

---

## ADULTERAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA: DETECÇÃO UTILIZANDO NARIZ ELETRÔNICO COM ARRANJO DE SENSORES DE GASES POLIMÉRICOS

GIOVANA FELTES <sup>1\*</sup>, ADRIANA M. GRABOSKI <sup>1</sup>, CLAUDIO A. ZAKRZEWSKI <sup>1</sup>,  
JULIANA STEFFENS, NATALIA PAROUL <sup>1</sup>, CLARICE STEFFENS <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos

\*e-mail: giovanafeltes-eal@outlook.com

**RESUMO** - A adulteração de alimentos é uma preocupação global que afeta quase toda a indústria alimentícia, incluindo o mercado de óleo essencial de cravo (OEC). Como alternativa ao monitoramento da qualidade deste produto, um nariz eletrônico baseado em um conjunto de sensores de gases nanocompósitos poliméricos modificados com diferentes camadas sensoras foi aplicado para detectar vaselina, o adulterante mais comum encontrado no OEC. Diferentes proporções de vaselina (variando de 3 a 100 % (v/v)) foram misturadas com amostras de OEC, e as impressões digitais de compostos voláteis foram obtidas usando espectroscopia de refletância total atenuada por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) e nariz eletrônico. Os dados coletados foram analisados por meio de análise de componentes principais (PCA) análise discriminante linear (LDA). Estes foram capazes de discriminar entre os diferentes percentuais de adulterantes onde PCA e LDA mostraram precisões de 99,85 e 98,30 %, respectivamente. Os resultados do nariz eletrônico foram consistentes com os experimentos de densidade e índice de refração. Assim, os resultados obtidos demonstram que o nariz eletrônico é uma ferramenta promissora para análise de adulterações de OEC, comprovando seu potencial de aplicação na indústria alimentícia.

### INTRODUÇÃO

O óleo essencial obtido do cravo-da-índia, planta pertencente à família Myrtaceae, é conhecido como *Syzygium Aromaticum* Merr. & L.M. Perry (Affonso *et al.*, 2012), possui atividade antimicrobiana, antiviral, antioxidante, antifúngica e antibacteriana promissora, bem como propriedades anti-inflamatórias, citotóxicas e anestésicas. O óleo essencial de cravo (OEC) é um agente aromatizante que foi aprovado para uso na indústria alimentícia pela Comissão Europeia (Kheawfu *et al.*, 2018). Suas aplicações vão desde repelentes de insetos, processamento de embalagens de alimentos, aditivos alimentares afim de prolongar a vida útil de produtos perecíveis (Heredia-Guerrero *et al.*, 2018), até

conservantes de alimentos, corantes e temperos.

Nos últimos anos, a crescente procura de óleo essencial de cravo resultou em um rápido aumento do número de fornecedores (Rahman *et al.*, 2019), criando oportunidades para produtos de baixa qualidade, muitos deles causados pela adulteração de alimentos. A adulteração geralmente ocorre por meio da adição de materiais sintéticos de baixo custo, soluções diluídas de óleos naturais ou óleos vegetais para aumentar o peso, que normalmente são adicionados em níveis baixos (5-8 %) para evitar fácil detecção por métodos analíticos (Do *et al.*, 2015). A adulteração não só diminui a qualidade e eficácia do óleo, mas também representa riscos à saúde dos consumidores, o que leva governos e

compradores a se tornarem mais rigorosos na aplicação da legislação sobre fraude alimentar (Niu *et al.*, 2021). O reconhecimento de um OEC legítimo leva em consideração seu grau de pureza, qualidade e autenticidade, abrangendo processos de certificação, garantia de qualidade e adesão a padrões reconhecidos.

O uso de técnicas avançadas tornou-se vital para a autenticação de óleos essenciais. Essas técnicas permitem a identificação e quantificação de marcadores químicos ou componentes específicos presentes nos óleos essenciais. Isso ajuda a verificar sua autenticidade e detectar qualquer adulteração ou contaminação. Muitas metodologias e técnicas, como análises físicas, organolépticas, químicas, cromatográficas e espectroscópicas, têm sido utilizadas para avaliar a qualidade dos óleos essenciais (Tarhan *et al.*, 2022). Embora esses métodos sejam geralmente eficazes e precisos, eles também exigem mão de obra altamente qualificada e não podem ser usados para aplicações on-line. Assim, não são considerados adequados para controle industrial de rotina.

Nesse sentido, os avanços na tecnologia de sensores de gases, na eletrônica, na bioquímica e na inteligência artificial tornaram possível o desenvolvimento de instrumentos como os narizes eletrônicos, capazes de medir e caracterizar compostos voláteis (Graboski *et al.*, 2018a). O nariz eletrônico é considerado uma ferramenta com alta sensibilidade, baixo custo, resposta rápida, simplicidade, portabilidade, sensoriamento remoto e boa correlação com painéis sensoriais (Galvagni *et al.*, 2020), consiste em uma série de sensores químicos capazes de detectar e diferenciar perfis complexos de odor. Tornando-o uma ferramenta ideal na identificação de mudanças sutis em compostos voláteis.

Sensores de gases poliméricos oferecem vantagens como sensibilidade, seletividade, resposta rápida, análise não destrutiva, portabilidade e economia. Estas características os tornam ferramentas valiosas para a detecção de adulteração no óleo de cravo, mesmo quando a adulteração pode não ser aparente apenas pelas propriedades físico-químicas.

Assim, o objetivo deste estudo foi aplicar o nariz eletrônico com arranjo de sensores de gases compostos por camada sensora de

nanocompósitos poliméricos de polianilina (PANI) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e óxido de grafeno (OG) na detecção da adulteração em OEC e explorar padrões comuns de predição ou outras correlações especiais como análise de componentes principais (PCA) e análise discriminante linear (LDA).

## METODOLOGIA

### Amostra de OEC

O óleo essencial de cravo foi obtido comercialmente pela empresa Ferquímica, extraído das gemas do cravo-da-índia (*Eugenia caryphollata*) por destilação a vapor. O cravo foi cultivado no Brasil e obtido na safra de 2017. O OEC apresenta aspecto líquido límpido, de cor amarelo claro a marrom, isento de impurezas e possui odor característico. De acordo com o relatório técnico do fornecedor, o OEC possui densidade de 1,020-1,060 g.cm<sup>-3</sup> a 20 °C, índice de refração de 1,527-1,540 e rotação óptica de [-1,3°; +1,5°]. O óleo essencial de cravo é composto por uma mistura de compostos, composta por eugenol (68 %), β-cariofileno (25 %), acetato de eugenol (5 %) e α-humuleno (3 %) (Amelia *et al.*, 2017). Dentre eles, o eugenol tem sido utilizado como composto marcador para avaliar a qualidade de óleos essenciais.

### Amostras adulteradas de OEC

Para os experimentos de adulteração, a vaselina foi escolhida por ser comumente utilizada por fraudadores devido ao seu baixo custo e inodoro. Atuando como diluente, dificultando sua detecção (Schmidt e Wanner 2015; Van Beek e Joulain 2018; De Géa Neves e Poppi 2018).

O OEC foi adulterado com vaselina gerando uma série de misturas, designadas de acordo com a concentração (v/v), iniciando na concentração de 4,0 ppm de OEC. Vaselina (vaselina líquida, Dinamica, Brasil) foi utilizada nas proporções de 0, 3, 6, 12, 25, 50, 75 e 100 % (onde 0 % indica OEC não adulterado e 100 % adulterante puro) O adulterante é adicionado em um nível baixo (3-6 %) para evitar a detecção por métodos analíticos padrão (Do *et al.*, 2015). Essas proporções foram analisadas pelas análises

nariz eletrônico e físico-químicas (densidade e índice de refração).

### Nariz eletrônico

Os sensores de gases foram obtidos a partir de eletrodos interdigitados de grafite (EIG) sobre substrato de papel vegetal. O EIG foi obtido utilizando a técnica de *line patterning* (Steffens *et al.*, 2012), onde uma solução aquosa de grafite (Aquadag E, Acheson Colloids Company, Estados Unidos) na proporção de 1:4 (w:v) foi utilizada para deposição e revestimento papel vegetal (espessura  $63 \text{ g.cm}^{-3}$ , Schoeller Hammer, Alemanha).

O conjunto de sensores de gases foi composto por seis sensores de gases diferentes revestidos com nanocompósitos poliméricos e dopados com diferentes ácidos (ácido dodecilbenzeno sulfônico-DBSA, ácido

canforsulfônico- CSA e ácido clorídrico-HCl), sendo nomeados como:

- S1-PANI-MWCNT\_COOH/HCl;
- S2 - PANI-GO/HCl;
- S3 - PANI-MWCNT\_COOH/CSA;
- S4 - PANI-GO/CSA;
- S5 - PANI-MWCNT\_COOH/DBSA;
- S6 - PANI -GO/DBSA

Experimentos foram conduzidos com um nariz eletrônico para detectar amostras de OEC não adulteradas e adulteradas, a uma temperatura controlada ( $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A amostra de óleo foi colocada em um recipiente (câmara de amostra de vidro) e submetida à agitação magnética a 33 rpm antes de ser transferida para a câmara do conjunto de sensores de gases com vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . A Figura 1 ilustra uma representação esquemática detalhada do sistema nariz eletrônico.

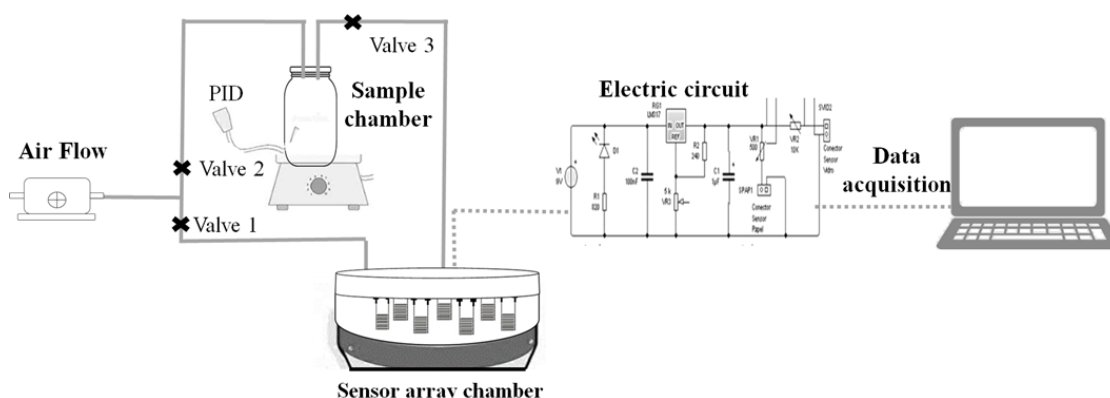


Figura 1: Representação esquemática do nariz eletrônico.

A aquisição do sinal do nariz eletrônico começou com a linha de base, seguida pela exposição dos voláteis da amostra de óleo e por fim pelo retorno a linha de base.

A linha de base (resposta do conjunto de sensores de gás) foi obtida pela exposição ao ar sintético (White Martins, 99 % Pureza, Brasil). Um fluxo de ar de  $100 \text{ mL.min}^{-1}$  foi gerado pela bomba, mantendo a válvula (1) aberta, onde a entrada de ar direciona para dentro da câmara com o conjunto de sensores. As respostas de tensão foram coletadas a cada 10 s durante 180 s. Após a obtenção da linha de base, foi avaliada a resposta do conjunto de sensores de gás aos compostos voláteis das amostras de óleo. A amostra de óleo foi inserida na câmara de amostragem com uma pipeta (Transferpette S D-1000, Marca, Brasil)

em ordem crescente de concentração. As respostas de tensão do conjunto de sensores foram registradas a cada 1 s durante 40 s. Em seguida, foi introduzido ar sintético na câmara de gás e a tensão dos sensores foi medida a cada 10 s durante 40 s.

Além disso, foram avaliados dois outros potenciais contaminantes no óleo essencial de cravo: o óleo mineral e óleos vegetais (girassol e soja). Esses contaminantes podem estar presentes involuntariamente no óleo e comprometer sua qualidade e pureza. Os óleos minerais e vegetais foram obtidos comercialmente e avaliados em concentração semelhante à vaselina (100 %) para verificar a influência desses compostos sobre um grande excesso de substâncias interferentes.

### Análise ATR-FTIR

As medições dos espectros infravermelhos foram realizadas usando um espectrômetro Agilent (Bruker Optic GmbH, Ettlingen, Alemanha) equipado com um acessório de refletância total atenuada de diamante de salto único (SB-ATR) controlado por temperatura e um detector de sulfato de triglicina deuterado de cristal (DTGS). Os espectros foram obtidos com 128 varreduras por amostra ou fundo na faixa espectral de 4000-800  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Para análise, uma camada uniforme de 0,15 mL da amostra foi aplicada à superfície do cristal e o espectro foi registrado. Foram avaliados OEC puro e amostras adulteradas em diferentes concentrações de 3 %, 6 %, 12 %, 25 %, 50 %, 75 % e 100 %. Antes de cada análise, o cristal ATR foi meticulosamente limpo com etanol para eliminar qualquer contaminação de amostras anteriores.

### Análise estatística

As respostas de tensão obtidas para cada sensor na presença de OEC puro, OEC adulterado (com diferentes quantidades de vaselina) e sem OEC (apenas vaselina) foram tratadas por meio de análise de agrupamento (CA), análise de componentes principais (PCA) e análise discriminante linear (LDA).

### Determinação do índice de refração e densidade

O índice de refração e a densidade do OEC, do óleo adulterado e da vaselina foram

analisados conforme método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL 2008) para análise de alimentos. Todas as análises foram realizadas em triplicata. O índice de refração foi medido com refratômetro Abbé (Biobrix, Mod. 2WAJ, Brasil) a 20 °C. A densidade foi determinada utilizando um frasco de densidade (densímetro 4500; DMA™, Brasil) a 20 °C. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e seus valores médios foram comparados pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ) nível utilizando o *software* Statistica 5.0.

## RESULTADO E DISCUSSÃO

### Análise físico-química

As análises físico-químicas são cruciais para a avaliação da qualidade do óleo essencial (OE). A Tabela 1 mostra os valores do índice de refração e densidade do OEC, OEC adulterado (com diferentes quantidades de vaselina) e vaselina. A densidade e o índice de refração para todas as amostras avaliadas foram estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ). Pode-se observar que a densidade e o índice de refração diminuíram seus valores à medida que o percentual de adulterantes aumentou, indicando a modificação do OEC. A amostra de OEC puro pode ser considerada autêntica, enquanto as demais amostras foram adulteradas. Existem várias práticas de adulteração de óleos essenciais que são utilizadas por razões econômicas e ambientais.

Tabela 1: Densidade e índice de refração do OEC puro e adulterado com diferentes concentração de vaselina.

Amostras	Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Índice de Refração (20 °C)
OEC (puro)	1.0336 <sup>c</sup> $\pm 0.0001$	1.5330 <sup>b</sup> $\pm 0.0001$
Adulterado 3%	1.0277 <sup>d</sup> $\pm 0.0001$	1.5310 <sup>c</sup> $\pm 0.0001$
Adulterado 6%	1.0226 <sup>e</sup> $\pm 0.0001$	1.5287 <sup>d</sup> $\pm 0.0005$
Adulterado 12%	1.0119 <sup>f</sup> $\pm 0.0001$	1.5247 <sup>e</sup> $\pm 0.0005$
Adulterado 25%	0.9834 <sup>g</sup> $\pm 0.0001$	1.5227 <sup>f</sup> $\pm 0.0005$
Adulterado 50%	0.9427 <sup>h</sup> $\pm 0.0001$	1.4790 <sup>h</sup> $\pm 0.0001$
Adulterado 75%	0.8873 <sup>i</sup> $\pm 0.0001$	1.4770 <sup>i</sup> $\pm 0.0001$
Vaselina (100%)	0.8496 <sup>j</sup> $\pm 0.0001$	1.4690 <sup>j</sup> $\pm 0.0001$

Os valores de densidade e índice de refração da vaselina e do OEC são muito próximos, principalmente quando adicionados em níveis muito baixos. Assim, o nariz eletrônico é um método alternativo e promissor para detectar alterações nas amostras de óleo.

### Resposta do conjunto de sensores de gases ao OEC adulterado

A resposta do nariz eletrônico ao OEC puro foi inicialmente avaliada em vários ciclos sucessivos (Figura 2). Cada curva representa uma resposta diferente do sensor em relação ao tempo.

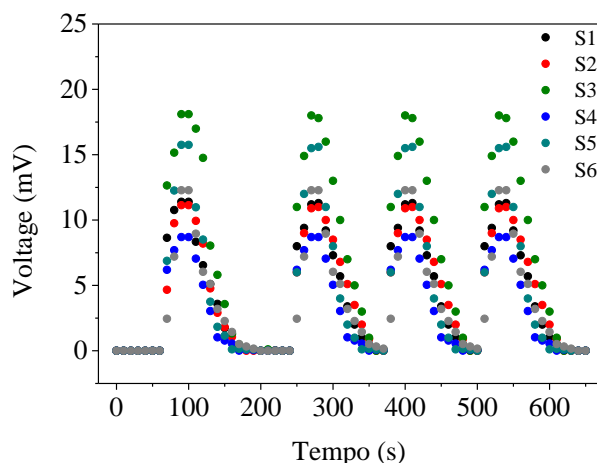


Figura 2: Resposta dos sensores expostos aos compostos voláteis do OEC.

A resposta da matriz ao ar (linha de base) pode ser vista primeiro, seguida pelos voláteis do OEC. A tensão aumenta acentuadamente com as interações dos compostos voláteis e estabiliza após 30 s. Os resultados revelaram que o nariz eletrônico, composto por sensores de gases nanocompósitos poliméricos, apresentou alta capacidade de resposta aos componentes voláteis produzidos pelo OEC.

O conjunto de sensores de gases foi aplicado para detecção da adulteração de OEC com adição de diferentes porcentagens (0, 3, 6, 12, 25, 50, 75 e 100 %) de vaselina (Figura 3).

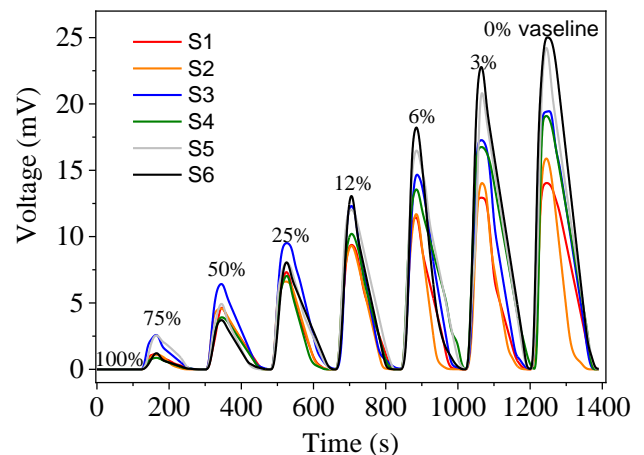


Figura 3: Resposta dos sensores expostos a OEC adulterado.

A vaselina, quando inserida a 100% na câmara de amostragem, não provocou alterações na resposta de voltagem e os valores permaneceram os mesmos da linha de base (Figura 3). A seletividade no contexto dos sensores de gases refere-se à capacidade do sensor de detectar e responder especificamente ao gás alvo sem ser afetado por outros gases ou substâncias presentes no ambiente. Neste caso, a presença de vaselina não provocou alterações na resposta do sensor. Assim, a vaselina atuou como agente diluente na liberação volátil do OEC.

Na adulteração de 75 % para 0 % (OEC puro), houve aumento progressivo da voltagem, indicando alta concentração de OEC presente na amostra. Também foi possível verificar que durante todos os ciclos; os sensores retornaram o sinal à linha de base. A resposta de tensão mais alta apresentada pelo conjunto de sensores foi para o OEC (0 % de vaselina, OEC não adulterado).

A seletividade do sensor de gás polimérico para detecção de OEC foi estudada investigando outros compostos interferentes, incluindo óleo mineral e vegetais. O resultado demonstra que a resposta de voltagem causada pelos compostos interferentes foi semelhante à da vaselina. Os resultados apresentados (Tabela 2) demonstram a seletividade do sistema de nariz eletrônico, e as interferências de verificação não perturbam a resposta do sensor de gás.



Tabela 2: Efeito dos interferentes na detecção do OEC.

Substância interferente	Voltagem (mV)
Vaselina	0,11
Óleo mineral	0,20
Óleo vegetal (girassol)	0,32
Óleo vegetal (soja)	0,34

Os dados obtidos no nariz eletrônico para OEC adulterado foram analisados por PCA (Figura 4). A PCA foi realizada para descrever as alterações dos compostos voláteis na

adulteração. A Figura 4 mostra um agrupamento das pontuações de acordo com os diferentes percentuais de vaselina adicionada ao OEC, mostrando a discriminação entre os diversos clusters que representam a quantidade de adulteração. As diferentes porcentagens de vaselina foram distribuídas nos quatro quadrantes do plano. A vaselina pura (100 %) ficou no mesmo quadrante com um percentual de 75 % e ficou no lado oposto do OEC puro, próximo ao percentual de 3 %. A vaselina pura e o OEC estavam em quadrantes opostos, indicando que o conjunto de sensores foi capaz de discriminar as diferentes porcentagens de vaselina adicionada ao OEC.

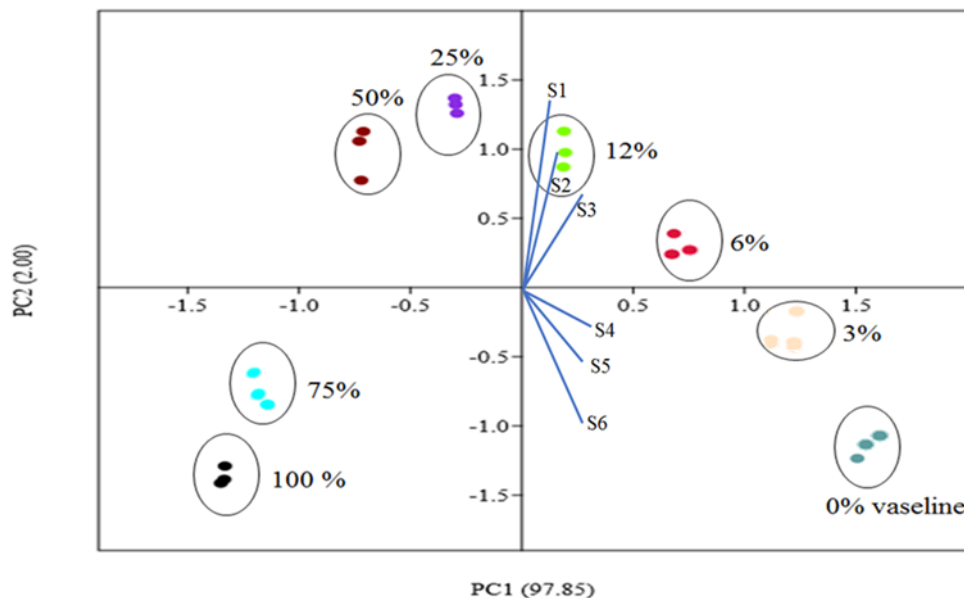


Figura 4: PCA das respostas dos sensores ao OEC e OEC adulterado com vaselina.

As variâncias dos dois componentes principais (PC1 + PC2) rendem 99,85% do total de informações coletadas pela matriz. PC1 apresentou o maior número de informações (97,85%) e, portanto, a análise da detecção de adulteração do OEC deve ser baseada neste eixo. Embora pequena, a contribuição do PC2 deve ser considerada para análise. No gráfico (Figura 4) de carregamento foi possível observar que os vetores indicam os sensores de gás utilizados no arranjo do nariz eletrônico. A contribuição dos sensores é representada pela sua direção e magnitude. Os sensores S1, S2 e S3 elaborados com PANI-MWCNT\_COOH dopados com HCl, CSA e DBSA possuem discriminação no quadrante

positivo PC1, sendo que S1 apresentou o maior coeficiente positivo. Porém, os sensores com fim PANI-GO dopados com HCl, CSA e DBSA (S4, S5 e S6) possuem discriminação no quadrante negativo PC1, e S6 possui um coeficiente negativo alto. Este resultado demonstra que as respostas do sensor de gás exibiram agrupamento com base em seus padrões ou semelhanças inerentes. Estas diferenças nos sinais dos sensores podem estar associadas às interações entre os compostos alvo e os materiais sensores. Com base nesses resultados, os sensores S1 e S6 apresentam a maior contribuição para o primeiro componente principal durante o processo de PCA.

A Figura 5 mostra os resultados do LDA, onde cerca de 98,3 % da variância total dos dados foi apresentada pela análise discriminante linear. Os discriminantes

lineares 1 (LD1) e 2 (LD2) contribuíram com 78,1 % e 20,2 % da variância total, respectivamente.

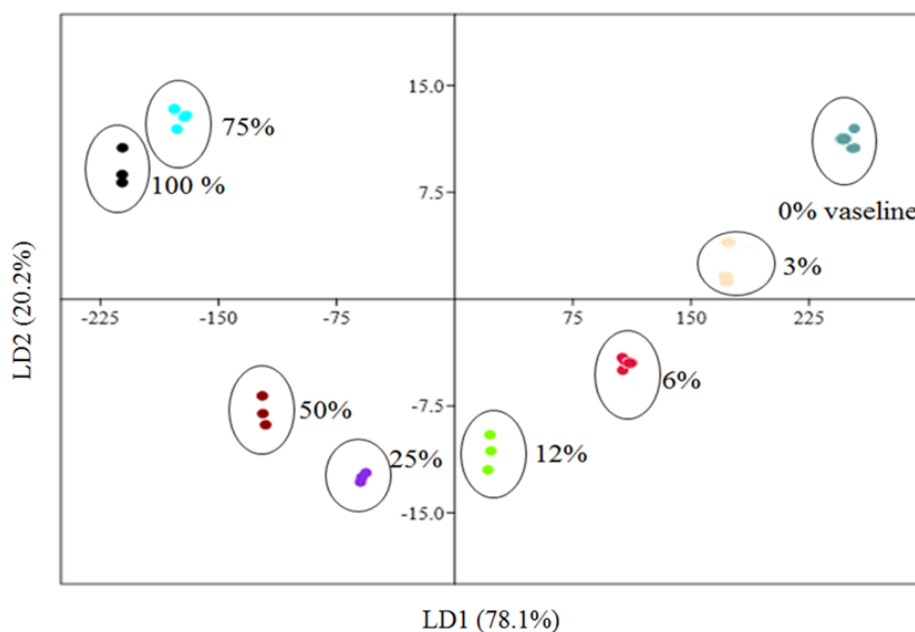


Figura 5: Resultados de LDA do OEC e OEC adulterado com vaselina.

Pode-se observar uma classificação dos dados de acordo com a quantidade de vaselina utilizada para adulterar o OEC.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de desempenho do método LDA, fornecendo dados de desempenho como precisão, exatidão, especificidade, sensibilidade e área sob a curva (AUC). Os sensores referidos possuem elevada sensibilidade e capacidade de diferenciação, permitindo-lhes detectar variações entre substâncias voláteis. Esses sensores são capazes de discernir diferenças até mesmo sutis na composição química ou concentração de compostos voláteis. Sua sensibilidade aumentada permite a discriminação precisa e a identificação de diversas substâncias com base em seus perfis de odor exclusivos ou emissões voláteis.

Tanto para PCA e LDA, fica claro que o conjunto de sensores de gases foi capaz de discriminar as diferentes porcentagens de vaselina adicionadas ao OEC. Assim, as projeções multidimensionais do PCA e LDA para análise de OEC puro demonstraram discriminação contra OECs adulterados, sendo as amostras bastante distintas nos quadrantes, indicando que são métodos válidos para promover uma melhor visualização dos resultados.

Dessa forma, o nariz eletrônico apresentou uma impressão digital característica da liberação do composto volátil pelo OEC. Este é um estudo preliminar que mostra o potencial do conjunto de sensores de gases para detectar adulteração com vaselina, sendo necessários mais estudos para realmente validar o conjunto de sensores para a aplicação proposta.

Tabela 3: Parâmetros de desempenho do LDA.

Classe	Acurácia	Precisão	Sensitividade	Especificidade	AUC
<b>Óleo puro (0% vaselina)</b>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
<b>3%</b>	0.978	0.978	0.978	0.979	0.979
<b>6%</b>	0.970	0.971	0.974	0.974	0.974
<b>12%</b>	0.986	0.988	0.997	0.992	0.997
<b>25%</b>	0.953	0.959	0.967	0.961	0.966
<b>50%</b>	0.944	0.953	0.960	0.953	0.957
<b>75%</b>	0.985	0.995	0.998	0.987	0.992
<b>100% vaselina</b>	0.942	0.956	0.959	0.943	0.948
<b>Média</b>	0.970	0.975	0.979	0.974	0.977

### Análise ATR-FTIR

A Figura 6 representa os espectros FTIR-ATR do OEC com e sem adulteração. Um sinal de alta intensidade foi observado na região espectral entre  $3.010$  e  $2.850\text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser atribuído a picos alifáticos.

Além disso, a banda em  $1742\text{ cm}^{-1}$  corresponde à banda característica do éster carboxílico do acetato de eugenila, que está ligada ao anel aromático. Pode-se observar que um pico distinto e agudo em  $1511\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C – C da porção aromática, isto é atribuído ao eugenol. É observado outro pico característico de eugenol em  $1610\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento C – C da porção aromática. Os picos detectados em  $1462$ ,  $1427$ ,  $1265$ ,  $1235$ ,  $1207$ ,  $1148$ ,  $1120$  e  $130\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos ao eugenol e ao acetato de eugenila. Esses picos

provavelmente correspondem a várias vibrações moleculares, incluindo deformação de  $\text{CH}_2$ , vibração de alongamento da ligação C – O no carbono ligado à hidroxila e vibração de alongamento das ligações C – C (Taraj *et al.*, 2020; Tarhan *et al.*, 2022). Nos espectros da vaselina, uma banda de absorção proeminente variando de  $3.000$  a  $2.800\text{ cm}^{-1}$  é indicativa de estiramento C-H, correspondendo aos grupos -  $\text{CH}_3$  e -  $\text{CH}_2$ . Além disso, os picos observados em  $1459$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos às vibrações assimétricas e simétricas dos grupos -  $\text{CH}_3$ , respectivamente (Xuan *et al.*, 2012). Os espectros para todas as amostras adulteradas de OEC na faixa de  $1700$ – $900\text{ cm}^{-1}$  são bastante semelhantes.



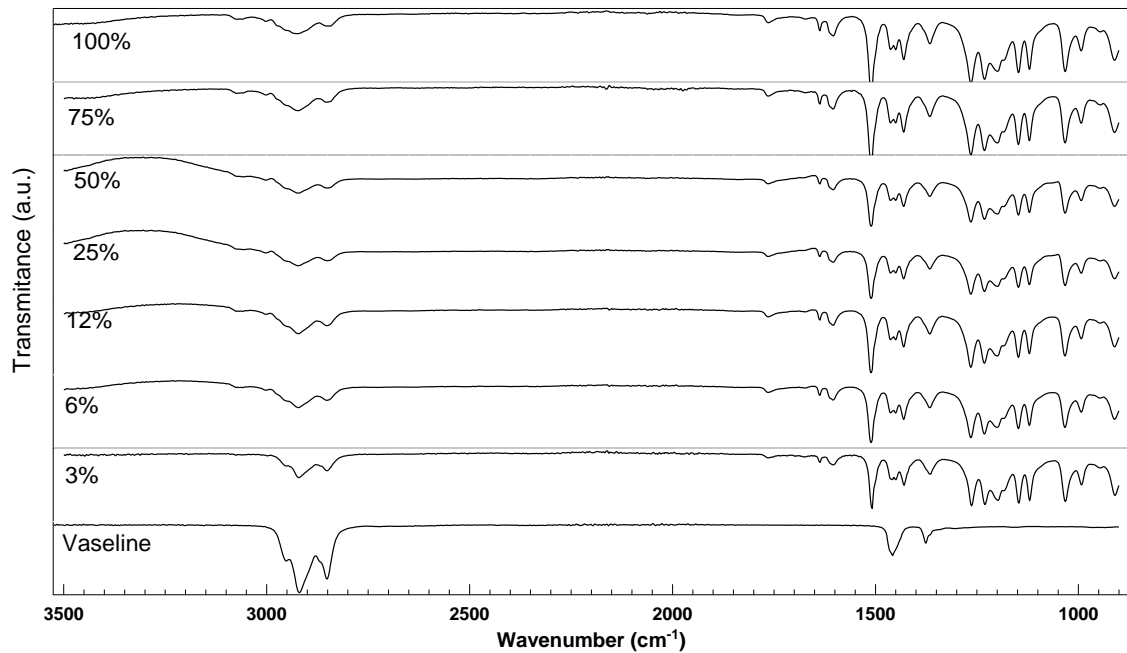


Figura 6: Espectros FTIR-ATR do OEC e OEC adulterado com vaselina.

Os resultados obtidos a partir da análise da impressão digital FTIR-ATR foram divididos em três clusters principais (Figura 7).

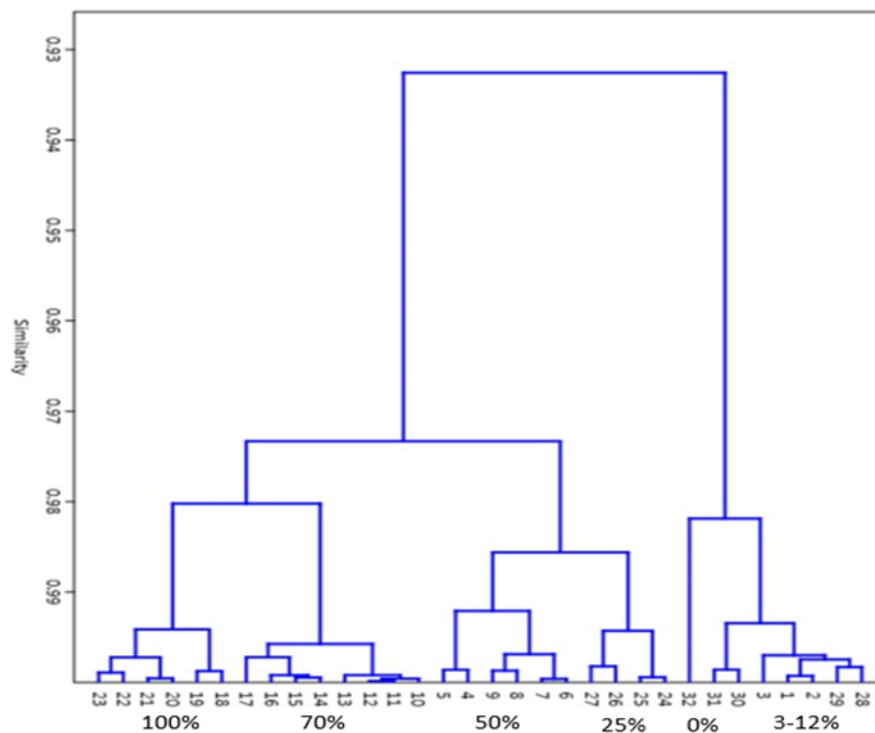


Figura 7: Dendrograma de cluster construído a partir dos espectros FTIR-ATR do OEC e do OEC adulterado com vaselina.

Amostras com baixa adição de adulterante 3-12 % e 0 % (100 % vaselina) foram distinguidas como clusters devido à sua similaridade, o que indicou que a diferenciação não era óbvia entre cada amostra. Amostras adulteradas 25-50 % e 75-100 % (óleo puro) também foram classificadas como clusters e pareciam mais semelhantes na composição química.

## CONCLUSÃO

A densidade e o índice de refração do OEC adulterado com diferentes quantidades de vaselina apresentaram diferença para todas as amostras avaliadas. As análises PCA e LDA distinguiram muito bem a adulteração do OEC com vários percentuais de vaselina. O nariz eletrônico demonstrou seletividade, não detectando vaselina pura ou outros compostos interferentes, também mostrou eficácia na discriminação precisa dos níveis de adulteração em amostras de OEC usando porcentagens variadas de vaselina. Os resultados obtidos com esta tecnologia são altamente promissores, mostrando o seu potencial para aplicações abrangentes em áreas que incluem alimentos, produtos químicos, farmacêuticos, controle ambiental e diagnóstico médico.

## NOMENCLATURA

OEC- Óleo essencial de cravo

%- Porcentagem

FTIR-ATR- Espectroscopia de refletância total atenuada por infravermelho com transformada de Fourier

PCA- Análise de componentes principais, do inglês, *Principal component analysis*.

LDA- Análise discriminante linear, do inglês, *Linear discriminant analysis*.

PANI- Polianilina

WCNT- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês, *multi-walled carbono nanotube*

OG- Óxido de grafeno

$\text{g.cm}^{-3}$  – Gramas por centímetro cúbico

$^{\circ}\text{C}$ - Grau celsius

ppm- Partes por milhão

$\text{mL.min}^{-1}$ - Mililitro por minuto

s- Segundo

rpm- Rotação por minuto

DBSA- Ácido dodecilbenzeno sulfônico

CSA- Ácido canforsulfônico

HCl- Ácido clorídrico

mV- Milivolts

LD1- Discriminante linear 1

LD2- Discriminante linear 2

## REFERÊNCIAS

- AFFONSO R DA S, RENNÓ M. N, SLANA G. B. C. A., Franca TCC (2012), Chemical and biological aspects of the essential oil of indian cloves. *Revista Virtual Química* 4:146–161.
- AMELIA B, SAEPUDIN E, CAHYANA A. H, RAHAYU, D. U., SULISTYONINGRUM, A. S., HAIB, J. (2017) GC-MS analysis of clove (*Syzygium aromaticum*) bud essential oil from Java and Manado. In: AIP Conference Proceedings 1862. p 030082.
- DE GÉA NEVES, M, POPPI, R. J. (2018), Monitoring of adulteration and purity in coconut oil using raman spectroscopy and multivariate curve resolution. *Food Anal Methods* 11:1897–1905.
- DO, T. K. T., HADJI-MINAGLOU F., ANTONIOTTI, S., FERNANDEZ, X., (2015), Authenticity of essential oils. *TrAC Trends Anal Chem* 66:146–157.
- GALVAGNI, E., FRITZEN, A. A., GRABOSKI, A.M., BALLEEN, S. C., STFFENS, J., STEFFENS, C., (2020), Detection of volatiles in dark chocolate flavored with orange essential oil by electronic nose. *Food Anal Methods* 13:1421–1432.
- GRABOSKI, A. M., BALLEEN, S. C., MANZOLI, A., SHIMIZU, F. M., ZAKRZEWSKI, C. A., STEFFENS, J., STEFFENS, C., (2018), Array of different polyaniline-based sensors for detection of volatile compounds in gummy candy. *Food Anal Methods*.
- HEREDIA-GUERRERO, J. A., CESERACCIU, L., GUZMAN-PUYOL,

- S., PAUL, U. C., ALFARO-PULIDO, A., GRANDE, C., VEZZULLI, L., BANDIERA, T., BERTORELLI, R., RUSSO, D., ATHANASSIOU, A., BAYER, I. S., (2018), Antimicrobial, antioxidant, and waterproof RTV silicone-ethyl cellulose composites containing clove essential oil. *Carbohydr Polym* 192:150–158.
- IAL (2008), Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos.
- KHEAWFU, K., PIKULKAEW, S., RADES, T., MULLERTZ, A., OKONOGI, S., (2018), Development and characterization of clove oil nanoemulsions and self-microemulsifying drug delivery systems. *J Drug Deliv Sci Technol* 46:330–338.
- NIU, B., ZHANG, H., ZHOU, G., ZHANG, S., YANG, Y., DENG, X., CHEN, Q., (2021), Safety risk assessment and early warning of chemical contamination in vegetable oil. *Food Control*.
- RAHMAN, S. M. A., VAN, T. C., HOSSAIN, F.M., JAFARI, M., DOWELL, A., ISLAM, M. A., NABI, M. N., MARCHESE, A. J., TRYNER, J., RISTOVSKI, Z. D., BROWN, R. J., (2019), Fuel properties and emission characteristics of essential oil blends in a compression ignition engine. *Fuel* 238:440–453.
- SCHIMIDT, E., WANNER, J., (2015), Adulteration of essential oils. In: Baser KHC, Buchbauer G (eds) *Handbook of essential oils : science, technology, and applications*, Second edi. CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, pp 707–746.
- STEFFENS, C., CORAZZA, M. L., FRANCESCHI, E., CASTILHOS, F., HERRMANN JR., P. S. P., OLIVEIRA, J., V., (2012), Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid. *Sensors Actuators, B Chem* 171–172:627–633.
- TARAJ, K., ANDONI, A., YLLI, F., YLLI, A., HOXHA, R., LLUPA, J., MALOLLARI, I., (2020), Spectroscopic investigation of *Syzygium aromaticum* L. oil by water distillation extraction. *J Int Environ Appl Sci* 15:122–126.
- TARHAN, İ., BAKIR, M. R., KALKAN, O., YONTEM, M., KARA, H., (2022), Rapid determination of adulteration of clove essential oil with benzyl alcohol and ethyl acetate: Towards quality control analysis by FTIR with chemometrics. *Vib Spectrosc* 118:103339.
- VAN BEEK, T. A., JOULAIN, D., (2018), The essential oil of patchouli, *Pogostemon cablin* : A review. *Flavour Fragr J* 33:6–51.
- XUAN, S., ZHANG, Y., ZHOU, Y., JIANG, W., GONG, X., (2012), Magnetic plasticine™: a versatile magnetorheological material. *J Mater Chem* 22:13395.