

**CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO**

WESLEY DE ASSIS PEREIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA

CAMPINA GRANDE – PB

SETEMBRO DE 2012

CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

WESLEY DE ASSIS PEREIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Agrobioenergia e Agricultura Familiar.

Orientador: Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros

CAMPINA GRANDE

SETEMBRO DE 2012

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

P436c Pereira, Wesley de Assis.
Calibração multivariada de misturas de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho médio [manuscrito] / Wesley de Assis Pereira. – 2012.
76 f. : il. color.

Digitado
Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias), Centro de Ciências Humanas e Agrárias, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

“Orientação: Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros, Embrapa Algodão”

1. Quimiometria. 2. Óleos vegetais. 3. Espectroscopia. I. Título.

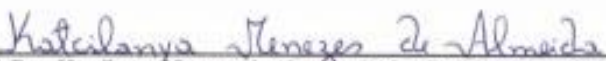
21. ed. CDD 544

**CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Agrobioenergia e Agricultura Familiar.

Apresentada em 28 de Setembro de 2012

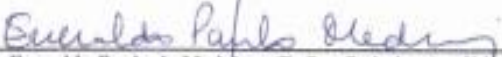
Banca Examinadora:



Prof. Dra. Katcilanya Menezes de Almeida (D. Sc., Engenharia Agrícola) – Faculdade
Maurício de Nassau



Prof. Dr. Alberto Soares de Melo (D. Sc., Recursos Naturais) – UEPB



Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros (D. Sc., Química Analítica) – Embrapa Algodão
Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso pai de bondade e justiça, que é o único a não nos abandonar em um só segundo de qualquer caminhada.

Aos meus pais Afonso Pereira e Regina Maria de Assis Pereira, por fazerem parte da estrutura do ser humano que hoje eu sou.

À minha avó, Luzia Pereira Dutra, a qual eu admiro e dedico alguns minutos do meu dia, pela excepcional devoção e amor a qual ela me tem.

À minha família, minhas tias, primas e primos, por tanta oração em prol do meu bem estar, sucesso e pelo companheirismo e força.

À minha esposa Kátia Patrícia de Almeida Pereira, por sempre estar ao meu lado da melhor maneira possível, me fazendo ver que amanhã será um dia melhor.

Ao meu mais que amigo Sr Milton Pinto Saraiva, pela ajuda, incentivação e carinho por minha pessoa, desde que eu era uma criança começando a minha caminhada pela vida.

A minha turma da Embrapa, Ademir, Betânia, Clébia, Edijane, Franklin, Germana, Gustavo, Iranilma, João Paulo, Lígia, Lidiane, Katcilanya, Pollyne, Talita e Welma por serem companheiros não só no laboratório, mas em vida também.

Aos meus colegas de turma do mestrado, pelo apoio nas disciplinas, momentos de estudo em grupo e experimentos em casa de vegetação na Embrapa Algodão.

Aos meus colegas de trabalho da UFCG-Pombal, Antônio José Ferreira Gadelha, Ariclens Olinto, Daniel Casimiro, Décio Carvalho Lima, Flávio Lourenço e João Dellonx Régis pelo apoio e incentivo.

À Embrapa Agroenergia pela ajuda fundamental e prontidão nas análises.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
1.INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivo geral.....	20
2.2. Objetivos específicos.....	20
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	21
3.1. Óleos vegetais.....	21
3.1.1. Óleo de amendoim.....	24
3.1.2. Óleo de gergelim.....	26
3.1.3. Óleo de maracujá.....	28
3.1.4. Óleo de soja.....	30
3.5. Espectroscopia.....	31

3.5.1. Espectroscopia no infravermelho Médio – MID.....	33
3.5.2. Quimiometria e análise multivariada.....	33
3.5.2.1. Regressão dos componentes principais PCR.....	37
3.5.2.2. Regressão por mínimos quadrados parciais – PLS.....	38
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	40
4.1. Locais do experimento.....	42
4.2. Elaboração das misturas.....	42
4.3. Determinação de ácidos graxos.....	43
4.4. Espectroscopia por Infravermelho médio.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1. Análise multivariada das variáveis espectrais.....	47
5.2. Calibração multivariada.....	48
5.2.1. PLS.....	50
6. CONCLUSÕES.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACI	Índice de acidez
AOCS	American Oil Chemists Society
CNPA	Centro Nacional de Pesquisa do Algodão
CV	Coefficiente de variação
DEN	Densidade
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAME	Ésteres metílicos de ácidos graxos
FID	Detector de ionização de chama
FIR	Espectroscopia no infravermelho distante
FV	Fonte de variação
GL	Graus de liberdade
IOD	Índice de iodo
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
MG	Média geral
MID	Espectroscopia no infravermelho médio
MLR	Regressão Linear Múltipla
NIR	Espectroscopia no infravermelho próximo

PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componentes Principais
PCR	Regressão por Componentes Principais
PLS	Regressão em Mínimos Quadrados Parciais
QM	Quadrados médios
REF	Índice de refração
RMSEP	Erro médio quadrático de predição
SG	Savitzky-Golay
TAGs	Triacilgliceróis
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UMI	Umidade
VIS	Viscosidade

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de vibrações moleculares.....	31
Figura 2 – Representação das oscilações harmônicas	32
Figura 3 – Representação do procedimento de uma calibração multivariada.....	36
Figura 4 – Matrizes de dados X e Y.....	37
Figura 5 – Óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja.....	42
Figura 6 – Espectrômetro do infravermelho médio – FT-IR.....	45
Figura 7 – Prensa hidráulica de laboratório.....	46
Figura 8 – Espectros de absorvância de 400 a 4000 cm^{-1} das misturas de óleos vegetais.....	47
Figura 9 – Gráfico representando os valores preditos versus valores medidos para o ácido araquídico.....	52
Figura 10 – Gráfico representando os valores preditos versus valores medidos para o ácido behênico.....	53
Figura 11 – Gráfico representando os valores preditos versus valores medidos para o ácido cis-eicosanóico.....	54
Figura 12 – Gráfico representando os valores preditos versus valores medidos para o ácido esteárico.....	55
Figura 13 – Gráfico representando os valores preditos versus valores medidos para o ácido lignocérico.....	56
Figura 14 – Gráfico representando os valores preditos versus valores medidos para o ácido	57

linoléico.....	
Figura 15 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para o ácido linolênico.....	58
Figura 16 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para o ácido oléico.....	59
Figura 17 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para o ácido palmítico.....	60
Figura 18 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para o ácido cis-vacênico.....	61
Figura 19 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para a acidez.	62
Figura 20 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para a densidade.....	63
Figura 21 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para o índice de iodo.....	64
Figura 22 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para o índice de refração.....	65
Figura 23 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para a umidade.....	66
Figura 24 – Gráfico representando os valores preitos versus valores medidos para a viscosidade.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média dos ácidos graxos do óleo de amendoim.....	25
Tabela 2 – Composição média dos ácidos graxos do óleo de gergelim.....	27
Tabela 3 – Composição em ácidos graxos do óleo de semente de maracujá.....	29
Tabela 4 – Composição média dos ácidos graxos em óleo de soja.....	30
Tabela 5 – Matriz de planejamento das misturas de óleos vegetais.....	43
Tabela 6 – Variáveis de calibração multivariada por PLS para ácidos graxos.....	50
Tabela 7 - Variáveis de calibração multivariada por PLS para características físico-químicas.....	51

RESUMO

Os óleos vegetais são muito importantes para a saúde humana, pois são excelentes fontes de ácidos graxos mono e polinsaturados que são benéficos a nossa saúde. E o Brasil é um grande produtor de óleo vegetal, principalmente do óleo de soja, seja como matéria-prima para a indústria de alimentos, seja para a produção de biodiesel, em que o óleo de soja corresponde a cerca de 90% da matéria prima desse combustível. Os óleos vegetais possuem características que influenciam nas suas propriedades físicas e químicas; e a determinação dessas propriedades é de extrema relevância. Porém a técnica para determinação de muitos parâmetros físicos e químicos dos óleos vegetais depende da utilização de métodos laboriosos e lentos, além de utilizarem reagentes agressivos ao meio ambiente. Uma alternativa viável e vantajosa perante esses métodos é a espectroscopia de Infravermelho Médio FT-IR, que é uma técnica que tem superado tais inconvenientes, utilizando-se de procedimentos analíticos rápidos, diretos, precisos e que não utilizam reagentes nocivos não só ao meio ambiente como a saúde humana. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo por meio da espectroscopia de infravermelho médio estimar os ácidos graxos presentes em misturas de quatro tipos de óleos vegetais (amendoim, gergelim, maracujá e soja). Os óleos de amendoim e gergelim foram extraídos de sementes das cultivares BRS- Havana e BRS-Seda, ambas fornecidas pela Embrapa Algodão, o óleo de maracujá foi adquirido no comércio da cidade de São Paulo-SP e o óleo de soja foi adquirido no comércio da cidade de Campina Grande-PB. As misturas foram elaboradas com base em uma matriz de planejamento experimental e em seguida submetidas às análises de composição de ácidos graxos e ensaios físico-químicos. As amostras foram analisadas num espectrômetro de infravermelho médio da Varian modelo 640 IR, em que as propriedades espectrais foram usadas com as variáveis de referência para predição do índice de acidez, iodo, refração, umidade, viscosidade, etc., utilizando-se o método dos mínimos quadrados parciais (PLS) como metodologia de calibração multivariada (Os resultados obtidos pela espectroscopia de infravermelho médio foram submetidos à análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), utilizando-se o software Uncrambler 9.8[®]). Os modelos de predição por PLS para ácidos graxos nas misturas em

estudo foram eficazes para a estimativa dos ácidos graxos presentes nas amostras dos óleos vegetais analisados. Assim como os modelos de predição para propriedades físico-químicas nas misturas em estudo também foram eficientes para a estimativa direta das variáveis de densidade, índice de refração, viscosidade, índice de acidez, índice de iodo e umidade.

Palavras-chave: ácidos graxos, quimiometria, espectrometria FT-IR, análise multivariada

ABSTRACT

Vegetable oils are very important for human health because they are excellent sources of monounsaturated and polyunsaturated fats, which are beneficial to our health. And Brazil is a major producer of vegetable oils, mainly soybean oil, either as raw material for the food industry, whether for the production of biodiesel, where the oil corresponds to more than 50% of the feedstock that fuel.

The technique for determination of many physical and chemical parameters of vegetable oils depended on the use of methods slow and laborious, besides using aggressive reagents to the environment. The Mid Infrared Spectroscopy FT-IR is a technique that has overcome these drawbacks by using analytical procedures quick, direct, accurate, and do not utilize reagents that not only harmful to the environment and human health.

Thus, this paper aims, through the methodology of mid-infrared to determine the fatty acids present in mixtures of 4 types of vegetable oils (Peanut, Sesame, Soy and Passion Fruit). The peanut and sesame oils were extracted from seeds of BRS and BRS-Havana-Seda, both supplied by Embrapa Cotton, passion fruit oil was purchased commercially from São Paulo-SP and soybean oil was purchased in trade city of Campina Grande-PB. The mixtures were prepared based on an array of experimental design and then submitted to analysis of fatty acid composition and physico-chemical. Samples were analyzed on a mid-infrared spectrometer Varian Model IR 640, where the properties studied were used as reference variables for the prediction by mid-infrared spectrometry and the data were processed using the partial least squares (PLS) methodology as multivariate calibration. The results obtained by infrared spectroscopy medium underwent regression analysis by partial least squares (PLS), was used for this Uncrambler 9.8 ® software. Prediction models by PLS to fatty acids in the mixtures under study were effective for succinct and direct estimation of the fatty acids present in samples of vegetable oils analyzed. As models for predicting physicochemical properties of the mixtures

under study were also effective for the direct estimation of the variables of density, refractive index, viscosity, acid number, iodine and moisture.

Key-words: fatty acids, chemometrics, FT-IR spectrometry, multivariate analysis

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da produção de óleos vegetais do Brasil está voltada principalmente para o setor de alimentos, ou seja, para o consumo humano, no entanto, eles podem ter inúmeras outras aplicações industriais, tais como: pintura, lubrificante, cosméticos, farmacêutica, iluminação, combustível (biodiesel ou puro).

No Brasil, o consumo de óleos vegetais para o uso na alimentação tem aumentado nos últimos anos, e uma das razões para esse aumento é a preocupação com os danos causados devido ao consumo excessivo de gordura animal, tão prejudicial a saúde humana (SANTOS et al., 2005).

Então como alternativa para a utilização da gordura animal na indústria alimentícia pesquisas vêm sendo feitas com o objetivo de desenvolver novos produtos que possam substituir a gordura animal. Após vários estudos feitos, comprovou-se que os ácidos graxos provenientes dos óleos vegetais ajudam na prevenção de doenças cardíacas (RAPOSO, 2010). Gerando uma grande demanda por parte da comunidade científica.

Mas esse interesse maior pelos ácidos graxos começou a cerca de duas décadas, quando em 1988, Shorland escreveu um artigo para a revista *World Review of Nutrition and Dietetic*, informando que os esquimós da Groelândia, cuja dieta consiste basicamente de peixes, contendo cerca de 60% de calorias totais na forma de gordura e de alto conteúdo colesterol; não apresentavam casos de doenças cardíacas (VIANNI e BRAZ-FILHO, 1995).

Então, após pesquisas realizadas descobriu-se que os ácidos graxos ω -3, presente em peixes e outros alimentos, contribuem para o controle da síntese de colesterol, em ação conjunta com outros ácidos graxos polinsaturados da família ω -6, desempenhando outras atividades benéficas (LIMA et al., 2000).

Com isso uma revisão dos hábitos alimentares, principalmente o consumo de gordura e colesterol, sempre receberam atenção na prevenção das doenças cardiovasculares. Recentemente,

o enfoque para adequação e recomendação dietética da gordura mudou, alguns tipos de gordura ganharam espaço. Entre eles, os ácidos graxos ω -3 e ω -6, principalmente os de cadeia longa, encontrados nos peixes, têm-se mostrados particularmente úteis na prevenção e tratamento de doenças, apresentando efeito cardioprotetor (RAPOSO, 2010).

Também é de conhecimento que não só os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais exercem função benéfica a nossa saúde, há uma grande variedade de antioxidantes naturais nos óleos vegetais, tais como tocoferóis, carotenóides, compostos fenólicos e os esteróis. Além disso, diversos antioxidantes naturais e sintéticos podem ser adicionados aos óleos afim de protegê-los da oxidação (CASTELO-BRANCO e TORRES, 2011).

Os óleos vegetais revelaram-se excelentes fontes de ácidos graxos e antioxidantes. Em muitos deles, esses ácidos graxos são na maioria insaturados. Em geral, os estudos de populações, cada vez evidentes, têm revelado associação negativa entre a ingestão de ácidos graxos monoinsaturados e polinsaturados e a incidência de doenças cardiovasculares, bem como uma associação com efeitos benéficos nas concentrações de LDL e HDL-Colesterol. Vários estudos clínicos têm recomendado um aumento dos ácidos graxos mono e polinsaturados na dieta para os indivíduos em geral, e principalmente aqueles com doenças crônicas (LIMA et al., 2000).

A ingestão desses ácidos na alimentação humana é muito importante, pois se sabe que eles ajudam a reduzir os níveis de colesterol do sangue e desempenham funções fisiológicas imprescindíveis nos organismos vivos, sendo, portanto, essenciais à vida. Já que não podem ser sintetizados pelas células, estes ácidos devem ser administrados através dos alimentos que os contêm (MARTIN et al., 2006).

No que se refere ao setor de alimentos, a qualidade dos óleos depende de diversos fatores associados a todos os estágios de produção, como a escolha da matéria-prima, fases de processamento, refinamento e armazenamento (CASTELO-BRANCO e TORRES, 2011).

Na indústria de alimentos e em vários setores da Química, é essencial o estudo das propriedades para um determinado produto, podendo relacionar-se a diversas variáveis. Estas variáveis por sua vez necessitavam do uso de ferramentas estatísticas, matemáticas e gráficas para a determinação de suas propriedades. Combinada a isso, a necessidade das indústrias a respostas rápidas e não destrutivas fez com que o uso de técnicas espectroscópicas, ferramentas quimiométricas e novas técnicas fossem desenvolvidas para o monitoramento e controle de qualidade de seus produtos (GAMBARRA-NETO et al., 2009). A literatura dispõe de alguns

estudos que objetivam classificar e/ou autenticarem óleos vegetais pela análise de alguns parâmetros como acidez, índice de refração, viscosidade, índice de iodo ou determinaram alguns constituintes presentes nos óleos, tais como: triglicerídeos, esteróis, tocoferóis e ácidos graxos. Com tudo, essas classificações exigem uma complexidade das matrizes dos óleos vegetais, e é exatamente nesta etapa do processo que as ferramentas quimiométricas têm sido muito utilizadas para facilitar o estudo destes óleos. Dentre elas, podemos citar: a análise hierárquica de agrupamentos (HCA), a análise de componentes principais (PCA), a modelagem independente flexível por analogia de classe (SIMCA), a análise discriminante linear (LDA) e os mínimos quadrados parciais (PLS) (ZHANG et al., 2006).

Com a popularização das ferramentas de análise estatística e multivariada, a técnica de espectroscopia de infravermelho, principalmente na região do infravermelho médio vem sendo cada vez mais empregada para a análise qualitativa e quantitativa de alimentos. Desde 1992, o pesquisador Van Der Voort descreveu as principais aplicações da espectroscopia ATR na análise de leite, óleos, gorduras, manteiga, margarina e frutas, avaliando tanto aspectos quantitativos como qualitativos, bem como a certificação de qualidade (ORDONEZ et al., 2005). Aliado a isso tudo, existe a necessidade de métodos analíticos rápidos e ecologicamente corretos, pois não há necessidade de uso de reagentes tóxicos ou agressivos, ou a geração de resíduos danosos ao meio ambiente faz com que o seu emprego seja bastante crescente nos últimos anos.

2.2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Objetivou-se com esse trabalho a calibração multivariada de misturas com óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja como estratégia de atender as necessidades de análises mais rápidas e precisas para suprir as demandas da indústria alimentícia.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar misturas de óleos vegetais por meio de análises de ácidos graxos e ensaios físico-químicos;
- Desenvolver uma metodologia rápida para predição de ácidos graxos em misturas de óleos vegetais;
- Desenvolver modelos de calibração multivariada para predição de ácidos graxos e variáveis físico-químicas por meio da espectrometria no infravermelho médio e análise multivariada;
- Construir modelos de calibração multivariada baseados em PLS;
- Aplicar técnicas quimiométricas de planejamento experimental, de seleção de variáveis e de amostras, para construir os modelos de calibração.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Óleos vegetais

Entende-se por óleos vegetais, um conjunto de compostos que compreendem o glicerol, ácidos graxos (principais componentes) e compostos resultantes da condensação destes ácidos graxos e glicerol, resultando então nos ésteres. Estes ésteres, denominados triglicerídeos ou triacilgliceróis, possuem cadeias de átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Além de possuírem ácidos graxos e glicerídeos em sua composição, os óleos vegetais também são constituídos de algumas substâncias como esteróis, tocoferóis, fenóis, flavonóides, compostos voláteis, vitaminas, pigmentos, etc (HARTMAN e ESTEVES, 1982). Na natureza, os óleos vegetais ocorrem como substâncias livres e esterificadas, sendo a maior parte desses ácidos graxos naturais esterificada com o glicerol, formando triglicerídeos ou triacilgliceróis; componentes dos óleos e gorduras comestíveis (VIANNI e BRAZ-FILHO, 1995).

Os óleos vegetais são fontes naturais de ácidos graxos de cadeia linear e número par de átomos de carbono, contudo, podem conter pequenas quantidades de ácidos graxos de cadeia ramificada, de número ímpar de átomos de carbono e ácidos graxos com ligações triplas e hidroxiácidos (ORDONEZ et al., 2005).

Os ácidos graxos podem ser classificados em dois tipos: saturados e insaturados. Outra divisão muito frequente é a que se refere ao comprimento da cadeia: curta, média ou longa; embora essa classificação não seja universalmente aceita. A estrutura de um ácido graxo pode ser também indicada mediante uma notação simples, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e depois um número que indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula, por exemplo, o ácido linoleico, seria apresentado por 18:2 ou C_{18:2} (VIANNI e BRAZ-FILHO, 1995).

Para que os óleos vegetais possam ser destinados ao consumo humano, um processo de refino deve ser empregado através da remoção de alguns componentes: ácidos graxos livres,

proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos. Este procedimento melhora a aparência, sabor, odor e garante uma maior estabilidade para o produto final. Por serem fontes de nutrientes, os óleos vegetais previnem uma série de doenças, aceleram o metabolismo e auxiliam o bom funcionamento dos órgãos vitais. Em todo o mundo, existe uma grande variedade de oleaginosas utilizadas para a produção desses óleos (PEREIRA, 2007). O Brasil possui uma vasta área com plantações de oleaginosas, e também possui uma grande demanda de óleos vegetais, sendo muitos deles autorizados pela ANVISA para o comércio como:

- Azeite de oliva;
- Óleo de algodão;
- Óleo de amendoim;
- Óleo de arroz;
- Óleo de canola;
- Óleo de gergelim;
- Óleo de girassol;
- Óleo de milho;
- Óleo de soja;
- Óleo de uva;
- Óleo e gordura vegetais modificados;
- Óleo misto ou composto;
- Óleo ou gordura de coco de babaçu;
- Óleo ou gordura de coco;
- Óleo ou gordura de palma;
- Óleo ou gordura de palmiste;
- Óleo vegetal saborizado e azeite saborizado.

Devido a grande demanda nos últimos anos, a autenticidade dos óleos vegetais comestíveis tem se tornado um assunto de grande importância, não apenas pelos fatores associados à saúde dos consumidores, mas também por razões econômicas. De fato, propriedades benéficas e adversas para a saúde humana dependem, entre outros fatores, do tipo e da qualidade de óleo consumido. Além disso, o valor agregado do produto varia de acordo com os custos associados à matéria-prima, processamento, refino, engarrafamento, transporte, estocagem, entre outros. Conseqüentemente, óleos de maior qualidade e mais caros podem, em muitos casos, ser alvos de falsificação ou adulteração com óleos de menor valor comercial.

3.1.1. A Importância dos Óleos Vegetais para a Saúde Humana

O consumo de gorduras é essencial a nossa saúde, pois desempenham um papel fundamental no nosso organismo, uma vez que exercem um efeito protetor de doenças. Porém, são indicadas somente aquelas que não propiciam o surgimento de doenças coronárias e que não comprometem as vias circulatórias. As gorduras saturadas, por exemplo, que estão presentes no coco, na manteiga e em óleos industrialmente endurecidos, são gorduras que comprometem a saúde, pois aumentam o nível de colesterol do sangue e promovem a arteriosclerose dos vasos sanguíneos (RAPOSO, 2010). Todavia, as gorduras insaturadas exercem uma influência benéfica nas funções vasculares e ajudam a reduzir o nível de colesterol. As gorduras insaturadas encontradas nos óleos comestíveis, principalmente aqueles que possuem grandes quantidades de ácidos graxos mono e polinsaturados, como os de soja e gergelim foram recomendadas ao consumo humano, e após vários estudos realizados, estipulou-se que a necessidade humana diária de consumo de ácidos graxos essenciais foi estimada em aproximadamente 1 a 2 % do total energético ingerido, sendo este valor de 3 % para crianças (LIMA et al., 2000).

Dentre os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, os ácidos graxos α -linolênico e linoléico pertencentes às famílias ômega 3 e ômega 6 (ω -3 e ω -6), respectivamente, fazem parte de um grupo especial de ácidos graxos polinsaturados, denominados de essenciais. A ingestão desses ácidos na alimentação humana é muito importante, pois se sabe que eles ajudam a reduzir os níveis de colesterol do sangue e desempenham funções fisiológicas imprescindíveis nos organismos vivos, sendo, portanto, essenciais à vida (MARTIN et al., 2006). Pois possuem importante função na formação, desenvolvimento e funcionamento do cérebro e retina, sendo predominante na maioria das células desses órgãos.

Em estudos realizados com animais, observou-se que dietas deficientes em ácidos graxos ω -3 provocam o declínio da concentração de ADH e elevando a quantidade de ADP. Esses resultados evidenciam que um alto grau de instauração é requerido no cérebro, conseqüentemente, ao desenvolvimento do indivíduo (RAPOSO, 2010).

3.1.2. Amendoim

O amendoim (*Arachis L.*) engloba cerca de 80 espécies, cuja distribuição natural é restrita ao Brasil, Argentina, Bolívia, Paraguai e Uruguai, sendo a quarta oleaginosa mais cultivada no mundo, com cerca de 22 milhões de hectares. Seus principais produtores mundiais são a China, Índia e Estados Unidos. A composição do óleo de amendoim é em média de 78%, sendo seu óleo um dos mais caros óleos vegetais. Destaca-se também por ser uma fonte de proteínas e vitaminas (SANTOS et al., 2005).

No Brasil, especialmente nas regiões de clima quente e seco, a cultura do amendoim é uma alternativa para o semiárido nordestino devido ao clima seco não favorecer o desenvolvimento de fungos toxicogênicos; assim o amendoim vem sendo considerado uma ótima oleaginosa a ser cultivada por pequenos produtores desta região. A Embrapa tem participado do desenvolvimento de algumas cultivares para a região como BR1, BRS151-L7 e a BRS-Havana (FREITAS, 2011).

3.1.2.1 Óleo de amendoim

O óleo pode ser extraído por prensagem mecânica, resultando em uma torta gorda com mais de 10 % de óleo, ou por solvente, originando uma torta magra com menos de 5 % de óleo residual.

O óleo bruto de amendoim possui tonalidade amarelo-claro, seu odor e sabor são agradáveis comparados com outros óleos vegetais, principalmente aos óleos de algodão, é relativamente livre de fosfatídeos e de outros constituintes não oleosos. O óleo de amendoim possui um antioxidante: o resveratrol, mesma substância nutracêutica encontrada no vinho tinto que confere características funcionais aos produtos que o contém (ACAUAN, 2007; CHUKWUMAH et al., 2009; COUNET et al., 2006; FREIRE et al., 2005).

De forma geral, o óleo de amendoim apresenta elevada proporção em ácidos graxos insaturados, sendo o ácido linoleico, o principal entre eles, onde o óleo de amendoim constitui-se, em média de 80% de ácidos graxos insaturados e apenas 20% de ácidos graxos saturados.

A composição dos ácidos graxos presentes no óleo de amendoim pode ser observada na tabela abaixo.

Tabela 1 – Composição média dos ácidos graxos do óleo de amendoim

Ácidos graxos	g/100g de óleo
C < 14	0,4
Mirístico (C14:0)	< 0,6
Palmítico (C16:0)	6,0 – 16,0
Palmitoléico (C16:1)	< 1,0
Margárico (C17:0)	< 0,1
Heptadecenóico (C17:1)	< 0,1
Esteárico (C18:0)	1,3 – 6,5
Oléico (C18:1)	35,0 – 72,0
Linoléico (C18:2)	13,0 – 45,0
Linolênico (C18:3)	< 0,3
Araquídico (C20:0)	1,0 – 3,0
Eicosenóico (C20:1)	0,5 – 2,1
Behênico (C22:0)	1,0 – 5,0
Erúcico (C22:1)	< 0,3
Lignocérico (C24:0)	0,5 – 3,0

Fonte: ANVISA (2000)

3.1.3. Gergelim

O gergelim ou sésamo é uma planta herbácea originária do oriente, onde suas sementes contêm em média 50% de óleo de elevada qualidade nutricional, sendo muito apreciado como tempero e alimento energético.

No mundo, o gergelim é cultivado em 656 países, especialmente na Ásia e África, destacando-se como principais produtores a Índia, Sudão e China, responsáveis por aproximadamente 70% da produção mundial. No Brasil é cultivado na maioria dos estados nordestinos e também na Região Centro-Sul do país (ARRIEL et al., 2009).

3.1.3.1 Óleo de gergelim

Os principais ácidos graxos contidos no óleo de gergelim são o palmítico (15,4%), esteárico (5,8%), oleico (42%), linoleico (35,7%) e linolênico (1,1%), possui ainda antioxidantes em sua composição; sendo eles a sesamina, sesamolina e o sesamol, que lhes conferem alta estabilidade para o uso na medicina ortomolecular.

O óleo de gergelim é considerado o óleo mais resistente a oxidação, por causa da baixa rancificação. As características superiores e específicas do óleo de gergelim deve-se a grande quantidade de ácidos graxos insaturados, mais precisamente oléico e linoléico, em sua composição, como também a antioxidantes naturais exclusivos (sesamol, sesamina e sesamolina) que o conferem uma alta estabilidade oxidativa se comparada a outros óleos vegetais (BELTRÃO, 1994; QUEIROGA e SILVA, 2008).

O óleo de gergelim está entre os cinco melhores óleos para a alimentação humana, sendo usado em diversas outras aplicações, como nas indústrias de alimentos, químicas, cosméticos, fitoterápicas e farmacêuticas.

Na Tabela 2 encontra-se a composição média dos ácidos graxos do óleo de gergelim segundo divulgação da ANVISA.

Tabela 2 – Composição média dos ácidos graxos do óleo de gergelim

Ácidos graxos	g/100g de óleo
C < 14	0,1
Mirístico (C14:0)	< 0,5
Palmítico (C16:0)	7,0 – 12,0
Palmitoléico (C16:1)	< 0,5
Estearico (C18:0)	3,5 – 6,0
Oléico (C18:1)	35,0 – 50,0
Linoléico (C18:2)	35,0 – 50,0
Linolênico (C18:3)	< 1,0
Araquídico (C20:0)	< 1,0
Eicosenóico (C20:1)	< 0,5
Behênico (C22:0)	< 0,5

Fonte: ANVISA (2000)

3.1.4. Maracujá

Nativo da América, o maracujá é uma planta de clima tropical com ampla distribuição geográfica. Esta planta prefere climas quentes e úmidos, sendo cultivado em todos os países tropicais. Necessita de solo arenoso ou levemente argiloso, úmido, profundo, fértil e bem drenado. Atualmente o Brasil é o principal produtor mundial de Maracujá, apresentando uma produção em torno de 718,8 mil toneladas, com rendimento de 14,15 t/ ha. Esta produção é estimada em área de 50,8 mil hectares, das quais as maiores concentrações encontram-se nos estados da Bahia, Ceará e Sergipe (IBGE, 2009).

O maracujá também conhecido como fruto da paixão, é largamente cultivado no Brasil para gerar sucos concentrados pela indústria. A flor é apreciada no paisagismo e das folhas é

produzido um sedativo natural (passiflorina). É uma planta valiosa para ser cultivada em conjunto com outras espécies, pois é trepadeira e frutifica cerca de 9 meses depois do plantio.

As sementes costumavam ser descartadas ou utilizadas em fertilizantes e ração animal. No processamento industrial de produtos do maracujá, cascas e sementes são obtidos como resíduos, gerando sérios problemas ao meio ambiente, dessa forma, uma alternativa de aproveitamento dos coprodutos da industrialização do maracujá é a utilização dos mesmos na alimentação humana. As sementes são consideradas como boa fonte de óleo que pode ser utilizado nas indústrias alimentícias (FERRARI et al., 2004; KOBORI e JORGE, 2005).

A utilização do óleo das sementes em produtos cosméticos vem atribuir ainda mais valor a essa fruta, tão apreciada nas regiões tropicais.

3.1.4.1 Óleo de maracujá

A análise da distribuição de ácidos graxos do óleo de maracujá mostra aproximadamente 77% de ácido linoléico, apresentando um potencial enorme para o cuidado da pele, já que é um dos lipídios presentes na nossa própria pele e que se perde superficialmente com o uso de sabonetes. Importante para manter o equilíbrio hidro-lipídico da pele.

A presença de bioflavonóides o faz eficaz no controle da oleosidade excessiva, o que o faz um ótimo emoliente para pele de adolescentes e couro cabeludo.

O processo de obtenção do óleo de maracujá se dá por extração por meio de prensagem da semente do maracujá, geralmente utilizando-se uma prensa, o percentual de óleo obtido está em torno de 25%. O Óleo de Maracujá é um óleo de cor amarelada, de sabor agradável e odor suave característico (LORENZI e MATOS, 2003). O óleo obtido é filtrado e refinado, apresentando uma qualidade única em relação à cor e odor. O óleo de maracujá possui substâncias relaxantes, a passiflorina, com aroma que reduz a ansiedade, melhora o sono, diminuindo o estresse e o cansaço em geral. O fruto é rico em vitaminas A e C e minerais como cálcio, ferro e fósforo (MAGRID e MARGALY, 1995).

O Óleo de maracujá tem uma aplicação muito variada na indústria cosmética: cremes, xampus, loções, óleos, sabonetes, dentre outros.

Na Tabela 3 observa-se a porcentagem de cada ácido graxo contido no óleo de semente de maracujá.

Tabela 3 – Composição em ácidos graxos do óleo de semente de maracujá

Ácido graxo	% em óleo de semente de maracujá
mirístico	0,08
palmítico	12,04
estereárico	Traços
oléico	18,06
linoléico	68,79
linolênico	0,69
Σ saturados	12,46
Σ insaturados	87,54

Fonte: FERRARI et al. (2004)

3.1.5. Soja

A soja (*Glycine may (L.) Merrill*) é uma planta leguminosa que tem sido parte essencial da dieta asiática há milhares de anos. A soja é de origem oriental e no Brasil foi introduzida no estado da Bahia, em 1882. Inicialmente era utilizada como alimento animal. Posteriormente passou a ter vários empregos industriais (SEDIYAMA, 2009).

Durante o processamento da soja, tem como origem um produto principal que é o farelo e um coproduto que é o óleo. O farelo é utilizado principalmente na elaboração de rações, sendo a principal fonte de proteína na nutrição animal. E dos óleos comestíveis consumidos no Brasil, o consumo de óleo de soja é o mais expressivo, correspondendo a mais de 90%.

A soja é uma das plantas mais importantes do mundo, seu grão é rico em proteínas, cerca de 40% e tem em torno de 20% de óleo. O Brasil tornou-se o maior produtor de soja do mundo, seguido dos Estados Unidos e Argentina (IBGE, 2009).

3.1.5.1. Óleo de soja

No Brasil, além de possuir preços mais baixos para consumo humano devido a alta produção nacional, o óleo de soja vem se destacando, em curto prazo, na produção nacional de biodiesel, abrindo também as portas para os demais óleos vegetais, uma vez que eles passaram a representar um dos principais insumos para a produção deste biocombustível.

O óleo de soja pode-se apresentar industrialmente como bruto, refinado comestível, refinado industrial e lecitina. Dentre os óleos, é o que apresenta o maior teor de gorduras saturadas, possui bom percentual de gorduras monoinsaturadas e polinsaturadas, sendo por isso, indicado para frituras (PEREIRA, 2007). Uma das principais características do óleo de soja é que o mesmo possui originalmente um odor pronunciado, devido a alguns de seus constituintes naturais. Isto exige que ele passe sempre por um processo de desodorização, última etapa do processo de refinação. Quando refinado, ele apresenta um aspecto límpido e uma cor levemente amarelada, bem como odor e sabor característicos e agradáveis.

Na Tabela 4 observa-se a percentagem para cada ácido graxo presente no óleo de soja.

Tabela 4 – Composição média dos ácidos graxos em óleo de soja

Ácidos graxos	g/100g em óleo
C < 14	< 0,1
Mirístico (C14:0)	< 0,5
Palmítico (C16:0)	7,0 – 14,0
Palmitoléico (C16:1)	< 0,5
Esteárico (C18:0)	1,4 – 5,5
Oléico (C18:1)	19,0 – 30,0
Linoléico (C18:2)	44,0 – 62,0
Linolênico (C18:3)	4,0 – 11,0
Araquídico (C20:0)	< 0,1
Eicosenóico (C20:1)	< 0,1
Behênico (C22:0)	< 0,5

Fonte: ANVISA (2000)

3.2. Espectroscopia

A região espectral do infravermelho compreende radiações com números de onda no intervalo de $(12.800 \text{ a } 10 \text{ cm}^{-1})$. Com essa faixa espectral tão extensa, ela é dividida em três diferentes regiões, sendo elas: infravermelho próximo ($12.000 \text{ a } 4.000 \text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4.000 \text{ a } 200 \text{ cm}^{-1}$) e infravermelho distante ($200 \text{ a } 10 \text{ cm}^{-1}$).

A espectroscopia de infravermelho baseia-se então nos fenômenos associados à absorção e à emissão de energia radiante compreendida nessas três regiões espectrais.

A absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e da radiação eletromagnética, como se pode observar na figura 1.

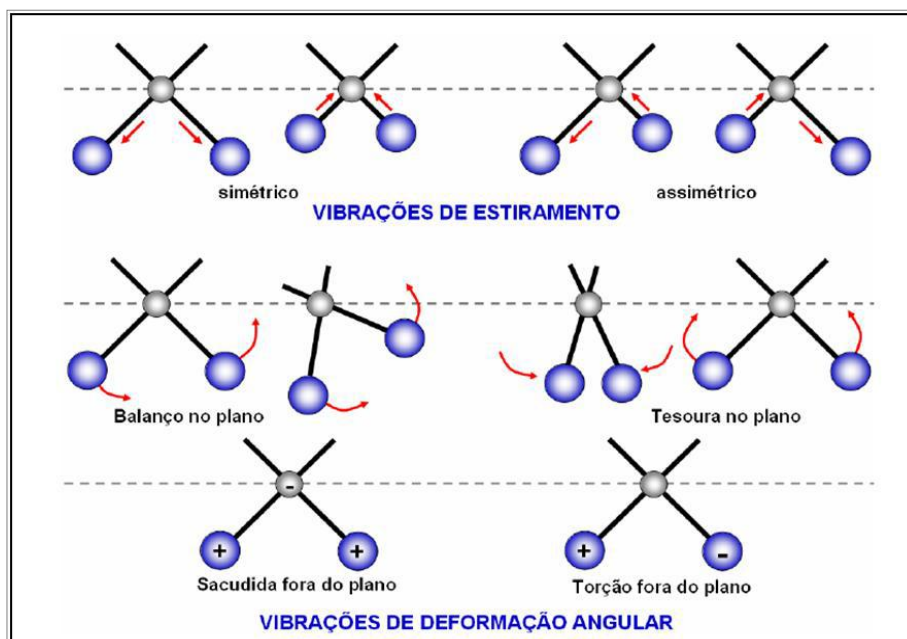


Figura 1– Tipos de vibrações moleculares.

Legenda: + = vibração para fora do plano; - = vibração para dentro do plano (NASCIMENTO, 2010).

A variação no momento de dipolo proveniente do movimento de dipolo vibracional ou rotacional faz com que haja absorção da radiação no infravermelho.

A absorção na região do infravermelho médio está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais, que envolvem o estado fundamental e primeiro estado

vibracional excitado. Já o infravermelho próximo corresponde onde são observadas as harmônicas ou modos de combinação de frequências fundamentais.

Um modelo simples para descrever a vibração em moléculas diatômicas é a do oscilador harmônico (PASQUINI, 2003). Segundo esse modelo, os níveis energéticos vibracionais seriam igualmente espaçados e apenas transições vibracionais ($\Delta v = \pm 1$) seriam permitidas. Apesar de ser útil para o entendimento da energia vibracional, esse modelo falha para sistemas microscópicos (moléculas) por não considerar as forças coulômbicas de atração e repulsão e as dissociações encontradas em moléculas reais (BLANCO et al, 2002).

Um importante fenômeno que ocorre na região do infravermelho é a Amplitude. Esse fenômeno é decorrente da absorção de radiação infravermelha por uma molécula. Essa radiação absorvida por essa molécula faz com que seus átomos vibrem com maior amplitude, e este movimento assemelha-se ao de um oscilador harmônico, onde seus níveis de energia vibracional entre os átomos de uma molécula podem ser quantizados pela seguinte equação:

$$E_{VIB} = h\nu (n+1/2) \quad (1)$$

A figura 2 exemplifica como ocorrem essas oscilações nos dois tipos de movimentos harmônicos.

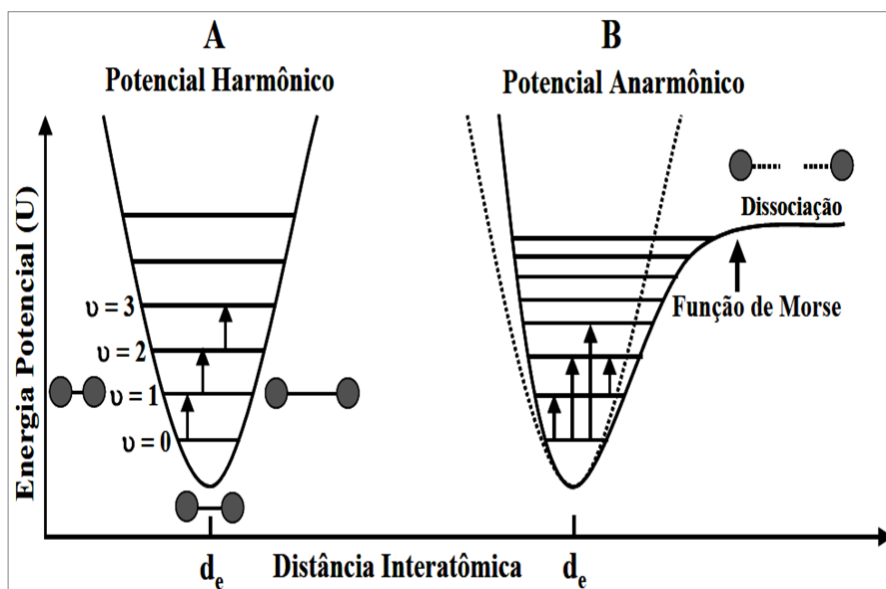


Figura 2– Variação de energia potencial em função da distância internuclear para: (a) oscilador harmônico, (b) oscilador anarmônico. d_e = distância de equilíbrio (PEREIRA, 2007).

O espectro do infravermelho é bastante abrangente, com isso sua vasta aplicabilidade e uso para caráter qualitativo por químicos para identificar compostos orgânicos começou na década de 50, com o aparecimento de espectrofotômetros de feixe duplo com registradores baratos e operação simples. O aparecimento deste tipo de instrumento revolucionou a forma dos químicos identificarem espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas. Conseqüentemente, o tempo necessário para realizar uma análise qualitativa ou uma determinação estrutural foi substancialmente reduzido.

Essas análises qualitativas baseiam-se na frequência aproximada (ou número de onda) na qual um grupo funcional orgânico, absorve radiação infravermelha e então se pode calcular esta frequência a partir das massas dos átomos e da constante de força de ligação entre os mesmos.

3.2.1. Infravermelho médio

A região do MIR compreende a faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ do espectro eletromagnético. Nessa região, os espectros apresentam picos bem definidos correspondentes às transições fundamentais (primeiro harmônico). As bandas são intensas e os picos possuem absorbâncias bastante altas o que facilita a interpretação dos espectros. A faixa espectral do MIR conhecida como região de impressão digital ($1200-600 \text{ cm}^{-1}$) é bastante útil para identificação de compostos, visto que pequenas diferenças na estrutura e na constituição das moléculas resultam em mudanças significativas no perfil e na distribuição dos picos de absorção. Deste modo é possível identificar, por exemplo, um composto orgânico comparando-se seu espectro com bancos de dados pré-existentes (SKOOG et al, 2006).

3.2.2. Quimiometria

Em muitos setores da química, em especial na indústria de alimentos, se faz necessário o estudo de diversas propriedades de um determinado produto, as quais podem estar relacionadas a diversas variáveis. Porém o estudo destas variáveis muitas vezes não progredia devido a equipamentos caros e de difícil manutenção.

O avanço da tecnologia, principalmente na informática, com o desenvolvimento de computadores mais eficazes e menores, os quais puderam ser utilizados dentro de laboratórios químicos, aliado a disponibilidade de softwares e a necessidade de ferramentas mais sofisticadas,

capazes de extrair maiores informações de conjuntos de dados muito complexos deram origem a uma área da química conhecida como a Quimiometria.

A quimiometria pode ser definida como a ciência que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para extrair de dados químicos complexos de natureza multivariada, o máximo de informações relevantes (FERREIRA et al., 1999).

Com isso, a necessidade das indústrias de obtenção de respostas rápidas e análises não destrutivas associadas à combinação entre ferramentas quimiométricas e técnicas espectroscópicas, em especial processos quimiométricos envolvendo calibração multivariada, demonstrou ser um processo mais que satisfatório para o monitoramento e controle de qualidade de seus produtos.

O emprego de técnicas espectroscópicas no infravermelho, tornou possível manipular dados de absorvância espectral associadas a mais de uma frequência ao mesmo tempo. Estes métodos recentemente tornaram possível modelar propriedades químicas e físicas de sistemas simples e complexos a partir de seus dados espectroscópicos (KILLNER et al., 2011).

A quimiometria forneceu aos químicos diferentes formas de resolver o problema da calibração para análises de dados espectrais. Modelos clássicos de quantificação, tal como o de regressão linear, se tornaram insuficientes para sistemas complexos, frente à quantidade de dados que podem ser obtidos a partir de um espectro (OLIVEIRA, 2006).

Na quimiometria existem várias técnicas extremamente úteis para os químicos modernos. Dentre elas, podemos citar: técnicas de pré-processamento de dados, de planejamento e otimização experimental, de reconhecimento de padrões e classificação, de calibração multivariada e de transferência de calibração (GALVÃO et al., 2001).

3.2.3. Análise Multivariada

Os métodos de análise multivariada são assim chamados, pois, no caso em que empregamos técnicas espectroscópicas no infravermelho, é possível manipular dados de absorvância espectral associados a mais de uma frequência ao mesmo tempo. Estes métodos têm, recentemente, tornado possível modelar propriedades químicas e físicas de sistemas simples e complexos a partir de seus dados espectroscópicos.

As análises qualitativas e quantitativas utilizando espectroscopia no infravermelho expandiram-se a partir do momento em que os dados gerados por um espectrofotômetro FT-IR puderam ser digitalizados, habilitando os métodos estatísticos na resolução de problemas de análise química. Com a possibilidade de utilizar várias frequências do espectro, tem aumentado o tipo de amostras que podem ser quantificadas por espectroscopia no infravermelho (PASQUINI, 2003).

3.2.4. Calibração Multivariada

O uso de métodos espectroscópicos em análise quantitativa geralmente está associado ao uso de ferramentas quimiométricas.

Nos métodos clássicos de análise univariável, somente a absorvância de uma frequência é associada à concentração, enquanto que métodos que usam simultaneamente duas ou mais frequências são conhecidos como métodos multivariáveis. A precisão dos métodos univariáveis é dependente da capacidade de identificar uma única banda isolada para cada componente. Os métodos multivariáveis, entretanto, podem ser utilizados igualmente quando estão sobrepostas informações espectrais de vários componentes através de várias regiões espectrais selecionadas (HELFER et al., 2006).

O propósito da calibração é estabelecer uma relação matemática quantitativa entre os dados de saída de um instrumento e o parâmetro físico ou químico de interesse previamente determinado por uma técnica independente (FERREIRA et al, 1999).

Então o processo de calibração multivariada baseado em dados espectrais consiste em construir um modelo matemático que relacione as medidas de absorvância, ao longo dos espectros, com os parâmetros de interesse (concentrações de analitos, índice de refração, acidez, viscosidade, etc) nas amostras (BURNS e CYURCZAK, 2008).

A Figura 3 demonstra basicamente como é um procedimento geral de um equipamento de infravermelho utilizado em calibrações multivariadas.

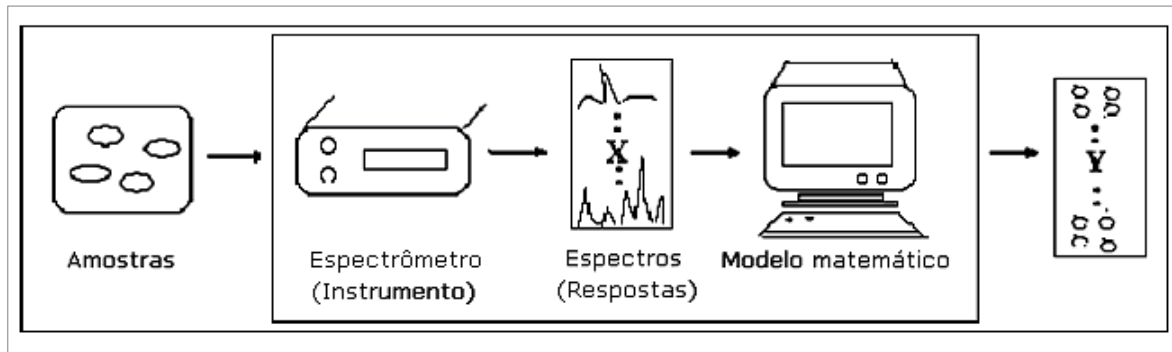


Figura 3 – Representação do procedimento de uma calibração multivariada espectral utilizada em espectroscopia e cromatografia.

Fonte: FERREIRA et al. (1999)

A organização do conjunto de dados em análises multivariadas é geralmente apresentada em uma matriz, onde as linhas desta matriz representam o conjunto das amostras e as colunas, das variáveis medidas. A matriz pode ser representada graficamente num espaço multidimensional, onde cada variável medida corresponde a uma dimensão do espaço e cada amostra um ponto no espaço.

Na construção dos modelos de calibração multivariada se usam as técnicas de Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão em Componentes Principais (PCR) e Regressão em Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

O processo geral de calibração consiste basicamente em três etapas: calibração, validação e previsão.

A etapa de calibração estabelece um modelo matemático, obtido relacionando-se a matriz de dados das variáveis medidas (matriz \mathbf{X}), por exemplo, espectros no infravermelho, com a matriz de dados das propriedades de interesse determinados por um método de referência (matriz \mathbf{Y}).

A organização dos dados espectrais na calibração multivariada pode ser representada na forma de uma matriz \mathbf{X} , de dimensão $n \times m$, na qual as linhas representam as amostras cujos espectros foram registrados e as colunas as variáveis (comprimentos ou números de onda). O vetor \mathbf{y} com dimensão n representa o parâmetro de interesse (MASSART et al, 19997).

$$\begin{array}{c}
 X = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cccc} X_{11} & X_{12} & X_{13} & \cdots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} & \cdots & X_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & X_{n3} & \cdots & X_{nm} \end{array} \right| \\ \\ \text{Variáveis independentes} \end{array}
 \qquad
 Y = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cccc} Y_{11} & Y_{12} & Y_{13} & \cdots & Y_{1p} \\ Y_{21} & Y_{22} & Y_{23} & \cdots & Y_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ Y_{n1} & Y_{n2} & Y_{n3} & \cdots & Y_{np} \end{array} \right| \\ \\ \text{Variáveis dependentes} \end{array}
 \end{array}$$

Figura 4. Representação de matrizes de dados (X e Y)

Fonte: PASQUINI, 2003.

Na etapa de validação, o modelo é avaliado utilizando-se ferramentas estatísticas de diagnóstico. Por fim, o modelo validado é aplicado para prever propriedades de amostras desconhecidas, que possuam a mesma natureza das amostras do conjunto de calibração, a partir do seu sinal espectral (FERREIRA et al., 1999)

Durante a construção dos modelos de calibração multivariada, geralmente utiliza-se o método de validação cruzada completa para estabelecer a dimensionalidade do modelo (BEEBE et al.; 1998).

3.2.5. Regressão por Componentes Principais (PCR)

O método da regressão dos componentes principais utiliza as variações espectrais para calcular as equações de calibração. Como as variações mais significativas no conjunto de calibração são as mudanças no espectro relacionadas às diferentes concentrações das amostras, é possível calcular um conjunto que represente as mudanças nas absorvâncias em todo o espectro. Essas variações são conhecidas como autovetores (componentes principais ou fatores) e as constantes utilizadas para multiplicar os espectros são conhecidas como scores (pesos). Uma das formas de calcular os autovetores do espectro é através do método de análise dos componentes principais (PCA) (OLIVEIRA et al., 2004).

O PCA é basicamente um processo de eliminação que permite criar um conjunto de autovetores que representem as mudanças comuns a todos, geralmente os dados são centrados na média.

3.2.6. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

O método de calibração multivariada PLS foi desenvolvido por Herman Wold em meados de 1964. Para a construção dos modelos, o método utiliza tanto às informações da matriz de dados espectroscópicos (matriz **X**), como as informações da matriz de concentrações (matriz **Y**).

A regressão PLS é um método de análise de fatores, que busca estabelecer uma relação entre a matriz de dados de uma dada resposta instrumental, como os espectros (matriz **X**), com a matriz de dados de uma informação de interesse, como a concentração de um determinado analito (matriz **Y**) (GELADI e KOWALSKY,1986). Ambas as matrizes são decompostas em novas variáveis denominadas variáveis latentes, fatores ou componentes principais, a partir de duas matrizes de variações: Pesos e escores. Os espectros originais podem ser considerados como combinações lineares das variações dos espectros (pesos) onde os escores representam a contribuição de cada espectro original. O modelo final consiste, basicamente, em se encontrar a melhor relação linear entre os escores das duas matrizes.

A regressão por mínimos quadrados parciais estende o conceito do modelo inverso (propriedade como função da resposta instrumental) trocando as variáveis originais por um subconjunto truncado das variáveis latentes dos dados originais (MARTENS e NAES, 1996). Considerando um caso geral para a determinação de mais de uma espécie de interesse, as matrizes **X_{cal}** e **Y_{cal}** são decompostas em suas matrizes de pesos e escores, respectivamente, como mostrado nas equações:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E} \quad (2)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}' + \mathbf{F} \quad (3)$$

Onde: **T** e **U** são as matrizes dos escores e **P** e **Q** são as matrizes dos pesos das matrizes **X** e **Y**, respectivamente. **E** é a matriz de resíduos espectrais e **F** é a matriz dos resíduos de concentração.

O modelo final em PLS consiste em relacionar linearmente os escores da matriz **X** com os escores da matriz **Y**, de acordo com as seguintes equações:

$$\mathbf{U} = \mathbf{BT} + \mathbf{G} \quad (4)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{B}\mathbf{T}\mathbf{Q}\mathbf{T} + \mathbf{H} \quad (5)$$

Onde: \mathbf{B} é a matriz dos coeficientes de regressão; \mathbf{G} é a matriz de resíduos dos escores e \mathbf{H} a matriz de resíduos de concentração.

3.2.7. Regressão Linear Múltipla (MLR)

Os modelos MLR são mais simples e mais fáceis de interpretar que os modelos PLS, porque os modelos PLS executam uma regressão em variáveis latentes que em geral, não têm significado físico. Por outro lado, para a construção de modelos MLR o número de amostras deve ser igual ou superior ao número de variáveis. Uma vez que o modelo consiste na resolução de um sistema de equações lineares simultâneas, essa condição tem que ser satisfeita (BEEBE., et al 1998) caso contrário, o sistema torna-se indeterminado. Um problema importante em calibração MLR é que a matriz $(\mathbf{X}\mathbf{T}\mathbf{X})$ pode não ser inversível ou promover a propagação de erros quando existir forte correlação ou multicolinearidade entre as variáveis.

Na construção de um modelo MLR cada variável dependente, isto é cada vetor \mathbf{Y}_{cal} da matriz, é expressa como uma combinação linear das variáveis independentes da matriz \mathbf{X}_{cal} e um vetor, \mathbf{b}_{MLR} , que contém os coeficientes de regressão e é dada pela seguinte equação:

$$\mathbf{Y}_{cal} = \mathbf{X}_{cal} \mathbf{b}_{MLR} + \mathbf{e} \quad (6)$$

O vetor \mathbf{b}_{MLR} dos coeficientes lineares é estimado, na etapa de calibração, utilizando o critério dos “Mínimos Quadrados” que minimiza o vetor dos resíduos ($\mathbf{e} = \mathbf{y}_{cal} - \mathbf{X}_{cal}\mathbf{b}_{MLR}$) e é calculado por:

$$\mathbf{b}_{MLR} = (\mathbf{X}_{cal}^T \mathbf{X}_{cal} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}_{cal}^T \mathbf{Y}_{cal} \quad (7)$$

Onde: os índices sobrescritos -1 e T representam a inversão e transposição de uma matriz ou vetor, respectivamente.

Uma estimativa para a previsão do valor da concentração ou do parâmetro de interesse em uma amostra desconhecida pode ser obtida por:

$$\mathbf{Y}_{desc} = \mathbf{X}_{Desc} \mathbf{b}_{MLR} + \mathbf{e} \quad (8)$$

3.2.8. Validação Cruzada

Em uma validação cruzada para um modelo de calibração, a amostra, ou as amostras, são extraídas de um conjunto das amostras de calibração. Os modelos de calibração são então elaborados com as amostras remanescentes para diferentes números de componentes principais, com a concentração da amostra que foi retirada de cada modelo.

A validação desses modelos é realizada a partir da capacidade preditiva do modelo avaliado pelo erro médio quadrático de predição (RMSEP), em geral, faz-se necessário um conjunto de validação externa para verificar o erro relativo obtido da comparação dos resultados de outras medidas realizadas (BRERETON, 2003).

Geralmente, o PLS utiliza toda a faixa espectral para a construção dos modelos de calibração multivariada. Na prática, quando o MLR é aplicado geralmente é necessário o emprego de algoritmos de seleção de variáveis espectrais não redundantes dentro da faixa espectral de trabalho da matriz \mathbf{X} para minimizar problemas de multicolinearidade

Entre os métodos citados, a MLR é considerada a mais simples e de fácil interpretação, pois utiliza as variáveis originais na obtenção dos modelos (BEEBE et al, 1998). Nesse método, cada variável dependente do vetor, \mathbf{y} , é expressa como uma combinação linear das variáveis independentes da matriz \mathbf{X} por intermédio da Equação:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{Xb} + \mathbf{e} \quad (9)$$

Onde \mathbf{b} é o vetor dos coeficientes de regressão e o vetor dos resíduos. O vetor \mathbf{b} dos coeficientes lineares é estimado, na etapa de calibração, utilizando o critério dos mínimos quadrados, que minimiza o vetor dos resíduos ($\mathbf{e} = \mathbf{y} - \mathbf{Xb}$) e é calculado pela **Equação:**

$$\mathbf{b} = (\mathbf{x}^t \cdot \mathbf{x})^{-1} \cdot \mathbf{x}^t \mathbf{y} \quad (10)$$

As estimativas para previsão dos parâmetros de interesse de amostras desconhecidas de mesma natureza das amostras de calibração podem ser obtidas de acordo com a **Equação:**

$$\mathbf{y} = \mathbf{Xb} + \mathbf{e} \quad (11)$$

Onde \mathbf{X} é a matriz de dados para as novas amostras, e \mathbf{e} representa o vetor dos resíduos.

Nesse processo é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito por um procedimento chamado validação cruzada, no qual o erro mínimo de previsão é determinado pelo RMSEP (erro médio quadrático de predição padrão) que pode ser estimado através da Equação 12. Existe ainda a diferenciação entre PLS₁, em que a regressão é feita para uma variável dependente de cada vez (a matriz Y é um vetor coluna), e PLS₂, onde todas são calculadas simultaneamente (FERREIRA et al., 1999; FERRÃO et al., 2004).

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{M-H} \sum_{i=1}^M (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (12)$$

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esse trabalho foi realizado no Laboratório de Tecnologia Química Avançada da EMBRAPA/CNPA e Laboratório da Embrapa Agroenergia (DF).

As extrações dos óleos de amendoim e gergelim, assim como os ensaios analíticos para determinação dos parâmetros físico-químicos, assim como as medidas espectroscópicas no FT-IR, foram todas realizadas no Laboratório de Tecnologia Química Avançada da EMBRAPA/CNPA.

As determinações cromatográficas de ácidos graxos foram realizadas na Embrapa Agroenergia localizada na cidade de Brasília, DF.

4.1. Elaboração das misturas

Os óleos vegetais puros de amendoim, gergelim, maracujá e soja foram codificados como M1, M2, M3 e M4, respectivamente.



Figura 5 – Óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja utilizados para obtenção das misturas.

Fonte: (ALMEIDA, 2012)

A matriz de planejamento experimental utilizada encontra-se expressa na Tabela 5.

Tabela 5 – Matriz de planejamento das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

Tratamento	Mistura	Componentes			
		Amendoim	Gergelim	Maracujá	Soja
M1	pura	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
M2	pura	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
M3	pura	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
M4	pura	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
M5	binária	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000
M6	binária	0,5000	0,0000	0,5000	0,0000
M7	binária	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000
M8	binária	0,0000	0,5000	0,5000	0,0000
M9	binária	0,0000	0,5000	0,0000	0,5000
M10	binária	0,0000	0,0000	0,5000	0,5000
M11	ternária	0,3333	0,3333	0,3333	0,0000
M12	ternária	0,3333	0,3333	0,0000	0,3333
M13	ternária	0,3333	0,0000	0,3333	0,3333
M14	ternária	0,0000	0,3333	0,3333	0,3333
M15	quaternária	0,4000	0,2000	0,2000	0,2000
M16	quaternária	0,2000	0,4000	0,2000	0,2000
M17	quaternária	0,2000	0,2000	0,4000	0,2000
M18	quaternária	0,2000	0,2000	0,2000	0,4000

Fonte: (ALMEIDA, 2012)

As misturas foram elaboradas em laboratório, seguindo as proporções descritas na Tabela 9 e em seguida envasadas em recipientes de polietileno com capacidade para 500 mL. Em seguida foram armazenadas e mantidas sob temperatura de refrigeração (10° C) durante todo o período do experimento, que foi de aproximadamente seis meses. Todas as misturas foram preparadas em triplicatas autênticas.

4.2. Determinação de ácidos graxos

As amostras foram preparadas por meio de transesterificação para obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) de acordo com a metodologia recomendada (HARTMAN e LAGO, 1973).

Esses foram injetados em cromatógrafo a gás Agilent 7890A (Agilent, EUA) através de sistema de injeção automática, injeção tipo split (1:30), utilizando coluna HP-88 (60 m/0,25 mm ID/ 0,2 µm) e que conta com sistema de detecção tipo FID (detector de ionização de chama). O hélio foi o gás de arraste e o tempo da corrida cromatográfica para cada amostra de aproximadamente 60 min. A distribuição dos ácidos graxos foi determinada por comparação com o tempo de retenção do padrão FAME código 47168-U da Sigma. O teor de ácidos graxos determinado nesta corrida cromatográfica foi expresso como % dos lipídeos totais.

Foram determinados dez ácidos graxos contidos nas amostras dos óleos vegetais analisados, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido vacênico, ácido linoléico, ácido araquídico, ácido linolênico, ácido eicosanóico, ácido behênico e ácido lignocérico.

4.3. Espectroscopia do Infravermelho Médio

A predição dos óleos vegetais foi obtida por meio do espectrofotômetro da Varian modelo 640 IR (Figura 6), disponível no laboratório de Tecnologia Química Avançada da Embrapa Algodão.

As amostras foram previamente aclimatadas a temperatura de 20° C e umidade relativa abaixo de 50%, por 24 horas. O reagente utilizado para a confecção das pastilhas foi o Brometo de Potássio (KBr), seco previamente em uma estufa de secagem com circulação de ar por 24 horas.

Os espectros foram obtidos usando aproximadamente 0,01g do óleo das amostras das 18 misturas de cada tratamento em triplicata misturas a 0,1g de Brometo de Potássio em formato de pastilhas, as quais foram confeccionadas em uma prensa hidráulica (Figura 7).



Figura 6 – Espectrômetro por infravermelho médio utilizado para predição das misturas de óleos vegetais analisadas. Campina Grande, 2012.

Utilizou-se o software Unscrambler ® 9.8 da CAMO para as análises quimiométricas cuja finalidade foi modelar e prever as variáveis físicas e químicas diretamente a partir dos seus espectros. Na análise multivariada empregaram-se as técnicas de PCR (Regressão dos Componentes Principais) para análise exploratória e PLS (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais) para calibração.



Figura 7 – Prensa hidráulica utilizada para confecção das pastilhas contendo os óleos das misturas a serem analisadas no FT-IR. Campina Grande, 2012.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise multivariada das variáveis espectrais

As análises realizadas no infravermelho médio resultaram nos seguintes espectros observados na Figura 8.

5.1.1. Gráfico dos Espectros do FT-IR

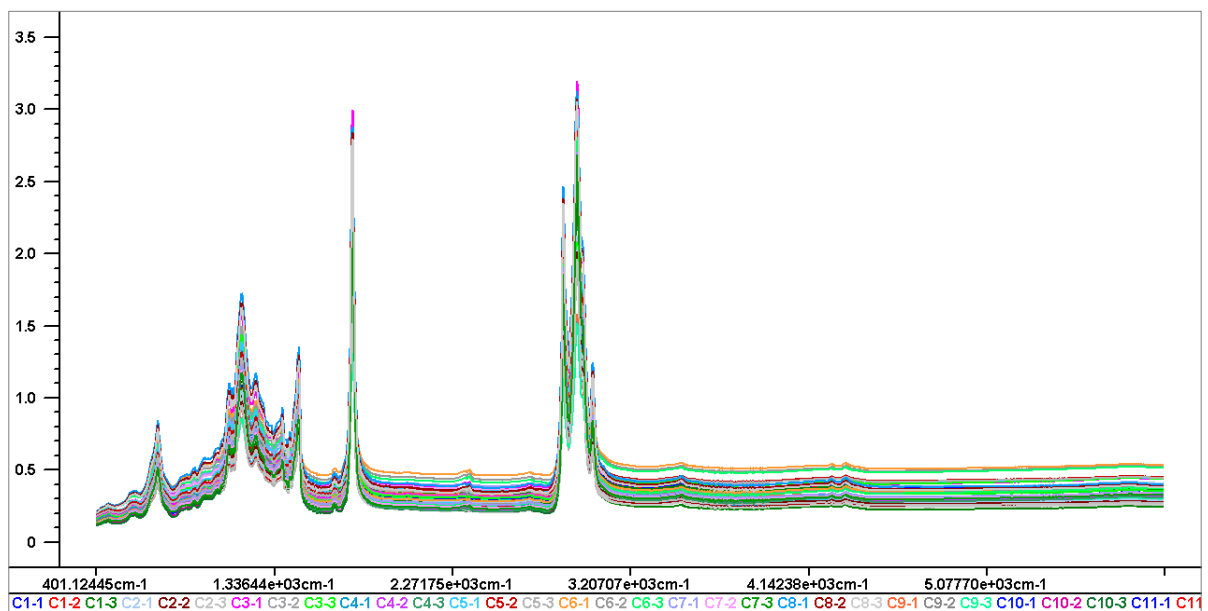


Figura 8- Espectros de absorbância de 400 a 4000 cm^{-1} dos óleos vegetais das misturas analisadas

Podem-se observar picos bem distintos decorrentes dos ácidos graxos presentes nas amostras dos óleos vegetais.

Primeiramente deve-se observar a presença de uma banda de absorção característica ao estiramento da ligação C-H observada na região entre 2850-2990 cm^{-1} . Por ser uma ligação de baixíssima polaridade, esta é uma absorção de baixa intensidade. Contudo se a molécula tiver um grande número de ligações C-H, a intensidade de absorção observada será maior devido à sobreposição e acúmulo das absorções. Assim, quanto maior o número de ligações C-H (de grupos metil {CH₃}, metileno {CH₂} e metino {CH}) mais intensa será a absorção nesta região. Isso é observado no nosso espectro através de duas bandas de absorção bem distintas em 2856 e 2925 cm^{-1} (BEEB et al.; 1998).

Porém estas duas bandas em associação a uma ocorrência de absorção de fraca intensidade em 1380 cm^{-1} oriunda de um grupo metil, seguida de outra absorção, sendo este segundo pico de maior intensidade, no valor de 1464 cm^{-1} decorrente da presença de grupos metilênicos, ratifica que as nossas amostras possuem muitas ligações do tipo C-H, o que já era esperado devido ao tamanho das cadeias dos ácidos graxos dos óleos vegetais.

O primeiro pico que aparece na imagem do espectro possui intensidade fraca, e em torno de 722 cm^{-1} , muito provavelmente decorrente dos compostos alcenos, como era de se esperar, pois os óleos vegetais analisados possuem em sua composição, ácidos graxos insaturados, sendo alguns, polinsaturados, como é o caso dos ácidos linoleico e linolênico.

Seguindo a ordem de observação, podemos verificar um segundo pico, este de intensidade um pouco maior que o anterior com valor de comprimento de onda em 1120 cm^{-1} , seguido de um pico com uma absorção bem maior que a sua, este pico possui um valor aproximado de 1165 cm^{-1} e também muito próximo aos dois picos anteriores, observa-se outra banda de absorção de intensidade fraca com valor aproximado de 1241 cm^{-1} . Esses três picos estão relacionados com as vibrações de deformação axial da ligação entre carbono e oxigênio (C-O), pertencentes à triacilgliceróis (SILVERSTEIN et al.; 2005).

Também se observa os alcenos são identificados no espectro de IV através das frequências de absorção devidas ao estiramento das ligações C=C e =C-H.

Estiramento de C-H sp^2 ocorre em valores acima de 3000 cm^{-1} (3095 – 3010 cm^{-1}) e as absorções de deformação angular fora do plano ocorre na faixa de 1000 a 650 cm^{-1} (bandas

usadas para determinar o nível de substituição dos alcenos). Isso é comprovado no espectro, onde podemos observar uma banda de absorção em 3009 cm^{-1} .

Estiramento de C=C ocorre a $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$; a conjugação move o estiramento para frequências mais baixas e aumenta a intensidade. Ligações duplas simetricamente dissubstituídas (trans) são com frequência extremamente fracas; porém as ligações duplas de caráter cis são mais fortes (SKOOG et al., 2006).

Os ácidos carboxílicos apresentam uma banda muito forte do grupo carbonila na faixa entre $1730 - 1700\text{ cm}^{-1}$ em ácidos carboxílicos alifáticos simples. Essa banda move-se para frequências mais baixas quando há conjugação com um C=C. No nosso espectro, a banda característica dos ácidos carboxílicos ocorre em torno de 1740 cm^{-1} , ela é decorrente da deformação axial da ligação C=O. A observação dessa banda corrobora ainda mais a ideia de que se trate de uma carbonila, que em conjunto com as bandas de absorção largas em 2856 e 2925 cm^{-1} que são características de ácidos carboxílicos os quais possuem carbonilas em suas estruturas, o que comprova ainda mais que o nosso espectro definitivamente é relativo a amostras de óleos vegetais, compostos de ácidos graxos saturados e insaturados.

5.2. Calibração multivariada

A seguir são demonstrados os resultados das Calibrações tanto dos ácidos graxos como dos parâmetros físicos e químicos. As tabelas abaixo apresentam os resultados de forma clara destas calibrações.

5.2.1. Regressão em Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Tabela 6. Parâmetros de calibração para predição de ácidos graxos por FT-IR e PLS.

Ácidos Graxos	FC % (m/ m)*	r	r ²	RMSECV	nVL*
Araquídico	0,2 – 1,2	0,965	0,934	0,057	7
Behênico	0 – 4,0	0,937	0,883	0,256	6
Cis-Eicosanóico	0 – 0,75	0,942	0,893	0,071	5
Estearico	3,0 – 5,5	0,955	0,916	0,073	5
Lignocérico	0 – 1,0	0,9761	0,954	0,076	6
Linoléico	35,0 – 55,0	0,966	0,936	0,845	3
Linolênico	2,0 – 7,0	0,978	0,958	0,33	6
Oléico	20,0 – 40,0	0,966	0,936	1,157	3
Palmítico	10,2 – 12,0	0,994	0,825	0,150	5
Cis-Vacênico	0,4 – 1,6	0,980	0,963	0,047	4

Em todos os modelos de predição para ácidos graxos o erro médio quadrático de calibração e validação (RMSECV) foi compatível com a faixa de concentração para os ácidos graxos analisados (PEREIRA et al., 2008). Os ácidos graxos: linoléico, oléico, palmítico, linolênico, esteárico e araquídico foram os mais expressivos em ordem de concentração como também foram os que tiveram melhor parâmetros de modelagem. Em relação as variáveis latentes, o modelo para o ácido araquídico forneceu o maior número de variáveis latentes na

modelagem. Isso poderá indicar um modelo superestimado para essa variável tendo em relação a sua estreita faixa de concentração que abrange valores abaixo de 1% de concentração.

Tabela 7. Parâmetros de calibração para predição de variáveis físico- químicas por FT-IR e PLS.

Variáveis Físico-Químicas	FC % (m/m)*	r	r²	RMSECV	nVL*
Acidez	0,2 – 1,2	0,965	0,934	0,057	4
Densidade	0,911 – 0,918	0,937	0,883	0,256	5
Índice de Iodo	100,0 – 140,0	0,942	0,893	0,071	3
Refração	1,468 – 1,474	0,955	0,916	0,073	4
Umidade	0,2 – 1,25	0,9761	0,954	0,076	4
Viscosidade	48 – 62	0,966	0,936	0,845	4

Observa-se que os modelos dos parâmetro físico-químicos foram menores que os de ácidos graxos em relação ao RMSECV e ao número de variáveis latentes. O modelo com maior número de variáveis latentes foi para a predição da densidade, porém, o seu RMSECV foi compatível com a faixa de densidade determinada (ZHANG et al., 2006).

Os resultados obtidos do PLS como método de calibração afim de estudos das características como, índice de acidez, índice de refração e viscosidade de óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja confirmaram ser um método vantajoso e eficaz.

5.2.2. Gráficos da calibração multivariada dos ácidos graxos

O modelo elaborado (calibrado e validado) foi, então, aplicado as amostras de óleos vegetais para a predição das concentrações dos ácidos graxos. Os resultados da predição dos valores das concentrações estão resumidos no gráficos das figuras de 9 a 18. O valor do coeficiente de correlação linear obtido e o *RMSECV* foram satisfatórios. Tanto as amostras do conjunto de validação como as amostras do conjunto de predição apresentaram-se distribuídas de

forma aleatória em torno da bissetriz, indicando ausência de erro sistemático no modelo *PLS*. O erro encontrado para predição da concentração dos ácidos graxos em geral nas amostras é muito baixo, com relação ao método de referência.

Portanto, pode-se afirmar que o modelo *PLS* é bastante promissor para a determinação de ácidos graxos nestes óleos vegetais.

O gráfico da Figura 9 apresenta o valor predito versus o valor de referência das concentrações de ácido araquídico para o conjunto de predição do modelo *PLS*. O valor da correlação obtido e o *RMSECV* foram respectivamente iguais a 0,9650 e 0,0571% (m/v). As amostras do conjunto de predição localizadas no gráfico da Figura 9 apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bissetriz, em um intervalo de 0,3 a 1,1%, sendo um indicativo ou tendência de que não ocorre erro sistemático no modelo *PLS*.

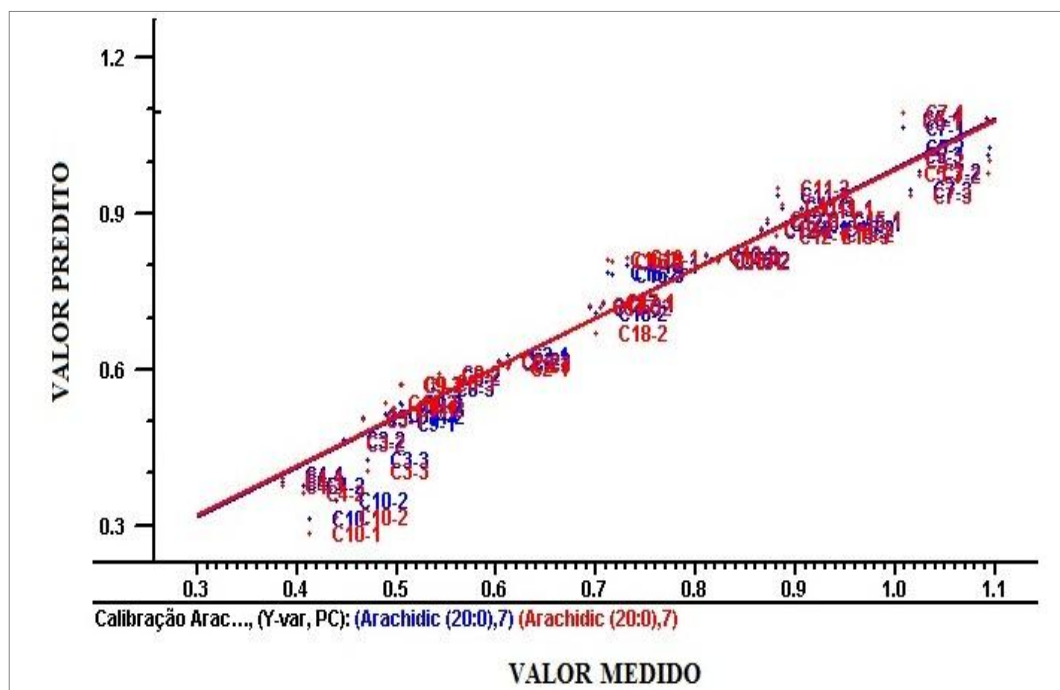


Figura 9- Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido araquídico.

O gráfico da Figura 10 apresenta o valor predito versus o valor de referência das concentrações de ácido behênico para o conjunto de predição do modelo *PLS*. O valor da correlação obtido e o *RMSECV* foram respectivamente iguais a 0,937 e 0,256% (m/v).

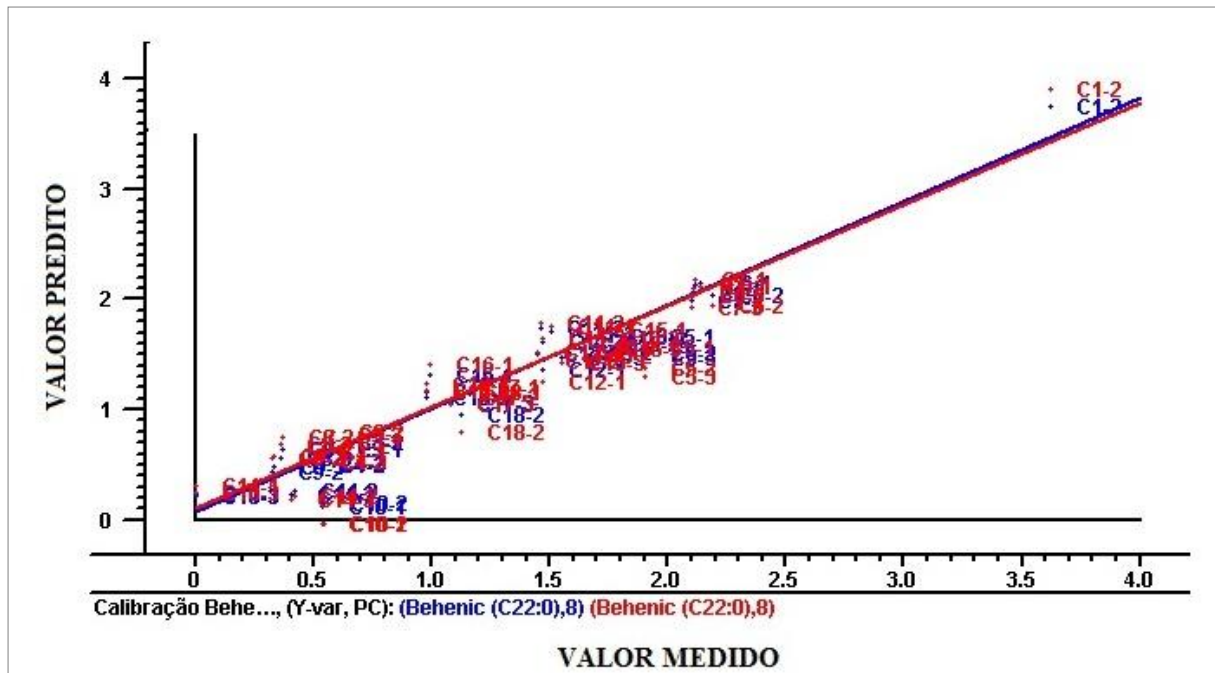


Figura 10 –Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido behênico.

As amostras do conjunto de predição localizadas no gráfico da Figura 10 apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bissetriz, em um intervalo de 0 a 3,0%, sendo um indicativo ou tendência de que não ocorre erro sistemático no modelo PLS.

O gráfico da Figura 11 apresenta o valor predito versus o valor de referência das concentrações de ácido cis-eicosanóico para o conjunto de predição do modelo *PLS*. O valor da correlação obtido e o *RMSECV* foram respectivamente iguais a 0,9423 e 0,071% (m/v).

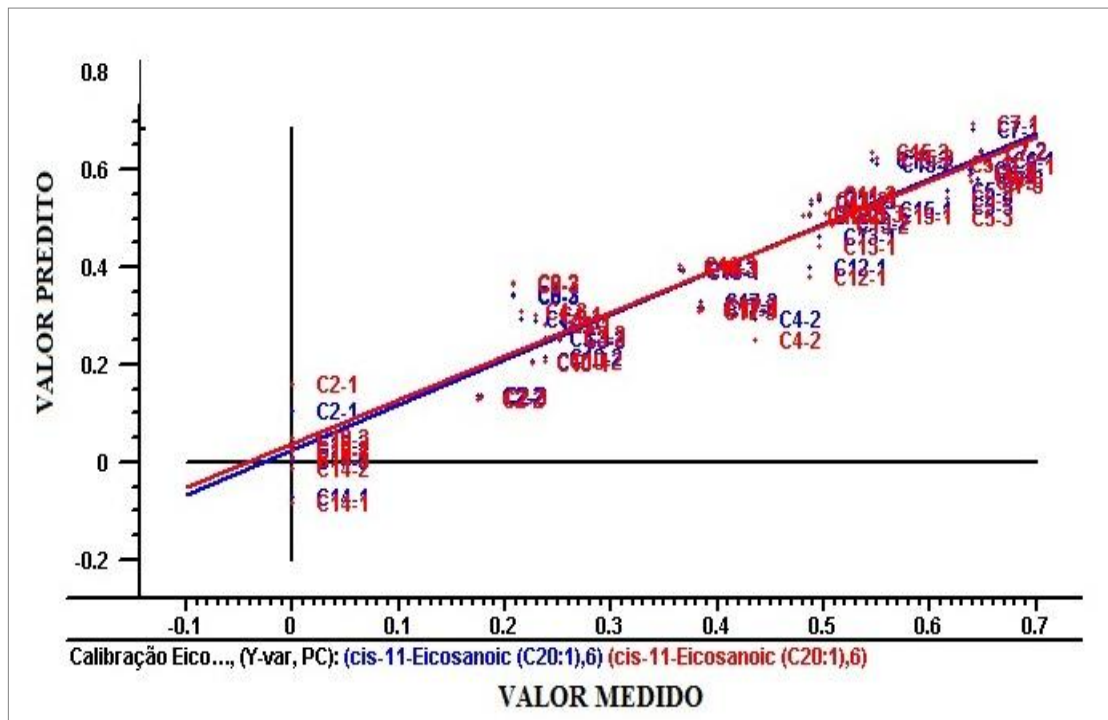


Figura 11- Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido Cis-Eicosanoico.

As amostras do conjunto de predição localizadas no gráfico da Figura 11 apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bissetriz, em um intervalo de 0 a 0,7%, sendo um indicativo ou tendência de que não ocorre erro sistemático no modelo PLS.

O gráfico do valor predito versus o valor de referência das concentrações do ácido esteárico para o conjunto de validação do modelo *PLS*, ilustrado na Figura 12, apresenta um *RMSECV* de 0,073%(m/v) e um coeficiente de correlação linear de 0.9553.

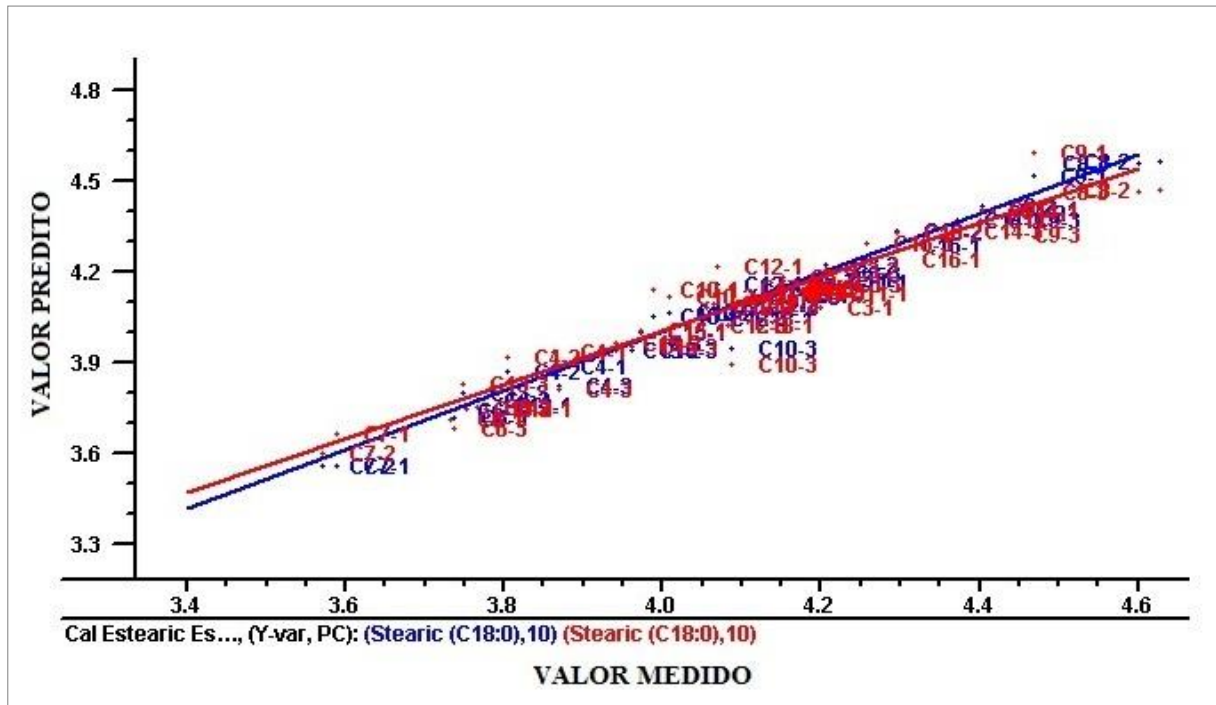


Figura 12- Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido esteárico.

Pode-se observar na Figura 12 que todos os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, em um intervalo de 3,6 a 4,6%, mostrando que não há erro sistemático nas previsões do modelo PLS do parâmetro estudado.

O gráfico do valor predito versus o valor de referência das concentrações do ácido lignocérico para o conjunto de validação do modelo *PLS*, ilustrado na Figura 13, apresenta um *RMSECV* de 0,0768%(m/v) e um coeficiente de correlação linear de 0.9761.

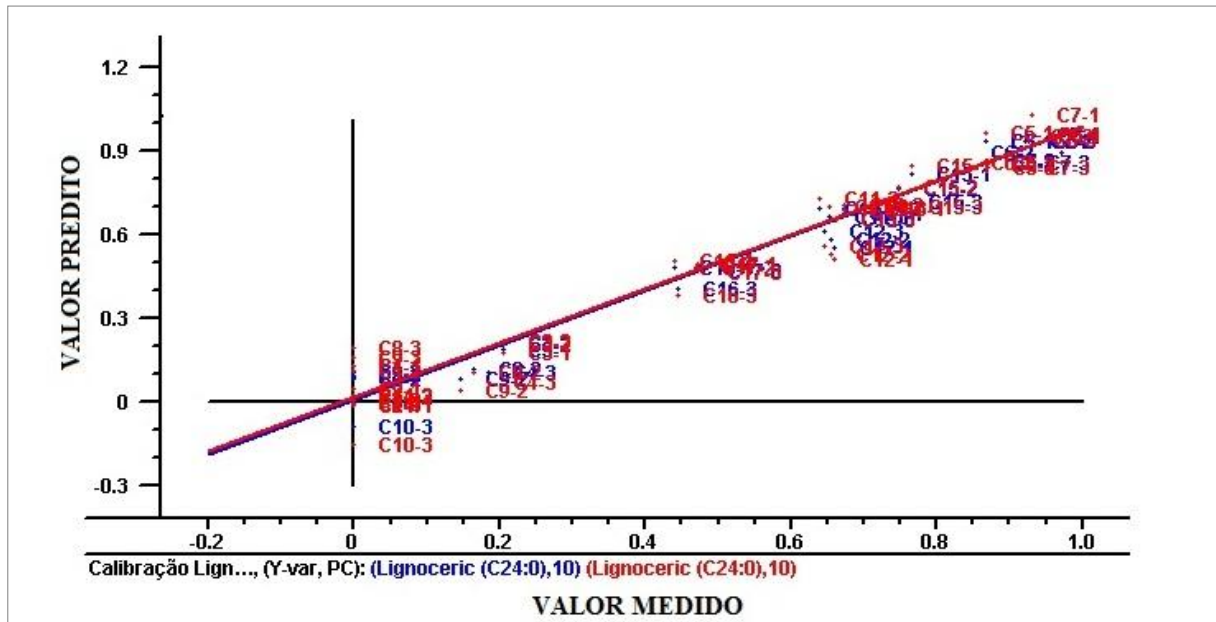


Figura 13- Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido lignocérico.

Pode-se observar nas Figura 13 que todos os pontos estão distribuídos em torno da linha da bisetriz, em um intervalo de 0 a 1,0%, mostrando que não há erro sistemático nas previsões do modelo PLS do parâmetro estudado.

O gráfico do valor predito versus o valor de referência das concentrações do ácido linoléico para o conjunto de validação do modelo *PLS*, ilustrado na Figura 14, apresenta um *RMSECV* de 0,845%(m/v) e um coeficiente de correlação linear de 0.9663.

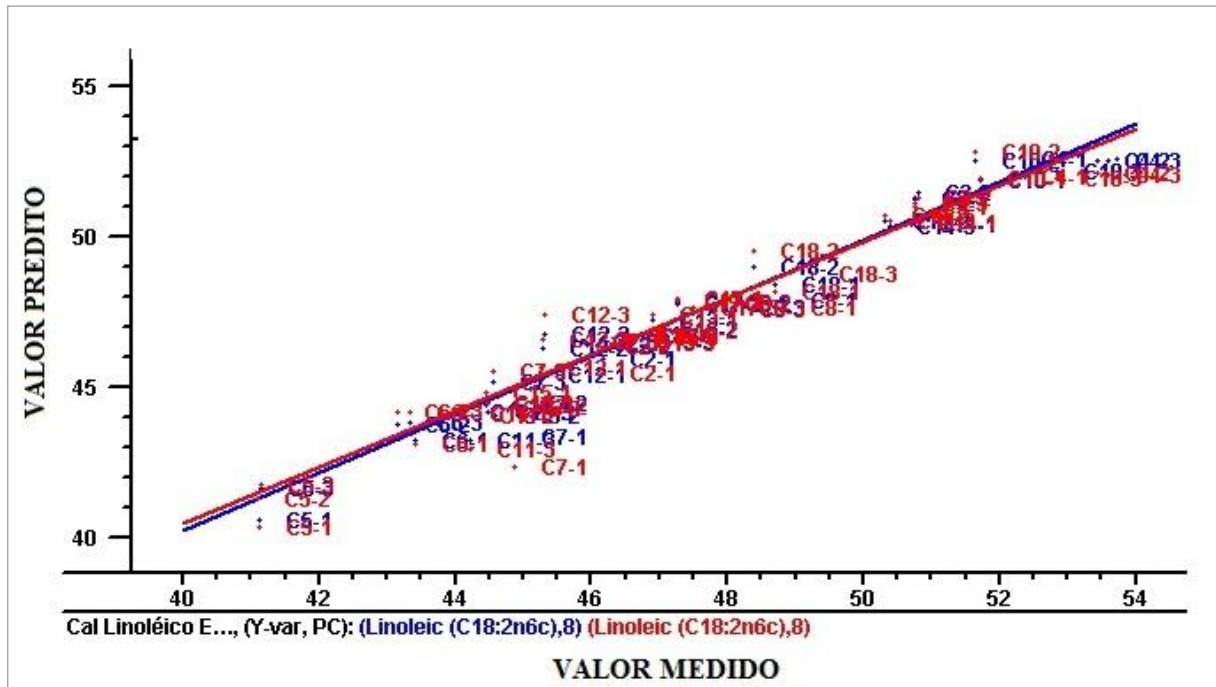


Figura 14- Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido linoleico.

Pode-se observar nas Figura 14 que todos os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, em um intervalo de 41 a 53%, mostrando que não há erro sistemático nas previsões do modelo PLS do parâmetro estudado.

O gráfico da Figura 15 apresenta o valor predito versus o valor de referência das concentrações de ácido linolênico para o conjunto de predição do modelo *PLS*. O valor da correlação obtido e o *RMSECV* foram respectivamente iguais a 0,9782 e 0,3342% (m/v).

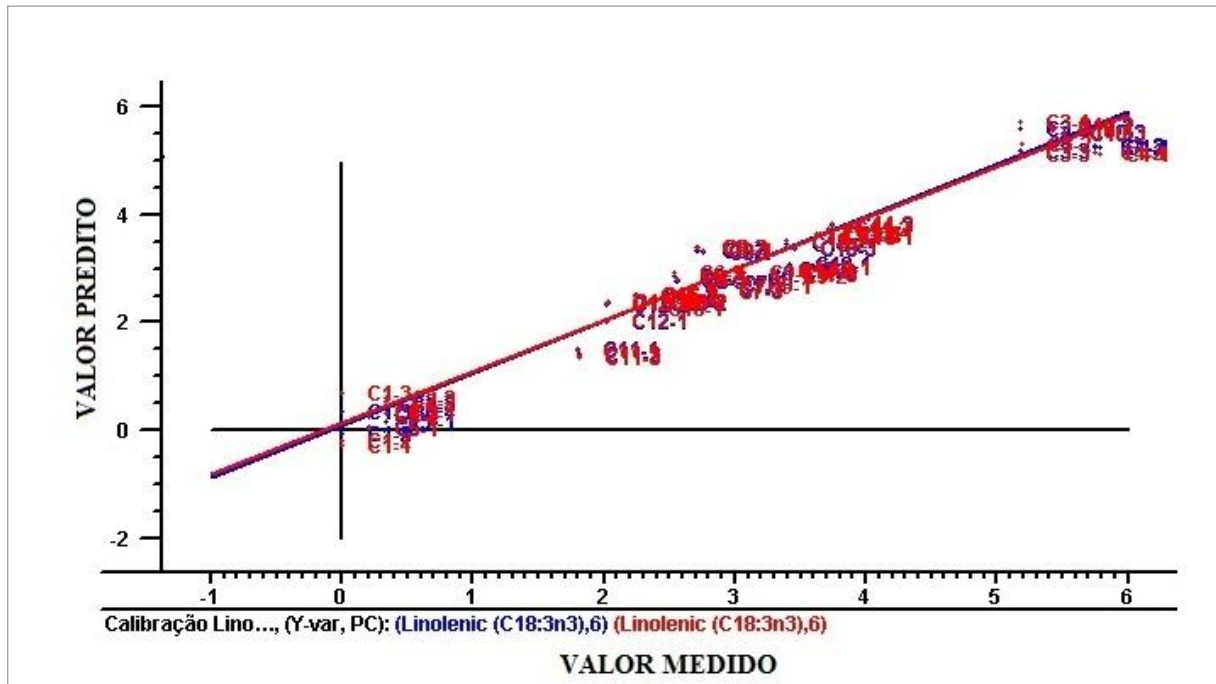


Figura 15- Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido linolênico.

As amostras do conjunto de predição localizadas no gráfico da Figura 15 apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bissetriz, em um intervalo de 0 a 6%, sendo um indicativo ou tendência de que não ocorre erro sistemático no modelo PLS.

O gráfico da Figura 16 apresenta o valor predito versus o valor de referência das concentrações de ácido oléico para o conjunto de predição do modelo *PLS*. O valor da correlação obtido e o *RMSECV* foram respectivamente iguais a 0,9668 e 1,157% (m/v).

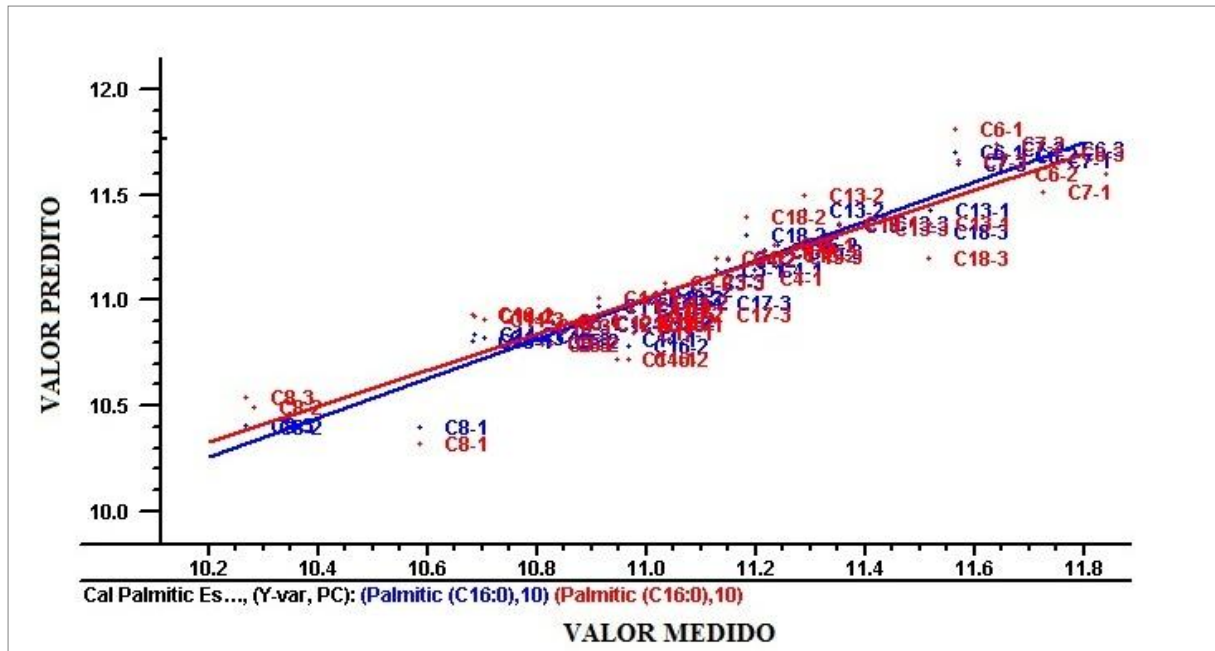


Figura 17- Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido palmítico.

Pode-se observar na Figura 17 que todos os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, em um intervalo de 10,2 a 11,8%, mostrando que não há erro sistemático nas previsões do modelo PLS do parâmetro estudado.

O gráfico do valor predito versus o valor de referência das concentrações do ácido cis-vacênico para o conjunto de validação do modelo *PLS*, ilustrado na Figura 18, apresenta um *RMSECV* de 0,047%(m/v) e um coeficiente de correlação linear de 0.9803.

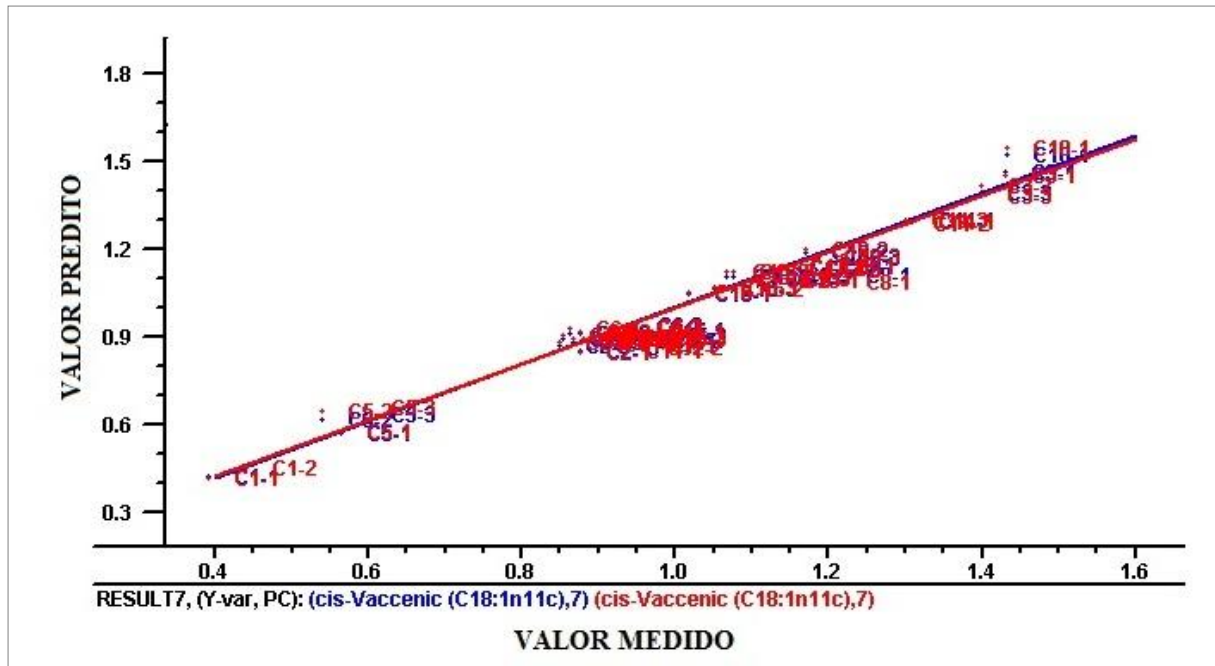


Figura 18- Representação gráfica da correlação por PLS dos valores preditos versus valores medidos para o ácido vacênico.

As amostras do conjunto de predição localizadas no gráfico da Figura 18 apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bissetriz, em um intervalo de 0,4 a 1,6%, sendo um indicativo ou tendência de que não ocorre erro sistemático no modelo PLS.

5.2.3. Gráficos da calibração multivariada das variáveis físico-químicas

O modelo elaborado (calibrado e validado) foi, então, aplicado as amostras de óleos vegetais para a predição dos valores dos parâmetros físico-químicos. Os resultados da predição dos valores das concentrações estão resumidos nas figuras de 19 a 24. O valor do coeficiente de correlação linear obtido e o *RMSECV* foram satisfatórios. Tanto as amostras do conjunto de validação como as amostras do conjunto de predição apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bissetriz, indicando ausência de erro sistemático no modelo *PLS*. O erro encontrado para predição dos valores em geral nas amostras é muito baixo, com relação ao método de referência.

Portanto, pode-se afirmar que o modelo *PLS* é bastante promissor para a determinação de ácidos graxos nestes óleos vegetais.

A partir das variáveis selecionadas, construiu-se e validou-se o modelo *PLS*. A Figura 19 ilustra o gráfico do valor predito versus o valor de referência dos valores de acidez para o conjunto de validação do modelo *PLS*. O valor do coeficiente de correlação linear e do *RMSECV* obtido foram respectivamente 0,9564 e 0,050% (m/v).

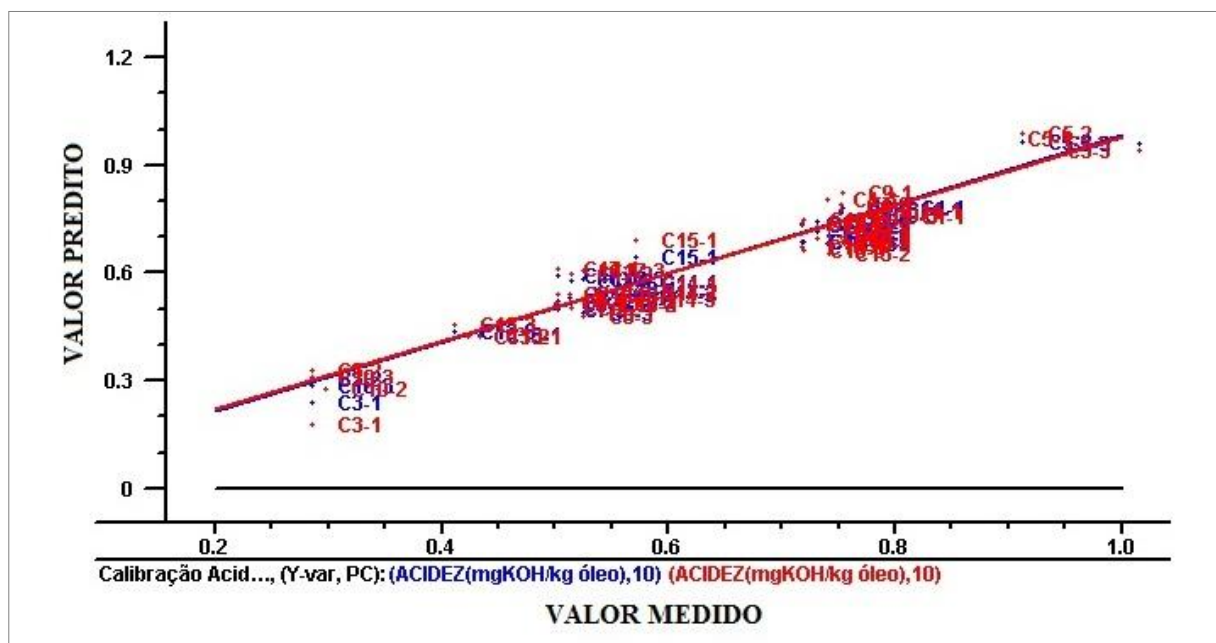


Figura 19- Representação gráfica da correlação por PLS das concentrações medidas versus concentrações preditas para o índice de acidez, na construção do modelo de calibração para a acidez.

As amostras do conjunto de predição localizadas no gráfico da Figura 19 apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bissetriz, em um intervalo de 0,3 a 1,0%, sendo um indicativo ou tendência de que não ocorre erro sistemático no modelo PLS (PEREIRA et al., 2007).

O gráfico do valor predito versus o valor de referência dos valores da densidade para o conjunto de validação do modelo PLS, ilustrado na Figura 20, apresenta um *RMSECV* de 0,00048%(m/v) e um coeficiente de correlação linear de 0.9398.

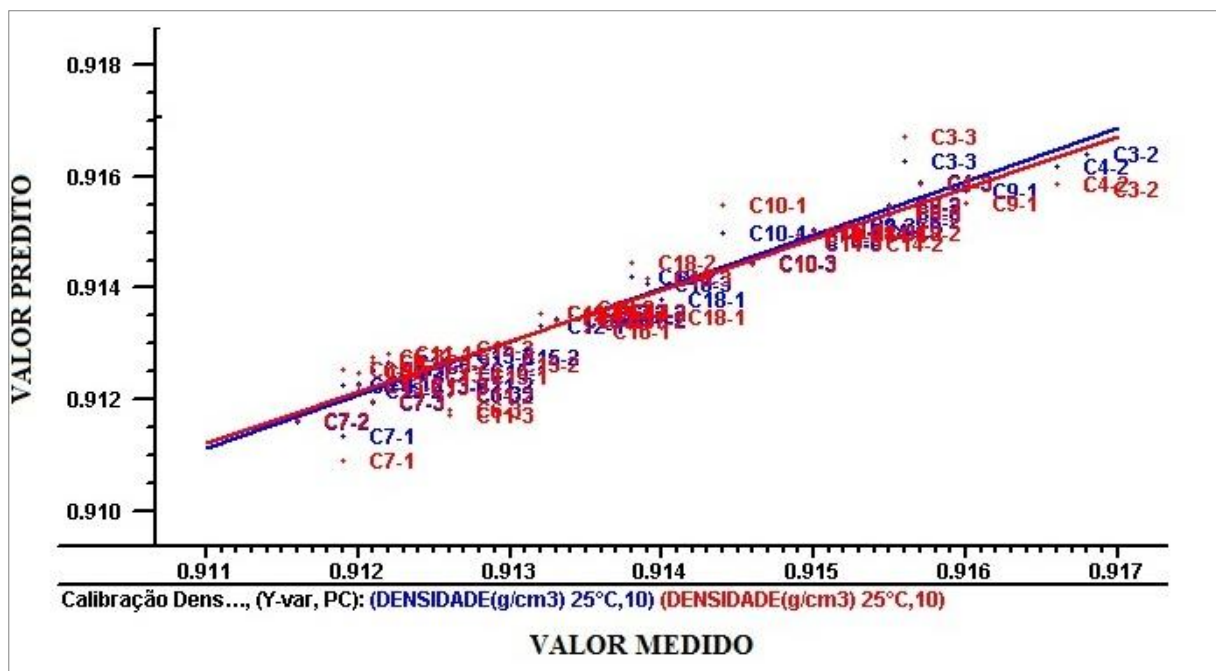


Figura 20- Representação gráfica da correlação por PLS das concentrações medidas versus concentrações preditas para a densidade, na construção do modelo de calibração para a densidade.

Pode-se observar na Figura 20 que todos os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, em um intervalo de 0,911 a 0,917%, mostrando que não há erro sistemático nas previsões do modelo PLS do parâmetro estudado.

O gráfico da Figura 21 apresenta o valor predito versus o valor de referência dos valores do índice de iodo para o conjunto de predição do modelo *PLS*. O valor da correlação obtido e o *RMSECV* foram respectivamente iguais a 0,8978 e 2,0489% (m/v).

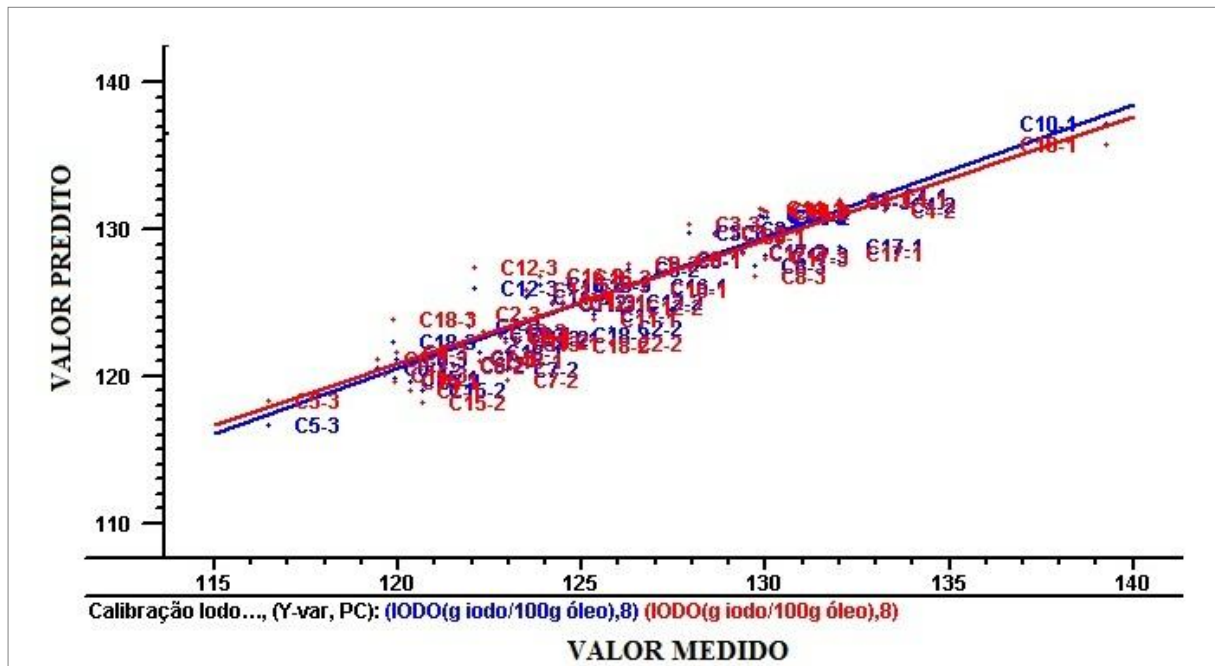


Figura 21- Representação gráfica da correlação por PLS das concentrações medidas versus concentrações preditas para o índice de iodo, na construção do modelo de calibração para a para o índice de iodo.

As amostras do conjunto de predição localizadas no gráfico da Figura 21 apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bissetriz, em um intervalo de 116 a 140g/100g de óleo sendo um indicativo ou tendência de que não ocorre erro sistemático no modelo PLS.

O gráfico da Figura 22 apresenta o valor predito versus o valor de referência dos valores da refração para o conjunto de predição do modelo *PLS*. O valor da correlação obtido e o *RMSECV* foram respectivamente iguais a 0,9374 e 0,00025% (m/v).

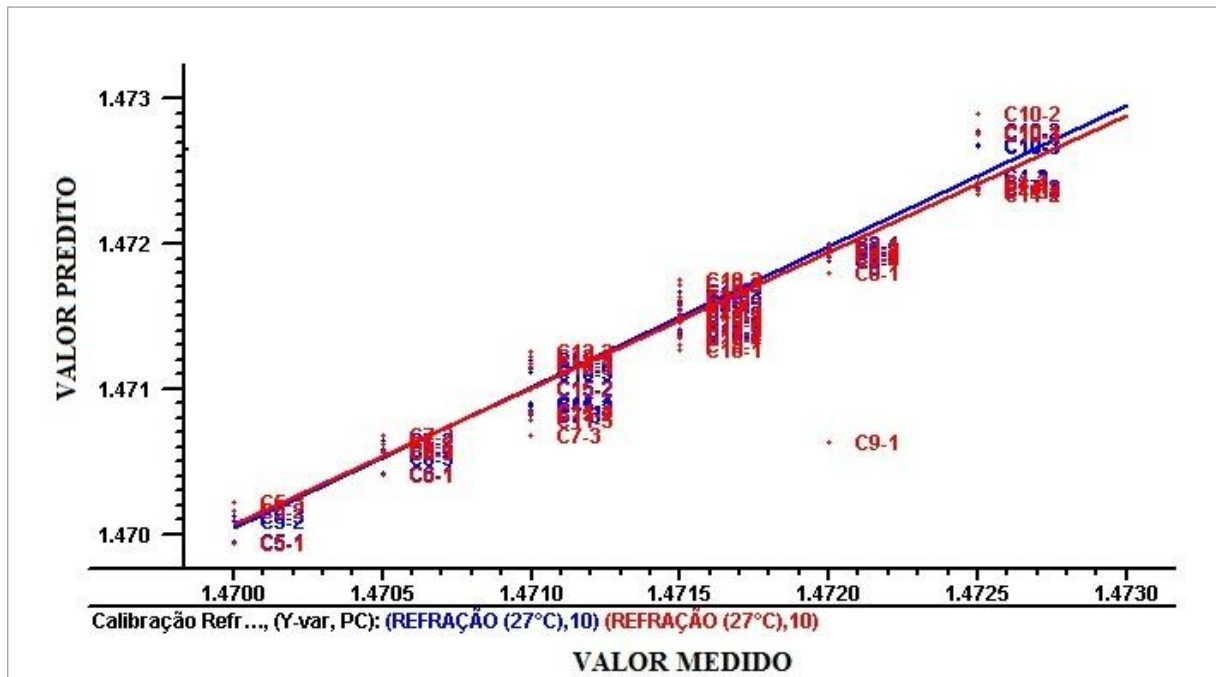


Figura 22- Representação gráfica da correlação por PLS das concentrações medidas versus concentrações preditas para o índice de refração, na construção do modelo de calibração para a o índice de refração.

Pode-se observar na Figura 22 que todos os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, em um intervalo de 1,4700 a 1,4726, mostrando que não há erro sistemático nas previsões do modelo PLS do parâmetro estudado.

O gráfico do valor predito versus o valor de referência das concentrações da umidade para o conjunto de validação do modelo *PLS*, ilustrado na Figura 23, apresenta um *RMSECV* de 0,1067%(m/v) e um coeficiente de correlação linear de 0,8868.

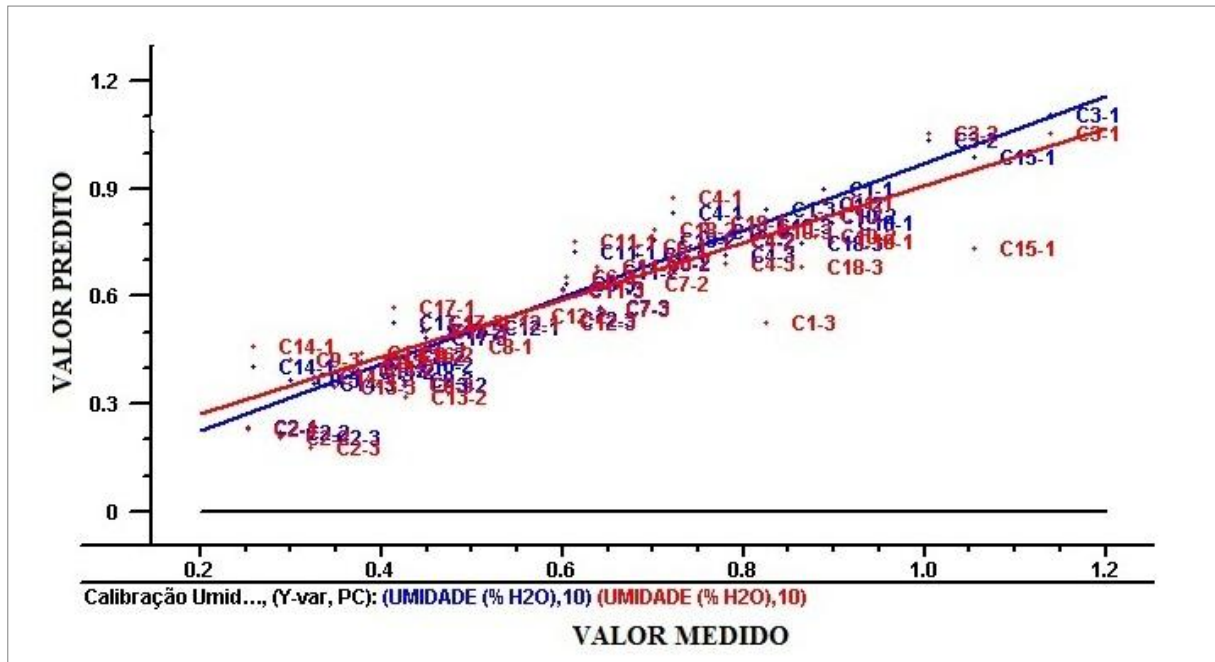


Figura 23- Representação gráfica da correlação por PLS das concentrações medidas versus concentrações preditas para a umidade, na construção do modelo de calibração para a umidade.

As amostras do conjunto de predição localizadas no gráfico da Figura 23 apresentaram-se distribuídas de forma aleatória em torno da bisetriz, em um intervalo de 0,25 a 1,2%, sendo um indicativo ou tendência de que não ocorre erro sistemático no modelo PLS.

O gráfico do valor predito versus o valor de referência das concentrações da viscosidade para o conjunto de validação do modelo *PLS*, ilustrado na Figura 24, apresenta um *RMSECV* de 0,5943%(m/v) e um coeficiente de correlação linear de 0.9576.

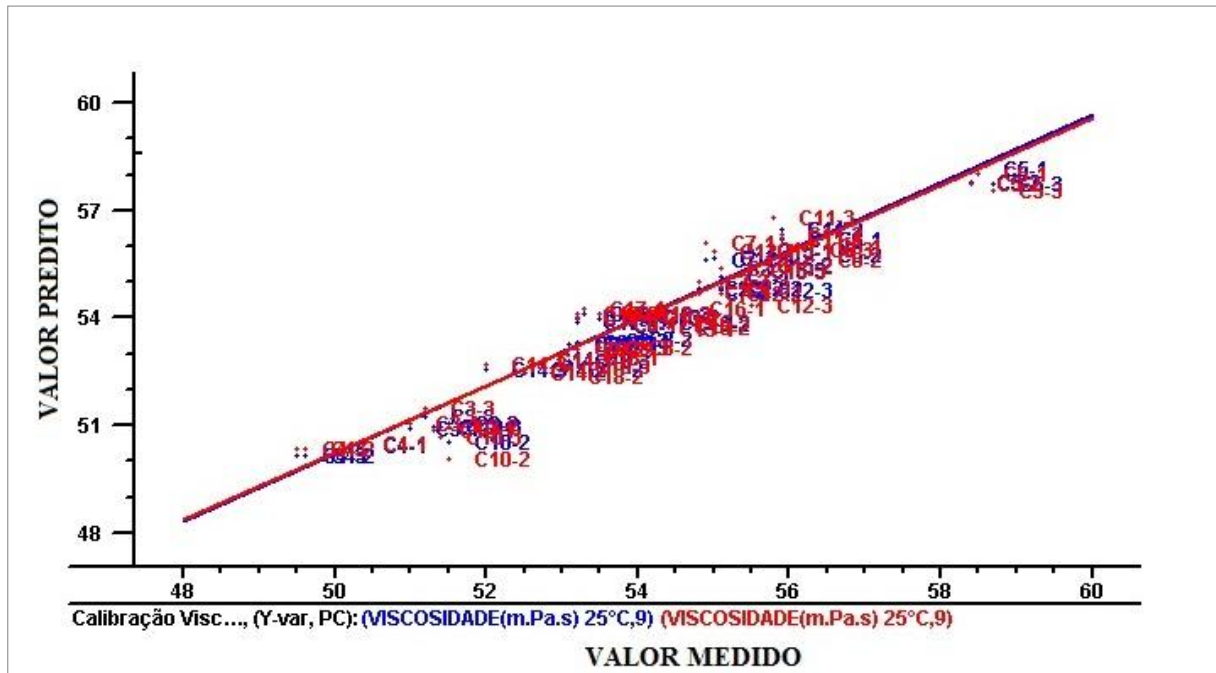


Figura 24- Representação gráfica da correlação por PLS das concentrações medidas versus concentrações previstas para a viscosidade, na construção do modelo de calibração para a viscosidade.

Pode-se observar na Figura 24 que todos os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, em um intervalo de 49,5 a 59,5; mostrando que não há erro sistemático nas previsões do modelo PLS do parâmetro estudado.

6. CONCLUSÃO

1. Os modelos PLS obtidos são eficientes e robustos, visto que apresentaram baixos valores de RMSECVs e bons valores de correlação para acidez, índice de iodo, umidade, índice de refração e viscosidade na faixa de cada parâmetro;
2. Uma calibração simples pode ser realizada com sucesso para cada parâmetro, sem a necessidade de desenvolver um modelo separado para cada tipo de óleo vegetal;
3. Medidas de espectros individuais permitem estimar de forma simultânea parâmetros de qualidade, tais como: índice de acidez, índice de refração, viscosidade e ácidos graxos em misturas de quatro tipos de óleos vegetais comestíveis (amendoim, gergelim, maracujá e soja);
4. É possível empregar a combinação da espectrometria de infravermelho médio com um modelo por mínimos quadrados parciais (PLS) na análise de óleos vegetais.
5. A PLS, em conjunto com a predição por Infravermelho médio foi eficaz para a construção dos modelos de calibração.

Propostas Futuras

Pretende-se, como continuidade desse trabalho:

1. *Ampliar o modelo desenvolvido em outros tipos de óleos vegetais e para a determinação de outros parâmetros de qualidade, tais como: índice de peróxido ;*
2. *Melhorar a capacidade de predição dos modelos elaborados;*
3. *Comparar o desempenho de modelos de calibração multivariada PLS frente aos parâmetros estabelecidos pela ANVISA.*

7. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. K. **Obtenção de misturas de óleos vegetais: otimização, caracterização e predição de propriedades físicas e químicas**. Campina Grande, 2012. 76f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande.

AMARAL, J. S.; CUNHA, S.C.; ALVES, M. R.; PEREIRA, J. A.; SEABRA, R. M.; OLIVEIRA, A. B. P. P. Triacylglycerol composition of walnut (*Juglans regia* L.) cultivars: Characterization by HPLC-CLSD and chemometrics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.7964-7969. 2004.

ANJO, D. F. C. Alimentos funcionais em angiologia e cirurgia vascular. **Jornal Vascular Brasileiro**, v.3, n.2, p.145-154, 2004.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 20 de junho de 2000. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais.

AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society v.1-2**. 5 ed. Champaign, AOCS, 1998.

ARAÚJO, J. B.; SEVERINO, L. S.; LUCENA, A. M. A.; FREIRE, M. A. O. ; GRIMARÃES, M. M. B.; BELTRÃO, N. E. de M. Índice de acidez do óleo de quatro cultivares de mamona extraído por mini-prensa laboratorial. In: Congresso Brasileiro de Mamona, 2, **Anais...** 2006, Aracaju, SE, 2006. CD-Rom

BALABIN, R. M.; SMIRNOV, S. V. Melanine detection by mid- and near-infrared (MIR/NIR) spectroscopy: A quick and sensitive method for dairy products analysis including liquid milk, infant formula, and milk powder. **Talanta**, v. 85, p. 562-568, 2011.

BEEB, K.R.; Pell, R.J.; Seasholtz, B., **Chemometrics - A Practical Guide**, Wiley, Nova Iorque, 1998.

BELTRÃO, N. E. de M.; FREIRE, E. C.; LIMA, E. F. **Gergelim: cultura no trópico semi-árido nordestino**. Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 1994. 52p. (EMBRAPA-CNPA. Circular Técnica, 18).

BLANCO, M.; VILARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. **Trends in Analytical Chemistry**, v.21, n.4, p.240-250, 2002.

BRERETON, R. G. **Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant**. Chichester, John Wiley, 2003, 489p.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W., **Handbook of Near-Infrared Analysis, 3rd ed**, (practical spectroscopy, 35), CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.

COSTA, D. P.; SANTOS, S. C.; SERAPHIN, J. C.; FERRI, P. H. Seasonal variability of essential oils of *Eugenia uniflora* leaves. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.20, n.6, p.1287-1293, 2009.

COSTA, M. L. M.; GONDIM, T. M. S.; ARAÚJO I. M. S.; MILANI, M.; SOUSA, J. S.; FEITOSA, R. M. Características físico-químicas de sementes de genótipos de gergelim. **Revista Brasileira de Biociências**, v.5, p.867-869, 2007.

COZZOLINO, D.; MURRAY, I. **Analysis of animal by-products**. In: C.A. ROBERTS, WORKMAN Jr., J.; REEVES, J. B.. Near infrared spectroscopy in agriculture. 3 ed. Wisconsin, USA: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 2004. p. 647-662.

DIN, J. N.; NEWBY, D. E.; FLAPAN, A. D. Omega 3 fatty acids and cardiovascular disease: fishing for a natural treatment. **British Medical Journal**, v.328, n.7430, p.30-35, 2004.

FERRÃO, M. F.; CARVALHO, C. W.; MÜLLER, E. I.; DAVANZO, C. U. Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo empregando NIR-PLS e DRIFT-PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.3, p.333-340, 2004.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p.19-23, 2005.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá – Aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.26, n.1, p.101-102, 2004.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v.22, p.724-731, 1999.

FILZMOSER, P.; HRON, K.; REIMANN, C. Principal component analysis for compositional data with outliers. **Envirometrics**, v.20, n.6, p.621-632, 2009.

FRANKEL, E. N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. **Food Chemistry**, v.71, n.3, p.255-259, 1996.

FREIRE, R. M. M., NARAIN, N., MIGUEL, A. M. R. O., SANTOS, R. C. **Aspectos nutricionais de amendoim e seus derivados**. In: SANTOS, R. C. O agronegócio do amendoim no Brasil. Ed. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005, p.391–395.

FREITAS, G. A. **Produção e área colhida de amendoim no Nordeste**. Banco do Nordeste, 2011. 8p. (Informe Rural ETENE, ano V, n.3)

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J. S. Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v.30, n.8, p.2016-2019, 2007.

GAMBARRA-NETO, F. F.; MARINO, G.; ARAÚJO, M. C. U.; MEDEIROS, E. P.; LIMA, R. S. Classification of edible vegetable oils using square wave voltammetry with multivariate data analysis. **Talanta**, v. 77, p. 1660-1666, 2008.

HARTMAN, L. E LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v.22, n.8, p.475-476, 1973.

HELPER, G. A.; FERRÃO, M. F.; FERREIRA, C. V.; HERMES, N. Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4. p. 779-786, 2006.

IAL - Instituto Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. IAL. 2008. Disponível em: <<http://www.ial.sp.gov.br>>. Acesso em: 14 dez. 2011.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Comunicação Social, 2011. Diretoria de Pesquisas. Departamento de Agropecuária. Disponível em:< <http://www.ibge.gov.br> />. Acesso em 03 ago. 2012.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção agrícola municipal 2009**. Comunicação Social, 2009. Diretoria de Pesquisas. Departamento de Agropecuária. Disponível em:< <http://www.ibge.gov.br> />. Acesso em 04 jul. 2012.

KILLNER, M. H. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C. A PLS regression model using NIR spectroscopy for on-line monitoring of the biodiesel production reaction. **Fuel**, v. 90, p. 3268-3273, 2011.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v.9, n.5, p.1008-1014, 2005.

LORENZI, H.; MATOS, J. A. Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas. **Nova Odessa**: Instituto Plantarum, 2003.

LOTTENBERG, A. M. P. Importância da gordura alimentar na prevenção e no controle de distúrbios metabólicos e da doença cardiovascular. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia**, p.53-55, 2009.

MAGRID, T.; MARGALY, T. A. **Compendium de Fitoterapia Herbarium**. 2º ed, 1995.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**, v.19, n.6, p.761-770, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. Ed. São Paulo, SP. Editora Varela. 1998. 150p.

NASCIMENTO, J. A.; DIONÍSIO, A. G. G.; NASCIMENTO, E. C. L. do; F, REITAS, S. K. B.; ARAÚJO, M. C. U. de. Análise *screening* de vinhos empregando um analisador de fluxo-batelada, espectroscopia UV-VIS e quimiometria. **Química Nova**, v.33, n.2, p.351-357, 2010.

NUNES, P. S. Produção e consumo de óleos vegetais no brasil. **Departamento de Estudos Sócio-Econômicos**, DESER, N. 159, 2007.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils, technomic publishing company**. Lancaster, Pennsylvania, 1998.

OLIVEIRA, F. C. C. **Modelos de calibração multivariada associados à espectroscopia vibracional para análise de misturas diesel- óleos vegetais**. Brasília, 2006. 120f. Dissertação (Mestrado em Química)-Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília.

OLIVEIRA, F. C. C.; de SOUZA, A. T. P. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; RUBIM, J. C. **Química Nova**, v. 27, p. 218, 2004.

OLIVEIRA, J.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, v. 69, p. 1278-1284, 2006.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, p.198-219, 2003.

PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis.** João Pessoa, 2007. 75f. Dissertação (Mestrado em Química)-Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

PEREIRA, A. F. C.; PONTES, M. J. C.; GAMBARRA NETO, F. F.; SANTOS, S. R.B.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. NIR spectrometric determination of quality parameters in vegetable oils using *i*PLS and variable selection. **Food Reseach International**. v.41, p.341-348, 2008.

PEREIRA, A. F. C.; PONTES, M. J. C.; GAMBARRA NETO, F. F.; SANTOS, S. R. B.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. V. NIR spectrometric determination of quality parameters in vegetable oil using *i*PLS and variable selection. **Science Direct Food Research International**, n.41, p.341-348, 2007.

QUEIROGA, V. de P.; SILVA, O. R. R. F. da. **Tecnologias utilizadas no cultivo do gergelim mecanizado.** Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 2008. 142p. (EMBRAPA-CNPA, Documentos, 203).

QUEIROGA, V. de P.; ARRIEL, N. H. C.; BELTRÃO, N. E. de M.; SILVA, O. R. R. da.; GONDIM, T. M. de S.; FIRMINO, P. de T.; CARTAXO, W. V.; SILVA, A. C.; VALE, D. G.; NÓBREGA, D. A. **Cultivo Ecológico do Gergelim: Alternativa de Produção para Comunidades de Produtores Familiares da Região Semi-árida do Nordeste.** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2007. 53p. (Embrapa Algodão. Documentos, 171).

RAPOSO, H. F. Efeito dos ácidos graxos n-3 e n-6 na expressão de genes do metabolismo de lipídeos e risco de arterosclerose. **Revista de Nutrição**. Campinas, v.23, n.5, p.871-879, 2010.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: Aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n.27, p.60-67, 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo, SP. Instituto Mauá de Tecnologia, Edgard Blucher. 2004. 184p.

RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A.; ANTON, C. Propriedades físicas de lipídeos estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.2, p.226-233, 2003.

SANTOS, R. C. dos; FREIRE, R. M. M.; SUASSUNA, T. de F.; REGO, G. M. Novas Cultivares – BRS Havana: nova cultivar de amendoim de pele clara. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.4, n.8, p.1337-1339, 2006.

SENA, M. M. de; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análises de solos. **Química Nova**, v.23, n.4, p.547-556, 2000.

SILVA, F. G.; OLIVEIRA, C. B. A.; PINTA, J. E. B. P.; NASCIMENTO, V. E.; SANTOS, S. C.; SERAPHIN, J. C.; FERRI, P. H. Seasonal variability in the essential oils of wild and cultivated *Baccharis trimera*. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.18, n.5, p.990-997, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMBLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7 ed. John Wiley & Sons, INC, 2005.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, R.S. **Principles of instrumental analysis**. 6 ed. Saunders College, 2006.

SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; KARLOVITS, G.; SZLYK, E. Determination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrometric methods. **Talanta**, v. 76, p. 899-905, 2008.

TOCCHINI, R. P. **III Processamento: Produtos, caracterização e utilização**. In: Maracujá: cultura, matéria-prima e aspectos econômicos. 2. ed. Campinas: Ital, 1994. p.161-175.

TSUMISUMI, C. Y. **Saúde em soja**. Teresina: FAPEPI, 2005. (FAPEPI, Sapiência. Informativo Científico da FAPEPI, ano II, n. 4).

VÉRAS, G.; GOMES, A. de A.; SILVA, A. C. da; BRITO, A. L. B. de; ALMEIDA, P. B. A. de; MEDEIROS, E. P. Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques. **Talanta**, v.83, p.565-568, 2010.

VIEIRA, M. A. R.; CARVALHO, C. R. L.; SCOTT, M. D. S.; MELLETI, L. M. M.; TEIXEIRA, J. P. F.; AMBROSIO, L. A.; MARQUES, M. O. M. Caracterização química do óleo fixo das sementes de espécies de maracujá. In: ABH – Associação Brasileira de Horticultura, 2006. **Anais...** Disponível em:< <http://www.abhorticultura.com.br/>>. Acesso em: 21 ago. 2012.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: Importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 400-407, 1996.

VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de bioquímica**. Ed. Porto Alegre. Editora Artmed, 2000.

ZHANG, G.; NI, Y.; CHURCHILL, J.; KOKOT, S. Authentication of vegetable oils on the basis of their physic-chemical properties with the aid of chemometrics. **Talanta**, v. 70, p. 293-300, 2006.

