

APLICAÇÃO DO NARIZ ELETRÔNICO NA LIBERAÇÃO DE AROMA EM WAFFERS RECHEADOS COM CHOCOLATE AO LEITE

GIOVANA FELTES^{1*}, PEDRO L. T. D. SILVA¹, THAIS FEIDEN¹, SANDRA C. BALLEEN¹,
JULIANA STEFFENS¹, CLARICE STEFFENS¹

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

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

RESUMO - Os aromas em produtos recheados tem a função de elevar o sabor, odor e sensação ao produto, incrementando na variabilidade de produção e podendo agradar um número maior de consumidores. Esse estudo teve por objetivo detectar os compostos voláteis do aroma de avelã *in natura* e adicionado em recheio de *waffer* utilizando nariz eletrônico. Os *waffers* recheados foram armazenados em estufa nas temperaturas de 25 °C e 40 °C, afim de avaliar os voláteis durante armazenamento de 1, 15, 30, 45 e 60 dias. O arranjo de sensores foi composto por três sensores de camada sensora PANI, dopados com HCl, CSA e DBSA. Os resultados obtidos com o arranjo de sensores demonstraram boa sensibilidade e com alto limite de detecção (> 0,001 mg/mL) para o aroma de avelã. O nariz eletrônico foi capaz de discriminar a liberação dos voláteis dos chocolates armazenados a 25 e 40°C, sendo observada uma maior resposta em alta temperatura no início do armazenamento. Pela análise de PCA foi possível observar a diferença de temperatura de armazenamento, sendo melhor vista nos tempos de 40 e 60 dias. Os resultados deste estudo indicam que a temperatura de armazenamento influencia a liberação de voláteis nos chocolates.

INTRODUÇÃO

O mercado de balas e chocolates apresenta um crescimento ano a ano. O chocolate, um dos alimentos mais populares, é consumido por pessoas de todas as idades. O maior consumo de chocolate está associado a propriedade antioxidante significativamente maior, que têm impacto benéfico na saúde humana (Aktar, Chen, Ettelaie, Holmes, & Henson, 2017).

A experiência sensorial única que o chocolate cria está relacionada com o perfil de derretimento na boca, bem como odor e sabor específicos (propriedades aromáticas).

Os aromas em produtos recheados, tem a função de elevar o sabor, odor e sensação ao produto, onde foi aplicado, para que se pareça o mais próximo possível com o sabor da fruta, como exemplo para aromas frutados, assim

podendo incrementar a variabilidade de produção e podendo agradar um número maior de consumidores. Busca-se também por aromas naturais para conseguir o apelo da saudabilidade do consumidor, visto que este tipo de questão vem sido levado muito a sério, sendo que, a maioria dos consumidores buscam por produtos que quase ou não agriam o ambiente, animais, fauna e flora.

A avelã (*Corylus avellana* L.) tem papel relevante na agroindústria devido ao seu valor nutricional e ao seu sabor único e distinto (Pedrotti, 2021). Esses atributos estão relacionados a diferentes substâncias químicas voláteis.

A avaliação dos componentes do aroma é um dos estudos mais interessantes na área de pesquisa de alimentos desde que o chocolate foi comercializado. Este é um grande desafio porque uma atenção significativa tem sido

dada ao chocolate e *waffers* de chocolate. Até o momento, há informações limitadas sobre o uso de avelã como centro de enchimento base em chocolate.

A liberação de compostos voláteis de matrizes alimentares como a linha de doces é governada por fenômenos cinéticos e termodinâmicos. Propriedades intrínsecas da matriz alimentar, fatores extrínsecos (temperatura, pressão), bem como a interação com compostos não voláteis na matriz alimentar estão envolvidos tanto na taxa de liberação quanto na aroma concentração em equilíbrio (Piccone *et al.*, 2011).

O monitoramento da qualidade dos produtos alimentícios é desafiador e complexo quando se trata da liberação e perda durante o armazenamento. O nariz eletrônico é uma ferramenta que vem se destacando na identificação de aromas naturais e sintéticos, afim de verificar a conformidade dos produtos onde este material volátil é utilizado. É composto por um arranjo de sensores (sensíveis a gases e vapores) e um algoritmo de reconhecimento. Após a interação dos sensores com o composto volátil, o sinal é adquirido por um *software*.

Os sensores de gases são dispositivos quimicamente sensíveis a compostos voláteis capazes de operar a partir de interações ou alterações químicas com base na mudança de valores elétricos (Gancarz *et al.*, 2017).

Na confecção dos sensores é depositada uma camada sensora, na qual é comumente utilizada polímeros condutores, devido a sua propriedade de mudança elétrica quando exposto a compostos voláteis (Rodriguez-Mendez; De Saja, 2020). Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) é a mais estudada, destacando-se pelas suas características de baixa densidade, fácil preparação, baixo custo, alta condutividade elétrica, biocompatibilidade, baixa toxicidade e estabilidade ambiental (Gong *et al.*, 2020).

Objetivo do trabalho foi detectar os compostos voláteis do aroma de avelã utilizando o nariz eletrônico e o aroma aplicado em recheio de chocolate em condição de armazenamento controlado.

METODOLOGIA

Aroma sintético

O aroma de avelã foi adquirido comercialmente da empresa Duas Rodas, sendo avaliado isoladamente e adicionado em produto alimentício (*waffer* recheados).

Waffer recheado

Os *waffers* recheados foram obtidos comercialmente da empresa Peccin S. A. (Brasil) após 1 dia de fabricação, sendo todas as amostras eram do mesmo lote de fabricação.

As amostras foram armazenadas em estufas sob duas condições de temperaturas, temperatura ambiente 25 °C (Tecnal, Brasil) e temperatura de simulação 40 °C (SolidSteel, Piracicaba-Brasil).

Além da embalagem original das amostras, os produtos foram embalados com papel alumínio, protegidas da luz, e dispostas em bandeja de inox, as quais foram retiradas aleatoriamente para análise.

As respostas dos voláteis foi realizada ao longo do armazenamento dos *waffers*, durante 1, 15, 30, 45, 60 dias utilizando o nariz eletrônico.

Aplicação do nariz eletrônico

Inicialmente foram preparados os eletrodos interdigitados de grafite (EIG) sobre o substrato de papel vegetal em seguida foi realizada a deposição da camada sensora com polianilina dopada com diferentes dopantes: ácido clorídrico (HCl), ácido canforsulfônico (CSA) e ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) totalizando 3 sensores de gases.

Funcionamento do nariz eletrônico: As amostras (aromas e recheio de chocolate) foram inseridos na câmara de amostragem em ordem crescente de concentração, os voláteis foram arrastados através do fluxo de ar até a câmara sensitiva (arranjo de sensores) para obtenção das respostas dos compostos voláteis das amostras (Figura 1). Seguindo o seguinte procedimento:

- (a) Linha de base: essa linha é a resposta dos sensores quando expostos ao ar sintético. A resistência foi coletada a cada 10 s durante 180 s.
- (b) Aquisição da resposta aos compostos voláteis das amostras: após o tempo da linha de base, na câmara de amostragem adicionou-se diferentes

concentrações de aroma de avelã (0,01; 0,1; 1; 5; 10; 20; 38,5, 50 mg/mL) em ordem crescente de concentração. A resistência foi coletada a cada 10 s durante 100 s.

- (c) Retorno a linha de base: após o tempo de exposição das amostras, as válvulas da câmara de amostragem foram fechadas e o fluxo de ar de aberto durante 360 s.

Caracterização das respostas: as respostas foram caracterizadas em relação a sensibilidade linear e limite de detecção. A

sensibilidade linear demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito e é expressa pelo coeficiente angular da curva analítica (Paschoal *et al.*, 2008). O limite de detecção (LD), é apontado como a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança. É calculada conforme a Equação 1.

$$LD = \frac{KS_b}{SL} \quad (1)$$

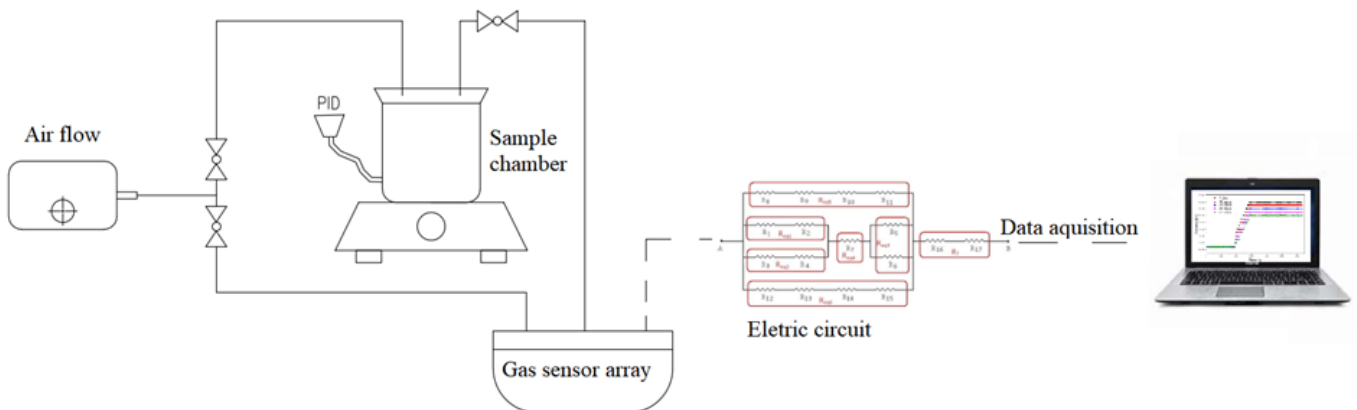


Figura 1: Esquema do nariz eletrônico.

Análise de componentes principais (PCA): Os dados obtidos na detecção dos voláteis do chocolate aromatizado durante os 60 dias de armazenamento foram submetidos a técnica de análise multivariada, sendo utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA) através do programa OriginPro 9.0 (© OriginLab Corporation).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicação do nariz eletrônico na detecção dos compostos voláteis

A resposta obtida do arranjo de sensores aos compostos voláteis das diferentes concentrações de aroma de avelã e diferentes dopantes (DBSA, CSA e HCl) é mostrada na Figura 2. Todos os sensores de gases responderam as diferentes concentrações de aroma avaliadas, observando o aumento da resistência conforme o aumento da concentração analisada, com destaque para o

sensor dopado com HCl, o qual apresentou os maiores valores.

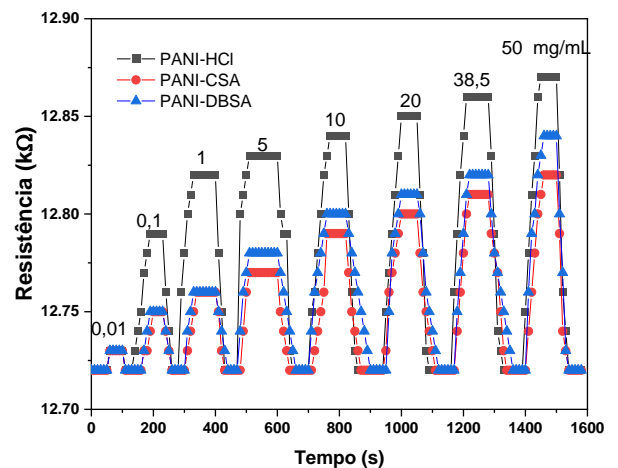


Figura 2: Resposta dos compostos voláteis para os diferentes sensores e concentrações de aroma de avelã.

Sensibilidade linear: O cálculo da sensibilidade linear (Figura 3) foi feito para cada sensor de gás por meio do coeficiente angular da reta da curva de calibração obtida

pelo sinal da resistência máxima *versus* a concentração de aroma de avelã. A partir da sensibilidade linear foi calculado o limite de detecção.

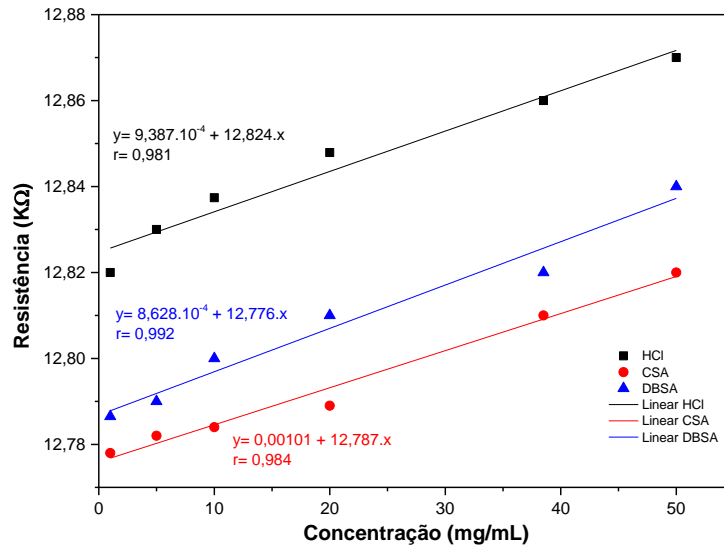


Figura 3: Sensibilidade linear dos diferentes sensores.

A ordem decrescente de sensibilidade para os sensores levando em consideração o agente dopante foi HCl > DBSA > CSA, assim a maior sensibilidade foi encontrada no sensor de PANI dopado com HCl. Vale destacar que quanto maior o valor de sensibilidade, mais sensíveis são os sensores e melhores são suas respostas (Skoog *et al.*, 2004).

Os limites de detecção encontrados foram de 0,001133; 0,001386 e 0,003963 mg/mL para HCl, CSA e DBSA, respectivamente. Visto que quanto menores os valores de limites de detecção, maiores as concentrações mínimas que o sensor consegue detectar, assim nesse estudo o sensor de PANI dopado com HCl apresentou o melhor valor.

Aplicação do nariz eletrônico na detecção dos compostos voláteis em *waffer* recheado aromatizado com avelã

A maior resposta de resistência dos sensores foi observada nas amostras armazenadas a 40 °C no primeiro dia de armazenamento (Figura 4). Isso se deve possivelmente a maior evaporação dos voláteis e detecção pelos sensores. Durante o armazenamento a 25 °C verifica-se uma diminuição dos compostos voláteis do recheio de chocolate, mas em uma taxa muito mais lenta do que a 40 °C.

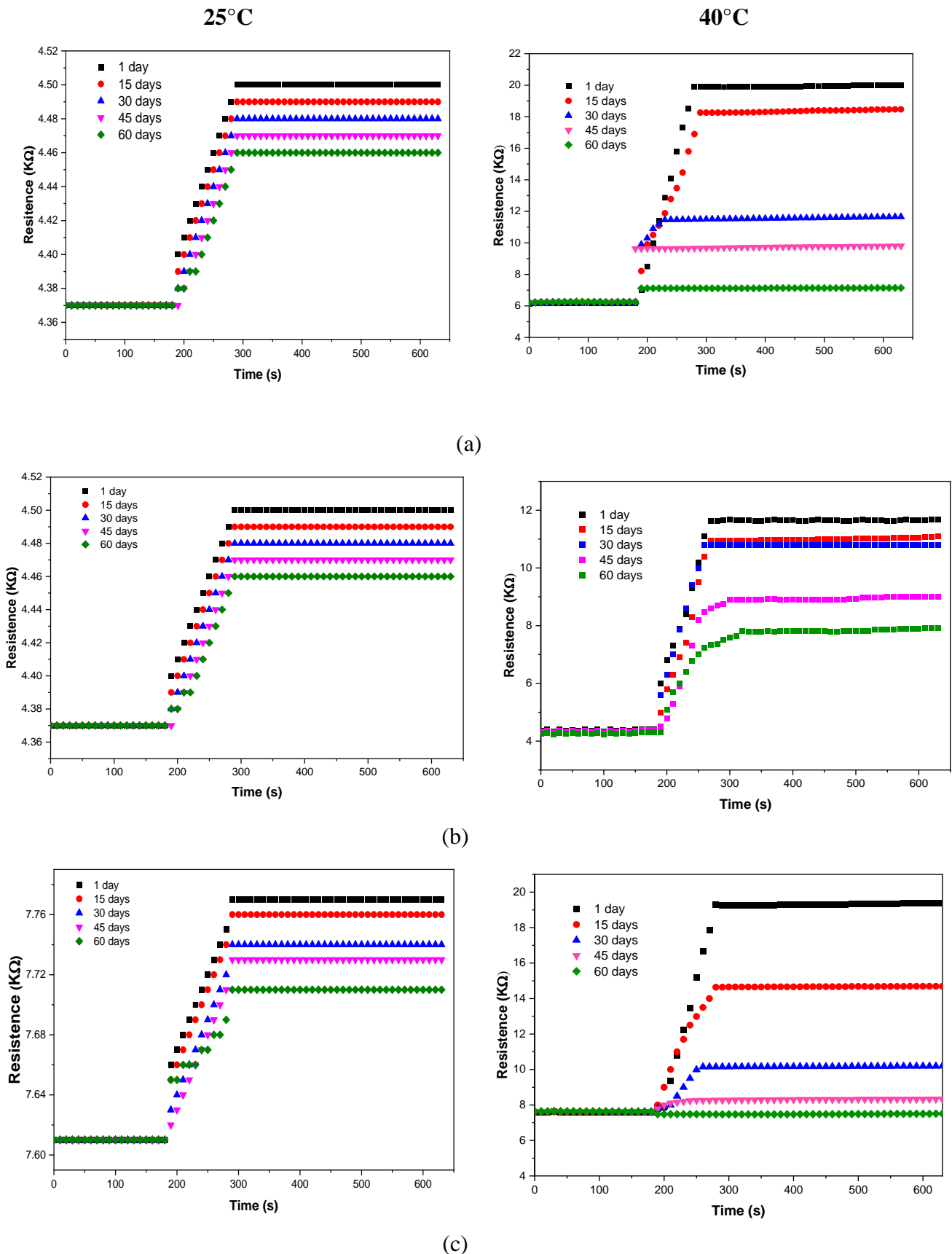


Figura 4: Resposta dos sensores para o *waffer* recheado durante o armazenamento de 25 °C e 40 °C, utilizando o arranjo de sensores com: HCl (a), CSA (b) e DBSA (c).

O sabor do chocolate pode ser afetado pela volatilidade dos compostos de aroma, que

está associada à transição de polimorfos e ao teor de gordura. Verificou-se que o

armazenamento em alta temperatura causou uma maior perda de resposta do arranjo de sensores. Portanto, a taxa de liberação de voláteis durante o armazenamento pode ser uma combinação do tempo decorrido desde a transição polimórfica e a quantidade de bloom de gordura visual formada.

Análise de componentes principais (PCA): Os resultados de resistência dos sensores obtidos durante os 60 dias de armazenamento a 25 e 40 °C foram avaliados por PCA (Figura 5). Verificou-se que, 97,77 % do total de informações foram coletadas pela matriz, sendo que o PC1 possui a maior quantidade de informações (94,93 %) na Figura 5a. Já para o PCA a 40°C a matriz (PC1

e PC2) foi capaz de representar 75,24 % Figura 5b. Os resultados demonstram que o arranjo de sensores utilizados foram capazes de discriminar o tempo de armazenamento do chocolate, sendo mais evidente uma diferença entre o 45 e 60 dias de armazenamento. Uma menor discriminação foi verificada entre 1 e 15 dias.

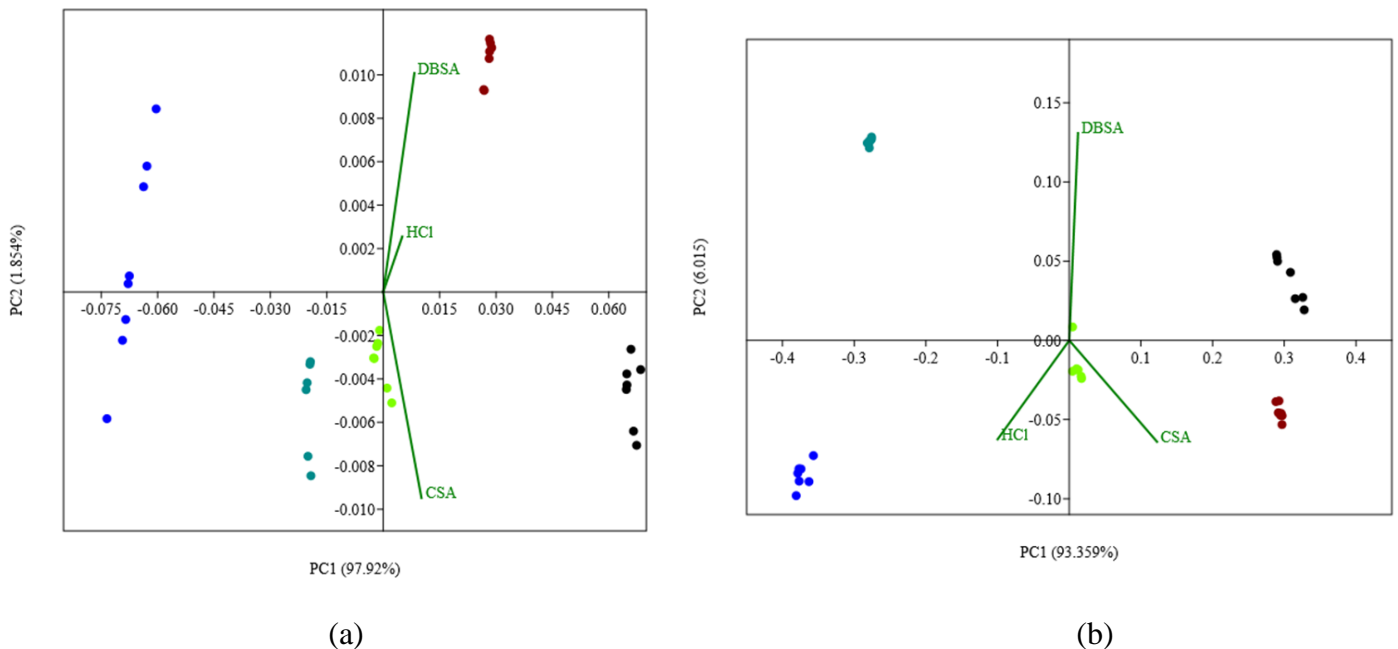


Figura 5: PCA (Análise de Componentes Principais) dos resultados do nariz eletrônico para *waffle* de chocolate recheado com aroma de avelã durante o armazenamento (1 (●), 15 (●), 30 (●), 45 (●), e 60 (●)) para temperaturas de 25°C (a) e 40°C (b).

CONCLUSÃO

O sistema do nariz eletrônico apresentou boa sensibilidade linear e alto limite detecção para o aroma de avelã, demonstrando ser um possível método de monitoramento de aroma.

O uso do nariz eletrônico mostrou-se uma ferramenta eficaz para discriminar a liberação de voláteis em recheio de chocolate aromatizado armazenados em diferentes

temperaturas. Destacando-se a aplicação promissora do nariz eletrônico como uma técnica de análise rápida e não invasiva para monitorar a qualidade e o armazenamento de produtos alimentícios.

NOMENCLATURA

CSA- Ácido canforsulfônico
 DBSA- Ácido dodecilbenzenossulfônico
 EIG- Eletrodo interdigitado de grafite

HCl- Ácido clorídrico
 K- Fator de confiança
 LD- Limite de detecção
 Mg- Miligrama
 mL- Mililitro
 PANI- Polianilina
 PCA- Análise dos componentes principais, do inglês *Principal Component Analysis*
 S_b- Desvio padrão do branco
 SL- Sensitividade linear
 s- Segundo
 °C- Grau Celsius
 %- Porcentagem

Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1190–1198.

RODRIGUEZ-MENDEZ, M.; DE SAJA, J. A. (2020), Molecular materials for gas sensors and sensor arrays. *Advanced Nanomaterials for Inexpensive Gas Microsensors*, Elsevier, p. 37–54.
 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLER, F. J. (2008), Fundamentals of analytical chemistry. [S.l.]: Anal. Chem., p. 27–28.

REFERÊNCIAS

- AKTAR, T.; CHEN, J.; ETTALAIE, R.; HOLMES, M.; HENSON, B. (2017), Human roughness perception and possible factors effecting roughness sensation. *Journal of Texture Studies*, 48(3), 181–192.
- GANCARZ, M.; WAWRZYNIAK, J.; GAWRYSIAK-WITULSKA, M.; WIGCEK, D.; NAWROCKA, A.; TADLA, M.; RUSINEK, R. (2017), Application of electronic nose with MOS sensors to prediction of rapeseed quality. *Measurement*, v. 103, p. 227–234.
- GONG, Q.; LI, Y.; LIU, X.; XIA, Z.; YANG, Y. (2020), A facile preparation of polyaniline/cellulose hydrogels for all-in-one flexible supercapacitor with remarkable enhanced performance. *Carbohydrate Polymers*, v. 245, p. 116611.
- PEDROTTI, M.; KHOMENKO, I.; GENOVA, G.; CASTELLO, G.; SPIGOLON, N.; FOGLIANO, V.; BIASIOLI, F. (2021), Quality control of raw hazelnuts by rapid and non-invasive fingerprinting of volatile compound release. *LWT*, 143, 111089.
- PICCONE, P.; RASTELLI, S. L.; PITTIA, P. Aroma release and sensory perception of fruit candies model systems. **Procedia Food Science**, v 1, p. 1509-1515, 2011.
- PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. S.; REYES, F. G. R. (2008),