

ESTUDO DA ESTABILIDADE QUÍMICA DE CÁPSULAS AROMATIZADAS SOB ENVELHECIMENTO ACELERADO: AVALIAÇÃO POR GC-MS E DD-SIMCA

Igor M. Telles[1]; José Becker[1]; José M. Netto[1]; Camila Assis[1]

[1]*British American Tobacco, Cachoeirinha, RS, Brasil.*
igor_morais_telles@bat.com.

Palavras-Chave: envelhecimento acelerado, quimiometria, GC-MS.

Introdução

A estabilidade de produtos aromatizados pode ser afetada por transformações químicas ocorridas durante o armazenamento, com possíveis consequências sobre sua percepção quimiossensorial [1,2]. Esses produtos apresentam perfis químicos complexos, constituídos por centenas de compostos voláteis e semivoláteis; por isso, a avaliação isolada de algumas substâncias pode não representar adequadamente as alterações do produto [3]. A associação entre cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC–MS) e métodos quimiométricos permite investigar o perfil químico de maneira integrada [4,5]. Neste trabalho foi aplicado o método *Data-Driven Soft Independent Modelling of Class Analogy* (DD-SIMCA), uma abordagem de modelagem de classe que utiliza apenas amostras da classe de interesse para estabelecer limites de aceitação [6]. O objetivo foi avaliar, em caráter exploratório, se três formulações de cápsulas aromatizadas submetidas a 15 semanas de envelhecimento acelerado (T15) apresentam perfis químicos compatíveis com os das mesmas formulações armazenadas na condição controle.

Material e Métodos

Três formulações de cápsulas aromatizadas foram armazenadas durante 15 semanas em duas condições: controle (25 ± 2 °C; 60 ± 5 % UR) e envelhecimento acelerado (50 ± 2 °C; 75 ± 5 % UR). Para cada formulação e condição, foram analisadas três réplicas independentes (cápsulas distintas, preparadas e extraídas separadamente). As cápsulas foram rompidas e homogeneizadas em *Spex SamplePrep 2010 Geno/Grinder High-Throughput Homogenizer*. Em seguida, foram adicionados 5 mL de $CHCl_3$/CH_3OH contendo naftaleno-D8 como padrão interno, e 1 mL do extrato foi transferido para vial e analisado por GC–MS.

As áreas de 83 picos cromatográficos foram normalizadas pelo padrão interno e autoescaladas (centragem na média e divisão pelo desvio-padrão). Construiu-se um único modelo DD-SIMCA com as 9 amostras controle das três formulações, uma vez que a classe de interesse é a condição de armazenamento, e não a formulação. O modelo empregou 3 componentes principais, $\alpha = 0{,}05$, $\gamma = 0{,}01$ e estimadores clássicos [6]. O número de componentes e a sensibilidade foram avaliados por validação cruzada de Procrustes com partição *leave-one-out* [7]. As amostras submetidas ao envelhecimento acelerado foram

projetadas no modelo e classificadas como aceitas ou rejeitadas. Para as amostras rejeitadas, calcularam-se as contribuições das variáveis às distâncias de escore e ortogonal.

Resultados e Discussão

Todas as amostras controle foram aceitas no treinamento e na validação cruzada de Procrustes (sensibilidade = 9/9 = 1,00; IC 95 % de Clopper–Pearson: 0,66–1,00), resultado compatível com a sensibilidade esperada $1 - \alpha = 0{,}95$. As réplicas de cada formulação permaneceram próximas no espaço de escores. Na projeção das amostras envelhecidas, as réplicas da formulação sem componentes mentolados foram aceitas (3/3), indicando compatibilidade com a referência conjunta das três formulações. As réplicas das duas formulações mentoladas foram rejeitadas (6/6).

Nas amostras rejeitadas, as maiores contribuições para a rejeição corresponderam a compostos associados ao perfil mentolado, cujas áreas normalizadas foram inferiores à média do controle; a identidade desses compostos não é divulgada por confidencialidade. A rejeição indica incompatibilidade com a variabilidade da condição controle ao nível de significância adotado, mas não comprova, isoladamente, degradação química nem alteração sensorial. A redução desses sinais pode resultar tanto de reações de degradação quanto de perdas por volatilização ou migração, favorecidas pela temperatura de 50 °C. Os resultados restringem-se a T15 e não permitem descrever a trajetória temporal das alterações nem estimar a vida útil; estudos com múltiplos tempos de armazenamento estão em andamento.

Conclusões

A combinação de GC–MS e DD-SIMCA permitiu definir um espaço químico de referência para formulações armazenadas a 25 °C e 60 % UR e verificar sua compatibilidade após 15 semanas a 50 °C e 75 % UR. Uma formulação permaneceu compatível com a referência, enquanto as duas formulações mentoladas foram rejeitadas, com maiores contribuições de compostos associados ao perfil mentolado, que apresentaram sinal inferior ao do controle. Por se tratar de uma avaliação exploratória em um único tempo, os resultados não permitem atribuir a rejeição a um mecanismo de degradação específico, inferir alteração sensorial nem estimar a vida útil.

Referências

1. BUVÉ, C.; NECKEBROECK, B.; HAENEN, A.; KEBEDE, B.; HENDRICKX, M.; GRAUWET, T.; VAN LOEY, A. Combining Untargeted, Targeted and Sensory Data to Investigate the Impact of Storage on Food Volatiles: A Case Study on Strawberry Juice. *Food Research International*, 113, 382-391, 2018. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.07.022.

2. STRÖHLA, L. C.; HIDANGMAYUM, K. S.; WAEHRENS, S. S.; ORLIEN, V.; PETERSEN, M. A. Effect of Processing and Accelerated Storage on the Volatile Composition and Sensory Profile of a Tomato Soup. *Food Quality and Safety*, 6, fyac024, 2022. DOI: 10.1093/fqsafe/fyac024.



3. LIM, H. H.; CHOI, K. Y.; SHIN, H. S. Qualitative and Quantitative Comparison of Flavor Chemicals in Tobacco Heating Products, Traditional Tobacco Products and Flavoring Capsules. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 207, 114397, 2022. DOI: 10.1016/j.jpba.2021.114397.

4. WIBOWO, S.; BUVÉ, C.; HENDRICKX, M.; VAN LOEY, A.; GRAUWET, T. Integrated Science-Based Approach to Study Quality Changes of Shelf-Stable Food Products during Storage: A Proof of Concept on Orange and Mango Juices. *Trends in Food Science & Technology*, 73, 76-86, 2018. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.01.006.

5. PUTRI, S. P.; IKRAM, M. M. M.; SATO, A.; DAHLAN, H. A.; RAHMAWATI, D.; OHTO, Y.; FUKUSAKI, E. Application of Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Based Metabolomics in Food Science and Technology. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 133(5), 425-435, 2022. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2022.01.011.

6. KUCHERYAVSKIY, S.; RODIONOVA, O.; POMERANTSEV, A. A Comprehensive Tutorial on Data-Driven SIMCA: Theory and Implementation in Web. *Journal of Chemometrics*, 38(7), e3556, 2024. DOI: 10.1002/cem.3556.

7. KUCHERYAVSKIY, S.; ZHILIN, S.; RODIONOVA, O.; POMERANTSEV, A. Procrustes Cross-Validation—A Bridge between Cross-Validation and Independent Validation Sets. *Analytical Chemistry*, 92(17), 11842-11850, 2020. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c02175.