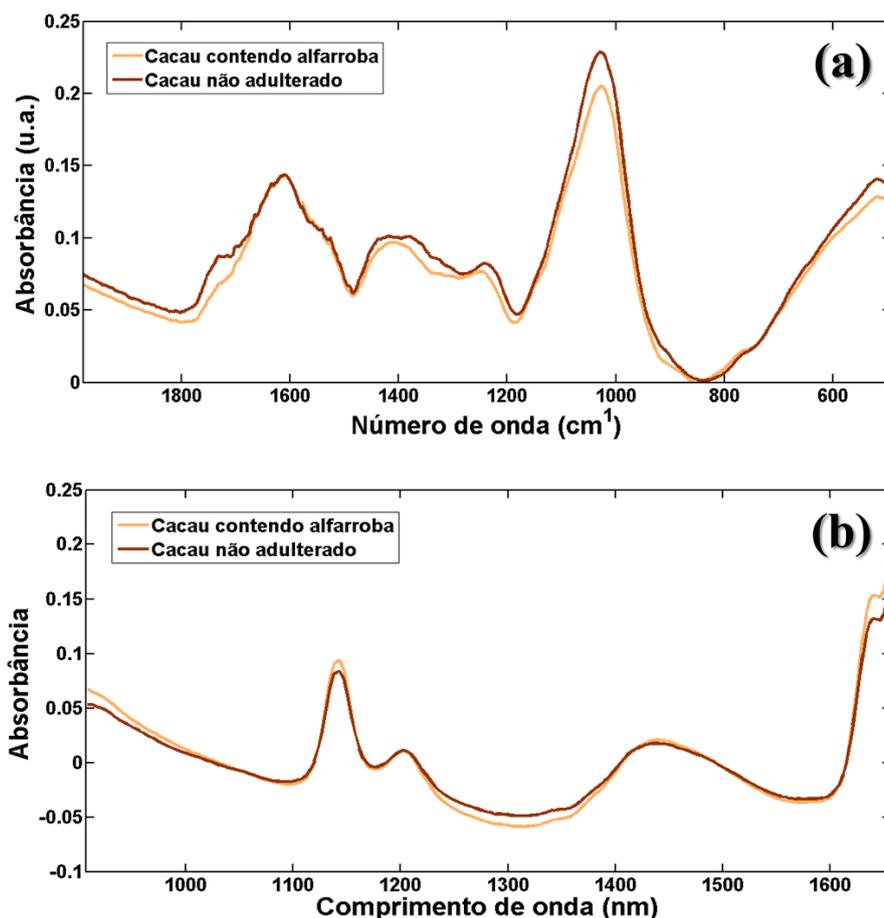
Para determinar o teor de alfarroba em cacau, foram utilizadas 113 amostras de calibração e 40 de predição usando o algoritmo SPXY. Os modelos SPA-MLR foram submetidos à validação cruzada completa e avaliado por meio da raiz do erro quadrático médio (RMSECV) e do coeficiente de correlação (r_{cv}) para a validação cruzada. As amostras de predição foram empregadas exclusivamente para avaliação final dos dados e comparação de modelos de calibração multivariados. A capacidade preditiva dos modelos foi avaliada com base na raiz do erro quadrático médio de predição (RMSEP), coeficiente de correlação (r_{pred}) e razão de desempenho do desvio (RPD). Além disso, foi estimado um ajuste de mínimos quadrados ordinários (OLS) e comparados o intercepto (a) e a inclinação (b) estimados com os valores ideais de 0 e 1 por meio do teste da região elíptica de confiança conjunta (EJCR) para avaliar a exatidão dos modelos.

Resultados e Discussão

Os espectros MIR obtidos (**Figura 1a**) apresentam as principais bandas de absorção de diferentes grupos funcionais presentes na composição das amostras. As amostras de cacau puro (marrom escuro) e adulteradas com alfarroba (marrom claro) mostraram bandas de absorção semelhantes, diferenciando-se apenas na intensidade nas regiões de 1745 cm⁻¹, 1459 cm⁻¹, 1433 cm⁻¹, 1363 cm⁻¹ e 1160 cm⁻¹, correspondentes às vibrações C–H e C=O, associadas a lipídios e compostos fenólicos. Também foi observada uma diferença nas bandas em 1655 cm⁻¹, 1523 cm⁻¹ e 908 cm⁻¹, relacionadas a vibrações N–H e C=C, típicas de proteínas. Além disso, houve uma diminuição na intensidade das bandas ligadas a grupos funcionais associados a carboidratos nas regiões de 1234 cm⁻¹ e 1047 cm⁻¹, que correspondem a vibrações O–H, C–O,

C=C e C–O–C (Santos et al., 2021). Já os espectros NIR obtidos (Figura 1b) estão associados aos principais constituintes das amostras, permitindo a interpretação dos valores observados. Nota-se que os espectros seguem um comportamento padrão, diferenciando-se apenas na intensidade dos picos em algumas regiões. Na região de 1210 nm, as absorbâncias são semelhantes, correspondendo a vibrações C–H e C–H₂, que estão relacionadas a grupos funcionais presentes em lipídios. Além disso, observa-se uma sobreposição na intensidade das bandas localizadas em 1437 nm, 1503 nm e 1581 nm, correspondentes a vibrações C–H e O–H, associadas aos carboidratos (Santos et al., 2021).

Figura 1: Espectros médios MIR e NIR obtidas para as amostras de cacau puro (marrom escuro) e adulteradas com alfarroba (marrom claro).



Os resultados obtidos para os modelos quantitativos SPA-MLR para a determinação do teor de alfarroba adicionado ao cacau são apresentados na Tabela 1. Comparativamente, os resultados obtidos para a espectroscopia MIR foram superiores aos da espectroscopia NIR portátil, especialmente na etapa de validação do modelo, que alcançou RMSECV de apenas 7,11% m/m e coeficiente de correlação r_{cv} de 0,95. Na etapa de predição, os resultados da espectroscopia MIR foram sutilmente melhores, obtendo RMSEP de 4,66% m/m, coeficiente de correlação r_{pred} de 0,97 e RPD de 4,39.

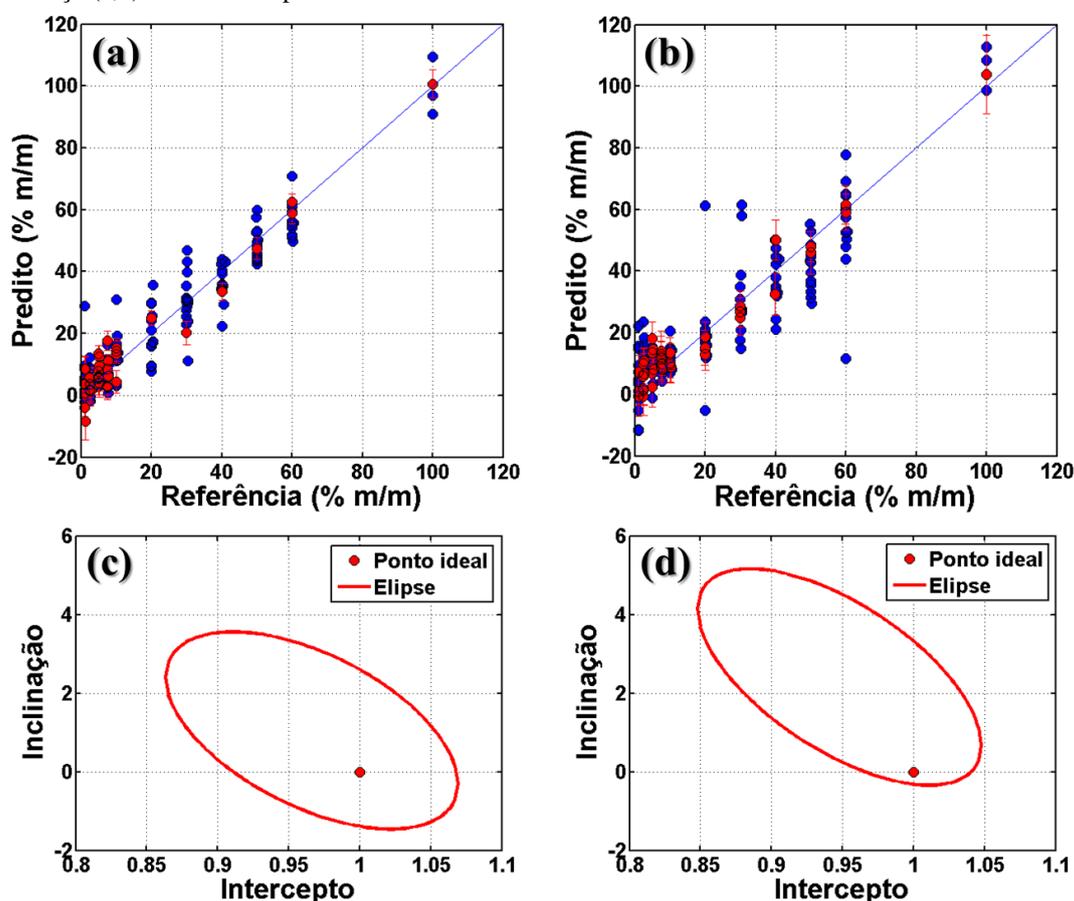
Tabela 1: Resultados obtidos por SPA-MLR para quantificação de farinha de alfarroba em cacau em pó empregando espectroscopias MIR e NIR.

	Parâmetros				
	RMSECV (% m/m)	r_{CV}	RMSEP (% m/m)	r_{Pred}	RPD
MIR/SNV	7,11	0,95	4,66	0,97	4,39
NIR/LIN	11,5	0,88	4,99	0,97	4,28

RMSECV: raiz do erro quadrático médio de validação cruzada; r_{CV} : coeficiente de correlação para a validação cruzada; RMSEP: raiz do erro quadrático médio de predição; r_{Pred} : coeficiente de correlação para a predição; RPD: relação de desempenho do desvio.

Para ilustração, são apresentados os gráficos de valores preditos versus referência para as amostras de calibração (círculos azuis) e de predição (círculos vermelhos) obtidos por espectroscopia MIR (**Figura 2a**) e NIR (**Figura 2b**). Conforme o esperado, o modelo obtido por espectroscopia MIR se apresenta mais bem ajustado, o que é confirmado pelo menor tamanho da elipse de confiança de MIR (**Figura 2c**) em comparação a NIR (**Figura 2d**). Contudo, em ambos os casos o valor de RPD foi acima de 3, confirmando a boa capacidade preditiva dos modelos.

Figura 2: Gráficos de valores preditos versus referência para as amostras de calibração (círculos azuis) e de predição (círculos vermelhos) obtidos por espectroscopia MIR (a) e NIR (b), bem como suas respectivas elipses de confiança (c,d) contendo os pontos teóricos ideais.





Conclusões

A quantificação da farinha de alfarroba no cacau utilizando as espectroscopias MIR e NIR combinada com o modelo de calibração SPA-MLR apresentaram capacidades preditivas satisfatórias. Apesar disso, a espectroscopia MIR apresentou resultados superiores, o que pode ser atribuída à sua melhor resolução espectral e, conseqüentemente, mais informações químicas relacionadas às bandas fundamentais de vibração relacionadas com a composição química das amostras. Por outro lado, o espectrofotômetro portátil apresenta informação mais sobreposta devido aos sobretons e bandas de combinação, o que impacta na resolução do espectro e, portanto, na eficiência do modelo quimiométrico. Em suma, as metodologias propostas se demonstraram ser ferramentas promissoras para quantificar adulterações de cacau com farinha de alfarroba, contribuindo para seu controle de qualidade não destrutivo, o que está em linha com os princípios de Química Verde.

Agradecimentos

UFOB, CNPq, CAPES e FAPESB.

Referências

- AKDENIZ, E.; et al. Carob powder as cocoa substitute in milk and dark compound chocolate formulation. *Journal of Food Science and Technology*, 58, 4558-4566, 2021.
- BRUNETTO, M. D. R.; et al. The effect of fermentation and roasting on free amino acids profile in Criollo cocoa (*Theobroma cacao* L.) grown in Venezuela. *Brazilian Journal of Food Technology*, 23, e2019150, 2020.
- LOULLIS, A.; PINAKOULAKI, E. Carob as cocoa substitute: a review on composition, health benefits and food applications. *European Food Research and Technology*, 244, 959-977, 2018.
- MEDEIROS, M. L.; LANNES, S. C. D. S. Physical properties of cocoa substitutes. *Food Science and Technology*, 30, 243-253, 2010.
- MILLATINA, N. R. N.; et al. Detection and quantification of cocoa powder adulteration using Vis-NIR spectroscopy with chemometrics approach. *Food Chemistry*, 2024, 449: 139212.
- PAWŁOWSKA, K.; et al. Effect of replacing cocoa powder by carob powder in the muffins on sensory and physicochemical properties. *Plant Foods for Human Nutrition*, 73, 196-202, 2018.
- QUELAL-VÁSQUEZ, M. A.; PÉREZ-ESTEVE, É.; ARNAU-BONACHERA, A.; BARAT, J. M.; TALENS, P. Rapid fraud detection of cocoa powder with carob flour using near infrared spectroscopy. *Food Control*, 92, 183-189, 2018.
- SANTOS, I. A. et al. NIR and MIR spectroscopy for quick detection of the adulteration of cocoa content in chocolates. *Food Chemistry*, 349, 129095, 2021.
- SERRA, J.; VENTURA, C. F. Factors affecting the formation of alkylpyrazines during roasting treatment in natural and alkalized cocoa powder. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(13), 3743-3750, 2002.