



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA
COPEAG - COORD. DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. AGRÍCOLA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Dissertação de Mestrado

CLASSIFICAÇÃO E PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS
USANDO MEDIDAS DE RMN E ANÁLISE MULTIVARIADA

PATRÍCIA RODRIGUES PÊ

Campina Grande
Paraíba



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA**



DISSERTAÇÃO

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM PROCESSAMENTO E ARMAZENAMENTO
DE PRODUTOS AGRÍCOLAS**

**CLASSIFICAÇÃO E PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS
USANDO MEDIDAS DE RMN E ANÁLISE MULTIVARIADA**

PATRÍCIA RODRIGUES PÊ

**Campina Grande, Paraíba
AGOSTO, 2009**

**CLASSIFICAÇÃO E PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS
USANDO MEDIDAS DE RMN E ANÁLISE MULTIVARIADA**

PATRÍCIA RODRIGUES PÊ

**Dissertação apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola da Universidade Federal
de Campina Grande, como parte
dos requisitos necessários para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Agrícola.**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas.

ORIENTADORES: Prof^a. Dra. Maria Elita Martins Duarte (UFCG)
Dr. Everaldo Paulo de Medeiros (EMBRAPA ALGODÃO)

**Campina Grande, Paraíba
AGOSTO, 2009**

DIGITALIZAÇÃO:
SISTEMOTECA - UFCG

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

P349c

Pê, Patrícia Rodrigues

Classificação e predição da viscosidade de óleos vegetais usando medidas de RMN e análise multivariada / Patrícia Rodrigues Pê — Campina Grande, 2009.

55 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)- Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

Referências.

Orientadores: Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte; Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros.

1. Controle de Qualidade — Óleos Vegetais 2. Quimiometria
3. RMN de H¹ de Baixo Campo I. Título.

1. Óleos Vegetais

CDU 665.3 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA



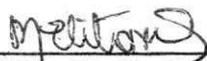
PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DA MESTRANDA

PATRÍCIA RODRIGUES PÊ

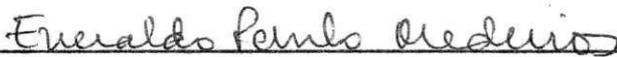
CLASSIFICAÇÃO E PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS USANDO
MEDIDAS DE RMN E ANÁLISE MULTIVARIADA

BANCA EXAMINADORA

PARECER


Dra. Maria Eliça Martins Duarte – Orientadora

APROVADO


Dr. Everaldo Paulo de Medeiros – Orientador

APROVADO


Dr. Juarez Paz Pedroza – Examinador

Aprovada


Dra. Josivanda Palmeira Gomes – Examinadora

APROVADO

AGOSTO - 2009

DEDICÁTORIA

A uma mulher muito especial, que me gerou e me colocou no mundo (**Genilde**); sem ela e sem a sua dedicação eu não teria forças de lutar pelos meus ideais. A ela devo tudo que sou hoje, pois ela é a maior incentivadora de meu crescimento, jamais me deixando desistir, por mais difícil que seja o caminho a trilhar. A minha irmã e amiga **Fabrícia**, que abdicou do seu próprio crescimento em prol do meu, para que eu pudesse chegar até aqui, sendo sempre uma irmã presente em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, ser supremo e divino, que sempre iluminou minha mente com Sua sabedoria e dirigiu meus passos dando-me a certeza de Sua presença constante. Sem “Deus” e sem Sua luz divina a me guiar, eu não estaria aqui realizando e conquistando um dos meus ideais. A Nossa Senhora da Conceição, por me ter coberto com Seu manto sagrado e prestado socorro nas horas de aflição.

A meu Pai, Irineu, e cunhado Misael, que outrora sempre me incentivaram a chegar o mais longe que eu pudesse.

A minha irmã, Ana, por suas palavras de conforto e carinho.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) pela possibilidade de cursar o mestrado em uma instituição bem conceituada.

À EMBRAPA, por disponibilizar suas dependências e equipamentos na execução do trabalho, e a Thaíse, que foi de extrema importância em seus conhecimentos compartilhados.

Ao CNPq pela bolsa concedida e apoio do projeto Prospecção de Oleaginosas Para Produção de Biodiesel na Região Nordeste (Processo: 552868/ 2007-8) para realização deste trabalho.

A professora Dra. Maria Elita Martins Duarte, por todos os conhecimentos compartilhados. Ao Dr. Everaldo Paulo de Medeiros, pela oportunidade de crescer com seus conhecimentos e experiências, fazendo assim com que eu chegasse ao final desta jornada.

Ao professor Dr. Juarez Paz Pedroza, por ter aceitado o convite de fazer parte da banca.

A Francisco e Ana, da UEPB por terem me auxiliado nos laboratórios do CCT.

Ao Professor Germano Veras da UEPB pelo uso do Statistica na análise de HCA.

À Coordenação do Curso, em especial à Professora Dra. Josivanda Palmeira Gomes, a qual me iluminou nos momentos em que mais precisei.

Às amigas Dona Joana, Alcione, madrinhas Ilda e Alice, Zezé, Carlos e José Alves, por todas as vezes que souberam transformar momentos de incerteza e angústia, em grandes momentos de felicidade e paz interior.

Às amigas Adailma e Clébia, peças fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, sendo leais a todo momento. A Denise, Tânila e Conceição, pelo intenso apoio e amizade demonstrada. Ao grande amigo Jofran, pela fiel amizade de longa data.

Às grandes amigas Débora e Niédja, pela força e sincera amizade que sempre dedicaram à minha pessoa, formando um verdadeiro “casamento”. Na alegria, na tristeza...

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO I.....	1
1- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	3
2- OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO III.....	4
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Óleos vegetais	4
3.1.1. Soja.....	6
3.1.2. Algodão.....	6
3.1.3. Arroz	7
3.1.4. Milho	8
3.1.5. Canola	9
3.1.6. Girassol	9
3.1.7. Azeite de oliva.....	10
3.2. Análise da qualidade de óleos vegetais	10
3.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo de ¹ H.....	11
3.4. Análise multivariada	12
3.5. Modelagem por HCA – reconhecimento não supervisionado.....	13
3.6. Modelagem por PCA – reconhecimento não supervisionado	15
3.7. Modelagem SIMCA - - reconhecimento supervisionado	16
3.8. Calibração multivariada	18
3.8.1. Método de regressão linear múltipla (MLR).....	18
3.8.2. Métodos de regressão por componentes principais (PCR).....	19
3.8.3. Métodos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)	19
CAPÍTULO IV.....	21

4. MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1. Amostras de óleos vegetais	21
4.2. Materiais utilizados	22
4.2.1. Vidraria e utensílios de laboratório	22
4.2.2. Equipamentos e instrumentos.....	22
4.3. Metodologia	23
4.3.1. Amostras de óleo vegetal puro	23
4.3.2. Obtenção do perfil espectral das amostras de óleo vegetal	29
4.4. Medidas de viscosidade.....	29
4.4.1. Viscosidade dinâmica.....	29
4.5. Softwares e procedimento de análise multivariada	30
C A P Í T U L O V	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Perfil dos sinais de RMN obtidos das amostras	31
5.2. Análise exploratória dos dados	32
5.2.1. Análise de componentes principais (PCA).....	32
5.2.2. Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)	35
5.3. Desenvolvimento de modelos supervisionados SIMCA	36
5.3.1. Modelagem SIMCA	37
5.3.2. Validação dos modelos SIMCA	39
5.3.3. Uso dos modelos SIMCA para o conjunto de previsão.....	41
5.4. Construção de modelos de calibração multivariada para predição não destrutiva de viscosidade. 42	
C A P Í T U L O VI	49
6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS	49
6.1. Conclusões	49
6.2. Propostas futuras	50
C A P Í T U L O VII	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
APÊNDICE	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz de dados multivariados	13
Figura 2. Dendograma ilustrativo como resultado de uma análise exploratória de agrupamentos (HCA).....	14
Figura 3. Representação da PCA: (a) Primeira PC no espaço bidimensional das variáveis X_1 e X_2 e (b) Gráfico dos escores da Primeira e Segunda PCs para um conjunto de 13 amostras.....	15
Figura 4. Sistema de Ressonância Magnética nuclear de baixo campo. (a) Balança analítica, (b) eletroímã, (c) interface de RMN, (d) PC.....	23
Figura 5. Sonda de vidro contendo amostra de óleo vegetal para obtenção de sinais de ressonância magnética.....	23
Figura 6. Viscosímetro rotacional de bancada (VISCO BASIC Plus, FUNGILAB)	24
Figura 7. Perfil dos sinais de RMN de todas as amostras de óleo vegetal.....	26
Figura 8. Perfil dos sinais de RMN das classes de soja e azeite de oliva.....	27
Figura 9. Gráfico dos escores de PC1 versus PC2 das sete classes contendo 65 amostras de óleo vegetal.....	28
Figura 10. Gráfico dos escores de PC1 (87%) versus PC2 (8%) das classes de algodão, soja e azeite de oliva, com 45 amostras.....	29
Figura 11. Gráfico dos escores de PC1 (84%) versus PC2 (11%) das classes de arroz, canola, girassol e milho, com 20 amostras.....	30
Figura 12. Dendograma resultado da HCA para as classes de algodão, soja e oliva.....	31
Figura 13. Gráfico da variância explicada versus n^0 de PCs da classe algodão.....	32
Figura 14. Gráfico da variância explicada versus n^0 de PCs para a classe Soja.....	33
Figura 15. Gráfico da variância explicada versus n^0 de PCs para a classe Oliva.....	33
Figura 16. Gráfico $S_i \times H_i$ para a classe de algodão.....	34
Figura 17. Gráfico $S_i \times H_i$ para a classe de Soja.....	35
Figura 18. Gráfico $S_i \times H_i$ para a classe de oliva.....	36
Figura 19. Curvas de calibração para todas as amostras de óleos vegetais empregando-se modelos: (a) MLR, (b) PCR e (c) PLS.....	39
Figura 20. Curvas de calibração com exclusão das amostras de óleos vegetais empregando-se modelos: (a) MLR, (b) PCR e (c) PLS.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas e composição em ácidos graxos dos óleos refinados de canola, girassol, milho, soja, algodão, azeite de oliva e arroz.....	05
Tabela 2. Classes de amostra de óleos vegetais utilizadas.....	21
Tabela 3. Amostras selecionadas para treinamento, validação e predição.....	22
Tabela 4. Número ótimo de PCs e variância explicada acumulada para os modelos SIMCA.....	34
Tabela 5. Resultados da classificação SIMCA das amostras de predição das três classes de óleo vegetal.....	37
Tabela 6. Modelos de regressão multivariada para predição da viscosidade dinâmica de óleos vegetais.....	38
Tabela 7. Modelos de regressão multivariada para predição da viscosidade dinâmica de óleos vegetais com exclusão das amostras de arroz.....	38
Tabela 8. Resultado da validação do modelo PCR de calibração multivariada para viscosidade contendo as amostras de arroz no modelo de calibração.....	41
Tabela 9. Resultado da validação do modelo PCR de calibração multivariada para viscosidade com exclusão das amostras de arroz no modelo de calibração.....	42
Tabela 10. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de algodão.....	54
Tabela 11. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de soja.....	54
Tabela 12. Resultado de viscosidade para os tratamentos do azeite de oliva.....	54
Tabela 13. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de arroz.....	54
Tabela 14. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de girassol.....	55
Tabela 15. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de milho.....	55
Tabela 16. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de canola.....	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

CTRN - Centro de Tecnologia e Recursos Naturais

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

CPMG - (Carr-Purcell-Meibom-Gill)

IEA - Instituto de Economia Agrícola

LDL - Lipoproteína de Baixa Densidade (Low-density Lipoprotein)

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FAO - Food and Agriculture Organization

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

RMN de ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

UV-VIS – Ultravioleta Visível

NIR – Spectrometria de Infravermelho Próximo

MLR – Multiple Linear Regression

PCR – Principal Components Regression

PLS – Partial Least Squares

RMSEP – Root Mean Square Error of Prediction

PCA – Principal Components of Analysis

HCA – Hierarchical Clusters Analysis

SIMCA – Soft Independent Modelling of Class Analogy

DI – Dimensionalidade Inerente

PC_s – Componentes principais

RESUMO

Os óleos vegetais são fontes alimentares de alto valor calórico e de ácidos graxos essenciais. Além disso, a similaridade de suas moléculas com o petrodiesel é uma das vantagens para a produção de biodiesel. No cenário mundial sua valorização vem crescendo como fator de agregação de valor de dupla competição entre alimento e de uso energético. Com isto, surge naturalmente a necessidade de mecanismos que garantam a qualidade desses produtos. Para tanto, as ferramentas disponíveis destroem a amostra, possuem baixa frequência de processamento e geram grande volume de resíduos. Objetivou-se, neste contexto, desenvolver modelos exploratórios e de calibração multivariada com medidas não destrutivas e rápidas de RMN ^1H de baixo campo e de PCA (Principal Components of Analysis), HCA (Hierarchical Clusters Analysis), SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogy), MLR (Multiple Linear Regression), PCR (Principal Components Regression) e PLS (Partial Least Squares). Os sinais de RMN ^1H foram obtidos de um total de $n = 65$ amostras de sete classes de óleo vegetal (algodão, $n = 15$; soja, $n = 15$; azeite de oliva, $n = 15$; arroz, $n = 5$; girassol, $n = 5$; milho, $n = 5$ e canola, $n = 5$). As medidas foram realizadas em triplicatas autênticas usando 150,0 mL de cada amostra. A partir dos sinais obtidos foram empregadas técnicas de PCA, HCA, SIMCA, MLR, PCR e PLS. Na PCA, o gráfico dos *scores* evidencia a formação de classes distintas com boa separação para algodão, soja e oliva; em 4 PCs se obtém 98,4 % de variância explicada. A validação dos resultados da PCA foi executada com uma HCA, em que o comportamento observado é explicado pela composição de ácidos graxos de cada classe de óleo vegetal. Com essas informações preliminares foram desenvolvidos modelos SIMCA para o qual selecionaram-se amostras ao acaso, para constituir os conjuntos de treinamento, validação e predição. Os modelos SIMCA previram 100% de acerto para as classes de algodão, soja e oliva. Os modelos PCR e PLS para predição da viscosidade foram mais robustos em relação à MLR. Os erros relativos de predição da viscosidade em relação à medida de referência foram sempre menores que 6,3%. Diante essas observações, a RMN ^1H de baixo campo e análise multivariada permitem a classificação de óleos vegetais e a predição de sua viscosidade de forma direta, não destrutiva, não invasiva, sem o uso de reagentes, sem a geração de resíduos e com maior rapidez (30 s).

Palavras-chave: RMN de ^1H de baixo campo, controle de qualidade, quimiometria

ABSTRACT

Vegetable oils are one of the most caloric food sources. Furthermore, the similarity of their fatty acid chains with petrodiesel is one of the advantages of biodiesel production. In the world, its use is growing as a source of added value of dual competition between food and energy use. But the tools used in the process of quality control of vegetable oils have technical limitations, such as the destruction of the sample, low frequency processing and generation of large volumes of waste. In this context, it was aimed to develop models exploratory of the multivariate calibration using non-destructive and rapid measures of low-field ^1H NMR and PCA, HCA, SIMCA, MLR, PCR and PLS. The signs of relaxation in NMR of T2 were obtained from a total of 65 samples of seven kinds of vegetable oil (cotton, n = 15; soybean, n = 15, olive oil, n = 15; rice, n = 5; sunflower, n = 5; maize, n = 5; canola, n = 5). The measurements were performed in a total of three replicates authentic using 150 mL of sample. The instrument used was a spectrometer 7005 with Oxford MQA electromagnet of 0.47 T of 5 MHz from the signal obtained, to use the techniques of PCA, HCA, SIMCA, MLR, PCR and PLS. In PCA, the graph shows the training of scores of different classes with good separation for cotton, soybean and olive. On four PCs you get 98.4% of variance explained. To validate the results of a PCA was performed HCA. The graph shows the dendogram obtained with an anomalous two samples of soybean and one olive. Moreover, there is a greater similarity between the classes of soybean and olive than for cotton. The observed behavior is explained by the distribution of fatty acids in triglycerides of molecules of each class. With this preliminary information SIMCA models were developed. For this, the samples were selected randomly to be the sets of training, validation and prediction. All samples were correctly classified at 95% probability. The PCR of multivariate calibration model to predict the viscosity was more robust for MLR and PLS. The relative errors of prediction of the viscosity compared to the reference were less than 6,3%. Considering the observations, the ^1H low field NMR and multivariate analysis allow the classification of vegetable oils and their prediction of viscosity of a direct, non-destructive, non-invasive, without generating waste and rapid (30 s).

Key-word: Edible vegetable oils, quality control, chemometrics

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais, além de consumidos diretamente na alimentação se constituem em importante matéria-prima para a formulação de biodiesel. Nos últimos anos o mercado mundial de óleos vegetais se tem caracterizado pelo crescimento mais acentuado na demanda, em relação à oferta (BARBOSA et al., 2008). Estudos científicos e econômicos realizados nos últimos anos comprovam que o consumo de óleos e gorduras para fins alimentícios no mundo é superior a 94 milhões de toneladas em que, desse montante, 82% são óleos de origem vegetal (FRY, 1999).

A presença de óleos vegetais na alimentação é importante pelo fato de serem fontes de ácidos graxos essenciais, linolênico (ω -3, C18:3) e linoléico (ω -6, C18:2) que não são produzidos pelo organismo e devem ser ingeridos na dieta (TOLENTINO, 2008). Além desses ácidos graxos essenciais, os óleos vegetais também possuem funções de reduzir os triacilgliceróis plasmáticos e as frações do colesterol, principalmente o LDL-colesterol (LIMA et al., 2000; PEREIRA, 2004), porém, a mistura e a adulteração de óleos vegetais constituem uma prática que interfere nas propriedades nutricionais, em decorrência da adição de outro componente oleaginoso de qualidade inferior e de menor valor comercial. Além disso, os procedimentos usados para fiscalizar essas práticas e de classificação, são complexos, caros e demorados de serem executados.

Os óleos vegetais *in natura* foram objeto de diversos estudos nas últimas décadas. De acordo com MARÇO et al. (2005), nos anos 80 ocorreram vários casos de adulteração de óleos vegetais diminuindo sua qualidade e chegando a causar intoxicações; desde então, métodos analíticos baseados em técnicas espectroscópicas (UV-VIS, NIR), e de separação (Cromatografia Gasosa e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência), são usados com a finalidade de detectar desvios de qualidade. No entanto, a aquisição desse tipo de informação geralmente é realizada empregando-se técnicas clássicas que se baseiam em análises titrimétricas (titulação) que, além de serem limitadas, geram grande volume de resíduos químicos. Verificando-se a importância do desenvolvimento de métodos analíticos que forneçam resultados confiáveis em relação ao estado original dos óleos vegetais, têm sido propostas estratégias que possam fornecer resultados similares ou superiores às técnicas

clássicas. As técnicas espectroscópicas combinadas com métodos auxiliares são, em geral, rápidas e de baixo custo e geram um grande número de informações sobre a composição e origem de uma amostra (TOLENTINO, 2008).

Dentre essas técnicas, a Ressonância Magnética Nuclear de ^1H de baixo campo tem sido bastante promissora devido às vantagens intrínsecas e singulares de não destruir a amostra e de alta rapidez em comparação com a limitação das técnicas clássicas, normalmente empregadas na análise de óleos vegetais (PRESTES et al., 2007; GUILLÉN & RUIZ, 2004).

CAPÍTULO II

2- OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Desenvolver métodos não destrutivos e rápidos usando-se o perfil de decaimento do sinal de RMN de baixo campo e análise multivariada, como estratégias para o controle de qualidade de óleos vegetais comerciais.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o perfil do sinal espectral de sete classes de óleos vegetais (soja, algodão, arroz, milho, canola, girassol e azeite de oliva) por meio da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H de baixo campo (RMN) com relaxação em T2.
- Desenvolver modelos exploratórios por Análise de Componentes Principais (PCA), Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) e Modelagem Independente por Analogia de Classes (SIMCA) aos sinais de RMN de baixo campo para discriminação de sete classes de óleos vegetais.
- Validar modelos de calibração multivariada por Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes principais (PCR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para predição da viscosidade de óleos vegetais.

CAPÍTULO III

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Óleos vegetais

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação, entre glicerol e ácidos graxos, denominados triglicerídeos (MORETTO & FETT, 1998).

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas da atualidade e cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios, fazendo parte da dieta humana. Os lipídeos, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia com grande importância para a indústria, na produção de lubrificantes, carburantes, biodiesel e polímero, além de inúmeras outras aplicações. A obtenção do óleo vegetal bruto é feita por meio de métodos físicos e químicos sobre as sementes e/ou grãos de oleaginosas, usando-se prensagem e um solvente como extrator (REDA & CARNEIRO, 2007).

Nesta fase, o óleo vegetal contém impurezas prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, sendo necessário remover essas impurezas, pelos processos de refino, que envolve a remoção do solvente, a degomagem, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização (BATISTA et al., 1999). Esses processos têm a finalidade de melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade por remoção de alguns componentes, como ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis inorgânicos, que interferem em sua qualidade (FEREIDON, 2005).

Os óleos de origem animal ou vegetal a temperatura de 20 °C, possuem consistência de líquido para sólido. Quando estão sob a forma sólida, são chamados gorduras e, quando estão sob forma líquida, são chamados óleos (FARIA et al., 2002; GIESE, 1996). Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (FARIA et al., 2002; HIDALGO, 2003).

Segundo FENNEMA (2000), os óleos oriundos de frutos, como a oliva ou dendê, obtidos por prensagem, são denominados azeites. Os óleos vegetais possuem de uma a quatro ligações insaturadas na cadeia carbônica (MORETTO et al., 2002).

Os óleos vegetais são nutrientes calóricos significativos, na alimentação humana e animal, e proporcionam a fonte mais concentrada de energia de que se tem conhecimento na natureza. A maior parte da produção dos óleos vegetais é destinada ao consumo humano, na forma de alimento. O uso de óleos de salada, em frituras, panificação e em maioneses, são algumas das aplicações, com exceção dos óleos de mamona e de colza, os quais são tóxicos por possuírem, em sua constituição, os ácidos graxos Ricinoléico (18:1, - OH (12)) e Erúcido (22:1), respectivamente (MEDEIROS et al., 2008).

A Tabela 1 detalha as características físico-químicas e os ácidos graxos presentes nos óleos refinados de canola, girassol, milho, soja, algodão, azeite de oliva e arroz, de acordo com a RDC 482/99 (BRASIL, 1999).

Tabela 1. Características físico-químicas e composição em ácidos graxos dos óleos refinados de canola, girassol, milho, soja, algodão, azeite de oliva e arroz

	Canola	Girassol	Milho	Soja	Algodão	Azeite de Oliva	Arroz	
Características físico-químicas	Índice de refração (40°C)	1,465-1,467	1,467-1,469	1,465-1,468	1,466-1,470	1,458-1,466	1,4677-1,4705 (20°C)	1,465 - 1,468
	Índice de Iodo (Wijs)	110-126	110-143	103-128	120-143	99 - 119	75 - 94	99 - 108
	Índice de Saponificação	182-193	188-194	187-195	189-195	189 - 198	184 - 196	181 - 189
	Matéria Insaponificável (g/100g)	<2,0	<1,5	<2,8	<1,5	<1,5	1,5	<5,0
	Acidez (g de ácido oléico/100g)	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	£ 1,0	<0,3
	Índice de Peróxido (meq/Kg)	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10	£ 20	<10
	Brassicasterol (g/100g)	>5,0	-	-	-	-	-	-
	C < 14	-	<0,4	<0,3	<0,1	<0,1	-	-
	Mirístico - C 14:0	<0,2	<0,5	<0,1	<0,5	0,4 - 2,0	£ 0,05	0,4 - 1,0
	Palmitico - C 16:0	2,5-6,5	3,0-10,0	9,0-14,0	7,0-14,0	17,0 - 31,0	7,5 - 20,0	12,0 - 18,0
Palmitoléico - C 16:1	<0,6	<1,0	<0,5	<0,5	0,5 - 2,0	0,3 - 3,5	0,2 - 0,4	
Estearico - C 18:0	0,8-3,0	1,0-10,0	0,5-4,0	1,4-5,5	1,0 - 4,0	0,5 - 5,0	1,0 - 3,0	
Oléico (ω9) - C 18:1	53,0-70,0	14,0-35,0	24,0-42,0	19,0-30,0	13,0 - 44,0	55,0 - 83,0	40,0 - 50,0	
Linoléico (ω6) - C 18:2	15,0-30,0	55,0-75,0	34,0-62,0	44,0-62,0	33,0 - 59,0	3,5 - 21,0	29,0 - 42,0	
Linolênico (ω3) - C 18:3	5,0-13,0	<0,3	<2,0	4,0-11,0	0,1 - 2,1	£ 0,9	<1,0	
Araquídico - C 20:0	0,1-1,2	<1,5	<1,0	<1,0	<0,7	£ 0,6	-	
Eicosenóico - 20:1	0,1-4,3	<0,5	<0,5	<1,0	<0,5	£ 0,4	-	
Behênico - C 22:0	<0,6	<1,0	<0,5	<0,5	<0,5	£ 0,2	-	
Lignocérico - C 24:0	<0,2	<0,5	<0,5	-	<0,5	£ 0,2	-	
Erúcido - C 22:1	<2,0	<0,5	-	-	<0,5	-	-	
Tetracosenóico - C 24:0	<0,2	<0,5	-	-	-	-	-	

Fonte: (BRASIL, 1999)

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, os principais óleos e gorduras vegetais comercializados são: 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 e óleo de semente de uva, entre outros (BRASIL,1999).

3.1.1. Soja

A soja (*Glycine max*) cultivada, pertence ao gênero *Glycine*, da família das leguminosas, ou *Fabaceae*, parente próxima do cravo, das ervilhas e da alfalfa. Nativa da China, explorada há mais de 5000 anos; é uma das mais antigas plantas cultivadas, com destaque no setor econômico, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos (WEBER, 2007).

Da soja produzida no Brasil 40% são exportados em grãos, principalmente para a Europa e a China. Os outros 60% são esmagados: cerca de 20% são transformados em óleo, 77% em farelo e o restante entra em outras formas de alimentação. Aproximadamente 80% do óleo de soja produzido no Brasil são destinados ao mercado interno (SCHLESINGER, 2004).

De modo geral, as frações de proteína e óleo de soja compreendem cerca de 60% do total do peso seco da semente. Os grãos maduros contêm cerca de 40,7% de proteína, 22,7% de óleo, 10,9% de açúcares totais, 6,7% de fibra e cerca de 5,8% de cinzas e 30,8% de carboidratos, em massa seca (LACERDA et al., 2003). Além dessas propriedades, aproximadamente 60% do óleo de soja são ricos em ácidos graxos poliinsaturados e em compostos que apresentam importantes efeitos benéficos à saúde humana e animal (BARNES et al., 1999; MESSINA, 2004).

3.1.2. Algodão

O algodoeiro herbáceo (*Gossypium hisutum*) é uma planta de grande complexidade morfológica, possuindo particularidades importantes utilizadas, inclusive, na identificação da espécie dentro do gênero *Gossypium* e da família *Malvacea*, da qual ele faz parte. A planta de algodoeiro herbáceo possui estrutura organográfica singular, com dois tipos de ramificação, apresentando ramos frutíferos e vegetativos, dois tipos de macrófilo (frutíferos e vegetativos) flores completas possuindo um terceiro verticilo floral, as brácteas, que fazem proteção extra e podem possuir, na base interna e externamente, glândulas de secreção, além de apresentar

prófilos, folhas sem bainha com duas estípulas, dois tipos de glândula e pelo menos duas gemas na base de cada folha (BELTRÃO, 1999).

A semente de algodão contém de 14 a 25% em média de óleo (BELTRÃO, 1999), em que 1-2% são de ácido graxo mirístico, 18-25% de palmítico, 1-25% de esteárico, 1-2 de palmitoléico, 17-38% de oléico e 45-55% de linoléico (SOLOMONS, 2002).

A produção mundial de algodão está concentrada no hemisfério Norte. Três países produzem mais de 60%: China, Estados Unidos e Índia. Na sequência estão o Paquistão e o Brasil, que ocupa a quinta posição na lista dos maiores produtores (RIGON, 2007).

De acordo com BELTRÃO & ARAÚJO, 2004, são cultivados no Brasil, atualmente, mais de 800 mil ha de algodão, caracterizados pelo agronegócio como de elevada produtividade, por ser bem superior à média mundial de 624 kg de fibra/ha. Inseridos neste contexto se destacam o Mato Grosso, Goiás, Bahia e Mato Grosso do Sul, onde os sistemas de produção utilizados e as condições edafoclimáticas são mais favoráveis ao cultivo do algodoeiro.

3.1.3. Arroz

O arroz (*Oryza sativa*), pertencente à família das gramíneas, tornou-se um dos cereais mais indispensáveis na alimentação da sociedade mundial. Originário do Sudeste da Ásia, a China e a Índia produzem, juntas, mais da metade da produção mundial; sua importância é destacada da genética, principalmente em países em desenvolvimento, tais como o Brasil, desempenhando papel estratégico em níveis econômico e social. A produção anual de arroz é de aproximadamente 606 milhões de toneladas. Nesse cenário, o Brasil participa com 13.140.900 t (2,17% da produção mundial) e se destaca como único país não-asiático entre os 10 maiores produtores (FAO, 2009).

O arroz é excelente fonte de energia devido à alta concentração de amido, fornecendo também proteínas, vitaminas e minerais, além de baixo teor de lipídios (2%). Nos países em desenvolvimento, onde o arroz é um dos principais alimentos da dieta, ele é responsável por fornecer, em média, 715 kcal per capita por dia, 27% dos carboidratos, 20% das proteínas e 3% dos lipídios da alimentação. No Brasil o consumo per capita é de 108 g por dia, fornecendo 14% dos carboidratos, 10% das proteínas e 0,8% dos lipídios da dieta

(KENNEDY et al., 2002). Cerca de 36,3% do óleo de arroz são ricos em ácidos graxos poliinsaturados, presente em maior quantidade o ácido oléico, com 45%.

O óleo de arroz é considerado superior a outros óleos vegetais em virtude de possuir fitoquímicos, como γ -orizanol, tocoferóis, tocotrienóis, que se encontram na fração da matéria-insaponificável, e desempenham fator significativo na estabilidade oxidativa (RODRIGUES et al., 2006). Em razão do expressivo teor desses fitoquímicos, o óleo de arroz possui propriedades de reduzir os níveis de colesterol sanguíneo (GOPALA et al., 2005).

Além de sua utilização como óleo de cozinha, o óleo de arroz é apreciado em saladas, misturado ao óleo de oliva, na manufatura de produtos hidrogenados, maioneses, margarinas, em saboaria, cosméticos e xampus, desempenhando relevante contribuição em indústrias farmacêuticas e têxteis (GOODACRE et al., 1993).

3.1.4. Milho

O milho (*Zea mays* L.) é um dos cereais mais importantes cultivados no mundo. Há muitos séculos vem sendo utilizado diretamente na alimentação humana e de animais domésticos, tal como na indústria, para a produção de rações, amido, óleo, álcool, além de outros produtos. O milho possui de 8 a 10% de óleo no grão, em que cerca de 48,6 % do óleo de milho são ricos em ácidos graxos poliinsaturados, presente em maior quantidade o ácido linoléico com (48%), 61 a 78%, referente ao conteúdo de amido e 6 a 12%, ao conteúdo de proteína (EMBRAPA, 2006).

Segundo a CONAB (2009), a cultura do milho ocupou no Brasil, em 2006, uma área em torno de 13,8 milhões de hectares, responsável por uma produção de cerca de 50,7 milhões de toneladas de grãos, ressaltam-se Minas Gerais como responsável por 4,4 milhões de toneladas de grãos de milho em uma área de 1,4 milhões de hectares.

O óleo de milho reduz o nível de colesterol e ajuda a regular a pressão arterial. O ácido graxo mais abundante no óleo de milho é o linoléico (ω -6 C18:2), que pode chegar a 50% ou mais do total. O ácido α -linolênico triinsaturado (ω -3 C18:3) é altamente sujeito a oxidação e está presente em pequena percentagem neste óleo, se comparado com o de soja (RODRIGUES et al., 2003; REGINA et al., 2002).

3.1.5. Canola

A canola (*Brassica napus* L. e *Brassica rapa* L.) planta da família das crucíferas pertence ao gênero *Brassica*. Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem em torno de 24 a 27% de proteína e de 34 a 40% de óleo, que deve conter aproximadamente de 2% de ácido erúico e cada grama de componente sólido da semente seca ao ar deve apresentar o máximo de 30 micromols de glucosinolatos. Dos grãos de canola, além do óleo utilizado para o consumo humano, se extrai o farelo, que possui de 34 a 38% de proteínas, excelente suplemento protéico na formulação de ração para bovinos, suínos, ovinos e aves (TOMM, 2009).

O óleo de canola é um dos mais saudáveis, visto que possui elevada quantidade de ω -3 (linolênico), o qual reduz triglicerídios e controla arteriosclerose, vitamina E (antioxidante que reduz radicais livres), gorduras mono-insaturadas (reduzem LDL) e o menor teor de gordura saturada (controle do colesterol) de todos os óleos vegetais, possuindo cor amarelada com odor e sabor suave característico. Cerca de 15,8% do óleo de canola são ricos em ácidos graxos poliinsaturados estando presente, em maior quantidade, o ácido oléico, com 61,5%. Médicos e nutricionistas recomendam o óleo de canola como o de melhor composição de ácidos graxos para as pessoas interessadas em dietas saudáveis (EMBRAPA, 2009).

3.1.6. Girassol

O girassol (*Helianthus annuus*) é uma planta da família das *Asteraceae*, originária da América do Norte, cuja semente vem sendo utilizada sobretudo para a extração de óleo, o qual é considerado de alta qualidade nutricional e sensorial (aroma e sabor). A semente de girassol possui aproximadamente 24% de proteínas e 47,3% de óleo, possuindo 65,2% em ácidos graxos poliinsaturados presente, em maior quantidade, o ácido linoléico, com 65%, além de baixa quantidade de ácidos graxos saturados (EMBRAPA, 2009).

O girassol, a soja e a canola são, juntos, as principais culturas anuais produtoras de óleo comestível no mundo. Tanto para a agricultura de energia como para a agricultura de alimentos, o girassol representa uma alternativa importante de mercado (OLIVEIRA et al., 2007).

Apesar do óleo ser o principal produto, o farelo e a torta, derivados com alto valor comercial, podem ser utilizados na alimentação humana ou animal; suas raízes promovem considerável reciclagem de nutrientes, além de matéria orgânica após colheita; as hastes servem para silagem e adubação verde, além de serem utilizadas como material de forro acústico; sua associação com a apicultura permite a produção de 20 a 40 kg de mel por hectare de cultura (FAGUNDES, 2009).

3.1.7. Azeite de oliva

A oliveira (*Olea europaea* L.) é uma das plantas mais antigas cultivadas pelo homem, juntamente com o trigo e a videira. Do fruto da oliveira é extraído, por prensagem, o azeite, denominado azeite de oliva, considerado uma fonte calórica e nutritiva com sabor agradável, em que a polpa da azeitona contém cerca de 96 a 98% de óleo (CARDOSO, 2006).

Nos últimos anos, o cultivo de oliveira adquiriu especial relevância em todo o mundo, pelo fato do azeite de oliva ser benéfico à saúde humana, com comprovada eficácia na proteção de várias enfermidades, incluindo-se as doenças cardiovasculares (OLIVEIRA, 2001). Quando consumido com frequência, confere benefícios, devido ao elevado conteúdo de ácido graxo monoinsaturado (ácido oléico) e a presença de substâncias antioxidantes. Cerca de 13% do azeite de oliva são ricos em ácidos graxos poliinsaturados encontrando-se presente, em maior quantidade, o ácido oléico, com 69%, possuindo características de alimento funcional e fonte econômica de expressão nas indústrias alimentícias.

São vários os fatores que influenciam a qualidade do azeite de oliva mas os principais são: a) variedade da oliveira, b) condições climáticas, c) tipo de solo, d) práticas de cultivo, e) estado de maturação do fruto, f) acidez e g) tempo de processamento das azeitonas após a colheita (INMETRO, 2000).

3.2. Análise da qualidade de óleos vegetais

Algumas características são indicativas da qualidade de um óleo vegetal o que torna imprescindível a aquisição de propriedades inerentes à amostra. No que se refere aos óleos vegetais, parâmetros físicos e químicos são analisados e utilizados para garantir a sua

qualidade. Dentre os parâmetros comumente analisados, se destacam a densidade, o índice de iodo, o índice de peróxido, o índice de saponificação, a medição de cor, o índice de acidez, o índice de refração e a viscosidade (PEREIRA, 2007).

O controle de qualidade de óleos vegetais é de fundamental importância para os diversos setores industriais, tais como os de produtos alimentícios, vernizes, cosméticos e lubrificantes, entre outros. Nesses setores há necessidade de procedimentos rápidos, de baixo custo e que demandem baixo consumo de reagentes. Métodos de controle de qualidade com este propósito, usando-se medidas espectrais e quimiometria, vêm sendo propostos na literatura na última década (BARTHUS, 1999). Mais recentemente se tem destacado o desenvolvimento de modelos, combinando medidas de voltametria de pulso diferencial e análise multivariada para classificação de óleos vegetais (GAMBARRA NETO et al., 2009). Neste trabalho se empregados modelos de reconhecimento de padrão PCA, SIMCA e de seleção de variáveis, como o algoritmo APL-LDA. A principal limitação deste trabalho é que todas as amostras necessitam de pré-tratamento e, desta forma, as amostras são destruídas ao final da medida.

3.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo de ^1H

A ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo tornou-se, ao longo de seu desenvolvimento, o principal instrumento de análise não destrutiva de óleos vegetais e sementes oleaginosas (AZEREDO et al., 2003). De acordo com REDA (2004), a RMN é uma importante ferramenta no estudo dos alimentos permitindo obter-se informação estrutural e dinâmica para qualquer estado da matéria, como óleos e gorduras.

A RMN de ^1H baixa de campo foi utilizada durante longo tempo, para determinar o conteúdo de gordura sólida em uma amostra, as curvas do ponto de fusão de gorduras semissólidas, ou a porcentagem em massa de óleo, nos alimentos ou sementes. A RMN H^1 de alta resolução também é utilizada no estudo de lipídeos em alimentos (REDA, 2004). O uso da RMN H^1 no estudo dos óleos, gorduras e lipídeos, aumentou particularmente em virtude da grande quantidade de informações que os instrumentos de RMN de alto campo, mais modernos, podem fornecer em curto período de tempo.

O espectro de RMN contém informações intrínsecas das amostras as quais, por sua vez podem ser obtidas com facilidade em curto período de tempo. Neste sentido, pode-se

empregar, como alternativa, aos métodos clássicos de análise atuais. Os diferentes sinais presentes no espectro de RMN de ^1H possuem dois tipos de informação: o deslocamento químico, de valor qualitativo, relacionado aos diferentes ambientes dos átomos presentes na amostra analisada; e a intensidade relativa, que promove informações quantitativas dos diferentes sinais (KIM et al., 1999).

A combinação da RMN ^1H de baixo campo e quimiometria tem sido empregada para determinação da composição de óleos vegetais em sementes oleaginosas (PEDERSEN et al., 2000; AZEREDO et al., 2003; PRESTES et al., 2007). Dentre as técnicas de análise multivariadas, o desenvolvimento de métodos supervisionados, como SIMCA, usando-se medidas de RMN ^1H de baixo campo, ainda é muito recente na literatura. Neste contexto, a combinação das vantagens dessas técnicas vem sendo promissora, no sentido de se estabelecer novos métodos de controle de qualidade analítica.

3.4. Análise multivariada

As técnicas multivariadas empregam métodos estatísticos apropriados para estudos nos quais cada unidade experimental é avaliada sob diferentes aspectos, tornando-se conveniente considerar, simultaneamente, várias variáveis que contêm intercorrelações, isto é, múltiplas informações provenientes de uma unidade experimental, podendo-se obter interpretações que não seriam possíveis com o uso da estatística clássica.

A análise multivariada tem sido recorrente para laboratórios de pesquisa devido ao aumento na capacidade de se gerar informações experimentais. A análise exploratória de reconhecimento de padrão é explorada sob uma abordagem supervisionada e não supervisionada, em que na calibração multivariada se empregam métodos cuja propriedade físico ou química gera uma matriz de variáveis dependentes (Y) (por exemplo, viscosidade) e outra matriz (X) de variáveis independentes, constituída dos sinais espectrais. Na construção dos modelos de calibração multivariada se usam, com frequência as técnicas de Regressão Linear Múltipla (MLR, do inglês: Multiple Linear Regression), Regressão em Componentes Principais (PCR, do inglês: Principal Components Regression) e Regressão em Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês: Partial Least Squares) (BRERETON, 2003). A validação desses modelos é realizada a partir da capacidade preditiva do modelo avaliado pelo erro

médio quadrático de predição (RMSEP, do inglês: Root Mean Square Error of Prediction); em geral, faz-se necessário um conjunto de validação externa para verificar o erro relativo obtido da comparação dos resultados de outras medidas realizadas.

Uma matriz para distribuir as variáveis dependentes e independentes, é sempre requisitada. A formatação das matrizes segue um formato análogo ao da Figura 1; cada amostra, por exemplo, é representada pelas linhas e suas variáveis distribuídas ao longo de colunas.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nm} \end{bmatrix}$$

Figura 1. Matriz de dados multivariados

As vantagens de uma análise multivariada é que toda informação obtida é tratada simultaneamente de forma a se obter melhor descrição da amostra. Isto é importante para o desenvolvimento de modelos e estratégias de classificação e identificação de padrões. As principais ferramentas usadas na análise multivariada exploratória não supervisionada são: a) PCA (Principal Components of Analysis) e b) HCA (Hierarchical Clusters Analysis), e, por fim, o SIMCA é a principal técnica para o desenvolvimento de modelos supervisionados.

3.5. Modelagem por HCA – reconhecimento não supervisionado

A HCA é usada para classificação ou discriminação de objetos, caracterizada pelo valor de um conjunto de variáveis dentro de um grupo, ou seja, agrupar os objetos que possuem atributos semelhantes. É uma técnica alternativa e de validação da PCA. A HCA é usada na forma de uma estrutura taxonômica análoga ao que ocorre com a classificação de plantas, as quais são agrupadas pelo gênero e família, entre outros. Os resultados são disponibilizados na forma de gráficos informativos com melhor capacidade de interpretação.

Os gráficos resultantes da HCA são denominados dendogramas, em que se visualizam as relações de agrupamento em função da distância entre as amostras. Na Figura 2 se observa um dendograma ilustrativo, com quatro classes formadas em relação à distância de corte, representada pela linha tracejada.

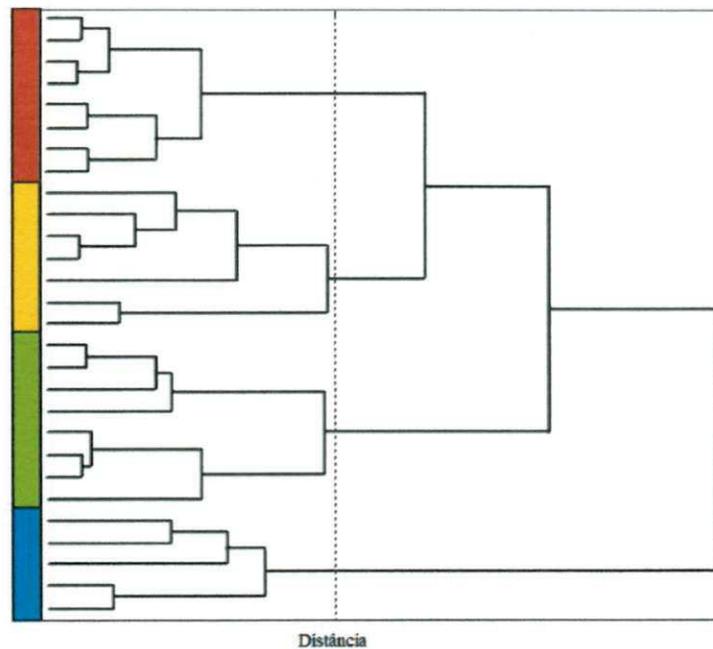


Figura 2. Dendograma ilustrativo como resultado de uma análise exploratória de agrupamentos (HCA)

Os agrupamentos são obtidos por meio de uma medida de similaridade. O procedimento mais comum emprega o cálculo da distância Euclidiana. A expressão matemática para os pontos i e i' é dada pela forma seguinte:

$$D_{ii'} = [\sum_{j=1; m} (X_{ij} - X_{i'j})^2]^{1/2}, \text{ em que } m \text{ é o número de variáveis}$$

O procedimento é finalizado quando todas as medidas são executadas aos pares de amostras. As duas medidas mais similares são ligadas para formar um novo ponto. Esta rotina é realizada até que os pares de amostra tenham sido definidos.

3.6. Modelagem por PCA – reconhecimento não supervisionado

A PCA é uma técnica de reconhecimento de padrões exploratória não-supervisionado (visualização geral, observação de agrupamentos e classes e detecção de amostras anômalas, entre outras aplicações) em que os dados multivariados são processados para redução da dimensão das variáveis e disposição das variações existentes na forma de um novo sistema de eixos, constituído por meio de componentes principais (PCs) (Figura 3).

As PCs são formadas por combinações lineares das variáveis originais e não correlacionadas umas com as outras. As informações mais relevantes são obtidas por ordem decrescente das PCs em relação à variância explicada dos dados.

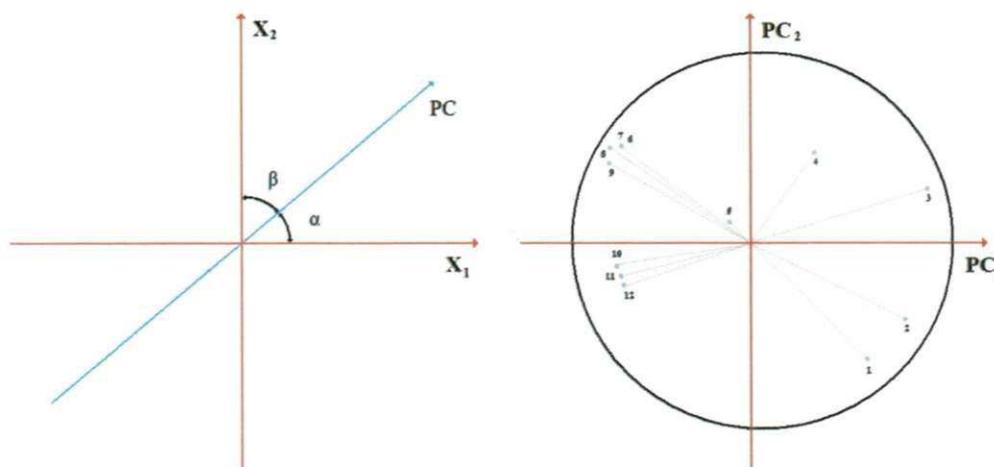


Figura 3. Representação da PCA: (a) Primeira PC no espaço bidimensional das variáveis X_1 e X_2 e (b) Gráfico dos escores da Primeira e Segunda PCs para um conjunto de 13 amostras

A contribuição que cada variável original exerce sobre uma PC, é denominada peso (em inglês: loading) que, matematicamente, pode ser definida como sendo o cosseno do ângulo entre o eixo da variável e o eixo da PC, ou seja, $P_1 = \text{Cos}\alpha$ e $P_2 = \text{Cos}\beta$ (Figura 3a). Quanto maior o cosseno desse ângulo, mais significativa é a variável para o modelo. Os escores (em inglês: Scores) são os novos eixos que as PCs descrevem por meio das variáveis originais (BEEBE et al., 1998). Nos gráficos dos escores (Figura 3b), podem ser observados padrões das amostras (agrupamentos) ou amostras anômalas.

Na modelagem por PCA diversas observações podem ser feitas para subsidiar a construção de modelos de reconhecimento de padrão supervisionado, ou seja, checar uma

amostra desconhecida para uma classe; para tanto, deve-se observar a dimensionalidade inerente (DI) ao conjunto de dados. Esta propriedade é o número máximo de PCs para descrever todo o conjunto das informações analisadas, enquanto a DI é de grande importância para modelagem por SIMCA, em que é preciso definir um número ótimo de PCs em relação à variância explicada. Neste aspecto se recorre ao uso de ferramentas de diagnóstico que são usadas, em geral, para explorar três características do conjunto de dados: o modelo, as amostras e as variáveis. Dentre essas ferramentas pode-se citar o gráfico dos resíduos, o gráfico da variância explicada, o gráfico dos escores e o gráfico dos loadings.

A PCA é uma ferramenta importante para detecção de amostras anômalas (em inglês: outliers). Essas amostras detêm informação não relevante, que pode ser removidas do conjunto de dados (BEEBE et al., 1998). Descartar uma amostra anômala não é um procedimento simples, pois é preciso empregar critérios objetivos pelo uso de ferramentas de diagnóstico. A remoção de uma amostra anômala reduz a variância do modelo e considera uma amostra como sendo anômala; erroneamente, aumentará a variabilidade existente no conjunto de dados (GAMBARRA NETO et al., 2008).

Em resumo, a PCA é uma técnica bastante utilizada para redução de informações redundantes em poucas variáveis ou fatores, permitindo a melhoria da visualização de dados. A PCA é utilizada também como base para outras estratégias multivariadas de reconhecimento supervisionado, como o SIMCA.

3.7. Modelagem SIMCA - - reconhecimento supervisionado

Na modelagem supervisionada deseja-se estabelecer um conjunto de treinamento (calibração) com informações relevantes para classificação de amostras desconhecidas. Na modelagem supervisionada pelo método SIMCA (do inglês: Soft Independent Modelling of Class Analogy) modela cada classe independente por meio de um número ótimo de componentes principais (KOWALSKI, 1984; DERDE & MASSART, 1986).

O propósito da análise de classificação SIMCA é predizer a qual categoria uma nova amostra pertence; desta forma, o método de classificação por reconhecimento supervisionado pode inferir sobre a origem geográfica de certa matéria-prima contendo impurezas, aceitar ou rejeitar um produto, dependendo de sua qualidade. Para se realizar uma classificação SIMCA é preciso estabelecer: a) um ou mais modelos PCA (um para cada classe) baseados nas

mesmas variáveis e b) obter respostas quantitativas para cada uma dessas variáveis em amostras conhecidas ou desconhecidas. Por fim, cada nova amostra é projetada dentro de cada modelo PCA. De acordo com a resposta dessas projeções, a amostra poderá ser reconhecida ou não como membro da classe analisada (CAMO, 2009).

Os resultados da classificação SIMCA podem ser expressos de duas maneiras: a) Por meio de tabelas de classificação ou b) Gráfico bidimensional $S_i \times H_i$. Na tabela de classificação a presença de amostra na classe analisada é sinalizada por um asterisco e sua ausência sinaliza que a amostra não foi classificada para aquela classe; outra forma de se dispor os resultados é por meio de um gráfico $S_i \times H_i$, em que se observam os limites da classificação para a distância das amostras em relação ao modelo da classe selecionada (raiz quadrada da variância residual, S_i) e sua influência, que é a distância das amostras projetadas no centro do modelo (Leverage, H_i) (GAMBARRA NETO et al., 2008; CAMO, 2009).

3.8. Calibração multivariada

Uma calibração multivariada emprega múltiplas respostas (variáveis independentes) para estimar uma propriedade de interesse (variável dependente). Diferentes dos modelos univariados, que exploram uma única propriedade por vez, os modelos multivariados podem ser aplicados a diferentes tipos de amostra desde que se tenha representatividade estatística (HAIR et al., 2005).

Os modelos de calibração multivariada mais empregados se baseiam em relações lineares das variáveis independentes com a propriedade de medida. Dentre esses modelos se destacam o MLR (Multiple Linear Regression), o PCR (Principal Components Regression) e o PLS (Partial Least Square) (BRERETON, 2003).

No processo de construção de modelos de calibração buscam-se respostas lineares com a variável dependente ou a propriedade preditora:

$$y_i = \sum_{j=1}^I b_j x_j + e_i$$

em que: b_j denota as constantes lineares, x_j se refere às variáveis independentes (sinais instrumentais: absorvância, corrente e sinal de RMN, entre outros), y_i são as respostas ou

variáveis dependentes (propriedade físico-química de interesse e e_i são os resíduos gerados do modelo.

A expressão matricial é análoga à equação anterior e possui a seguinte notação:

$$Y = bX + e$$

Para dados espectrais em relação a uma resposta físico-química, como exemplo, Y é a matriz contendo concentração de uma espécie ou a viscosidade de um líquido, enquanto X é a matriz contendo os sinais espectrais e e é a matriz com os resíduos obtidos.

3.8.1. Método de regressão linear múltipla (MLR)

Neste método se deve atentar para algumas observações:

1. Será necessário um número de amostras (variável dependente - linhas) maior que as variáveis independentes (colunas),
2. A variável independente não pode possuir colinearidade, duas colunas ou duas linhas linearmente independentes.

O processo matemático consiste em obter os coeficientes para elaborar as equações de regressão; desta forma

$$\begin{aligned} X\hat{b} &= y \\ X^T X \hat{b} &= X^T y \\ \hat{b} &= (X^T X)^{-1} X^T y \end{aligned}$$

Os modelos MLR usam toda a informação disponível na sua elaboração razão por que possuem menor erro, devido a desvios tendenciosos, o que lhes poderá fornecer maior intensidade de ruído.

Uma das principais ferramentas de diagnóstico é o RMSEP, empregado para avaliar sua capacidade preditiva.

Raiz Erro Médio Quadrático de Predição (RMSEP) – tem a dimensão de desvio padrão e define a incerteza na curva de regressão; é dada pela expressão:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{amostras}} (C_{i,cal} - \hat{C}_{i,cal})^2}{n_{amostras} - (n_{variáveis} + 1)}}$$

em que: $C_{i, cal}$ é a propriedade medida (variável dependente) da i -ésima amostra de calibração; $\hat{C}_{i,cal}$ é a propriedade ajustada para a i -ésima amostra, $n_{amostras}$ e $n_{variáveis}$ do conjunto de calibração (BRERETON, 2003; BEEBE et al., 1998).

3.8.2. Métodos de regressão por componentes principais (PCR)

A modelagem por PCR elimina a colinearidade e a inclusão de informação redundante (ruído, entre outras). A PCR usa o princípio de mudança de sistema das variáveis para o de componentes principais, pelo método de PCA, em que, uma matriz de dados X é decomposta em duas outras matrizes T ($n \times r$) e P ($p \times r$), que representam a matriz dos escores e dos loadings, em que cada coluna das matrizes de T e P representa uma componente principal.

$$X = TP'$$

sendo: T e P , as matrizes dos escores e loadings.

No geral, o método por PCR decompõe a matriz original de variáveis independentes (matriz X) em PCs e utiliza esses valores para construir um modelo MLR, ou seja, a regressão é feita nos escores da PCA e não nas variáveis originais. Esta é uma das desvantagens do método PCR. Neste sentido, a propriedade quantitativa (Y) de interesse não é computada e, para resolver o problema, surge o método PLS (BRERETON, 2003; BEEBE et al., 1998)

3.8.3. Métodos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

Constituem o modelo mais empregado em calibração multivariada. Nos modelos PLS, as componentes principais são obtidas pela modelagem das matrizes das variáveis X e Y . Em relação ao modelo PCR, o PLS requer menor número de PCs para definir um modelo. Existem dois tipos de modelo PLS: o PLS 1 utilizado para uma variável dependente, e o PLS 2, para mais variáveis, respectivamente.

As matrizes X e Y são decompostas simultaneamente em uma soma de “ h ” variáveis latentes ou fatores, como nas equações a seguir:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E} = \mathbf{S} \mathbf{t}_h \mathbf{p}'_h + \mathbf{E}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}' + \mathbf{F} = \mathbf{S} \mathbf{u}_h \mathbf{q}'_h + \mathbf{F}$$

Os termos T e U, correspondem aos escores das matrizes X e Y. P e Q são as matrizes de loadings das matrizes X e Y; E e F são os resíduos.

Entre as matrizes X e Y são obtidos os parâmetros de regressão que empregam algoritmos. A complexidade desses cálculos pode ser minimizada com o uso de softwares quimiométricos.

No processo envolvido, o número ótimo de variáveis latentes ou fatores e o erro mínimo de predição (RMSEP) são, em geral, determinados pelo método de validação cruzada. Para o cálculo do RMSEP se emprega o conjunto de calibração em que as amostras são excluídas e os valores de Y são preditos (BRERETON, 2003; BEEBE et al., 1998).

CAPÍTULO IV

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão, PB, e no Laboratório de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas (LAPPA), da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola, do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, Campus I.

4.1. Amostras de óleos vegetais

Utilizaram-se, para o estudo do perfil espectral, sete tipos de óleo vegetal: algodão, arroz, azeite de oliva, canola, girassol, milho e soja, adquiridos no comércio local da cidade de Campina Grande, PB. Todas as amostras foram do mesmo lote e fabricante; além disso, as amostras atendiam ao prazo de validade. A Tabela 2 descreve as classes e o número de repetições das amostras usadas.

Tabela 2. Classes de amostra de óleos vegetais utilizadas

Classe	Nº Amostras
Algodão	15
Arroz	5
Oliva	15
Canola	5
Girassol	5
Milho	5
Soja	15

Visando à construção dos modelos SIMCA, foram usadas às classes de óleo de Algodão, Oliva e Soja. A seleção das amostras de treinamento, de validação e de predição, foi feita ao acaso. A Tabela 3 contém o número de amostras de cada classe.

Tabela 3. Amostras selecionadas para treinamento, validação e predição

Classes	Conjuntos		
	Treinamento	Validação	Predição
Algodão	9	3	3
Oliva	10	3	2
Soja	9	3	3

4.2. Materiais utilizados

4.2.1. Vidraria e utensílios de laboratório

Utilizaram-se os seguintes utensílios de laboratório:

- Vidraria diversas
- Pipeta automática de 100 a 1000 μ l
- Sonda cilíndrica de vidro, medindo 4,5cm de diâmetro e volume de 150 mL.

4.2.2. Equipamentos e instrumentos

Utilizaram-se os seguintes equipamentos e instrumentos:

- Estufa de Circulação Forçada de Ar CL102 Solab
- Balança Analítica G2105D Oxford
- Sistema de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo MQA Oxford 7005 com um eletroímã de 0,47 T (Figura 4).

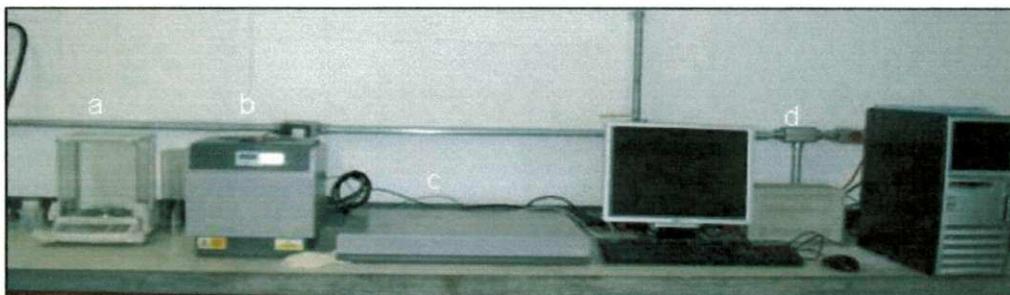


Figura 4. Sistema de ressonância magnética nuclear de baixo campo. (a) Balança analítica, (b) eletroímã, (c) interface de RMN, (d) PC. Embrapa Algodão, Campina Grande, PB

4.3. Metodologia

4.3.1. Amostras de óleo vegetal puro

Cada uma das amostras das sete classes de óleo vegetal foi colocada em uma sonda de vidro, de formato cilíndrico, até a marca de aferição, de 150 mL, para aquisição dos sinais de RMN (Figura 5). As leituras foram realizadas com três repetições autênticas sem preparação da amostra.

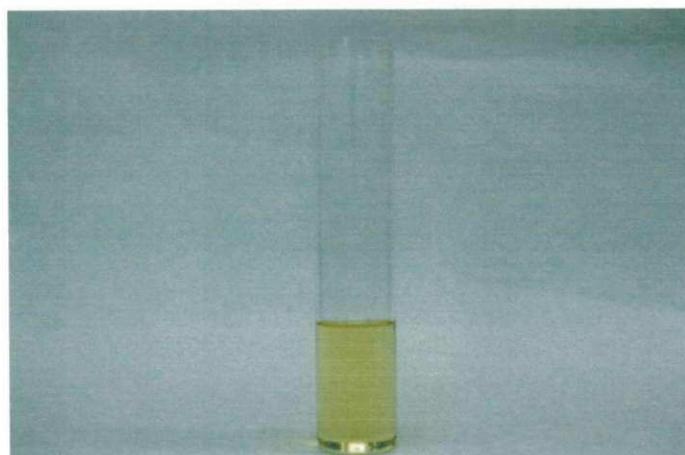


Figura 5. Sonda de vidro contendo amostra de óleo vegetal para obtenção de sinais de Ressonância magnética

4.3.2. Obtenção do perfil espectral das amostras de óleo vegetal

Os sete diferentes tipos de óleo vegetal foram armazenados em sala climatizada, por 24 horas em temperatura de 20 °C e umidade relativa do ar de 60 %, em seguida, as amostras foram analisadas em instrumento de ressonância magnética nuclear de baixo campo, MQA Oxford 7005, com um eletroímã de 0,47 T por meio da técnica de CPMG em T2. Os espectros gerados foram arquivados para a etapa de tratamento quimiométrico.

4.4. Medidas de viscosidade

Realizaram-se medidas objetivando-se a explicação do comportamento multivariado dos óleos vegetais em relação ao processo de medição por RMN empregado. Os resultados de viscosidade possuem correlação com os obtidos por RMN de baixo campo.

4.4.1. Viscosidade dinâmica

Para as medidas de viscosidade dinâmica utilizou-se um viscosímetro rotacional da marca FUNGILAB, modelo VISCO BASIC Plus (Figura 6).



Figura 6. Viscosímetro rotacional de bancada (VISCO BASIC Plus, FUNGILAB)

Devido à faixa de viscosidade dos óleos vegetais em questão (BROCK et al., 2008), empregou-se uma haste - spindle (L1) com rotação de 60 rpm.

De acordo com as recomendações do fabricante do equipamento, um béquer de 600 mL, foi utilizado e a amostra adicionada lentamente (evitando-se a formação de bolhas de ar) até a marca indicada no spindle. Acionada a partida e após estabilização da medida de viscosidade, realizou-se a leitura da temperatura e do tempo do óleo. As medidas foram realizadas com três repetições autênticas para cada amostra.

4.5. Softwares e procedimento de análise multivariada

O programa Statistica[®] 6.0 foi empregado para a análise de agrupamentos (HCA). O tratamento de PCA e SIMCA foi realizado utilizando-se o programa Unscrambler[®] 9.8.

Neste trabalho utilizou-se a distância Euclidiana, conforme a expressão matemática $D_{aB} = [\sum (m, i = 1) (X_{Ai} - X_{Bi})^2]^{1/2}$ para a HCA. No tratamento PCA foi usada a técnica de validação cruzada e, no tratamento SIMCA, a tabela de asteriscos e gráficos bidimensionais $S_i \times H_i$, para verificação de classificação, das amostras. Obtiveram-se os modelos de calibração multivariada (MLR, PCR e PLS) por meio da rotina do Unscrambler e validação cruzada.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Perfil dos sinais de RMN obtidos das amostras

Os sinais de RMN obtidos nas amostras de óleos vegetais são observados na Figura 7, enquanto na Figura 8 se evidencia que o decaimento do sinal possui correlação com a viscosidade do óleo.

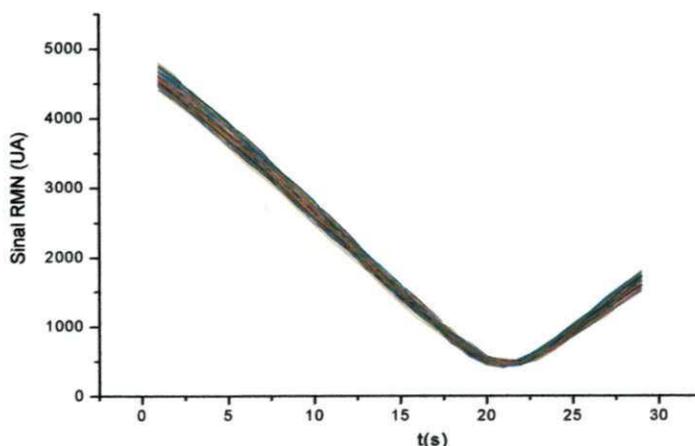


Figura 7. Perfil dos sinais de RMN de todas as amostras de óleo vegetal

A Figura 8 permite melhor visualização dos sinais obtidos para as classes de soja e oliva. A viscosidade da classe da soja é menor que a da classe de oliva. O detalhe do lado direito permite observar a separação dos sinais para as classes selecionadas.

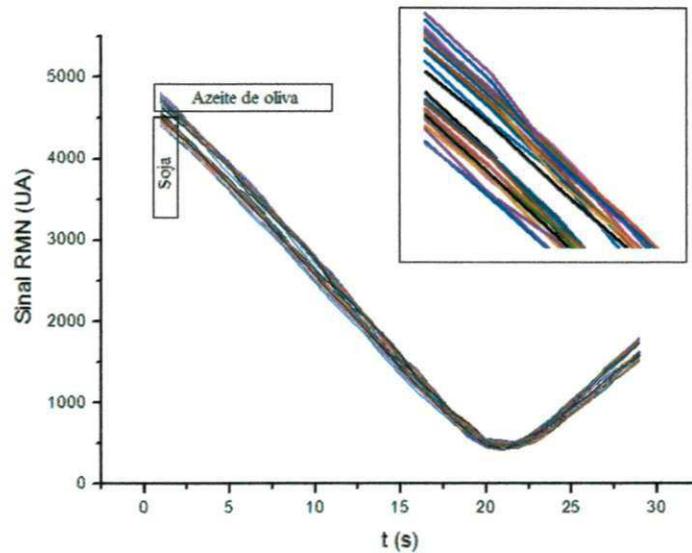


Figura 8. Perfil dos sinais de RMN das classes de soja e azeite de oliva

5.2. Análise exploratória dos dados

A partir dos sinais de RMN obtidos, aplicaram-se das técnicas de reconhecimento de padrão não supervisionado PCA e HCA, com a finalidade de se estudar, inicialmente, a ocorrência de agrupamentos ou existência de amostras discrepantes.

5.2.1. Análise de componentes principais (PCA)

A partir das 65 amostras de sete classes de óleo vegetal, realizou-se uma PCA para definir critérios de formação de classes. Esta análise permitiu verificar a existência de uma separação em três grandes grupos, ao longo de PC1, que detêm 85 % da variância explicada dos dados (Figura 9). Os escores mais negativos em PC1 pertencem às amostras com menor viscosidade e os escores mais positivos, às amostras com maior viscosidade.

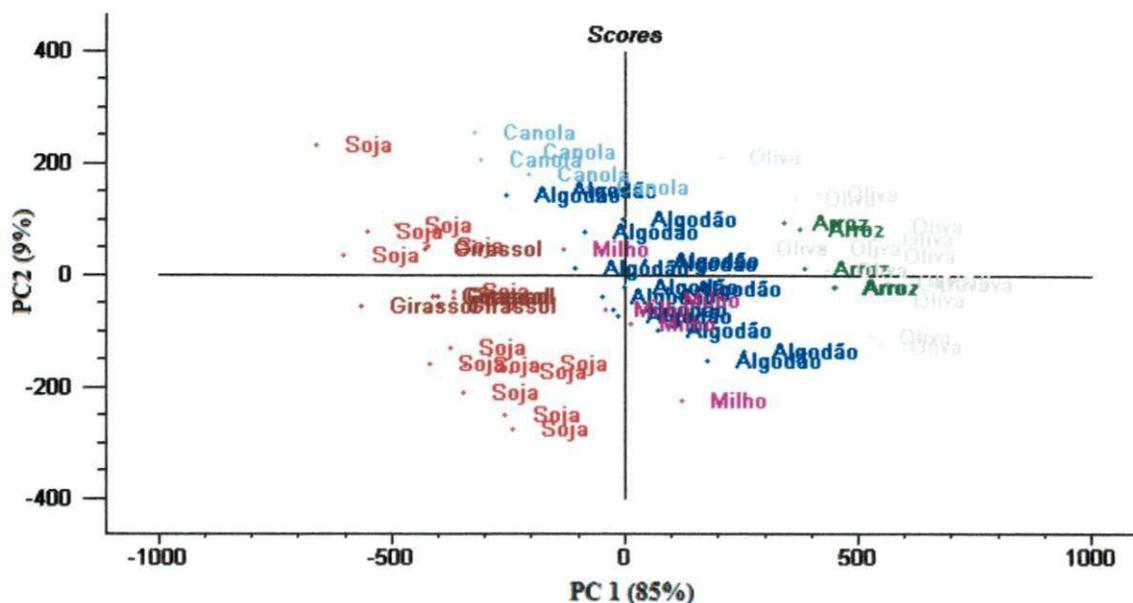


Figura 9. Gráfico dos escores de PC1 versus PC2 das sete classes contendo 65 amostras de óleo vegetal

No gráfico dos escores da Figura 9 ocorre boa diferença entre os grupos, ao longo da PC1. As classes que se sobrepõem possuem semelhança de configuração de ácidos graxos; logo, os agrupamentos formados se combinam em classes com relativa similaridade em que as classes soja e girassol; algodão, canola e milho; arroz e oliva, se unem, formando grupos homogêneos. Esses resultados estão relacionados com a similaridade de composição dos ácidos graxos de cada classe de óleo vegetal os quais, por outro lado, estão de acordo com a classificação da literatura, descrita na Tabela 1 (BRASIL, 1999).

Os resultados de viscosidade comprovam o fato observado na classificação por PCA. As classes sobrepostas possuem valores muito próximos de suas viscosidades (APÊNDICE).

Ao longo da PC1 há uma separação entre três grandes grupos que possuem valores de viscosidade muito próximos e/ou distintos. Esta característica é comprovada com os valores experimentais de suas viscosidades, as quais estão relacionadas com o perfil de ácidos graxos do óleo vegetal. Ressalta-se, também, uma correlação positiva com o aumento dos coeficientes de escores para a PC1 quando a viscosidade da amostra aumenta.

Separando as classes de soja, azeite de oliva e soja e se aplicando nova PCA, constata-se uma separação mais homogênea e, na Figura 10, se visualiza o gráfico dos escores gerados

para a PC1 *versus* a PC2. As PC1 e PC2 contêm 87% e 8% da variância explicada dos dados, respectivamente.

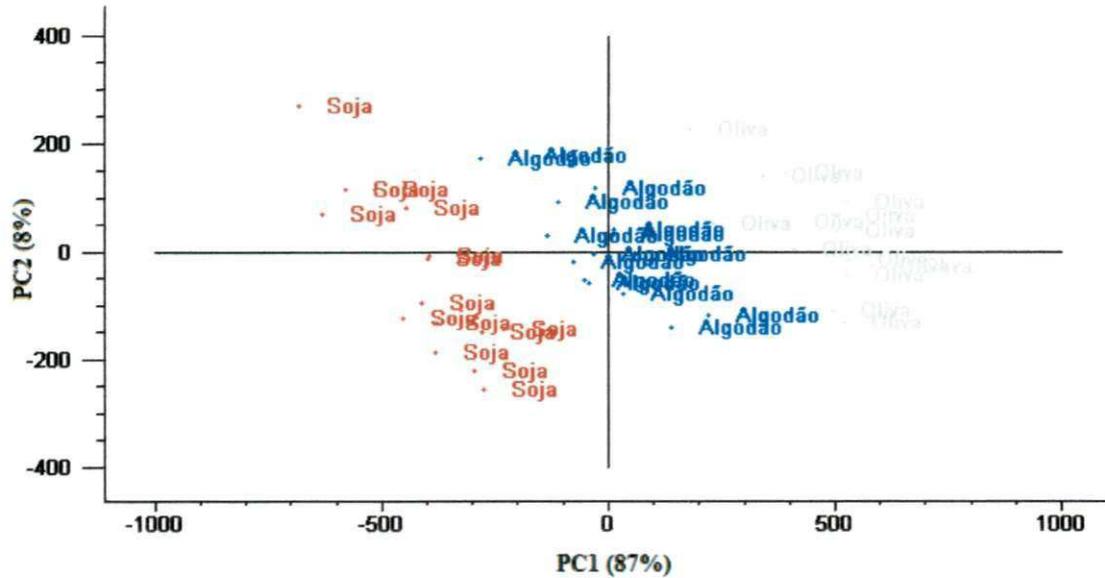


Figura 10. Gráfico dos escores de PC1 (87%) versus PC2 (8%) das classes de algodão, soja e azeite de oliva, com 45 amostras

Com as classes de arroz, canola, girassol e milho, foi aplicada uma PCA, para evidenciar a distribuição dos conjuntos formados e melhor se observar essas classes no gráfico dos escores, em relação à análise realizada com todas as classes. Visualiza-se, na Figura 11, o gráfico dos escores gerados para a PC1 *versus* a PC2. A PC1 e PC2 contêm 84% e 11% da variância explicada dos dados, respectivamente.

Na PC1, milho e arroz possuem valores positivos de escores e girassol e canola valores negativos. Na PC2, apenas canola e, com certa regularidade, arroz, possuem valores positivos de escores.

Em todas as observações realizadas a sobreposição de classe se deve à semelhança de composição de ácidos graxos. A composição de ácidos graxos no triglicerídeo é uma das razões para a diferença de viscosidade de algumas classes de óleo vegetal.

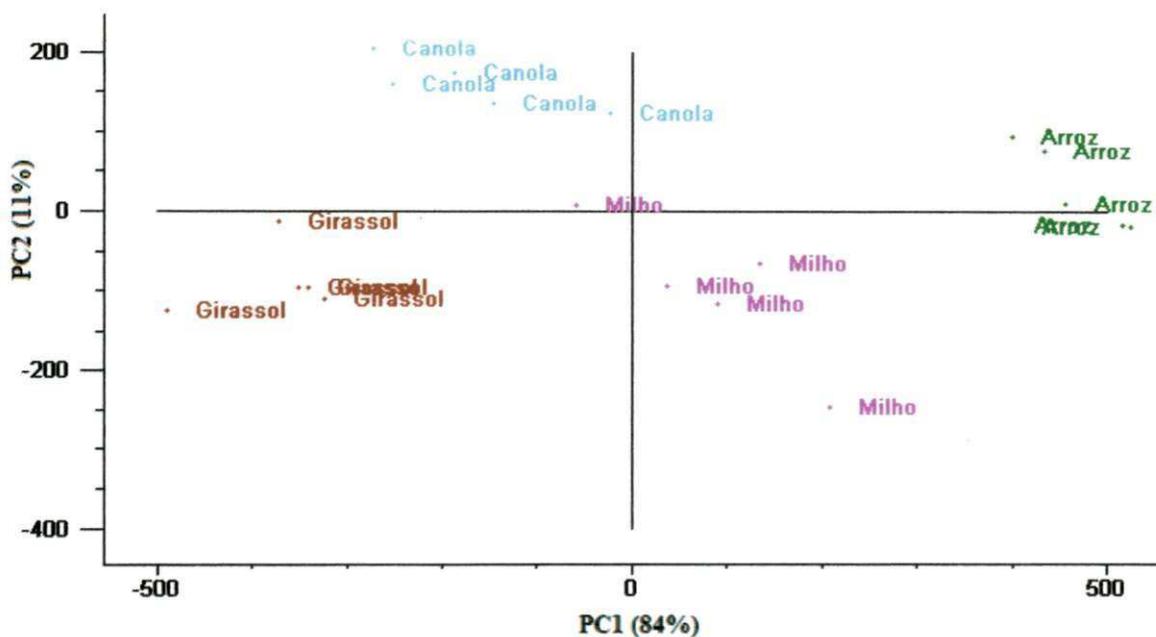


Figura 11. Gráfico dos escores de PC1 (84%) versus PC2 (11%) das classes de arroz, canola, girassol e milho, com 20 amostras

5.2.2. Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)

A aplicação da HCA objetivou a validação dos modelos exploratórios realizados pela PCA e observação da discriminação das classes de óleos vegetais em relação às amostras utilizadas. Nos cálculos realizados usou-se a distância Euclidiana.

O dendograma das classes de algodão, soja e oliva com 45 amostras, é detalhado na Figura 12, na qual se tem, a formação das três classes características com corte vertical na distância de 200. Além disso se constata duas amostras, que foram classificadas de forma incompleta, para as classes de soja e oliva.

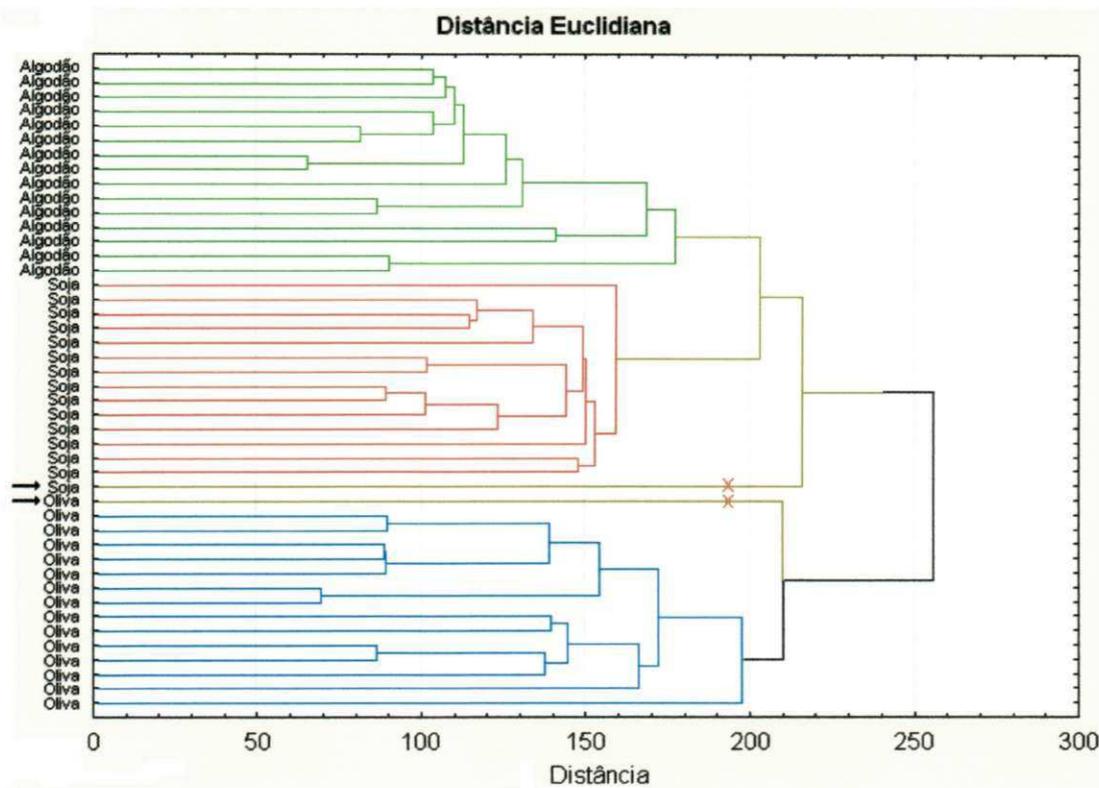


Figura 12. Dendrograma resultado da HCA para as classes de algodão, soja e oliva

A classe de algodão (verde) possui maior similaridade com a classe da soja (vermelha) em razão da maior proximidade de composição de ácidos graxos (Tabela 1) e de viscosidade. A classe da oliva (azul) de acordo com a literatura, possui maior concentração de ácido oléico que as outras classes, em que se destacam com concentração majoritária do ácido linoléico. Neste particular, às amostras de óleo vegetal possuem uma viscosidade menor, resultados esses concordantes com os resultados medidos em laboratório (APÊNDICE).

5.3. Desenvolvimento de modelos supervisionados SIMCA

Os modelos SIMCA foram construídos para as classes dos óleos de algodão, soja e azeite de oliva. Os conjuntos de treinamento, de validação e de teste, foram selecionados de forma aleatória.

5.3.1. Modelagem SIMCA

Os modelos foram analisados usando-se duas ferramentas de diagnóstico na verificação dos modelos desenvolvidos: 1) gráfico da variância explicada *versus* número de PCs e 2) gráfico dos escores. Como a determinação do número de variáveis latentes é fator preponderante na avaliação da capacidade preditiva dos modelos, conhecer o número ótimo de PCs para cada classe modelada é, portanto, essencial; daí, os gráficos a seguir (Figuras 13 a 15) para as três classes foram construídos para esta finalidade.

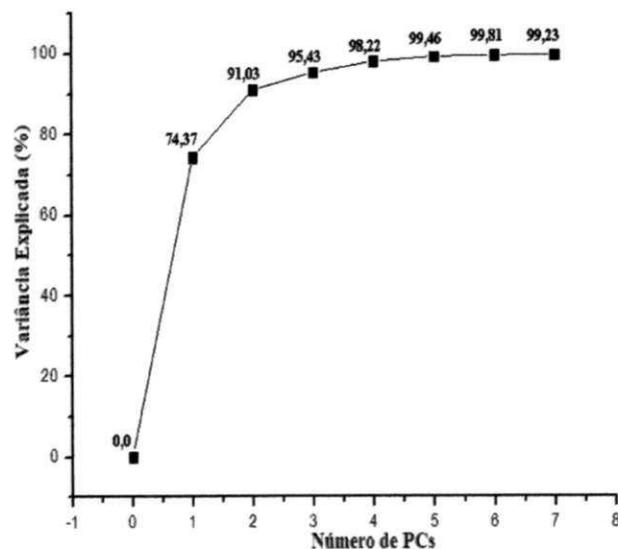


Figura 13. Gráfico da variância explicada versus n^0 de PCs da classe algodão

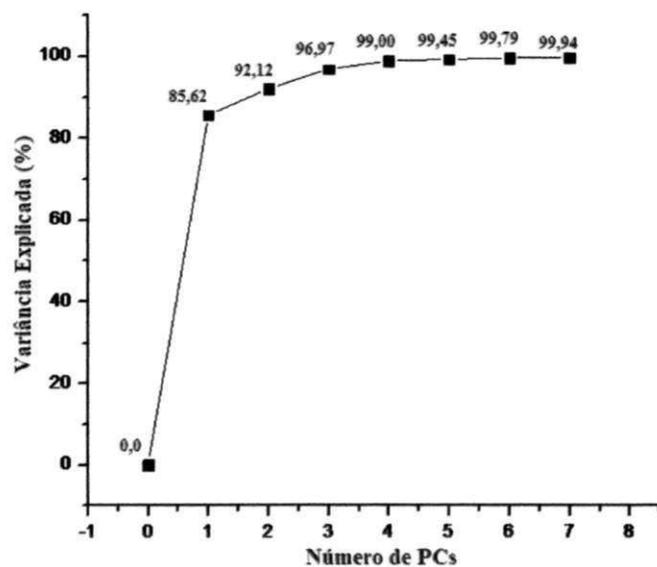


Figura 14. Gráfico da variância explicada versus nº de PCs para a classe Soja

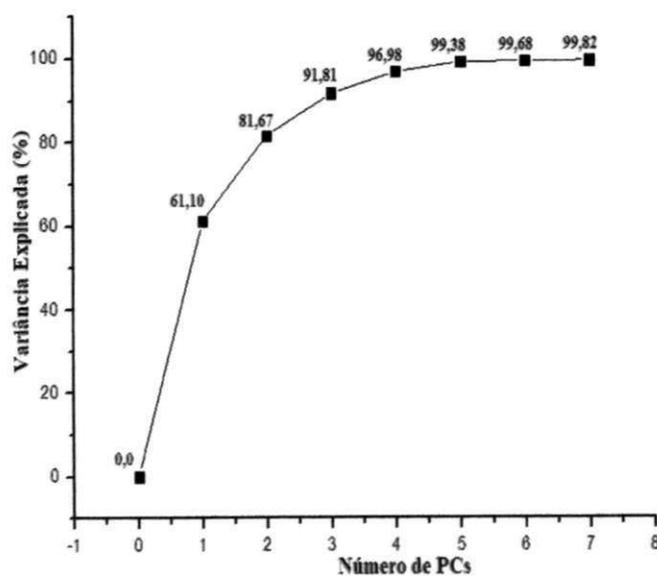


Figura 15. Gráfico da variância explicada versus nº de PCs para a classe Oliva

A Tabela 4 detalha o número ideal de PCs e o total da variância explicada para cada modelo, depois da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 13 a 15. Para todos os casos, não houve aumento significativo da variância explicada nem diminuição da variância residual depois do número ótimo de PC estabelecido.

Tabela 4. Número ótimo de PCs e variância explicada acumulada para os modelos SIMCA

Modelo	nº. de PCs	Variância Explicada (%)
Algodão	5	99,46
Soja	5	99,45
Oliva	5	99,38

5.3.2. Validação dos modelos SIMCA

A validação dos modelos SIMCA foi realizada usando-se da tabela de asterisco como e por gráficos Si x Hi. Nesta etapa, avaliou-se a capacidade preditiva de classificação dos modelos para as três classes (algodão, soja e oliva) usadas na modelagem.

O gráfico Si x Hi para validação da classe de algodão é observado na Figura 16. O nível de probabilidade de 95% foi empregado na construção do modelo.

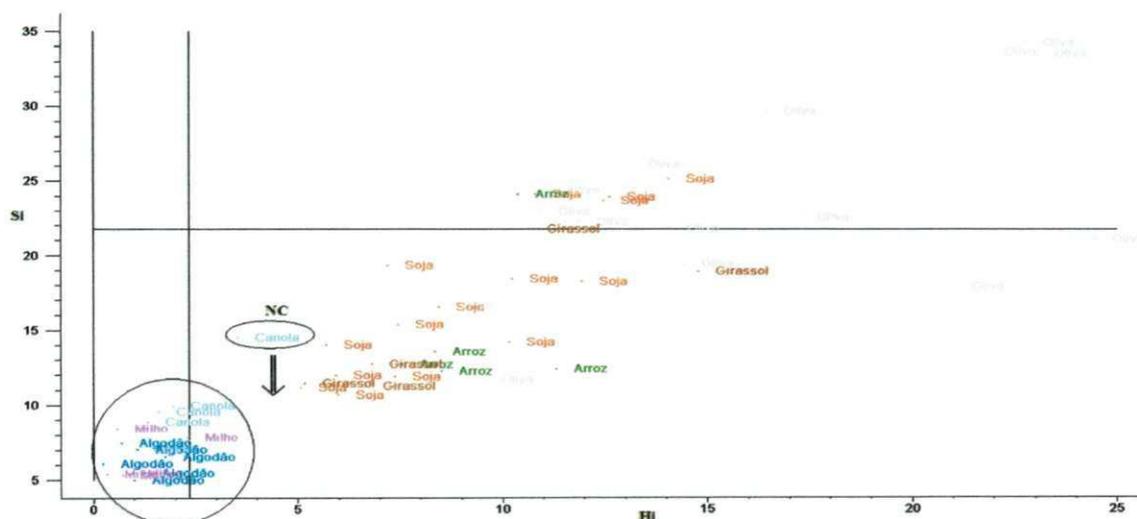


Figura 16. Gráfico Si x Hi para a classe de algodão

As classes de canola e milho se sobrepõem à classe de algodão devido à semelhança de composição, motivo pelo qual essas classes foram discriminadas dentro do grupo de algodão; apenas uma amostra não foi classificada corretamente (NC).

Adotando-se esta estratégia para a classe de soja, observa-se (Figura 17) comportamento análogo ao obtido para a classe de algodão; neste agrupamento se destaca a classe de girassol, que se sobrepõe ao grupo devido à semelhança de composição da classe da soja.

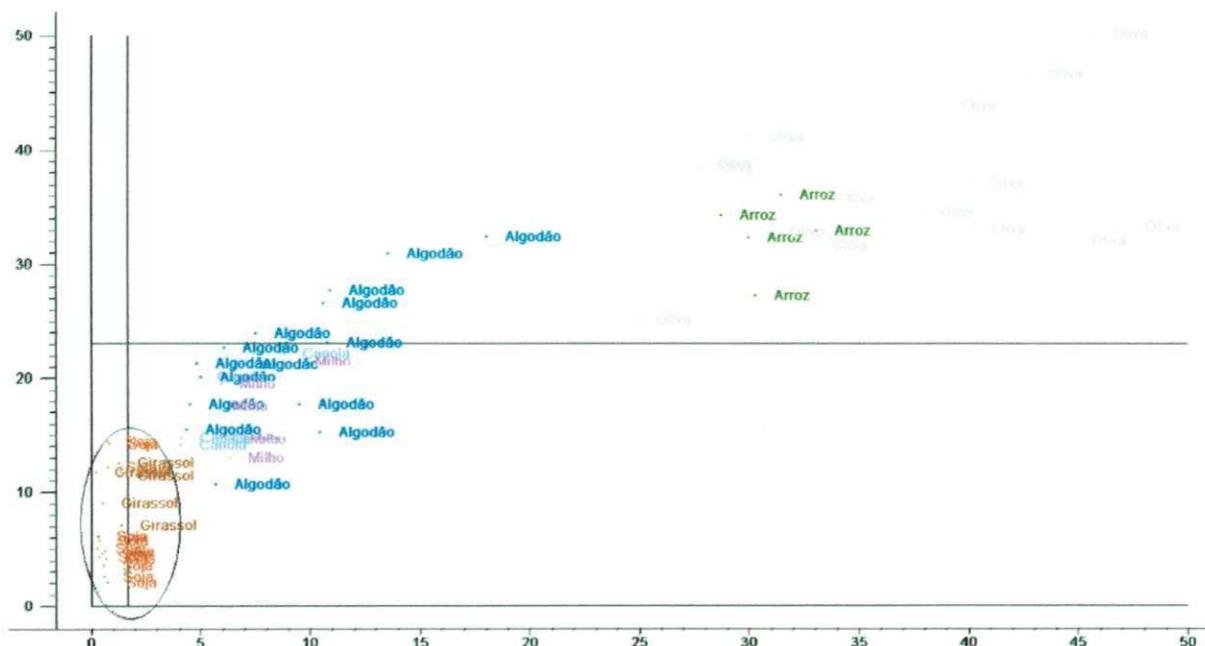


Figura 17. Gráfico Si x Hi para a classe de Soja

Para a modelagem da classe de oliva o comportamento foi semelhante ao observado para as classes de algodão e soja. A sobreposição da classe de arroz neste grupo se deve ao fato de suas composições serem parecidas em relação aos componentes majoritários do óleo vegetal. Na Figura 18 se constata esta característica das amostras usadas na validação com as demais classes e amostras.

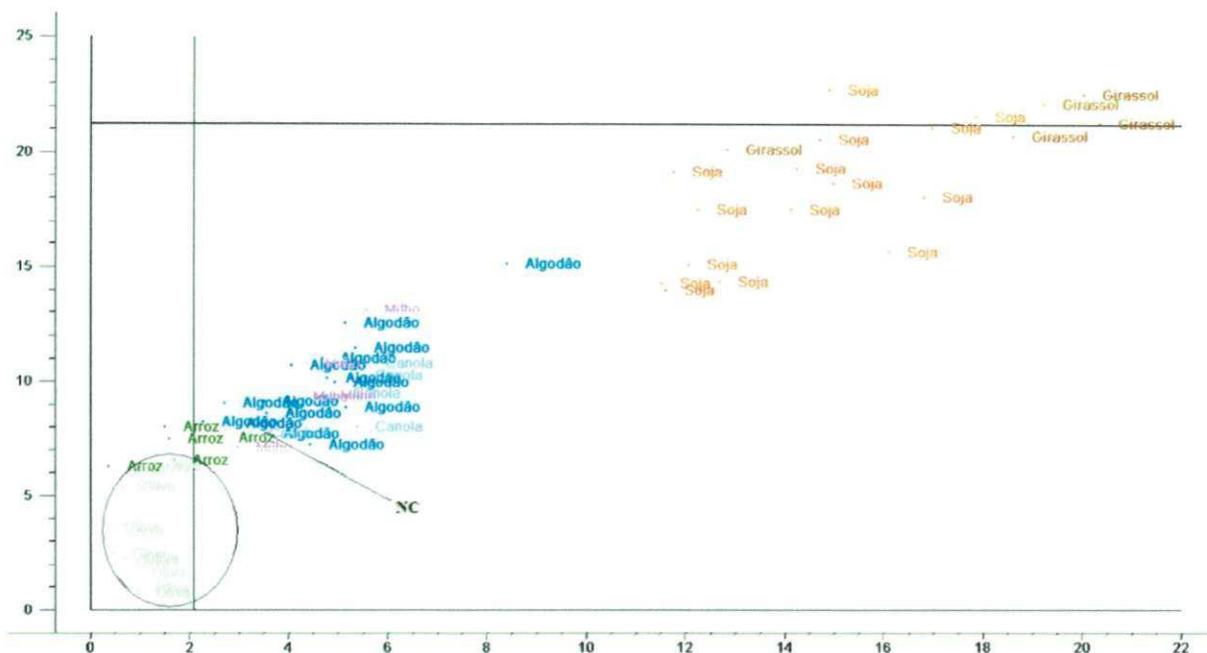


Figura 18. Gráfico Si x Hi para a classe de oliva

5.3.3. Uso dos modelos SIMCA para o conjunto de previsão

Os modelos SIMCA das classes algodão, soja e oliva, foram usados na classificação das amostras do conjunto de predição, em que os resultados são observados na Tabela 5. É importante ressaltar que os erros obtidos em uma classificação podem ser do tipo I, quando a amostra avaliada não é classificada na sua classe verdadeira (falso negativo), e do tipo II, quando a amostra é classificada como pertencente a uma classe errada (falso positivo). Esses dois tipos de erro podem acontecer simultaneamente quando uma amostra não é classificada em sua classe verdadeira (erro tipo I), mas é classificada em uma ou mais classes erradas (erro tipo II) (GAMBARRA NETO et al., 2009).

Tabela 5. Resultados da classificação SIMCA das amostras de predição das três classes de óleo vegetal

Amostras	Classe Modelada (n ^o de PCs)		
	Algodão	Soja	Oliva
Algodão - 1	*		
Algodão - 2	*		
Algodão - 3	*		
Soja - 1		*	
Soja - 2		*	
Soja - 3		*	
Oliva - 1			*
Oliva - 2			*
Oliva - 3			*
Arroz - 1			*
Arroz - 2			*
Arroz - 3			*
Arroz - 4			NC
Arroz - 5			*
Girassol - 1		*	
Girassol - 2		*	
Girassol - 3		*	
Girassol - 4		*	
Girassol - 5		*	
Milho - 1	*		
Milho - 2	*		
Milho - 3	*		
Milho - 4	*		
Milho - 5	*		
Canola - 1	*		
Canola - 2	*		
Canola - 3	NC		
Canola - 4	*		
Canola - 5	*		

O símbolo * significa que a amostra foi classificada corretamente

A predição das classes de algodão, soja e oliva, foi realizada com sucesso. Para as classes com sobreposição de agrupamentos, observou-se erro tipo I (falso positivo) para as classes de canola (amostra de n^o=3) e de arroz (amostra de n^o=4); as demais amostras foram classificadas corretamente ao nível de 95% de probabilidade.

5.4. Construção de modelos de calibração multivariada para predição não destrutiva de viscosidade

Empregaram-se as técnicas de MLR, PCR e PLS a partir dos sinais de relaxação em T2 de RMN (Figura 7). A Tabela 6 contém os dados dos parâmetros dos três modelos de

calibração empregados para 65 amostras na faixa de viscosidade de 49,8 a 68,2 mPa.s a 25 °C.

Tabela 6. Modelos de regressão multivariada para predição da viscosidade dinâmica de óleos vegetais

MÉTODO DE CALIBRAÇÃO	FATORES	RMSEP (mPa.s)	CORRELAÇÃO (R)
MLR	-	2,35	0,83
PCR	6	2,17	0,85
PLS	5	2,19	0,84

* RMSEP – Raiz do erro médio quadrático

O óleo de arroz foi o mais viscoso e em todos os modelos houve tendência de sua determinação de referência ter sido superestimada, caso em que se realizaram novas regressões sem as amostras de arroz, as quais são visualizadas na Tabela 7. Nesta nova regressão foram usadas 60 amostras na faixa de viscosidade de 49,8 a 58,6 mPa. S a 25 °C.

Tabela 7. Modelos de regressão multivariada para predição da viscosidade dinâmica de óleos vegetais, com exclusão das amostras de arroz

MÉTODO DE CALIBRAÇÃO	FATORES	RMSEP (mPa.s)	CORRELAÇÃO (R)
MLR	-	1,83	0,80
PCR	6	1,33	0,89
PLS	5	1,35	0,88

* RMSEP – Raiz do erro médio quadrático

Comparando-se as Tabelas 6 e 7 e de acordo com os valores dos erros de calibração e do coeficiente de regressão, observa-se que o modelo PCR de regressão incluindo todas as amostras, foi o mais adequado para predição da viscosidade. Com a exclusão das amostras de arroz obtiveram-se melhores parâmetros de regressão com o modelo PCR; entretanto, resultados muito similares são obtidos com PLS.

Na Figura 19 observa-se o gráfico dos valores preditos de viscosidade em função dos valores determinados empregando-se os modelos de regressão para as 65 amostras de óleo vegetal (incluindo-se o óleo de arroz).

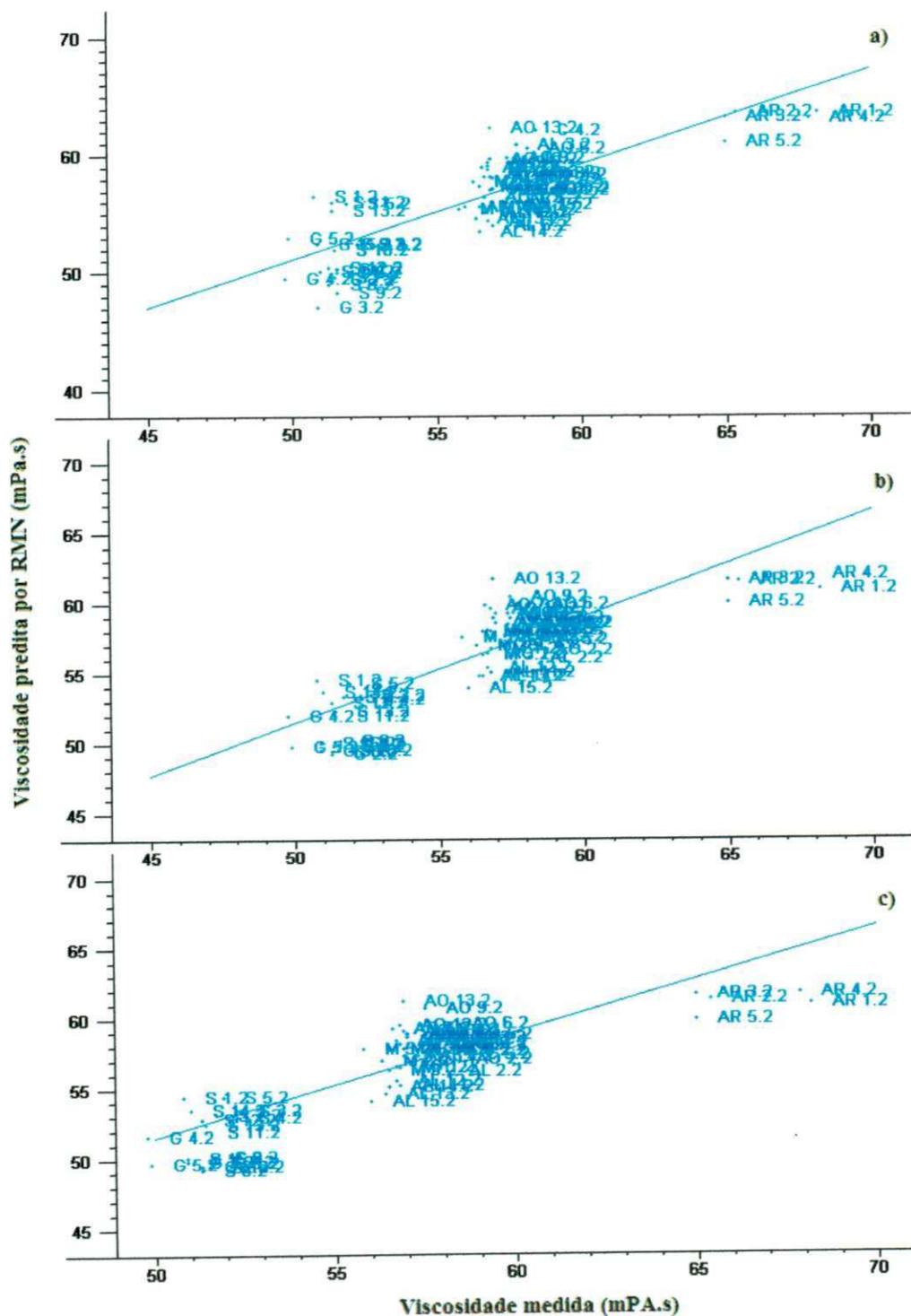


Figura 19. Curvas de regressão para todas as amostras de óleos vegetais empregando-se modelos: (a) MLR, (b) PCR e (c) PLS

Na Figura 20 são detalhadas as curvas de regressão da viscosidade medida pela viscosidade predita pelos modelos MLR, PCR e PLS com exclusão das amostras do óleo de arroz.

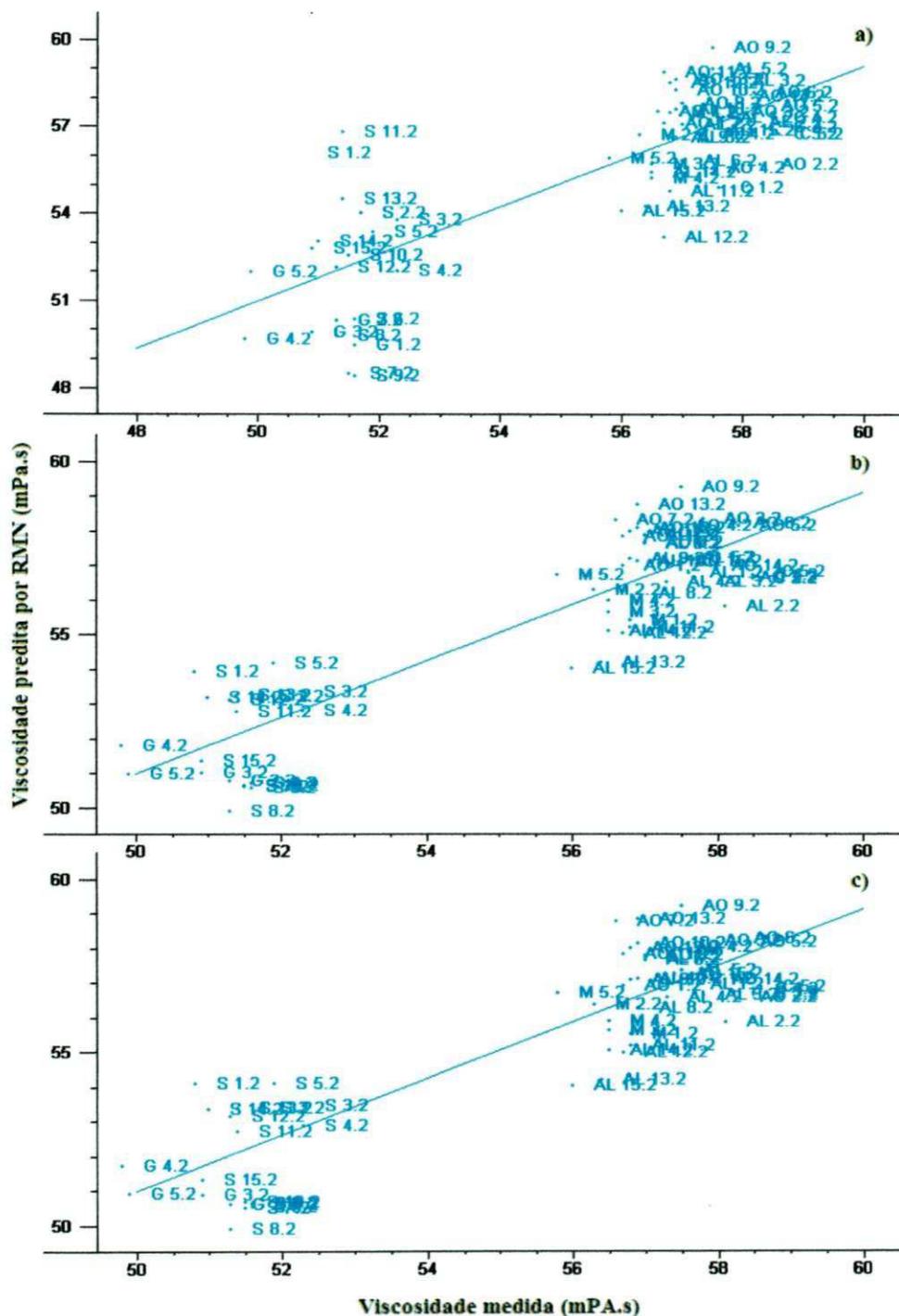


Figura 20. Curvas de regressão com exclusão das amostras de óleos vegetais empregando-se modelos: (a) MLR, (b) PCR e (c) PLS

Dois conjuntos foram selecionados de forma aleatória constituindo um de calibração e outro de validação para analisar o erro relativo de predição do modelo PCR. Na Tabela 8 se encontram os valores de referência com o valor predito e seu erro relativo correspondente.

Tabela 8. Resultado da validação do modelo PCR de calibração multivariada para viscosidade contendo as amostras de arroz no modelo de calibração

AMOSTRA	PREDITO (mPa.s)	REFERÊNCIA (mPa.s)	Erro (%)
AL 1	58,6	57,6	1,7
AL 3	58,4	57,8	1,0
AL 5	59,3	57,5	3,1
AL 6	60,2	57,0	5,6
AL 7	59,5	57,0	4,4
AL 8	57,4	56,9	0,9
AL 9	58,5	56,8	3,0
AL 10	59,1	56,9	3,9
AL 14	56,2	56,5	-0,5
S1	57,1	50,8	12,4
S 2	54,6	51,7	5,6
S 7	51,6	51,5	0,2
S 11	53,1	51,4	3,3
S 12	54,2	51,3	5,7
S 13	53,6	51,4	4,3
AR 3	62,5	65,0	-3,8
AR 4	62,4	67,9	-8,1
AR 5	58,4	65,0	-10,2
C 4	59,5	58,5	1,7
G 2	51,1	51,3	-0,4
G 5	50,1	49,9	0,4
AO 3	59,5	57,8	2,9
AO 4	58,7	57,4	2,3
AO 5	58,9	58,3	1,0
AO 6	60,2	58,2	3,4
AO 10	58,4	56,9	2,6

AL = algodão; S = soja; AR = arroz e AO = azeite de oliva

Os maiores erros foram observados nas amostras de óleo de arroz e em uma amostra de soja, os quais foram superiores a 10%. Excluindo-se as amostras de arroz do modelo de calibração, obteve-se uma nova predição das amostras em relação à viscosidade.

Pode-se observar na Tabela 9, os novos valores de viscosidade preditos e seus erros relativos. Os valores dos erros relativos foram menores que os obtidos anteriormente; desta forma evidencia-se que os valores de viscosidade obtidos experimentalmente para o arroz foram superestimados e não são representativos para a calibração. A predição da viscosidade foi sempre menor com a exclusão dessas amostras do conjunto de calibração.

Tabela 9. Resultado da validação do modelo PCR de calibração multivariada para viscosidade com exclusão das amostras de arroz no modelo de calibração

AMOSTRA	PREDITO (mPa.s)	REFERÊNCIA (mPa.s)	Erro (%)
AL 1	57,0	57,6	-1,0
AL 3	56,8	57,8	-1,7
AL 5	56,9	57,5	-1,0
AL 6	57,8	57,0	1,4
AL 7	58,2	57,0	2,2
AL 8	56,2	56,9	-1,2
AL 9	57,0	56,8	0,3
AL 10	57,2	56,9	0,5
AL 14	55,3	56,5	-2,1
S1	54,0	50,8	6,3
S 2	53,3	51,7	3,0
S 7	50,7	51,5	-1,6
S 11	53,4	51,4	3,9
S 12	53,5	51,3	4,3
S 13	53,6	51,4	4,4
AR 3	59,7	65,0	-8,1
AR 4	59,6	67,9	-12,2
AR 5	58,8	65,0	-9,5
C 4	57,1	58,5	-2,3
G 2	51,8	51,3	1,0
G 5	51,8	49,9	3,7
AO 3	58,6	57,8	1,4
AO 4	58,4	57,4	1,8
AO 5	58,5	58,3	0,4
AO 6	58,0	58,2	-0,4
AO 10	58,4	56,9	2,6

Com a predição dos valores de viscosidade, evidencia-se que o erro da amostra de soja (S1) com a exclusão das amostras de arroz calculado, foi de 6,3%. Este valor corresponde à metade do valor predito considerando-se todas as amostras de calibração inicialmente.

Ademais, ocorreu uma melhoria dos erros do restante das amostras analisadas. Destaca-se que os erros para as amostras de arroz foram sistematicamente menores que os seus valores de referência, os quais forneceram alta diferença entre os seus valores reais.

Com exceção das amostras: S1, AR3, AR 4, AR 5, o erro obtido de predição para 22 amostras de cinco classes de óleo vegetal (algodão, soja, canola, girassol, azeite de oliva), em relação às medidas, foi sempre menor que 6,3%.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

6.1. Conclusões

1) A análise multivariada exploratória (PCA e HCA) usando-se medidas não destrutivas de RMN de baixo campo com diferentes tipos de óleos vegetais, permite a identificação de padrões de agrupamento, reduzindo tempo e custos.

2) Os métodos propostos não requerem a preparação de amostras e não necessitam do uso de reagentes. Além disso, cada medida é efetuada em menos de 60 s. o que permite implementar uma alta frequência de medição.

3) A estratégia de predição (SIMCA) é adequada para diferenciar óleos vegetais de diferentes classes. Para os modelos SIMCA no nível de 95% de probabilidade, houve 100% de acerto para as classes de Algodão, Soja e Oliva e de 90 % de coerência para os agrupamentos sobrepostos (Algodão + milho + canola; Soja + Girassol e Oliva + Arroz),

4) A predição da viscosidade dinâmica é realizada com sucesso empregando-se calibração multivariada pelos modelos PCR e PLS com medidas de RMN de baixo campo. Os erros obtidos de predição foram inferiores a 6,3 %.

Portanto, as metodologias propostas são alternativas viáveis para controle de qualidade e predição da viscosidade de óleos vegetais, de forma rápida, precisa e de baixo custo. Por outro lado, a característica não destrutiva e do não uso de reagentes, é vantagem que viabilizam a amostra para futuros ensaios, e permitem estabelecer uma memória técnica da estabilidade, além de testes de contraprova mais rigorosos.

6.2. Propostas futuras

Como propostas de continuidade deste trabalho, pretende-se abordar os seguintes aspectos temáticos:

- 1) Construir um sistema em fluxo para eliminar o uso de medidas em batelada.
- 2) Implementar maior número de amostras e explorar outras classes de óleos vegetais de cultivares como mamona, gergelim e amendoim.
- 3) Estabelecer planejamentos experimentais para redução da quantidade de amostras.
- 4) Estudar as propriedades reológicas empregando-se RMN e análise multivariada, de forma temporal.
- 5) Simular condições de adulterações e limite de validade de óleos puros e misturas.
- 6) Desenvolver modelos de calibração multivariada explorando-se a determinação da viscosidade e perfil de ácidos graxos.
- 7) Aplicar novas técnicas quimiométricas de seleção de variáveis, como algoritmo das projeções sucessivas.

CAPÍTULO VII

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEREDO, R.B.V.; COLNAGO, L.A.; SOUZA, A.A., ENGELSBERG M. Continuous wave free precession practical analytical tool for low - resolution nuclear magnetic resonance measurements. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, p.313 – 320, 2003.

BARBOSA, M. Z.; JUNIOR, S.N.; FREITAS, S. M. Agricultura de alimentos x de energia: impacto nas cotações internacionais. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, v.3, n.1, 2008.

BARNES, S.; KIM, H.; XU, J. Soy in the prevention and treatment of chronic diseases. In: Congresso Brasileiro de Soja, 1., 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: Embrapa Soja, 1999. 295-308p.

BARTHUS, R.C. **Aplicação de métodos quimiométricos para análise de controle de qualidade de óleos vegetais utilizando espectroscopias no infravermelho e Raman.** 1999. 112p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L; MEIRELLES, AJA. **Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short - chain alcohols.** Journal Chemical and Engineering, v.44, n.6, p.1360 - 1364, 1999.

BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. **Chemometrics: a practical guide.** New York: John Wiley & Sons, 1998.360 p.

BELTRÃO, N.E. de M.; **O Agronegócio do algodão no Brasil.** EMBRAPA, Campina Grande - PB, 1999. 491 p.

BELTRÃO, N.E. de M.; ARAUJO, A.E. **Algodão: O produtor pergunta, a EMBRAPA responde.** Brasília, DF: EMBRAPA, 2004. 265 p.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <[http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=135&word=%C3%B3leos vegetais](http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=135&word=%C3%B3leos_vegetais)> Acesso em: 9 julho de 2009.

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

BROCK, J; NOGUEIRA, M.R; ZAKRZEWSKI, C; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p. 564-570, 2008.

CAMO S.A. Manual do Usuário. UNSCRAMBLER, versão 9.8. Noruega, 2009.

CARDOSO, L.G.V. **Características físico-químicas e avaliação do perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas em Minas Gerais - Brasil.** 2006. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG.

CONAB, Milho, safra: 2006/2007 disponível em < http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/safra_2006_07_milho.pdf > Acesso em: 7 de julho de 2009.

DERDE, M.P.; MASSART, D.L. Supervised pattern – recognition – The ideal method. **Analytica Chimica Acta**, v. 191, p. 1 – 16, 1986.

EMBRAPA - **Recomendações técnicas para o cultivo do milho.** 1. ed. Brasília: EMBRAPA-SPI, 2006, 204p.

EMBRAPA – **Definição e histórico de canola.** Disponível em:<
<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/definicao.htm> > Acesso em: 12 julho de 2009.

EMBRAPA – **Um óleo saudável para o coração.** Disponível em:
<http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=67&cod_pai=163> Acesso em: 4 julho de 2009.

FAGUNDES, M.H. **Sementes de girassol:** alguns comentários. Disponível em:
<<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 13 junho de 2009.

FARIA, A.A.; LELES, M.I.G.; IONASHIRO, M., ZUPPA, T.O.; ANTONIO FILHO, N.R.
Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA.
Ecl. Quím, São Paulo, v. 27, p. 111-119, 2002.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos.** 2 .ed. Zaragoza: Acríbia, 2000. 1258p.

FEREIDOON, S. **Bailey's industrial oil and fat products: Chemistry, proprieties and health effects.** 6.ed. John Willey e Sons: New York, 2005. v.6.

FLATEN, G.R.; GRUNG, B.; KVALHEIM, O.M. A method for validation of reference sets in SIMCA modeling, **Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems**,v.72, p.101-109, 2004.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITEDNATIONS.
Disponível em: <<http://faostat.fao.org/faostat/collections?subset=agriculture>>. Acesso em: 8 maio de 2009.

GAMBARRA NETO, F. F. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos** 2008. 117p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

GAMBARRA NETO, F.F.; MARINO, G.; ARAUJO, M.C.U.; GALVAO, R.K.H.; PONTES, M.J.C.; MEDEIROS, E.P. Classification of edible vegetable oils using square wave voltammetry with multivariate data analysis. **Talanta**, v.77, n.5, p. 1660 - 1666, 2009.

FRY, J. Brasil pode ser no futuro o principal produtor mundial de óleo de palma. **Óleos & grãos.**, v.47, n.7, p. 30 - 35,1999.

GIESE, J. Fats, oils, and fat replacers. **Food Technology. Especial Repot**, v. 50, n. 4, p. 77-83, 1996.

GOODACRE, R.; KELL, D.B. & BIANCHI, G. Rapid assessment of the adulteration of virgin olive oils by other seed oils using pyrolysis mass spectrometry and artificial neural networks. **Journal of Science of Food Agricultural**. v.63, p.297- 307, 1993.

GOPALA, A.G.K.; KHATOON, S.; BABYLATHA, R. Frying performance of processed rice bran oils. **Journal of Food Lipids**. v.12, p.1-11, 2005.

GUILLEN, M.D; RUIZ, A. Study of the oxidative stability of salted and unsalted salmon fillets by ¹H Nuclear Magnetic Resonance. **Food Chemistry**, v.86, p.297-304, 2004.

HAIR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L.; BLACK, W.C. In: SANT'ANNA, A. S.; CHAVES NETO.; **Análise multivariada de dados**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. 593p.

HIDALGO, F.J.; ZAMORA, R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. **Trends in Food Science & Technology**, v.14, p.499 - 506. 2003.

INMETRO. **Análise da qualidade de azeites comercializados no Brasil**. São Paulo, 2000. Disponível em:<<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/azeite.asp>>. Acesso em: 4 julho de 2009.

KENNEDY, G. BURLINGAME, B. NGUYEN, N.G.U.U. Nutrient impact assessment of rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**, v.51, p.33-42, 2002.

KIM, S.M.; CHEN, P.; MCCARTHY, M.J.; ZION, B. Fruit internal quality evaluation using nuclear magnetic resonance sensors. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.74, p. 293 - 301, 1999.

KOWALSKI, B.R. **Chemometrics - Mathematics and Statistics in Chemistry**. Holland: D. Reidel Publishing Company, 1984.

LACERDA, A.L.S.; LAZARINI, E.; SÁ, M.E.; WALTER FILHO, V.V. Armazenamento de sementes de soja dessecadas e avaliação da qualidade fisiológica, bioquímica e sanitária. **Revista Brasileira de Sementes**, v.25, n.2, p.97-105, 2003.

LIMA, F.E.L.; MENEZES, T.N.; TAVARES, M.P.; SZARFARC, S.C.; FISBERG, R.M. Ácidos graxos e doenças cardiovasculares: uma revisão. **Revista Nutrição**, Campinas-SP, v.13, n.2, p.73-80, 2000.

MARÇO, P.H.; BORGES NETO, W.; POPPI, R.J. **Adulteração em óleo de oliva por espectroscopia no infravermelho próximo e PLS por intervalos**. In: 1º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica e 13º Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niterói-RJ.

MEDEIROS, E.P; FELIX, P.H.D; NASCIMENTO, J.J.V.R. **Classificação de sementes de mamona e de biodiesel por RMN de baixo campo e quimiometria**. In: Encontro Regional de Educação em Ciências e Tecnologia do CCT/UEPB, 2008, Campina Grande. Encontro Regional de Educação em Ciências e Tecnologia do CCT/UEPB, 2008.

MESSINA, M. The science behind soyfoods. In: World Soybean Research Conference, 7.; International Soybean Processing And Utilization Conference, 4.; Congresso Brasileiro de Soja, 3, 2004, Foz do Iguaçu. **Proceedings...** Londrina: Embrapa Soybean, 2004.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. 150p.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. **Introdução à ciência de alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002. 255p.

OLIVEIRA, A.C.B.; CARVALHO, C.G.P.; PIRES, J.L.; SANTOS, H.P.; SILVA, S.D.A.; DORNELES, M.; SCHNEIDER, S. LORO, J.C.; EICHOLZ, É.; SILVA, C.F.L. **Cultivo do girassol no Rio Grande do Sul**: Plantio janeiro e fevereiro. Pelotas: EMBRAPA-CPACT, 2007. 4 p. (EMBRAPA-CPACT. Comunicado técnico, 176).

OLIVEIRA, A. F. **Enraizamento de estacas semilenhosas e cultura de embriões *in vitro* de oliveira (*Olea europaea* L.)**. 2001. 122p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG.

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 iPLS and variable selection. **Food Research International**, v.41, n.4, p.341-348, 2007.

PEREIRA, S.E. Os benefícios do óleo de canola como alimento funcional na dieta usual. **Nutrição em Pauta**, n. 66, p. 19-25, 2004.

PRESTES, R.A.; COLNAGO, L.A.; FORATO, L.A.; VIZZOTO, L.; NOVOTNY, E.H.; CARRILHO, E. A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds. **Analytica Chimica Acta**, n.596, p.325 - 329, 2007.

REDA, S.Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. 2004. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

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

REGINA R.; SOLFERINI O. **Produção de cultivares de ingredientes de alto valor nutricional: Características e benefícios.** 2002. Disponível em: <http://www.gtconsult.com.br/ingles/artigos/producao_cultivares.pdf> Acesso em: 5/07/09.

RIGON, L. **Anuário Brasileiro do Algodão.** Santa Cruz do Sul, editora: Gazeta Santa cruz, 2007, 144p.

RODRIGUES, J.N.; GIOIELLI L.A.; ANTON C. Propriedades físicas de lipídios 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.

RODRIGUES, C.E.C.; ONOYAMA M.M.; MEIRELLES, A.J.A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. **Journal of Food Engineering**. v.73, n.4, p.370-378, 2006.

SCHLESINGER, S. **A soja no Brasil. Brasil sustentável e democrático.** 2004. Disponível em: <http://uma.terra.free.fr/2_Agrobusiness/soja_Brasil.rtf> Acesso em: 29 junho de 2009.

SOLOMONS, T.W.; **Química orgânica 2.** 7. ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

TOLENTINO, M.C. **Avaliação da qualidade de óleos vegetais sob estresse fotooxidativo e termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de ¹H.** 2008. 96p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Ciências e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

TOMM, G.O. **Canola:** Planta que traz muitos benefícios à saúde humana, e cresce em importância no Brasil e no mundo. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2009. (Embrapa Trigo. Comunicado Técnico). Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/aspecto_nutricionais.htm>. Acesso em : 19/06/2009.

APÊNDICE

APÊNDICE I – Resultados de viscosidade dinâmica

Tabela 10. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de algodão (mPa. s)

AL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
R1	57,7	58,3	57,9	57,4	57,6	57,0	57,0	57,0	56,8	57,0	56,8	56,6	56,4	56,6	56,1
R2	57,6	58,0	57,8	57,3	57,4	57,0	57,0	56,9	56,8	56,9	56,8	56,8	56,4	56,5	55,9
R3	57,5	58,0	57,6	57,3	57,4	57,0	57,0	56,8	56,8	56,8	56,8	56,7	56,5	56,4	56,1

Tabela 11. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de soja (mPa. s)

S	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
R1	50,9	51,7	52,3	52,4	51,9	51,7	51,5	51,3	51,6	51,5	51,5	51,3	51,5	50,9	51,0
R2	50,8	51,7	52,4	52,2	51,9	51,6	51,5	51,4	51,6	51,5	51,3	51,3	51,4	51,0	50,9
R3	50,8	51,6	52,3	52,2	51,8	51,6	51,5	51,3	51,5	51,5	51,3	51,2	51,4	51,0	50,9

Tabela 12. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de oliva (mPa. s)

AO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
R1	56,7	58,2	57,9	57,4	58,3	58,2	56,6	57,1	57,5	57,0	56,8	56,8	57,0	57,9	57,4
R2	56,8	58,3	57,8	57,3	58,3	58,2	56,7	57,0	57,5	56,9	56,7	56,8	56,8	58,0	57,4
R3	56,7	58,4	57,8	57,4	58,3	58,1	56,6	57,0	57,4	56,9	56,7	56,7	56,9	57,9	57,4

Tabela 13. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de arroz (mPa. s)

AR	1	2	3	4	5
R1	68,1	65,4	65,0	67,9	65,0
R2	68,2	65,4	65,0	68,0	64,9
R3	68,2	65,3	65,0	67,9	65,0

Tabela 14. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de girassol (mPa. s)

G	1	2	3	4	5
R1	51,6	51,2	51,1	49,8	49,8
R2	51,6	51,3	50,8	49,9	50,0
R3	51,6	51,3	50,9	49,8	49,9

Tabela 15. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de milho (mPa. s)

M	1	2	3	4	5
R1	56,8	56,4	56,5	56,6	55,9
R2	56,8	56,2	56,5	56,5	55,8
R3	56,8	56,2	56,5	56,4	55,8

Tabela 16. Resultado de viscosidade para os tratamentos do óleo de canola (mPa. s)

C	1	2	3	4	5
R1	57,7	58,6	58,4	58,4	58,7
R2	57,5	58,5	58,7	58,5	58,6
R3	57,5	58,4	58,5	58,5	58,6