



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

Tese de Doutorado

OBTENÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS:
OTIMIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO
DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

KATCILANYA MENEZES DE ALMEIDA

Biblioteca UFCEG
SMBC_CDSA
CAMPUS DE SUMÉ
Reg.10546/12

Campina Grande
Paraíba

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A447o Almeida, Katcilanya Menezes de.
Obtenção de misturas de óleos vegetais: otimização, caracterização e
predição de propriedades físicas e químicas / Katcilanya Menezes de
Almeida. – Campina Grande, 2012.
76f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal
de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

Orientadores: Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros, Prof. Dr.
Josivanda Palmeira Gomes.

Referências.

1. Ácidos Graxos. 2. Cromatografia. 3. Espectrometria NIR. 4. Análise
Multivariada. I. Título.

CDU 665.12 (043)



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



TESE

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

**OBTENÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS:
OTIMIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DE
PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS**



TESE
631 (043 3)
1447a
07/02

KATCILANYA MENEZES DE ALMEIDA

Campina Grande – Paraíba

ABRIL - 2012

**OBTENÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS:
OTIMIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DE
PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS**

KATCILANYA MENEZES DE ALMEIDA

Tese 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 Doutor em Engenharia Agrícola

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processamento e Armazenamento de
Produtos Agrícolas**

ORIENTADORES: Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros

Prof.(a) Dr.(a) Josivanda Palmeira Gomes

Campina Grande – Paraíba

ABRIL - 2012





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



PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE

KATCILÂNIA MENEZES DE ALMEIDA

OBTENÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS: OTIMIZAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

BANCA EXAMINADORA

PARECER



Dr. Everaldo Paulo de Medeiros
Orientador - EMBRAPA/CNPA

Aprovado



Dr. Josivanda Palmeira Gomes
Orientadora - UAEA/CTRN/UFPG

Aprovado



Dr. Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão
Examinador - EMBRAPA/CNPA

APROVADO



Dr. Juarez Paz Pedroza
Examinador - UFPG/CTRN/UAEA

Aprovado



Dra. Maria Betânia Hermenegildo dos Santos
Examinadora - UEPB

Aprovado



Dra. Nidja Marizze Cezar Alves
Examinadora - IF/PB

Aprovado



ABRIL - 2012

AGRADECIMENTOS

Sempre primeiramente a Deus, nosso pai de bondade e justiça, que é o único a não nos abandonar em nenhum segundo de qualquer caminhada.

A Padre Cícero, por ter sido o maior incentivador da coragem e perseverança dos nordestinos.

A Nossa Senhora Auxiliadora e a todos os meus intercessores, aos quais recorri nos momentos mais difíceis e agradei nos momentos de glória.

A minha avó, Francisca de Sales Menezes (*in memorian*) à qual eu, religiosamente, dedico alguns minutos do meu dia, pela excepcional devoção e amor, em que ela me teve na sua passagem aqui na terra.

A meu pai, Acilon Félix de Almeida (*in memorian*), por fazer parte da estrutura do ser humano que hoje sou.

A minha família tão abençoada, minha mãe Carlota Menezes de Almeida, por tanta oração em prol do meu bem-estar e sucesso e a minha irmã, Katnayanne Menezes de Almeida, pelo companheirismo e força.

A meu namorado, Álisson Batista Luiz, por sempre estar ao meu lado, enxugando minhas lágrimas e me fazendo ver que amanhã será um dia melhor.

À minha turma MARAVILHOSA da Embrapa, Ademir, Adenilton, Betânia, Clébia, Edijane, Franklin, Germana, Gustavo, Iranilma, João Paulo, Liginha, Lidiane, Pollyne, Poliana, Talita, Yure, Welma e Wesley, por serem os melhores companheiros que já tive na vida.

Aos queridos orientadores, Dr. Everaldo Paulo de Medeiros e Dra. Josivanda Palmeira Gomes, que foram verdadeiramente pai e mãe no meu período de doutoranda.

Aos estatísticos da Embrapa, Dr. José Wellington e Dr. João Luís, pela irrelevante contribuição, não só para a estatística da minha tese mas também para meus conhecimentos estatísticos.

À Embrapa Agroenergia, pela ajuda fundamental e prontidão no momento em que solicitei.

Ao Prof. Dr. Germano Vêras, da UEPB, e ao técnico de laboratório, Ricardo, por me acolherem em seu laboratório e me auxiliarem na execução de algumas análises.

À CAPES, pelo concedimento da minha bolsa de doutorado, sem a qual teria sido difícil a conclusão deste trabalho.

Ao CNPq (processo n. 552868/2007-8) pelo apoio da infraestrutura gerada do projeto Prospecção de oleaginosas para produção de biodiesel na região Nordeste.



SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	12
1.INTRODUÇÃO.....	13
2.OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo geral.....	16
2.2. Objetivos específicos.....	16
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1. Óleos vegetais.....	17
3.1.1. Óleo de amendoim.....	18
3.1.2. Óleo de gergelim.....	19
3.1.3. Óleo de maracujá.....	21
3.1.4. Óleo de soja.....	23
3.2. Ácidos graxos insaturados.....	25
3.2.1. Ácidos linoleico e linolênico.....	25
3.2.2. Ácido oleico.....	27
3.3.Importância dos óleos vegetais no metabolismo humano.....	27
3.4. Planejamento experimental para elaboração de misturas de óleos vegetais	29
3.5. Características físicas e químicas.....	30
3.5.1. Umidade.....	30
3.5.2. Índice de acidez.....	31
3.5.3. Índice de iodo.....	31
3.5.4. Índice de refração.....	31
3.5.5. Viscosidade.....	32
3.5.6. Densidade.....	32
3.6. Espectroscopia.....	33
3.6.1. Espectroscopia no infravermelho próximo – NIR.....	33
3.6.2. Quimiometria e análise multivariada.....	34
3.6.2.1. Análise de componentes principais – PCA.....	35

3.6.2.2. Regressão em mínimos quadrados parciais – PLS.....	36
3.7. Análise estatística.....	37
3.7.1. Análise de variância multivariada – MANOVA.....	37
3.7.2. Análise de correlação canônica.....	38
3.7.3. Correlação de Pearson.....	39
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	40
4.1. Locais dos experimentos.....	40
4.2. Obtenção do material.....	40
4.3. Elaboração das misturas.....	42
4.4. Caracterização física e química das misturas de óleos vegetais.....	43
4.4.1. Viscosidade.....	44
4.5. Determinação de ácidos graxos.....	45
4.6. Predição por NIR.....	45
4.7. Análise estatística.....	46
4.7.1. Características físicas e químicas.....	46
4.7.2. PCA	47
4.7.3. Calibração multivariada para espectros do NIR.....	47
4.7.3.1. PLS.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1. Características físicas e químicas.....	48
5.2. Ácidos graxos.....	49
5.3. Análise de correlação canônica.....	50
5.4. Correlação de Pearson	51
5.5. Análise multivariada de reconhecimento de padrão não supervisionada....	53
5.5.1. Análise de Componentes Principais (PCA) de composição das misturas.....	53
5.6. Análise multivariada das variáveis espectrais.....	57
5.7. Calibração multivariada.....	58
5.7.1. Regressão em Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	58
6. CONCLUSÕES.....	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
ANEXO.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACI	Índice de acidez
ANOVA	Análise de variância univariada
AOCS	American Oil Chemists Society
CNPA	Centro Nacional de Pesquisa do Algodão
CV	Coefficiente de variação
DEN	Densidade
DIC	Delineamento inteiramente casualizado
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAME	Ésteres metílicos de ácidos graxos
FID	Detector de ionização de chama
FIR	Espectroscopia no infravermelho distante
FV	Fonte de variação
GL	Graus de liberdade
IAL	Instituto Adolfo Lutz
IOD	Índice de iodo
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
MANOVA	Análise de variância multivariada
MG	Média geral
MID	Espectroscopia no infravermelho médio
MLR	Regressão Linear Múltipla
MSC	Correção multiplicativa de sinais
NIR	Espectroscopia no infravermelho próximo
PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componentes Principais
PCR	Regressão por Componentes Principais
PLS	Regressão em Mínimos Quadrados Parciais
QM	Quadrados médios
REF	Índice de refração
RMSEP	Erro médio quadrático de predição
SG	Savitzky-Golay
TAGs	Triacilgliceróis

UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UMI	Umidade
VIS	Viscosidade

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Óleos vegetais na base da pirâmide alimentar.....	17
Figura 2 – Estruturas dos ácidos graxos essenciais linoleico e linolênico respectivamente.....	26
Figura 3 – Estrutura do ácido graxo insaturado oleico.....	27
Figura 4 – Representação do procedimento de uma calibração multivariada espectral utilizado em espectroscopia e cromatografia.....	35
Figura 5 – Sementes de amendoim da cultivar BRS-Havana utilizadas na obtenção do óleo vegetal das misturas.....	40
Figura 6 – Sementes de gergelim da cultivar BRS-Seda utilizadas na obtenção do óleo vegetal das misturas.....	41
Figura 7 – Prensa mecânica de laboratório utilizadas para extração dos óleos vegetais de amendoim e gergelim.....	41
Figura 8 – Centrífuga utilizada na centrifugação dos óleos vegetais de amendoim e gergelim.....	42
Figura 9 – Óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja utilizados para obtenção das misturas.....	42
Figura 10 – Densímetro digital utilizado para a caracterização física das misturas de óleos vegetais.....	44
Figura 11 – Viscosímetro digital utilizado na determinação da viscosidade dinâmica das misturas de óleos vegetais.....	45
Figura 12 – Espectrômetro por infravermelho próximo utilizado para a predição das misturas de óleos vegetais analisadas.....	46
Figura 13 – Representação gráfica dos escores da PCA para as variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais em triplicatas autênticas.....	54
Figura 14 – Representação gráfica dos <i>loadings</i> para as variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais.....	55
Figura 15 - Representação gráfica dos escores da PCA para as variáveis físico-químicas das misturas de óleos vegetais.....	56
Figura 16 – Representação gráfica dos <i>loadings</i> para as variáveis físico-químicas das misturas de óleos vegetais.....	56
Figura 17 - Espectros de transfectância de 400 a 2500 nm das misturas de óleos vegetais.....	57

Figura 18 - Espectros de derivativos de transfectância de 1100 a 2500 nm das misturas de óleos vegetais usando-se o algoritmo de Savitz-Golay com janela de 11 pontos e ajuste com polinômio de segunda ordem..... 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físicas e químicas do óleo de amendoim.....	18
Tabela 2 – Composição média dos ácidos graxos do óleo de amendoim.....	19
Tabela 3 – Características físicas e químicas do óleo de gergelim.....	20
Tabela 4 – Composição média dos ácidos graxos do óleo de gergelim.....	21
Tabela 5 – Composição em ácidos graxos do óleo de semente de maracujá.....	22
Tabela 6 – Características físico-químicas do óleo extraído das sementes de tomate, laranja, maracujá e goiaba.....	23
Tabela 7 – Características físicas e químicas do óleo de soja.....	24
Tabela 8 – Composição média dos ácidos graxos em óleo de soja.....	24
Tabela 9 – Matriz de planejamento das misturas de óleos vegetais.....	43
Tabela 10 – Resumos das análises de variância (ANOVA) para as variáveis físico-químicas das misturas de óleos vegetais.....	48
Tabela 11 – Análise de Variância Multivariada (MANOVA) das variáveis físico-químicas das misturas de óleos vegetais.....	48
Tabela 12 – Resumos das análises de variância (ANOVA) para as variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais.....	49
Tabela 13 - Análise de Variância Multivariada (MANOVA) das variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais.....	49
Tabela 14 – Análise de correlação canônica das variáveis ácidos graxos versus físico-químicas das misturas de óleos vegetais.....	50
Tabela 15 – Coeficientes canônicos da correlação das variáveis ácidos graxos versus físico-químicas das misturas de óleos vegetais.....	51
Tabela 16 – Análise de correlação entre ácidos graxos versus características físico-químicas das misturas de óleos vegetais.....	52
Tabela 17 – Variáveis de calibração multivariada por PLS para ácidos graxos das misturas de óleos vegetais.....	59
Tabela 18 - Variáveis de calibração multivariada por PLS para características físico-químicas das misturas de óleos vegetais.....	60

RESUMO

O Brasil possui grande potencial agrícola para produzir óleo vegetal, tanto para fins alimentares como para suprir parte da demanda de energia renovável, porém nos últimos cinco anos tem sido o maior importador de azeite de oliva do mundo, devido aos seus benefícios para a saúde. Neste contexto objetivou-se, com este trabalho, a elaboração de misturas especiais de óleos vegetais para fins alimentícios, com base nos óleos de amendoim, gergelim, maracujá e soja. Os óleos de amendoim e gergelim como alternativa por serem culturas produzidas no Brasil, constituem uma fonte de ácidos graxos e antioxidantes tão pouco explorados na alimentação dos brasileiros, tal como o óleo de maracujá como co-produto, descartado pela indústria de suco e ainda o óleo de soja cuja matéria-prima abundante, tornam o produto acessível aos consumidores de todas as classes sociais. Os óleos de amendoim e gergelim foram extraídos de sementes das cultivares BRS-Havana e BRS-Seda, respectivamente, cedidas pela Embrapa Algodão enquanto o óleo de maracujá foi adquirido no comércio de São Paulo e o de soja no de Campina Grande. As misturas foram elaboradas com base em uma matriz de planejamento experimental e, em seguida, submetidas às análises de composição de ácidos graxos e ensaios físico-químicas (umidade, índice de acidez, índice de iodo, índice de refração, densidade e viscosidade) segundo a metodologia do IAL (2008). As medidas obtidas foram utilizadas para estudar e otimizar a elaboração das misturas de óleos vegetais e como variáveis para predição por espectrometria no infravermelho próximo (NIR) foram utilizados os mínimos quadrados parciais (PLS) como metodologia de calibração multivariada. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), à análise de variância multivariada (MANOVA), à análise de correlação canônica e à análise de correlação de Pearson, pelo software SAS 9.1.3; na análise de componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) utilizou-se o software Uncrambler 9.8[®]. Concluiu-se que a mistura equivalente a 40% de óleo de amendoim, 20% de óleo de gergelim, 20% de óleo de maracujá e 20% de óleo de soja apresentou-se como a melhor mistura para fins alimentares, com base na composição de ácidos graxos. Os métodos de predição por NIR foram eficazes para a estimativa não destrutiva, rápida, de baixo custo e direta, dos ácidos graxos palmítico, esteárico, oleico, linoleico, araquídico e linolênico e para as medidas físico-químicas de densidade, índice de refração, viscosidade, índice de acidez e índice de iodo.

Palavras-chave: ácidos graxos, cromatografia, espectrometria NIR, análise multivariada



ABSTRACT

Brazil has great potential to produce vegetable oils as a source of raw materials for food and energy. But in the last five years has been the largest importer of olive oil in the world due to its health benefits and wide divulgation. In this context, the aim of this work was the development of special blends of vegetable oils as an alternative to olive oils based on peanut, sesame, soy and passion fruit. The peanut and sesame oils because they are a source of fatty acids and antioxidants in the diet of little explored in Brazil, passion fruit oil as co-product of the juice industry, and soybean oil abundant raw material which makes the product available to consumers of all social classes. The peanut and sesame oils were extracted from seeds of BRS-Seda and BRS-Havana, while passion fruit oil was purchased commercially of city São Paulo-SP and trade soybean in the city of Campina Grande-PB. The mixtures were prepared based on an array of experimental design and then submitted to analysis of fatty acid composition and physico-chemical (moisture, acid value, iodine value, refractive index, density and viscosity). Moreover, were used as reference variables for prediction via infrared spectroscopy (NIR) using the partial least squares (PLS) and multivariate calibration methodology. The results were subjected to analysis of variance (ANOVA), multivariate analysis of variance (MANOVA), canonical correlation analysis and Pearson correlation analysis by SAS 9.1.3 software, the principal component analysis (PCA) and Partial least squares regression (PLS) was used Unscrambler 9.8 ® software. It was concluded that the mixture equivalent to 40% peanut oil, 20% sesame oil, 20% passion fruit oil, and 20% soybean oil was presented as the best mix for food composition based on fatty acids. The prediction by NIR methods were effective for estimating non-destructive, rapid, inexpensive and direct fatty acids palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic and arachidic and physico-chemical measurements of density, refractive index, viscosity, acid value and iodine value.

Keywords: fatty acids, chromatography, spectrometry NIR, multivariate analysis



1. INTRODUÇÃO

Considerados a fonte energética mais concentrada de que se tem conhecimento na natureza, os óleos vegetais são nutrientes calóricos, em que a maior parte da produção é destinada ao setor de alimentos, tornando-se indispensável um rigoroso controle para suprir a demanda dos consumidores por produtos de alta qualidade (MEDEIROS et al., 2008; REDA e CARNEIRO, 2007; PEREIRA et al., 2007).

No Brasil, país rico no setor agrícola, existe grande variedade de fontes de óleos vegetais, como cereais, frutos, fibrosas e oleaginosas, dentre elas a soja, o amendoim, o milho e o algodão (IBGE, 2011).

Além de fonte energética considerável os óleos vegetais são ricos em ácidos graxos insaturados e antioxidantes, compostos importantes na saúde humana, por retardar a ação dos radicais livres e evitar doenças cardiovasculares e degenerativas, como câncer, hipertensão, diabetes, mal de Alzheimer e Parkinson, doenças reumáticas, osteoporose e diabetes (BARCIA et al., 2010; LOTTENBERG, 2009).

A crescente preocupação com a saúde, com a qualidade de vida por parte dos consumidores e a melhoria financeira dos brasileiros, têm ocasionado o aumento do consumo de azeite de oliva, conhecido por ser um forte aliado à saúde, fazendo com que o Brasil se tenha tornado um dos maiores importadores deste produto, nos últimos cinco anos, motivo este de preocupação para o mercado interno (CAETANO, 2010; OLIVEIRA, 2011).

Diante desse desafio uma das soluções poderá ser a elaboração de óleos para salada, com base em matérias-primas produzidas internamente, e que possuam os mesmos, ou até mais, benefícios à saúde e ainda tenha a vantagem de ser um produto com custo mas baixo devido à sua condição genuinamente nacional.

O amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é uma das oleaginosas em destaque para compor a gama de matérias-primas que podem ser utilizadas nesses produtos e cujo óleo de aparência, sabor e aroma agradáveis, possui uma porcentagem considerável de ácido oleico (70 %), 0,2 % de esteróis, 20 a 60 % de tocoferóis dentre outros antioxidantes como o resveratrol, mesma substância nutracêutica encontrada no vinho tinto que confere características funcionais aos produtos que o contêm (ACAUAN, 2007; CHUKWUMAH et al., 2009; COUNET et al., 2006; FREIRE et al., 2005).

O gergelim (*Sesamum indicum* L.) é outra oleaginosa com características nutricionais importantes que, apesar de não ser uma das culturas em destaque de produção nacional poderia ser incentivada pelo aumento de consumo na mesa dos brasileiros (FAO, 2005). Além disso, o óleo de gergelim possui elevada estabilidade oxidativa quando comparado a outros óleos vegetais em virtude de sua composição de ácidos graxos e pela presença peculiar de antioxidantes naturais, como sesamina, sesamolina e sesamol (COSTA et al., 2007).

A soja (*Glycine Max* L.) é uma oleaginosa de grande enfoque nacional; tem mercado garantido por se tratar de uma das três principais culturas produzidas no Brasil; seu óleo é tido como co-produto de qualidade a baixos preços (IBGE, 2011). O óleo de soja é uma excelente fonte de ácidos graxos essenciais apresentando, em sua composição, 50 % de ácido linoleico e 7 % de ácido linolênico, além de 23,3 % de ácido oleico, tendo conseqüentemente, a função de baixar os níveis de colesterol no organismo (FERRARI et al., 2005; O'BRIEN, 1998; SILVA et al., 2006; TSUTSUMI, 2005).

Pode-se abordar o reaproveitamento de resíduos da indústria de maracujá (*Passiflora edulis*), em que o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de suco concentrado, acarretando grandes quantidades de sementes descartadas, que poderão ser utilizadas como fonte de um óleo de primeira qualidade (IBGE, 2009). O óleo de maracujá apresenta, além de características sensoriais agradáveis e peculiares, uma composição nutricional relevante com os ácidos graxos mais importantes para a alimentação humana, como 69 % de ácido linoleico, 18 % de ácido oleico, 12 % de ácido palmítico e 1 % de ácido linolênico (FERRARI et al., 2004; KOBOR² e JORGE, 2005).

Para esses óleos vegetais suas funções e propriedades são decorrentes das características de sua matéria-prima. O melhor aproveitamento de propriedades funcionais e nutracêuticas tem sido realizado com a elaboração de misturas como alternativa promissora de novos produtos de mercado (RODRIGUES et al., 2003).

Os estudos acerca da elaboração de um óleo vegetal que contenha as características químicas e nutricionais ideais, ainda são incipientes, fazendo-se necessário para o processamento de um produto inovador que, sem dúvida, terá êxito no mercado.

Portanto, a elaboração de misturas de óleos vegetais baseada em um planejamento experimental adequado para obtenção de óleos para salada, será de grande



impacto tecnológico para a indústria alimentícia por fazer uma combinação de características desejáveis em um único produto, reduzir os altos índices de importação de azeite de oliva por parte do Brasil, incentivar a produção de oleaginosas a nível nacional, reverter a situação quanto ao descarte de resíduos na indústria de produtos de maracujá, ao mesmo tempo em que a escassez de determinadas matérias-primas em tempos de entressafra não será um problema para o processamento desses produtos sem alta de preço.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Objetivou-se, com este trabalho, a elaboração de misturas com óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja, como estratégia de formulação de produto de alta qualidade tecnológica para a indústria alimentícia.

2.2. Objetivos específicos

- Obter misturas binárias, ternárias e quaternárias de óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja;
- Caracterizar misturas de óleos vegetais por meio de análises de ácidos graxos e ensaios físico-químicos;
- Definir a melhor mistura para fins alimentares;
- Desenvolver modelos não destrutivos para predição de ácidos graxos e variáveis físico-químicas por meio da espectrometria no infravermelho próximo e análise multivariada.



3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas; cerca de dois terços da produção são usados na indústria alimentícia, fazendo parte da dieta humana (REDA e CARNEIRO, 2007).

De acordo com WILLETT e SKERRET (2008) a pirâmide alimentar foi modificada em 2006, com base em pesquisas constantes, dentre elas algumas referentes aos benefícios que os óleos vegetais conferem à alimentação humana, colocando esses produtos na base da nova pirâmide, como pode se visualizar na Figura 1.



Figura 1 – Óleos vegetais na base da pirâmide alimentar
Fonte: WILLETT e SKERRET (2008)

Os lipídeos derivados de vegetais são de grande importância nutricional devido às vitaminas (A, D, E e K) e ácidos graxos essenciais. Os ácidos graxos são os principais componentes naturais das gorduras e dos óleos vegetais, visto que têm participação relevante na constituição das moléculas dos glicerídeos e de certos não-glicerídeos (fosfatídeos, esteróis, ceras, clorofilas, carotenóides, vitaminas), que chegam a representar até 96% do peso total dessas moléculas e, assim, contribuem nas principais peculiaridades dos diferentes óleos e gorduras (MORETTO e FETT, 1998).

De acordo com o número de ligações duplas da cadeia carbônica, os ácidos graxos são classificados como saturados, monoinsaturados e poli-insaturados; no grupo dos ácidos graxos saturados se encontram o esteárico, butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, araquídico e behênico. Entre os insaturados, que ocorrem com mais

frequência na natureza, se encontra o grupo do oleico, linoleico, α -linolênico, que são os predominantes seguidos dos ácidos araquidônico, eláidico e erúcido (VOET, et al., 2000).

3.1.1. Óleo de amendoim

O Brasil é o sexto maior produtor de amendoim (*Arachis hypogaea* L.), tendo registrado US\$ 6 milhões em exportação do produto no segundo semestre de 2011 marcando, com este número, um bom momento para a cultura no país (FREITAS, 2011; CONAB, 2011).

A cultura do amendoim é uma alternativa para o semiárido nordestino em razão do clima seco não favorecer o desenvolvimento de fungos toxicogênicos. A Embrapa tem participado do desenvolvimento de algumas cultivares para a região como BR1, BRS151-L7 e a BRS-Havana (FREITAS, 2011).

Quanto aos aspectos nutricionais, o amendoim é rico em óleo, proteína, vitaminas E, B e complexos minerais (FREIRE et al., 2005). Na Tabela 1 consta a caracterização física e química do óleo comercial de amendoim.

Tabela 1 – Características físicas e químicas do óleo de amendoim

Análise	Óleo de amendoim
Densidade relativa (20 ° C/20° C)	0,915 – 0,923
Índice de refração	1,465 – 1,469
Índice de saponificação	187 – 195
Índice de iodo (Wijs)	104 – 120
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 2,0
Acidez (g ácido oleico/100g):	
óleo refinado	Máximo 0,3
óleo bruto	Máximo 2,0
Índice de peróxido (meq/kg)	Máximo 10

Fonte: ANVISA (2000)

A BRS Havana, cultivar desenvolvida pela Embrapa Algodão (CNPQ), tem sementes de cor clara, diferindo das demais e apresenta, em sua composição, 43% de óleo, 28% de proteína e 19% de carboidrato (SANTOS et. al, 2006).

O óleo pode ser extraído por prensagem mecânica resultando em uma torta gorda, com mais de 10 % de óleo, ou por solvente, originando uma torta magra, com menos de 5 % de óleo residual. O óleo bruto é amarelo-claro, com odor e sabor agradáveis, sendo relativamente livre de fosfatídeos. A matéria insaponificável é formada de 0,2% de esteróis, 20 a 60 % de tocoferóis e outros antioxidantes, 30 % de esqualeno, além de outros hidrocarbonetos (FREIRE et al., 2005).

Na Tabela 2 se encontram a composição de ácidos graxos no óleo de amendoim.

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

Ácidos graxos	g/100g de óleo
C < 14	0,4
Mirístico (C14:0)	< 0,6
Palmítico (C16:0)	6,0 – 16,0
Palmitoleico (C16:1)	< 1,0
Margárico (C17:0)	< 0,1
Heptadecenoico (C17:1)	< 0,1
Estearico (C18:0)	1,3 – 6,5
Oleico (C18:1)	35,0 – 72,0
Linoleico (C18:2)	13,0 – 45,0
Linolênico (C18:3)	< 0,3
Araquídico (C20:0)	1,0 – 3,0
Eicosenóico (C20:1)	0,5 – 2,1
Behênico (C22:0)	1,0 – 5,0
Erúico (C22:1)	< 0,3
Lignocérico (C24:0)	0,5 – 3,0

Fonte: ANVISA (2000)

3.1.2. Óleo de gergelim

O gergelim (*Sesamum indicum* L.) é uma cultura que se destaca na indústria de alimentos, por conter um óleo de ótima qualidade para diversos fins, além de ser excelente fonte de proteína vegetal para a alimentação (BRASIL, 2002).

A cultura do gergelim não é uma das mais importantes do Brasil, haja vista ser considerado pequeno produtor, com cerca de 15 mil toneladas produzidas quando comparadas com 3,16 milhões de toneladas a nível mundial (QUEIROGA et al, 2007).

A principal demanda de gergelim provém da indústria alimentícia sendo que 70% da produção de grãos na maioria dos países importadores, são utilizados para a elaboração de óleo e farinha. Dependendo da variedade, a semente integral do gergelim (*Sesamum indicum*, L) pode conter 54 % de óleo e 22 % de proteína, além de ser considerada rica em aminoácidos sulfurados, característica rara entre as proteínas de origem vegetal (QUEIROGA e SILVA, 2008).

O óleo de gergelim é superior ao azeite de oliva na qualidade e de alta estabilidade oxidativa. Fisicamente é fluido, com cor podendo variar de amarelo claro a dourado âmbar escuro, sabor de amêndoas, apenas aromático, doce, agradável com odor quase inodoro (MORETTO e FETT, 1998). Na Tabela 3 se encontram as características físicas e químicas do óleo de gergelim.

Tabela 3 – Características físicas e químicas do óleo de gergelim

Análises	Óleo de gergelim
Densidade relativa (20° C/20° C)	0,915 – 0,923
Índice de refração	1,465 – 1,469
Índice de saponificação	187 – 195
Índice de iodo (Wijs)	104 – 120
Matéria insaponificável (g/100g)	Máximo 2,0
óleo refinado	Máximo 0,3
óleo bruto	Máximo 2,0
Índice de peróxido (meq/kg)	Máximo 10

Fonte: ANVISA (2000)

As características superiores e específicas do óleo de gergelim são devidas à grande quantidade de ácidos graxos insaturados, mais precisamente oleico e linoleico, em sua composição, tal como, também, a antioxidantes naturais exclusivos (sesamol, sesamina e sesamolina) que lhe conferem alta estabilidade oxidativa se comparada a outros óleo vegetais (BELTRÃO, 1994; QUEIROGA e SILVA, 2008).

Na Tabela 4 tem-se a composição média dos ácidos graxos contidos no óleo de gergelim.

Tabela 4 – Composição média dos ácidos graxos do óleo de gergelim

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

Fonte: ANVISA (2000)

Devido à alta estabilidade oxidativa, o óleo de gergelim tem sido adicionado à margarina e aos óleos de salada e fritura. Nos últimos anos atenção especial tem sido dada aos antioxidantes naturais, em razão da tendência mundial de redução de aditivos sintéticos (FRANKEL, 1996).

3.1.3. Óleo de maracujá

O maracujá (*Passiflora eduli f. Flavicarpa*) é um fruto originário da América Tropical, muito cultivado no Brasil. É rico em vitamina C, cálcio e fósforo e sua maior importância econômica está no produto industrializado sob a forma de suco concentrado (FERRARI et al., 2004). Trata-se de uma das poucas frutas nacionais que apresentam aumento no consumo domiciliar (CÓRDOVA et al., 2005).

O Brasil se destaca como principal produtor mundial de maracujá apresentando produção em torno de 718,798 mil toneladas, com rendimento de 14,15 t/ha. Esta produção é estimada em área de 50,795 mil hectares, das quais a maior concentração se encontra nos estados da Bahia, Ceará e Sergipe (IBGE, 2009).

No processamento industrial de produtos do maracujá, cascas e sementes são obtidos como resíduos, gerando sérios problemas ao meio ambiente; desta forma, uma alternativa de aproveitamento dos subprodutos da industrialização do maracujá é sua

utilização na alimentação humana. As sementes são consideradas boa fonte de óleo, o qual pode ser utilizado nas indústrias alimentícias (FERRARI et al., 2004; KOBORI e JORGE, 2005).

No maracujá as sementes representam cerca de 6 a 12% do peso total do fruto e, segundo TOCCHINI (1994), podem ser boas fontes de óleo, carboidratos, proteínas e minerais.

O óleo das sementes de maracujá apresenta algumas propriedades do óleo de nozes e mediante testes sensoriais com frituras e salada de verdura, a qualidade em relação a alguns óleos comestíveis (soja, algodão e girassol) foi superior, sendo recomendado o emprego do óleo da semente de maracujá amarelo na alimentação humana (PRUTHI, 1963; VIEIRA et al., 2006).

De acordo com FERRARI et al. (2004), em estudos sobre o aproveitamento das sementes do maracujá, o óleo corresponde a cerca de 25,7% do peso do farelo seco, com alto teor de ácidos graxos insaturados sendo o ácido linoleico em maior concentração.

Na Tabela 5 observa-se a porcentagem de cada ácido graxo contido no óleo de semente de maracujá.

Tabela 5 – Composição em ácidos graxos do óleo de semente de maracujá

Ácido graxo	% em óleo de semente de maracujá
Mirístico	0,08
Palmítico	12,04
Estereárico	Traços
Oleico	18,06
Linoleico	68,79
Linolênico	0,69
Σ saturados	12,46
Σ insaturados	87,54

Fonte: FERRARI et al. (2004)

Este óleo possui coloração amarela, sabor agradável, odor suave, baixa secatividade, médio índice de saponificação e baixa estabilidade comparado a óleos vegetais de outras sementes de frutos, sendo suscetível a rancidez oxidativa devido ao conteúdo de 68,79% de ácido linoleico, considerado alto (KOBORI e JORGE, 2005).

Na Tabela 6 se encontra a caracterização físico-química do óleo de semente de maracujá comparado a óleos extraídos de outros frutos tropicais.

Tabela 6 - Características físico-químicas dos óleos extraídos das sementes de tomate, laranja, maracujá e goiaba

Determinações físico-químicas	Óleos			
	Tomate	Laranja	Maracujá	Goiaba
Ácidos graxos livres (%)	0,5	3,95	7,35	0,23
Índice de peróxidos (meq kg ⁻¹)	10,29	29,4	0,59	0,2
Índice de refração (40° C)	1,4708	1,4651	1,4691	1,4605
Índice de iodo (g iodo/ 100g ⁻¹)	128,59	97,99	124,36	134,3
Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	172,86	181,05	174,97	189,91
Matéria insaponificável (%)	2,1	0,67	0,91	0,71
Medida da estabilidade oxidativa (h)	14,1	3,25	16,50	10,33

Fonte: KOBORI e JORGE (2005)

3.1.4. Óleo de soja

A soja (*Glycine Max* L.) é a cultura agrícola brasileira que mais cresceu nos últimos trinta anos. A área de plantio encerrada em dezembro de 2011, totalizou 25,0 milhões de hectares, correspondendo a um acréscimo de 3,4% ou 817,1 mil hectares sobre a efetivada em 2010/11 em 24,18 milhões de hectares, passando a ser a maior safra cultivada com soja no País, fato este associado aos avanços tecnológicos acerca dessa cultura como, também, ao seu crescente uso na alimentação humana (BRASIL, 2011; CONAB, 2012).

Além de ser uma das principais leguminosas, a soja se destaca por ser a principal fonte de óleo vegetal consumido no Brasil, responsável por 90 % do óleo produzido no país (FERRARI et al., 2005).

O óleo de soja possui baixas taxas de ácidos graxos saturados sendo uma fonte rica em ácidos graxos insaturados como linoleico, linolênico e oleico (ANVISA, 2000). É considerado um óleo vegetal de alta qualidade, principalmente por ser importante fonte de fitoquímicos, como tocoferol e flavonóides o que confere, a este produto, características funcionais, como a de baixar os níveis de colesterol no sangue e prevenir doenças cardiovasculares, câncer e osteoporose (ESTEVEES e MONTEIRO, 2001).

Nas Tabelas 7 e 8 são encontradas, respectivamente, as características físicas e químicas do óleo de soja e sua composição de ácidos graxos.

Tabela 7 – Características físicas e químicas do óleo de soja

Análise	Óleo de soja
Densidade relativa	0,919 - 0,925 (20 °C/20 °C) 0,916 - 0,922 (25 °C/25 °C)
Índice de refração	1,466 – 1,470
Índice de saponificação	189 – 195
Índice de iodo (Wijs)	120 – 143
Matéria insaponificável (g/100g):	Máximo 1,5
óleo refinado	Máximo 0,3
óleo semirrefinado	Máximo 0,5
óleo degomado	Máximo 1,0
óleo bruto	Máximo 2,0
Índice de peróxido (meq/kg)	Máximo 10
Fósforo(g/100g): óleo degomado	Máximo 0,02

Fonte: ANVISA (2000)

Tabela 8 – Composição média dos ácidos graxos em óleo de soja

Ácidos graxos	g/100g em óleo
C < 14	< 0,1
Mirístico (C14:0)	< 0,5
Palmitico (C16:0)	7,0 – 14,0
Palmitoleico (C16:1)	< 0,5
Estearico (C18:0)	1,4 – 5,5
Oleico (C18:1)	19,0 – 30,0
Linoleico (C18:2)	44,0 – 62,0
Linolênico (C18:3)	4,0 – 11,0
Araquídico (C20:0)	< 0,1
Eicosenoico (C20:1)	< 0,1
Behênico (C22:0)	< 0,5

Fonte: ANVISA (2000)

3.2. Ácidos graxos insaturados

São considerados ácidos graxos insaturados aqueles que possuem ligações duplas, denominadas insaturações, em sua estrutura química (RAPOSO, 2010).

Uma notação usual para os tipos de ácidos graxos é dada pela letra C mais o número de carbonos da cadeia, seguido do número de insaturações; desta forma, os ácidos oleico e linoléico são representados como C18:1 e C18:2, respectivamente (RAPOSO, 2010).

Os ácidos graxos insaturados são classificados, ainda, quanto à localização da primeira insaturação a partir do terminal metil, o que define a nomenclatura ômega (ω ou n), formando as famílias de ácidos graxos ω -9, ω -6 e ω -3 representadas pelos ácidos oleico, linoleico e linolênico, respectivamente (MARTIN et al., 2006).

3.2.1. Ácidos linoleico e linolênico

Os ácidos linoleico e linolênico são os chamados ácidos graxos essenciais pois não são sintetizados pelo organismo humano e, portanto, devem estar inseridos na dieta (CARVALHO et al., 2003; TOGASHI et al., 2007). Além disso são considerados ácidos graxos de cadeia longa por conter dezoito átomos de carbonos em sua estrutura (MARTIN et al., 2006).

Classificam-se como poli-insaturados por conter duas ou mais insaturações em sua estrutura e serem representados por símbolos numéricos, como C18:2 (ácido linoleico) e o C18:3 (ácido α -linolênico), sendo que o primeiro número junto ao símbolo C indica o número de átomos de carbono e o segundo número, a quantidade de ligações duplas (CARVALHO et al., 2003; LOTTENBERG, 2009).

Os ácidos graxos insaturados também podem ser divididos em famílias ou séries dependendo da localização da última ligação dupla em relação ao seu grupamento metílico terminal: família ômega-6 (ω -6) representada pelo ácido linoleico e a família ômega-3 (ω -3), pelo ácido α -linolênico. A posição da ligação dupla na cadeia hidrocarbonada é indicada entre parênteses, pela identificação do átomo de carbono mais próximo da carboxila implicando na respectiva insaturação (CARVALHO et al., 2003; LOTTENBERG, 2009).

O ácido linolênico é o principal representante ω -3 e pode ser encontrado principalmente nos fitoplânctons marinhos de águas frias, nos peixes que se alimentam deles e em alguns óleos vegetais (FETT et al., 2001).

Os ácidos graxos poli-insaturados contidos na dieta reduzem os níveis de lipoproteínas de baixa densidade no sangue (LDL), prevenindo contra doenças degenerativas, cardiovasculares e hipertensão (LOTTENBERG, 2009; MARTIN et al., 2006).

Na Figura 2 estão as estruturas dos ácidos linoleico e linolênico, respectivamente.

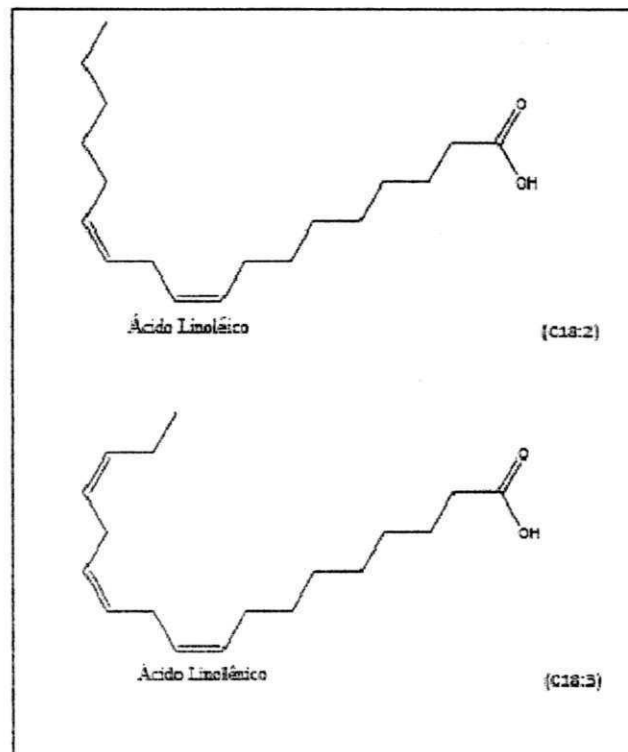


Figura 2 – Estrutura dos ácidos graxos essenciais linoleico e linolênico respectivamente
Fonte: UFMG (2011)

TANGO et al. (2004) obtiveram, estudando óleo de abacate de diferentes variedades, porcentagens de ácido linoleico variando de 9,4 a 21,2 %.

FROEHNER e LEITHOLD (2007) encontraram, caracterizando óleo de soja refinado na sua composição, 50,25 % de ácido linoleico e 10,61 % de ácido linolênico.

3.2.2. Ácido oleico

O ácido oleico (C18:1) é o ácido graxo monoinsaturado da família ω -9 mais frequentemente encontrado na natureza, praticamente em todos os óleos e gorduras, cujas principais fontes são o óleo de oliva e de canola (LOTTENBERG, 2009).

Poucos lipídeos simples, provenientes de plantas ou animais, apresentam menos de 10% desse ácido. Na ausência dos ácidos essenciais (família ω -6 e ω -3), o metabolismo dos animais, incluindo o homem, introduz uma ligação dupla localizada entre os átomos de carbono 9 – 10 do ácido esteárico para formar o ácido oleico (MORETTO e FETT, 1998).

Na Figura 3 tem-se a estrutura do ácido oleico.

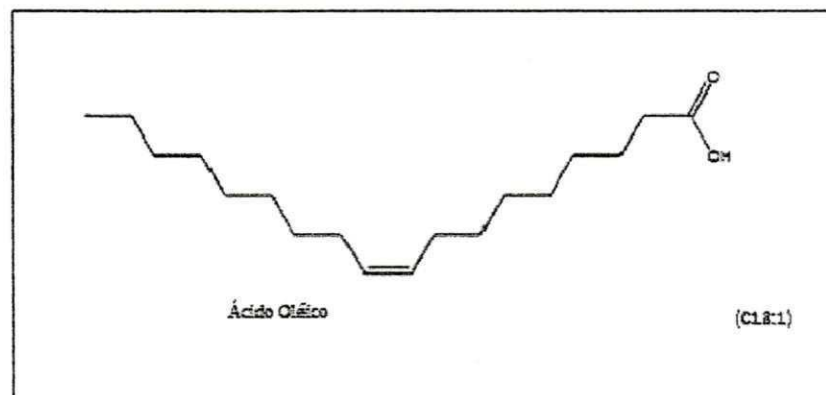


Figura 3 – Estrutura do ácido graxo insaturado oleico
Fonte: UFMG (2011)

TAKEMOTO et al. (2001) observaram, estudando a composição química do óleo das sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.), uma composição de ácidos graxos semelhantes ao óleo de amendoim, com destaque para os ácidos oleico e linoleico.

TANGO et al. (2004) encontraram, determinando ácidos graxos de óleo de abacate de diferentes variedades, porcentagens de ácido oleico de 37,9 a 65,2%.

FROEHNER e LEITHOLD (2007) verificaram, caracterizando óleo de soja refinado 27,0% de ácido oleico na sua composição.

3.3. Importância dos óleos vegetais no metabolismo humano

O aumento do consumo de óleos vegetais na dieta humana vem ocorrendo baseado em estudos que comprovam suas ações benéficas no organismo, fazendo com

que esses produtos sejam enquadrados na categoria de alimentos funcionais (ANJO et al., 2004). Entretanto, o efeito do consumo dos lipídeos está relacionado à sua composição pois, enquanto o consumo de ácidos graxos saturados está ligado ao aumento dos níveis de colesterol no organismo, o consumo de ácidos graxos insaturados é recomendado para melhorar o perfil lipídico, aumentando as taxas de HDL e diminuindo as de LDL (SALES et al., 2005).

De maneira geral, os ácidos graxos insaturados desempenham funções importantes na estrutura das membranas celulares e nos processos metabólicos, dentre elas a manutenção das membranas celulares sob condições normais, as funções cerebrais, a transmissão de impulsos nervosos, a transferência do oxigênio atmosférico para o plasma sanguíneo, a síntese de hemoglobina e a divisão celular. Participando ativamente dessas funções metabólicas os ácidos graxos previnem doenças de grande incidência nos seres humanos, como câncer, mal de Alzheimer e de Parkinson e doenças cardiovasculares (DIN, et al., 2004; MOZAFFARIAN e RIM, 2006).

Em relação ao tamanho da cadeia carbônica os ácidos graxos poli-insaturados que possuem mais de 16 átomos de carbono são denominados ácidos graxos de cadeia longa e, com uma cadeia carbônica composta por mais de 20 átomos de carbono, são considerados ácido graxo de cadeia muito longa (GUSCHINA et al., 2006).

Os ácidos linoleico (18:2 ω -6) e α -linolênico (18:3 ω -3) são essenciais e, portanto, devem ser obtidos pela dieta, possibilitando que o organismo sintetize os demais ácidos graxos de suas famílias, como o ácido araquidônico (20:4 ω -6) e os ácidos docosapentanoico (22:5 ω -6) e docosaheptaenoico (22:7 ω -3) através das enzimas alongase e dessaturase (INSTITUTE OF MEDICINE, 2005; MARTIN et al., 2006).

A cadeia dos ácidos graxos também é enumerada a partir da carboxila, de acordo com a designação Δ (delta), que é mais aplicada ao se estudar as reações químicas que envolvem esses ácidos (MARTIN et al., 2006).

Nos mamíferos as dessaturases são capazes de introduzir ligações duplas nas posições dos carbonos 5, 6 e 9. A Δ 9 dessaturase atua predominantemente na síntese de ácidos graxos monoinsaturados, tendo como principal substrato o ácido esteárico (18:0), que é o precursor do ácido oleico (18:1 Δ 9). As enzimas Δ 5 e Δ 6 atuam na dessaturação de ácidos graxos poli-insaturados, apresentando maior afinidade com os substratos mais insaturados, o que resulta em uma probabilidade maior da síntese dos ácidos graxos insaturados de cadeia longa da família ω -3 (BRENNER, 2003; QIU, 2001, QIU e HONG, 2003).

A etapa final da síntese dos ácidos docosahexaenóico (22:6 ω -3) e docosapentanóico (22:5 ω -6) é realizada através da atuação da enzima Δ 4 dessaturase sobre os ácidos 22:5 ω -3 e 22:4 ω -6; essas reações ocorrem, em geral, nas células hepáticas, mais precisamente no retículo endoplasmático. Outra forma de metabolismo desses ácidos é através das enzimas alongase e Δ 6 dessaturase, formando os ácidos 24:6 ω -3 e 24:5 ω -6 que sofrem a remoção de dois átomos de carbono, chamada β -oxidação (QIU, 2001, QIU e HONG, 2003).

3.4. Planejamento experimental para elaboração das misturas de óleos vegetais

As técnicas estatísticas de planejamento experimental têm grande aplicabilidade nos mais diferentes ramos da indústria e pesquisa; dentre suas vantagens estão a redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade de informação, o estudo simultâneo de diversas variáveis separando seus efeitos, a determinação da confiabilidade dos resultados, a realização da pesquisa em etapas num processo com número reduzido de ensaios, a representação do processo estudado por meio de expressões matemáticas e, a elaboração de conclusões a partir de resultados quantitativos e qualitativos (BARROS NETO et al., 2010).

Em um experimento com misturas a quantidade de fatores envolvidos é maior que num experimento convencional, havendo necessidade maior de um planejamento que minimize perdas de tempo, amostra, ensaios e indicando as variáveis de menor e maior relevância em cada caso (CORNELL, 2002).

Segundo COSCIONE et al. (2005) denomina-se mistura a uma formulação composta por mais de uma substância em quaisquer proporções em que um resultado diferente é obtido para cada conjunto de componentes. Portanto, este resultado depende das proporções dos componentes presentes na mistura e não da sua quantidade total.

Nos experimentos com misturas, diferentemente do que ocorre nos experimentos com fatorial, os componentes são dependentes, pois representam proporções que não podem ser negativas e suas frações somam uma unidade (CORNELL, 2002).

Os experimentos com misturas têm sido bastante aplicados na área da construção civil para elaboração de componentes e ligantes asfálticos, revestimentos cerâmicos, rochas ornamentais, cimento, porcelana e madeira prensada, dentre outras pesquisas (BÓ et al., 2007; FAXINA et al., 2008; FAXINA et al., 2007; GOMES et al.,

2005; HILING et al., 2003). Porém na indústria alimentícia ainda são poucos os ensaios utilizando esse tipo de procedimento estatístico, sendo incipientes as fontes de pesquisa a respeito deste assunto.

Segundo a ANVISA (2000), óleos mistos ou compostos são produtos obtidos a partir das misturas de dois ou mais óleos vegetais, através de processos tecnológicos adequados, e que se apresentam líquidos a 25°C, podendo resultar da mistura de, no máximo quatro óleos de espécies vegetais diferentes, devendo a quantidade mínima de qualquer óleo componente ser de 20% (g/100g).

As misturas de óleos vegetais de diferentes oleaginosas permitem que cada produto carregue características funcionais e sensoriais desejáveis de cada oleaginosa utilizada de acordo com a proporção aplicada no seu processamento (RODRIGUES et al., 2003).

SIMÕES et al. (1997) utilizaram o planejamento experimental para obtenção de misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas e óleo de soja, utilizando o modelo cúbico especial e obtiveram resultados sinalizando que as interações entre os três componentes não foram significativas.

As pesquisas concernentes à elaboração das misturas de óleos comestíveis ainda são incipientes, havendo espaço para desenvolvimentos desses produtos e futura aplicação no mercado.

3.5. Características físicas e químicas

A caracterização dos óleos vegetais diz respeito à determinação dos seus índices representando suas propriedades físicas e químicas que serão comparados com as referências padrão e identificando, desta forma, a substância avaliada (IAL, 2008).

3.5.1. Umidade

Todos os alimentos, qualquer que seja o método de industrialização a que tenham sido submetidos, contêm água em maior ou menor proporção. A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida. O teor de umidade é a relação entre a massa da água livre e a massa do produto (%) (IAL, 2008).

Em um óleo vegetal a umidade em que o produto se encontra pode determinar sua qualidade, partindo-se do princípio de que um teor de umidade maior trará prejuízos devido ao ataque das lipases, aumentando a acidez do óleo e produzindo sua rancidez oxidativa (PUZZI, 2000).

3.5.2. Índice de acidez

A acidez de um óleo é uma das principais características e exerce importante impacto sobre seu preço e aproveitamento na indústria química. Vários fatores podem influenciar a acidez do óleo mas o principal é o tratamento dado ao produto durante a colheita e o armazenamento (ARAÚJO et al., 2006).

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Altos índices de acidez têm efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana (IAL, 2008).

3.5.3. Índice de iodo

É o número de gramas de halogênio expresso em quantidade de iodo absorvida por 100g de amostra. O índice de iodo é a medida da insaturação de um óleo ou gordura pois cada dupla-ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio; por isto, quanto maior a insaturação de um ácido graxo maior também sua capacidade de absorver iodo. Isto explica o motivo pelo qual cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo (IAL, 2008; MORETTO e FETT, 1998).

O método de Wijs é aplicável a todos os óleos e gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas (IAL, 2008).

3.5.4. Índice de refração

É a relação entre a velocidade da luz no ar e no material estudado. Mais precisamente, é a relação que existe entre o seno do ângulo de incidência e o seno do

ângulo de refração. O índice de refração aumenta com a redução da temperatura e cresce com a insaturação dos ácidos graxos e com o aumento do comprimento da cadeia, se correlacionam diretamente com o índice de iodo. A determinação desse índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação (MORETTO e FETT, 1998).

O índice de refração de óleos e gorduras é muito usado como critério de qualidade e identidade pois, quando referente a um óleo, este índice aumenta com o índice de iodo e pode ser usado no controle de processos de hidrogenação de óleos instaurados (CECCHI, 2003).

3.5.5. Viscosidade

A viscosidade pode ser definida como o atrito interno ocasionado quando uma camada de fluido se move contra outra camada do fluido, considerada resistência ao escoamento (ROVERI, 1995).

A alta viscosidade dos óleos, superior à da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. Em geral, a viscosidade dos óleos decresce ligeiramente com o aumento do seu grau de insaturação pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade (ALVARADO, 2001).

Os óleos que contêm ácidos graxos de baixa massa molecular são ligeiramente menos viscosos que os com alta massa molecular mas, como em outros líquidos, nos óleos também a viscosidade diminui com o aumento da temperatura havendo uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e o da temperatura (COSTA, 2006).

BROOCK et al. (2008) encontraram, estudando a viscosidade em diferentes temperaturas de alguns importantes óleos vegetais, os seguintes valores para os respectivos óleos: soja (59,0 mPas.s), milho (67,6 mPas.s), girassol (58,3 mPas.s), arroz (73,8 mPas.s), algodão (67,7 mPas.s), oliva (79,7 mPas.s) e canola (73,1 mPas.s).

3.5.6. Densidade

A densidade, ou massa específica, é a relação entre a massa de uma substância e a massa de igual volume de água a 4 °C. Para os triglicerídeos a densidade é tanto menor quanto menor for sua massa molecular e mais alto seu grau de insaturação. As

gorduras são mais densas no estado sólido que no estado líquido (MORETTO e FETT, 1998; RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

Como a densidade é o quociente entre a massa e o volume, tem como unidade de medida g/cm^3 ou g/mL , é designada grandeza derivada por ser definida através de outras grandezas (AOCS, 1998).

3.6. Espectroscopia

Com o desenvolvimento de microcomputadores e programas mais acessíveis, tem-se proposto metodologias analíticas mais práticas e eficazes que possam determinar, caracterizar e padronizar óleos comestíveis; dentre essas estão a cromatografia e a espectroscopia do infravermelho. Essas metodologias buscam substituir métodos convencionais de análises como, por exemplo, as metodologias da AOCS (1998) e IAL (2008) que, apesar de precisão e simplicidade operacional, são também onerosas e laboriosas, gerando resíduo tóxico, destruindo a amostra em análise e consumindo grandes quantidades de reagentes, acarretando danos financeiros e ambientais (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia no infravermelho engloba os fenômenos associados à absorção e à emissão de energia radiante que ocorre em três regiões do espectro eletromagnético; o NIR, região do infravermelho próximo, o MID, região do infravermelho médio e o FIR, região do infravermelho distante (SKOOG et al., 2006).

A condição para que haja absorção da radiação infravermelha é que uma molécula apresente uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Isto ocorre, por exemplo, em moléculas heteronucleares, como HCl; todavia, não ocorre em moléculas homonucleares, como H_2 , que não absorvem radiações no infravermelho (BLANCO e VILARROYA, 2002).

3.6.1. Espectroscopia no infravermelho próximo – NIR

O infravermelho próximo (NIR) é a região do espectro eletromagnético compreendida na faixa de 750 a 2500 nm ($12.800 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$) que se inicia logo após a região do visível. Esta região compreende bandas de absorção correspondentes a sobretons e combinações das vibrações fundamentais, predominantemente de ligações C – H, O – H e N – H (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia NIR apresenta-se como ferramenta poderosa que se destaca de outras técnicas instrumentais devido às suas vantagens de obter espectros de amostras em estado sólido ou líquido sem pré-tratamento, implementar metodologias contínuas, fornecer variáveis físicas e químicas rapidamente a partir de um único espectro, tornando-se uma alternativa rápida de caracterização das amostras (BLANCO e VILARROYA, 2002).

Em virtude da sua capacidade de realizar análises com rapidez e precisão, a espectroscopia NIR vem sendo aplicada, em grande parte, em análise de rotina de determinação de compostos nos alimentos (COZZOLINO e MURRAY, 2004; PÉREZ – MARÍN et al., 2004). Entretanto, as bandas espectrais de baixa intensidade e muito sobrepostas, geradas por matrizes complexas, dificultam a obtenção de uma boa correlação entre grupos de átomos presentes numa molécula e sua composição nas amostras. Por isto, as metodologias analíticas desenvolvidas usando a espectroscopia NIR necessitam, geralmente, da utilização de métodos quimiométricos de análise para auxiliar na elucidação dos perfis espectrais (PEREIRA et al., 2007).

3.6.2. Quimiometria e análise multivariada

A quimiometria é definida como um conjunto de técnicas de uso multidisciplinar com base matemática e estatística utilizada para análise de dados obtidos de experimentos químicos de natureza multivariada, como a espectroscopia e a cromatografia (FERRÃO et al., 2004).

Nas técnicas multivariadas se 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 (BRERETON, 2003).

A Figura 4 tem ilustrações que explicam o modelo de calibração multivariada.

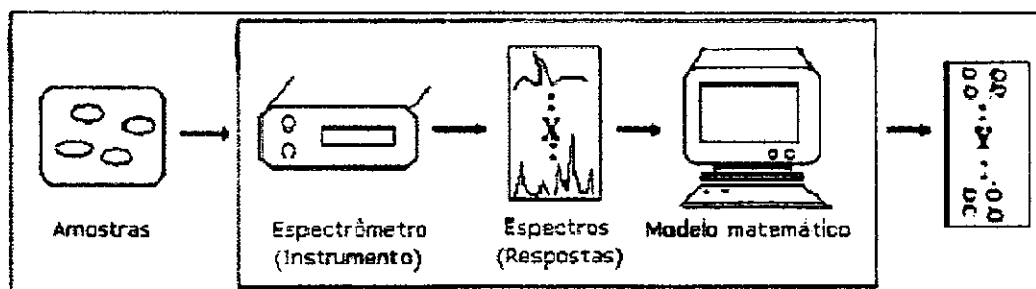


Figura 4 – Representação do procedimento de uma calibração multivariada espectral utilizado em espectroscopia e cromatografia

Fonte: FERREIRA et al. (1999)

A análise multivariada tem sido utilizada em laboratórios de pesquisa em razão do 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 física ou química gera, uma matriz de variáveis dependentes (Y) e outra matriz (X) de variáveis independentes, constituídas dos sinais espectrais.

Na construção dos modelos de calibração multivariada se usam, com frequência, as técnicas de Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão em Componentes Principais (PCR) e Regressão em Mínimos Quadrados Parciais (PLS). A validação desses modelos é realizada a partir da capacidade preditiva do modelo avaliado pelo erro médio quadrático de predição (RMSEP); em geral, faz-se necessário um conjunto de validação externa para verificar o erro relativo obtido da comparação dos resultados de outras medidas realizadas (BRERETON, 2003).

3.6.2.1. Análise de componentes principais – PCA

Uma das principais ferramentas de análise multivariada utilizadas para modelagem de dados sem reconhecimento de padrão, é a PCA, tornando diversos processos eficientes por meio da redução de grande quantidade de dados para obtenção das informações desejadas (MENG, 2010; YQI et al., 2011).

A PCA tem, como finalidade, reduzir informações redundantes, ruídos e dados sobrepostos projetando-os num espaço de menor dimensão por meio de combinações lineares de variáveis originais com a menor perda de informação possível, permitindo agrupamentos de produtos ou substâncias similares entre si (YQI et al., 2011).

Os coeficientes das componentes principais (PCs) formados pela combinação linear dos comprimentos de onda das variáveis originais para gerar informações mais refinadas, são denominados escores e a contribuição de cada variável é denominada *loadings*, que são os cossenos dos ângulos entre os eixos originais e o novo eixo. As PCs obtidas são ortogonais e independentes entre si, motivo pelo qual não são correlacionadas (FILZMOSER et al, 2009).

3.6.2.2. Regressão em mínimos quadrados parciais – PLS

Segundo SENA et al. (2000) o PLS é o método mais usado em calibração multivariada e difere do PCR por usar a informação de y no cálculo das chamadas variáveis latentes (equivalentes às PCs). As matrizes X e Y são decompostas simultaneamente em uma soma de “ h ” variáveis latentes, como nas Equações 1 e 2:

$$X=TP' + E = S t_h p'_h + E \quad (1)$$

$$Y=UQ' + F = S u_h q'_h + F \quad (2)$$

onde T e U são as matrizes de escores das matrizes X e Y , respectivamente; P e Q são as matrizes de *loadings* das matrizes X e Y , respectivamente, e E e F são os resíduos (FERRÃO et al., 2004). A correlação entre os dois blocos X e Y é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, tal como descrito na Equação 3:

$$u_h = b_h t_h \quad (3)$$

para “ h ” variáveis latentes, sendo que os valores de b_h são agrupados na matriz diagonal B , que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de “scores” U de Y e a matriz de “scores” T de X . A melhor relação linear possível entre os “scores” desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de X e Y . A matriz Y pode ser calculada de u_h , através da Equação 4:

$$Y = TBQ' + F \quad (4)$$

e a concentração de novas amostras prevista a partir dos novos “scores”, T^* , substituídos na equação anterior como mostrado na Equação 5:

$$Y = T^*BQ' \quad (5)$$

Neste processo é imprescindível achar o melhor número de variáveis latentes o que, normalmente, é feito por um procedimento chamado validação cruzada no qual o erro mínimo de previsão é determinado pelo RMSEP (erro médio quadrático de predição padrão) que pode ser estimado através da Equação 6. Existe, ainda, a diferenciação entre PLS₁, em que a regressão é feita para uma variável dependente de cada vez (a matriz Y é um vetor coluna), e PLS₂, em que todas são calculadas simultaneamente (FERREIRA et al., 1999; FERRÃO et al., 2004).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (6)$$

3.7. Análise estatística

3.7.1. Análise de variância multivariada – MANOVA

Tal como na ANOVA, a MANOVA pode analisar dois ou mais grupos de dados independentes porém, enquanto a ANOVA trata e nos responde questões acerca de cada uma das características dos componentes do grupo, a MANOVA analisa simultaneamente múltiplas medidas sobre cada indivíduo do grupo (HADZIPAVLOVIC, 2010).

As técnicas multivariadas podem ser empregadas para executar, em uma única análise, algo que necessitaria de múltiplas técnicas univariadas ou simplesmente para designar relações entre mais de duas variáveis ou, ainda, em casos em que todas as variáveis múltiplas são consideradas, porém sempre tendo em vista que suas variáveis são aleatórias e inter-relacionadas, não podendo ter seus efeitos interpretados de forma separada (HAIR JR. et al., 2005).

A análise multivariada consiste na obtenção de uma variável estatística, obtida através da combinação linear das variáveis previamente observada com os pesos determinados pela técnica multivariada para atingir o objetivo desejado. A Equação 7 representa, matematicamente, uma variável estatística de n variáveis (X_1 até X_n).

$$w_1X_1 + w_2X_2 + w_3X_3 + \dots + w_nX_n \quad (7)$$

Em que X_n é a variável observada e w_n o peso determinado pela técnica multivariada. Através desta equação se obtém um único valor que representa a combinação de todo o conjunto de variáveis que melhor atinge o objetivo da análise multivariada (HAIR JR. et al., 2005).

Na MANOVA existem quatro testes muito utilizados para avaliar as diferenças multivariadas entre os grupos: são o lambda de Wilks, critério de Pillai, traço de Hotelling e maior raiz característica de Roy (HAIR JR. et al., 2005).

O lambda de Wilks é o mais usual devido à sua versatilidade experimental e praticidade de cálculo. Este teste considera todas as raízes características examinando se os grupos são, de alguma forma, diferentes, sem se preocupar se eles diferem em pelo menos uma combinação linear das variáveis dependentes (HAIR JR. et al., 2005).

O critério de Pillai e o traço de Hotelling se assemelham ao lambda de Wilks, sendo o critério de Pillai considerado o mais poderoso e devendo ser usado em casos específicos como diminuição do tamanho das amostras ou violação da homogeneidade de covariância (HAIR JR. et al., 2005).

A maior raiz característica de Roy mede as diferenças apenas sobre a primeira raiz canônica entre as variáveis dependentes. Este é mais adequado quando as variáveis dependentes estão fortemente inter-relacionadas sobre uma única dimensão (HAIR JR. et al., 2005).

3.7.2. Análise de correlação canônica

A análise de correlação canônica é uma técnica estatística multivariada que consiste na análise da relação entre dois grupos de variáveis pré-existentes (X e Y), medindo a intensidade de associação entre esses grupos, compostos por combinações lineares dos vários caracteres que os constituem (CRUZ e REGAZZI, 1994; RIGÃO et al., 2009).



4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Local dos experimentos

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas da UFCG em conjunto com o Laboratório de Tecnologia Química Avançada da EMBRAPA/CNPA, Laboratório de Química Analítica da UEPB e Laboratório da Embrapa Agroenergia (DF).

As extrações dos óleos de amendoim e gergelim, tal como os ensaios analíticos de umidade, índice de acidez e índice de iodo e as medidas espectroscópicas, foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química Avançada da EMBRAPA/CNPA, localizada na cidade de Campina Grande, PB.

As análises de índice de refração, viscosidade e densidade, foram realizadas no Laboratório de Química Analítica da UEPB, no campus da cidade de Campina Grande, PB.

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

4.2. Obtenção do material

Obtiveram-se os óleos vegetais de amendoim e gergelim foram obtidos por meio de prensagem das sementes cedidas pela Embrapa/CNPA. As sementes utilizadas pertenciam às cultivares BRS-Havana e BRS-Seda (Figuras 5 e 6, respectivamente) desenvolvidas pela Embrapa/CNPA.



Figura 5 - Sementes de amendoim da cultivar BRS-Havana utilizadas para obtenção do óleo vegetal das misturas. Campina Grande, 2011

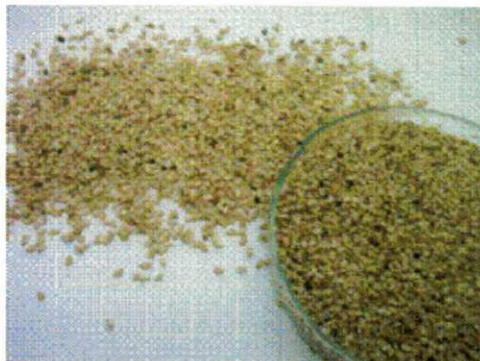


Figura 6 - Sementes de gergelim da cultivar BRS-Seda utilizadas na obtenção do óleo vegetal das misturas. Campina Grande, 2011

A extração foi realizada com as sementes aquecidas na temperatura de 60 °C em estufa com circulação de ar e depois prensadas com o auxílio de uma prensa mecânica desenvolvida em laboratório com capacidade de 5 toneladas de pressão (Figura 7).



Figura 7 – Prensa mecânica de laboratório utilizada para extração dos óleos vegetais de amendoim e gergelim. Campina Grande, 2011

Após extração o óleo foi centrifugado a 4500 rpm de velocidade por 20 minutos, a uma temperatura de 20 °C em uma centrífuga modelo Refrigerated Centrifuge 3-16PK da SIGMA[®] (Figura 8). Para cada corrida de centrifugação eram utilizados 12 tubos nos quais o óleo era acondicionado, com capacidade para 50 mL cada um.



Figura 8 – Centrífuga utilizada na centrifugação dos óleos vegetais de amendoim e gergelim. Campina Grande, 2011

O óleo de maracujá foi obtido de uma distribuidora de óleos vegetais da cidade de São Paulo, SP. Segundo informações do fornecedor, o óleo foi obtido por prensagem a frio, com sementes sem nenhum tipo de pré-tratamento, por meio de um extrator mecânico específico para este fim; o óleo de soja refinado foi adquirido no comércio local da cidade de Campina Grande, PB.

Na Figura 9 podem ser visualizados os óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja, utilizados para a elaboração das misturas.



Figura 9 – Óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja utilizados para obtenção das misturas. Campina Grande, 2011

4.3. Elaboração das misturas

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

A matriz de planejamento experimental utilizada encontra-se expressa na Tabela 9.

Tabela 9 – Matriz de planejamento das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

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

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

4.4. Caracterização física e química das misturas de óleos vegetais

As determinações da umidade e do índice de iodo (método de Wijs) seguiram a metodologia descrita por IAL (2008).

A análise de índice de acidez foi realizada segundo a metodologia da AOCS (1998).

A análise de índice de refração foi feita através do refratômetro de Abbe da marca DIGIT com termômetro acoplado para o monitoramento da temperatura (AOCS, 1998).

A determinação da densidade foi medida através de um densímetro digital modelo Refracto X-mate^{pro} da marca Mettler Toledo PortableLab (Figura 10). O

equipamento foi calibrado com o líquido padrão que acompanha o equipamento com densidade de $0,9982\text{g/cm}^3$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 10 – Densímetro digital utilizado para caracterização física das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

Os ensaios sempre foram realizados em triplicatas autênticas, com reagentes de grau analítico e água recém-destilada.

4.4.1. Viscosidade

A viscosidade referida nas misturas de óleos vegetais foi a viscosidade dinâmica ou absoluta, que não necessita da influência da gravidade para ser determinada.

Foi utilizado um viscosímetro digital de modelo Visco Basic Plus da marca Fungilab S.A. (Figura 11). Este equipamento é acompanhado de um jogo de diferentes *spindles* para cada tipo de substância, os quais são inseridos no produto em análise para medição da viscosidade, por meio de rotações que vão de 0,3 a 100 rpm, variando de acordo com os fatores envolvidos na análise.

O *spindle* utilizado para as misturas de óleos vegetais foi o L1, sob a velocidade de 60 rpm e com variação de escala plena de 50%. A temperatura dos óleos vegetais no momento da análise foi, em média, de $27\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 11 – Viscosímetro digital utilizado na determinação da viscosidade dinâmica das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

4.5. Determinação de ácidos graxos

As amostras foram preparadas por meio de transesterificação para obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) de acordo com a metodologia descrita no Anexo (HARTMAN e LAGO, 1973), os quais foram injetados em cromatógrafo a gás Agilent 7890A (Agilent, EUA) através de sistema de injeção automática, injeção tipo split (1:30), utilizando-se coluna HP-88 (60 m/0,25 mm ID/ 0,2 μ m) e que conta com sistema de detecção tipo FID (detector de ionização de chama). O hélio foi o gás de arraste e o tempo da corrida cromatográfica para cada amostra de aproximadamente 60 min. A distribuição dos ácidos graxos foi determinada por comparação com o tempo de retenção do padrão FAME código 47168-U da Sigma. O teor de ácidos graxos determinado nesta corrida cromatográfica foi expresso como % dos lipídeos totais.

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

4.6. Predição por NIR

A predição das misturas dos óleos vegetais foi obtida por meio do espectrômetro XDS Near-infrared Rapid ContentTM Analyser da FOSS Analytical (Figura 12), disponível no Laboratório de Tecnologia Química da Embrapa Algodão.



Figura 12 – Espectrômetro por infravermelho próximo utilizado para predição das misturas de óleos vegetais analisadas. Campina Grande, 2011

Antes da obtenção dos espectros todas as amostras foram aclimatadas a temperatura de 20 °C e umidade relativa de 65% por 24 h. Os espectros foram obtidos usando-se 1,0 mL da amostra de 18 misturas de cada tratamento em triplicata autêntica.

As análises quimiométricas foram executadas usando-se o software Unscrambler® 9.8 da CAMO, com a finalidade de modelar e prever as variáveis físicas e químicas diretamente a partir de seus espectros. A partir dos sinais obtidos foram empregadas as técnicas multivariadas de PCA de (Análise de Componentes Principais) para análise exploratória e PLS (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais) para calibração.

4.7. Análise estatística

4.7.1. Características físicas e químicas

Todos os dados obtidos na caracterização de ácidos graxos e físico-química foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC) com 18 tratamentos (misturas) e três repetições (triplicata). A comparação de médias foi feita através do Teste de Tukey.

Após a ANOVA os dois grupos de dados obtidos, ácidos graxos e físico-químicos, foram submetidos em conjunto a uma Análise de Variância Multivariada (MANOVA) por meio dos testes de Lambda de Wilk, Critério de Pillai, Traço de Hotelling e Maior Raiz de Roy; em seguida, foi realizada uma Análise de Correlação Canônica das características físico-químicas versus ácidos graxos além de uma

Correlação de Pearson, com base nas médias entre as mesmas variáveis. Para essas análises utilizou-se o software SAS. Versão 9.1.3.

4.7.2. PCA

A PCA foi precedida de um pré-processamento matemático de dados e se empregou o método de validação cruzada (*leave-one-out*) completa dos dados. A PCA foi aplicada aos resultados de ácidos graxos e variáveis físico-químicas.

4.7.3. Calibração multivariada para espectros do NIR

4.7.3.1. PLS

Para construção dos modelos de calibração multivariada foi empregada a técnica de PLS (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais), uma matriz de variáveis dependentes (Y) com as variáveis determinadas por métodos de referência para ácidos graxos ou dados físico-químicos; outra matriz (X) de variáveis independentes será composta com os sinais de transletância adquiridos a cada comprimento de onda na faixa espectral de trabalho.

Foi utilizada como ferramenta de pré-processamento a técnica baseada na primeira derivada com o algoritmo de Savitzky-Golay e ajuste por polinômio de 2ª ordem, em uma janela de 11 pontos. O conjunto de amostras foi constituído de 54 amostras de calibração utilizando-se a validação cruzada (*leave-one-out*) completa dos dados.

Nas variáveis de ácidos graxos foi utilizada uma região espectral de 1103 a 2497 nm enquanto nas variáveis físico-químicas a região espectral foi de 1103 a 2200 para densidade, índice de acidez e índice de iodo e de 1103 a 2497 para índice de refração e viscosidade. A escolha por essas regiões espectrais se deu devido à sua maior quantidade de informações em relação à totalidade dos espectros obtidos.

Os modelos foram avaliados quanto à capacidade preditiva, em relação ao RMSEP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Características físicas e químicas

Na Tabela 10 se encontra o resumo da ANOVA referente às variáveis físico químicas.

Tabela 10 – Resumo das Análises de Variância (ANOVA) para as variáveis físico-químicas das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

FV	GL	QM					
		Densidade	Refração	Viscosidade	Acidez	Iodo	Umidade
Tratamentos	17	0,00001**	0,000003**	19,2635**	0,1995**	186,0211**	0,2376**
Resíduo	36	0,0000002	0,00000002	0,0383	0,0011	2,8383	0,0054
Total	53	0,00019	0,000058	328,86	3,4312	3264,54	4,2343
MG		0,9140	1,4716	54,3333	0,6284	124,5242	0,6469
CV (%)		0,0516	0,0092	0,3603	5,2878	1,3529	11,3556

** significativo a nível de 1%, * significativo a nível de 5%, ^{ns} não significativo pelo teste de Tukey

Com a ANOVA, constatou-se que todas as amostras diferem significativamente entre si, a nível de 1% de significância pelo teste de Tukey, e, portanto, entre as dezoito misturas de óleos vegetais não houve equivalência no que diz respeito às medidas físico-químicas. Por meio desta informação denota-se a importância de cada mistura analisada, em analogia com as propriedades físico-químicas e nutricionais de cada uma delas.

A MANOVA foi realizada por quatro diferentes testes, como pode ser observado na Tabela 11 e em todos os testes houve diferença significativa a nível de 1%, corroborando com os resultados da ANOVA, em que cada variável de cada mistura é analisada separadamente.

Tabela 11 – Análise de Variância Multivariada (MANOVA) das variáveis físico-químicas das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

Teste	Valor	F	G.L.(num.)	G.L. (den.)	Pr>F
Lambda de Wilk	0,00000001	43,07	102	183,74	<,0001
Critério de Pillai	5,2608	15,07	102	216	<,0001
Traço de Hotelling	475,2484	137,64	102	109,03	<,0001
Maior Raiz de Roy	342,6974	725,71	17	36	<,0001

5.2. Ácidos graxos

A Tabela 12 corresponde ao resumo da ANOVA das variáveis referentes aos ácidos graxos das misturas mostrando que, em relação à composição de ácidos graxos, todas as misturas diferiram entre si a nível de 1 % de significância pelo teste de Tukey evidenciando que, apesar dos quatro óleos vegetais de amendoim, gergelim, maracujá e soja puros, utilizados como base para as misturas serem os mesmos, a proporção deles em cada mistura as diferencia entre si, fazendo de cada uma delas um produto diferente com suas características químicas e nutricionais próprias.

Tabela 12 – Resumo das Análises de Variância (ANOVA) para as variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

FV	GL	QM									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tratamentos	17	0,9165**	0,4707**	64,4800**	0,2470**	51,7536**	0,3710**	8,2332**	0,2318**	2,5936**	0,6246**
Resíduo	36	0,0176	0,0007	0,0198	0,0011	0,0682	0,0224	0,0017	0,0064	0,0363	0,0060
Total	53	16,2158	8,0276	1096,87	4,2411	882,27	7,1141	140,03	4,172	45,3992	10,8340
MG		11,0379	4,0978	31,4452	1,0484	45,6730	0,7118	2,8135	0,3678	1,1670	0,4658
CV (%)		1,20	0,65	0,45	3,24	0,56	21,02	1,47	21,80	16,33	16,61

1= ácido palmítico, 2= ácido esteárico, 3= ácido oleico, 4= ácido vacênico, 5= ácido linoleico, 6= ácido araquídico, 7= ácido linolênico, 8= ácido eicosanoico, 9= ácido behênico, 10= ácido lignocérico. Pelo Teste de Tukey: ** significativo a nível de 1%, * significativo a nível de 5%, ** não significativo

Na Tabela 13 encontra-se a MANOVA das variáveis ácidos graxos.

Tabela 13 – Análise de Variância Multivariada (MANOVA) das variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

Teste	Valor	F	G.L.(num.)	G.L.(den.)	Pr>F
Lambda de Wilk	0,0000	29,76	170	254,31	<,0001
Crítério de Pillai	5,7251	2,84	170	360	<,0001
Traço de Hotelling	67618,3231	10109,7	170	121,95	<,0001
Maior Raiz de Roy	66240,8915	140275	17	36	<,0001

A MANOVA ressalta, por meio de diferentes testes em conjunto com todos os grupos de dados obtidos, que todos eles são estatisticamente diferentes a nível de 1% de significância, corroborando com os resultados obtidos da ANOVA.

AMARAL et al. (2004), utilizaram as técnicas da MANOVA através dos testes de Lambda de Wilks, Crítério de Pillai e Traço de Hotelling para detectar possíveis diferenças em nove cultivares de nozes produzidas em duas regiões diferentes, em relação à composição de triacilgliceróis (TAGs), sinalizando que houve diferença significativa a nível de 1% em cultivares produzidas na mesma região e no mesmo ano.

Para melhor visualizar os resultados da ANOVA e MANOVA, foi realizada uma análise de correlação canônica.

5.3. Análise de correlação canônica

Na Tabela 14 consta a análise de correlação canônica das variáveis ácidos graxos versus resultados dos ensaios físico-químicos das misturas de óleos vegetais.

Tabela 14 – Análise de correlação canônica das variáveis ácidos graxos versus físico-químicos das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

Função	Correlação Canônica	Erro Padrão Aproximado	Quadrado da Correlação Canônica	Autovalor	Diferença	Proporção	Cumulativa
1	0,9965	0,0009	0,9931	142,6495	118,2461	0,8491	0,8491
2	0,9801	0,0054	0,9606	24,4034	23,9143	0,1453	0,9944
3	0,5731	0,9224	0,3285	0,4892	0,1649	0,0029	0,9973
4	0,4948	0,1037	0,2449	0,3243	0,2103	0,0019	0,9992
5	0,3198	0,1233	0,1023	0,1139	0,0984	0,0007	0,9999
6	0,1239	0,1352	0,0153	0,0156		0,0001	1,0000

De acordo com a correlação canônica entre os grupos de variáveis de ácidos graxos e variáveis físico-químicos (Tabela 14) observa-se que 84,9% da variação total dos dados foram explicados pelo primeiro autovalor. Para melhor explicação observa-se a Tabela 15 contendo os coeficientes canônicos da correlação.

Tabela 15 – Coeficientes canônicos da correlação das variáveis ácidos graxos versus físico químicos das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

Variáveis	Pares canônicos					
	1	2	3	4	5	6
Ácido Palmítico	0,1196	-0,1966	1,6405	-1,2670	0,5367	0,5880
Ácido Estearico	0,1393	0,1381	1,4218	-3,4616	3,3866	3,8047
Ácido Oleico	0,0367	-0,627	12,2947	3,2597	-5,5818	-0,4612
Ácido Vacênico	-0,2475	0,2374	-3,0612	-0,6031	-6,0472	-3,2600
Ácido Linoleico	0,1062	1,0747	8,9594	0,0082	-5,3358	10,0997
Ácido Araquídico	0,0121	0,0680	0,6279	-0,5390	-0,7875	-1,5035
Ácido Linolênico	-0,7671	-1,8877	8,5132	1,8923	3,8317	-1,9304
Ácido Eicosanoico	0,0268	0,1707	4,0760	-1,8692	-2,0636	-0,5448
Ácido Behênico	0,0098	-0,0519	2,2022	-0,1889	-0,8920	6,6920
Ácido Lignocérico	0,0612	-0,1664	-3,9799	-0,8541	1,6469	3,4593
Densidade	-0,0504	0,0424	0,1736	-0,7370	-0,0197	-1,6908
Refração	-0,2631	0,1560	-0,8039	2,4557	2,7945	-1,3611
Viscosidade	0,3075	-0,7163	-2,1129	-0,2386	2,9997	-2,9400
Acidez	0,4629	1,1024	0,6516	0,1811	-0,0353	1,5595
Iodo	-0,1030	0,0965	-1,0977	-2,1199	0,5385	0,4751
Umidade	-0,0779	-0,0103	0,5432	0,1180	1,3068	0,2858

Por meio dos coeficientes canônicos da Tabela 15 concluiu-se haver uma forte associação negativa entre o ácido linolênico e a acidez, evidenciando que quanto maior o teor de ácido linolênico menor o índice de acidez. Este resultado permite estimar que em uma mistura ou um óleo vegetal com teor de ácido linolênico mais alto há maior estabilidade para alteração da acidez.

COSTA et al. (2009) e SILVA et al. (2007) realizaram, estudando os óleos essenciais de pitangueira (*Eugenia uniflora*) e carqueja (*Bacharis trimera*) respectivamente, uma análise de correlação canônica entre a variação sazonal e a composição química do óleo observando a forte influência da variação sazonal na composição química dos óleos essenciais e determinaram as correlações de maior importância para obtenção do óleo.

Outra maneira de se estabelecer um critério de análise conjunta das variáveis em questão e observar a formação de relações entre a composição das misturas com perfil de ácidos graxos e propriedades físico-químicas, é por meio da correlação de Pearson.

5.4. Correlação de Pearson

Na Tabela 16 observa-se a Correlação de Pearson das variáveis ácidos graxos versus físico-químicas.

Resultados e Discussão

Tabela 16 - Análise de correlação entre ácidos graxos versus características físico-químicas das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

	Palmitico (16:0)	Estearico (18:0)	Oleico (18:1, 9C)	Vacênico (18:1, 11C)	Linoleico (18:2)	Araquídico (20:0)	Linolênico (18:3)	Eicosanóico (20:1)	Behênico (22:0)	Lignocérico (24:0)
Densidade	-0,62474**	0,64968**	-0,45554**	0,60145**	0,68883**	-0,65602**	0,40031**	-0,68387**	-0,78939**	-0,77154**
Refração	-0,42662**	0,47930**	-0,81237**	0,90888**	0,95002**	-0,85431**	0,76444**	-0,83550**	-0,86662**	-0,88178**
Viscosidade	0,23672 ^{ns}	-0,29554*	0,93640**	-0,97615**	-0,97956**	0,82684**	-0,90749**	0,73001**	0,78011**	0,80718**
Acidez	-0,57861**	0,51681**	0,81963**	-0,65562**	-0,51578**	0,29964*	-0,86773**	0,06155 ^{ns}	0,04365 ^{ns}	0,09827 ^{ns}
Iodo	-0,36293**	0,39807**	-0,82425**	0,89333**	0,90401**	-0,76046**	0,78304**	-0,70968**	-0,78301**	-0,77034**
Umidade	0,46122**	-0,42896**	-0,04726 ^{ns}	-0,08037 ^{ns}	-0,15657 ^{ns}	0,19445 ^{ns}	0,11092 ^{ns}	0,33740**	0,33740*	0,32325*

**= significativo a nível de 1%, *= significativo a nível de 5%, ns= não significativo

Na correlação de Pearson foram utilizadas as médias das medidas efetuadas e feita uma correlação das variáveis independentes, correspondente aos ácidos graxos versus variáveis dependentes, equivalentes às variáveis físico-químicas.

Observou-se que vários ácidos graxos se correlacionam fortemente, a nível de significância de 1%, com algumas medidas físico-químicas. O ácido oleico tem alta correlação positiva com a viscosidade. Neste contexto quanto maior a porcentagem de ácido oleico no óleo vegetal, maior também será sua viscosidade.

Os ácidos vacênico, linoleico e linolênico se correlacionam, também, com a viscosidade, embora de forma negativa, permitindo uma redução da viscosidade com o aumento desses ácidos graxos nas misturas; entretanto, para o índice de refração a correlação é positiva considerando-se os ácidos graxos vacênico e linoleico.

Outra correlação positiva ocorre entre o ácido linoleico e o índice de iodo permitindo que as misturas que contêm alto teor de ácido linoleico tenham, conseqüentemente, alto índice de iodo, partindo-se do princípio de que o índice de iodo é a medida do nível de insaturação na cadeia carbônica do triglicérideo, com base numa reação de adição às insaturações presentes na cadeia.

De maneira geral, as propriedades físicas e químicas observadas são dependentes do tamanho da cadeia carbônica e das insaturações presentes na estrutura química; para a viscosidade, o aumento da cadeia lhe favorece maiores valores, enquanto com o aumento no nível de insaturação ocorre comportamento inverso; quanto ao índice de refração nas misturas verificou-se fenômeno oposto ao observado para a viscosidade.

DUARTE et al. (2008) observaram, estudando o teor de óleo de grãos híbridos de milho através da Correlação de Pearson, que os grãos com maior densidade tendem a apresentar maior teor de óleo.

5.5. Análise multivariada de reconhecimento de padrão não supervisionada

5.5.1. Análise de Componentes Principais (PCA) de composição das misturas

Na Figura 13 observa-se o gráfico dos escores com 100 % da variância explicada para a PC1(93%) vs PC2 (7%) das misturas, em relação ao perfil de ácidos graxos.

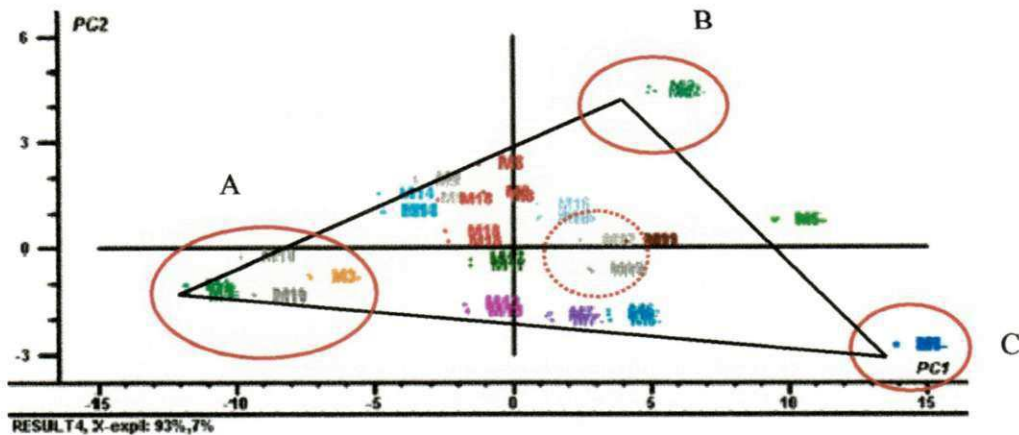


Figura 13 – Representação gráfica dos escores da PCA para as variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais em triplicatas autênticas. A: misturas M3, M4 e M10; B: mistura M2; C: mistura M1. Campina Grande, 2011

As amostras que correspondem aos óleos vegetais puros (M1, M2, M3 e M4) são identificados nos vértices do triângulo ilustrado. As amostras M3 (maracujá) e M4 (soja) possuem similaridade de composição para ácidos graxos enquanto as amostras M1(amendoim) e M2 (gergelim) diferem na presença e na concentração de ácidos graxos.

Ainda no gráfico da Figura 13 tem-se que as misturas binárias estão distribuídas nas arestas do triângulo enquanto nas misturas ternárias e quaternárias se localizam mais ao centro; as quaternárias que forneceram melhores resultados de composição podem ser identificadas pelo círculo pontilhado.

Na Figura 14 são representados os loadings da PCA (PC1 vs PC2) para as variáveis de ácidos graxos. Os *loadings* representam a importância das variáveis no modelo PCA.

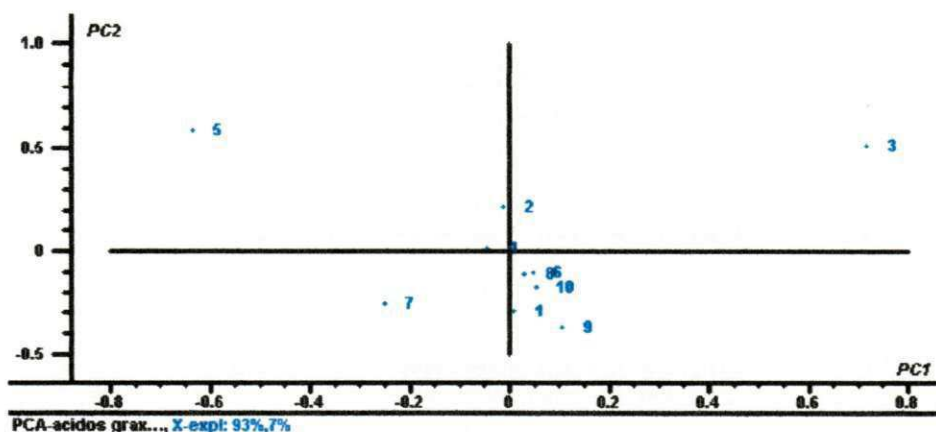


Figura 14 – Representação gráfica dos *loadings* para as variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais: 1 (ácido palmítico), 2 (ácido esteárico), 3 (ácido oleico), 4 (ácido vacênico), 5 (ácido linoleico), 6 (ácido araquídico), 7 (ácido linolênico), 8 (ácido eicosanoico), 9 (ácido behênico) e 10 (ácido lignocérico). Campina Grande, 2011

As variáveis de ácidos graxos das misturas consideradas mais representativas para o agrupamento das misturas foram o ácido oleico (3), seguido dos ácidos linoleico (5) e linolênico (7). Os ácidos graxos agrupados no centro dos eixos são os menos explicativos ou representativos para a PCA.

Analisando as Figuras 13 e 14 em conjunto, concluiu-se que os ácidos graxos oleico e esteárico, localizados no primeiro quadrante da representação gráfica dos *loadings*, são responsáveis pelo agrupamento das misturas também encontradas no primeiro quadrante da representação gráfica dos escores (M2, M5, M11, M12 e M16), ocorrendo, desta forma, em todas as outras amostras.

VERAS et al. (2010) observaram, através da PCA em amostras de biodiesel de óleos vegetais de algodão, girassol, soja e canola, a perfeita formação de agrupamentos de acordo com a composição dos ácidos graxos dos respectivos óleos.

Na Figura 15 visualiza-se a representação gráfica dos escores da PCA para as misturas de óleos vegetais, usando-se as variáveis físico-químicas. As variáveis foram autoescaladas, uma vez que as unidades dessas variáveis são diferentes e possuem valores com ampla variação numérica.

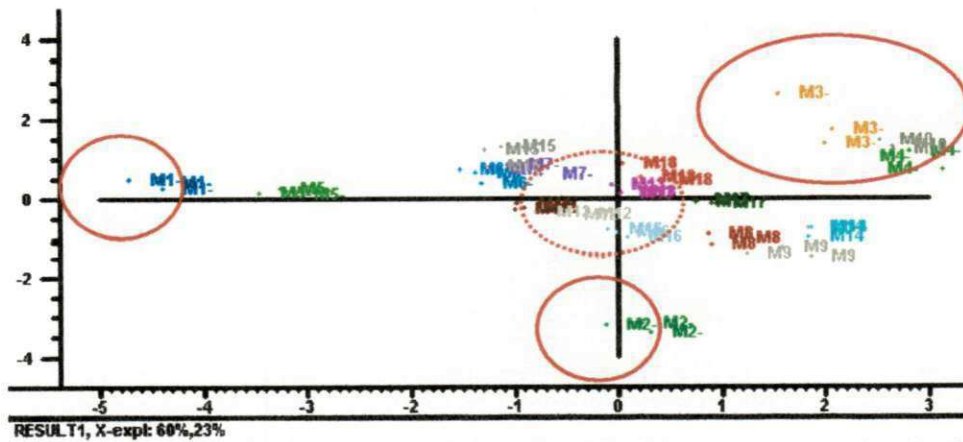


Figura 15 – Representação gráfica dos escores da PCA para as variáveis físico-químicas das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

Na Figura 15, similar à representação gráfica dos escores dos ácidos graxos da Figura 12, observa-se dispersão das amostras que correspondem aos óleos puros (M1= amendoim, M2= gergelim, M3= maracujá e M4 = soja) nas extremidades, evidenciando serem elas as responsáveis pelas características das demais. As misturas binárias se localizam entre as puras que a compõem, e as misturas ternárias e quaternárias se agrupam no centro dos eixos da representação gráfica. Outra observação relevante é a semelhança entre os óleos M3 e M4, constatando a proximidade entre os óleos de maracujá e soja não só a nível de composição de ácidos graxos, mas também em relação às propriedades físico-químicas.

Na Figura 16 se encontra a representação gráfica dos *loadings* da PCA para as variáveis físico-químicas analisadas.

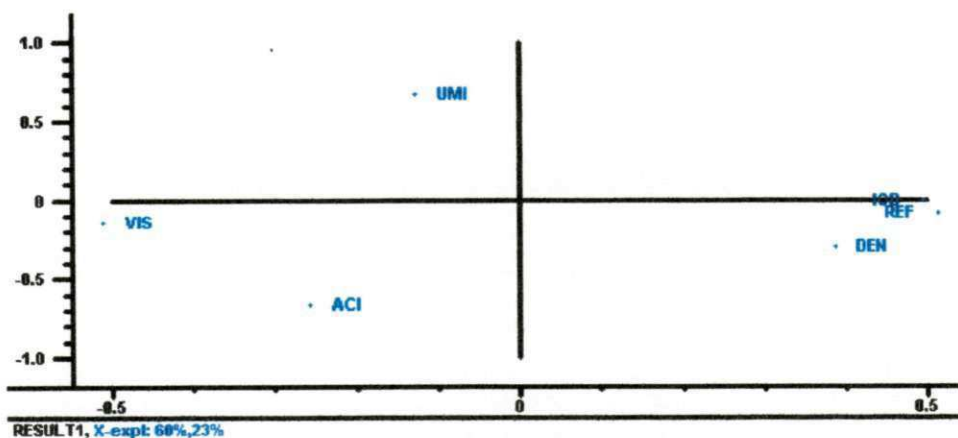


Figura 16 – Representação gráfica dos *loadings* para as variáveis físico-química das misturas de óleos vegetais. DEN= densidade, REF= refração, VIS= viscosidade, ACI=acidez, IOD= iodo, UMI=umidade. Campina Grande, 2011

Com uma variância explicada total de 83%, para a PC1 (60 %) e para a PC2 (23 %) pode-se observar, por meio desse gráfico, que as variáveis de viscosidade (VIS), índice de iodo (IOD), índice de refração (REF) e densidade (DEN) são as mais representativas para explicar a distribuição das amostras na PCA (Figura 16). Ainda em referência às informações da Figura 16, observa-se que a viscosidade possui uma relação inversa aos índice de iodo, índice de refração e à densidade, ao longo da PC1. Este comportamento é explicado pela composição de ácidos graxos das misturas. Desta forma, as misturas com menor viscosidade são aquelas que possuem maior teor de ácidos graxos poli-insaturados, ao invés daquelas com maior índice de iodo, refração e densidade em que predominam os ácidos graxos saturados.

NASCIMENTO et al. (2010) se utilizaram das técnicas de PCA para classificação de 252 amostras de vinho de uva de diferentes classes, obtendo 95% de confiança, afirmando ser este um método seguro e confiável de classificação.

5.6. Análise multivariada das variáveis espectrais

Os espectros de 18 tratamentos com três repetições obtidos na região de 400 a 2500 nm de forma não destrutiva, podem ser visualizados na Figura 17. Os espectros brutos possuem flutuação da linha de base e semelhanças entre si, não sendo possível uma distinção inequívoca dos espectros, separadamente.

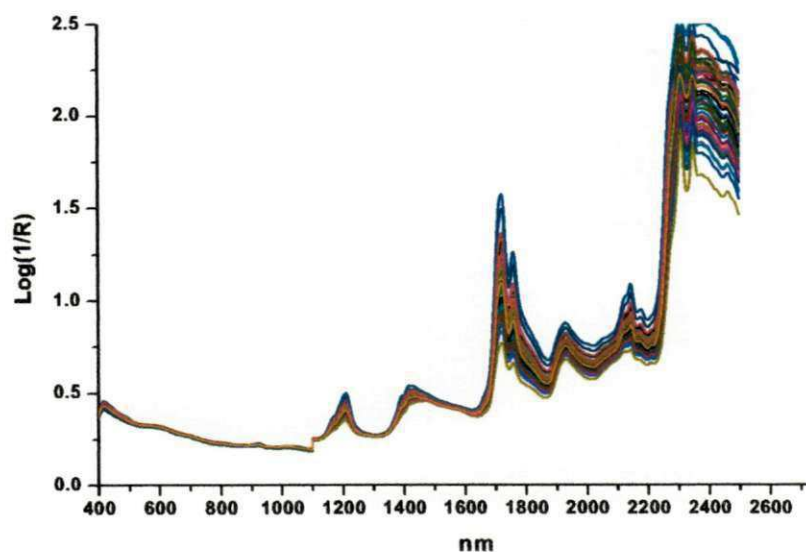


Figura 17 – Espectros de transflutância de 400 a 2500 nm das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

Para resolver o problema da flutuação da linha de base dos espectros obtidos das misturas de óleos vegetais, realizou-se um pré-processamento com o uso da primeira derivada com algoritmo de Savitzky-Golay e ajuste com polinômio de segunda ordem e janela de 11 pontos. Na Figura 18 é expressa a representação gráfica do pré-processamento matemático empregado.

A região de 1103 a 1500 nm em destaque na Figura 18 foi a que resultou os melhores modelos para explicar a distribuição das amostras (misturas) quando comparadas com o perfil de ácidos graxos obtidos por cromatografia gasosa.

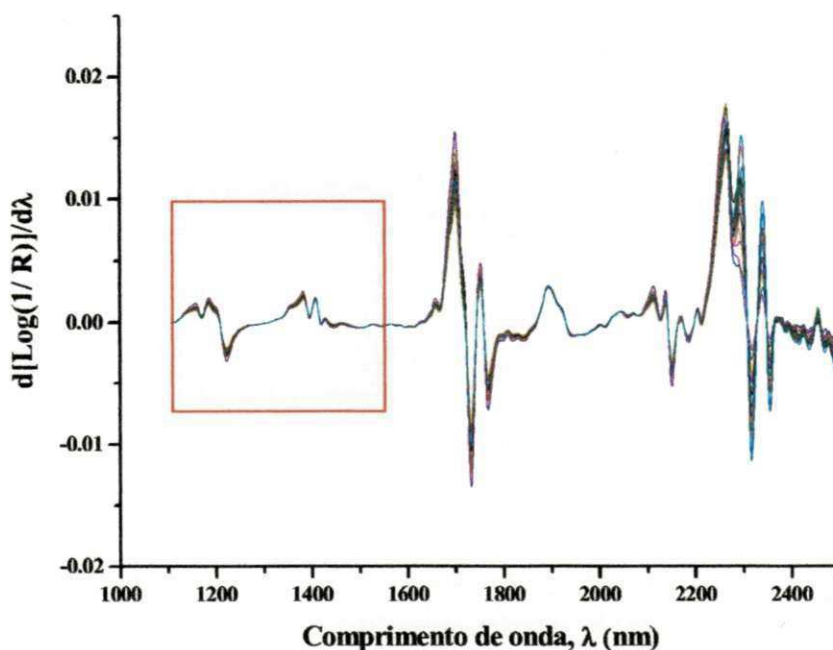


Figura 18 – Espectros de derivativos de transfectância de 1100 a 2500 nm das misturas de óleos vegetais usando-se o algoritmo de Savitzky-Golay com janela de 11 pontos e ajuste com polinômio de segunda ordem. Campina Grande, 2011

5.7. Calibração multivariada

5.7.1. Regressão em Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Os resultados dos modelos de predição por PLS para ácidos graxos com os espectros pré-processados no infravermelho próximo, podem ser observados na Tabela 17. Os modelos para os ácidos graxos palmítico e esteárico foram realizados com pré-

processamento dos espectros através da correção multiplicativa de sinais (MSC) enquanto para os ácidos graxos oleico, linoleico, araquídico e linolênico, foram feitos usando-se pré-processamento com 1ª derivada e algoritmo de Savitzky-Golay com janela de 11 (5 + 1 + 5) pontos e polinômio de segunda ordem.

Em todos os modelos de predição para ácidos graxos o erro médio quadrático de predição (RMSEP) foi compatível com a faixa de concentração para os ácidos graxos analisados. Os ácidos graxos: linoleico, oleico, palmítico, linolênico, esteárico e araquídico foram os mais expressivos em ordem de concentração e também os que tiveram melhor parâmetro de modelagem. Em relação às variáveis latentes o modelo para o ácido araquídico forneceu o maior número de variáveis latentes na modelagem, o que poderá indicar um modelo superestimado para esta variável que, em relação à sua estreita faixa de concentração, abrange valores abaixo de 1% de concentração.

Tabela 17 – Variáveis de calibração multivariada por PLS para as variáveis ácidos graxos das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

	Ácidos Graxos					
	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Araquídico	Linolênico
Faixa (% , m/m)	9,5 – 12,5	3,0 – 5,5	20,0 – 40,0	35,0 – 55,0	0,2 – 1,2	2,0 – 7,0
R	0,9378	0,9545	0,9591	0,9730	0,9496	0,9550
RMSEP	0,2	0,1	1,3	0,9	0,1	0,5
Variáveis latentes	5	5	3	3	7	6
Pré-processamento	MSC	MCS	SG-11- 1derivada	SG-11- 1derivada	SG-11- 1derivada	SG-11- 1derivada
Região espectral (nm)	1103- 2497	1103 – 2330	1103-2497	1103-2497		1103-2497

Os modelos de predição por PLS para as variáveis físico-químicas observados na Tabela 18, foram desenvolvidos usando-se os espectros pré-processados com 1ª derivada em conjunto com o algoritmo de Savitzky-Golay e ajuste de polinômio de segunda ordem.

Observa-se que os modelos foram mais parcimoniosos que os de ácidos graxos em relação ao RMSEP e ao número de variáveis latentes. O modelo com maior número de variáveis latentes foi para a predição da densidade porém seu RMSEP foi compatível com a faixa de densidade determinada.

Tabela 18 – Variáveis de calibração multivariada por PLS para características físico-químicas das misturas de óleos vegetais. Campina Grande, 2011

	Variáveis Físico-Químicas				
	Densidade	Refração	Viscosidade	Acidez	Iodo
Faixa	0,911 – 0,918	1,468 – 1,474	48 – 62	0,2 – 1,2	100,0 – 140,0
R	0,9508	0,9477	0,9783	0,9490	0,9200
RMSEP	0,001	0,0003	0,5	0,1	3,0
Variáveis latentes	5	4	4	4	3
Pré-processamento	SG-11- 1derivada	SG-11- 1derivada	SG-11- 1derivada	SG-11- 1derivada	SG-11- 1derivada
Região espectral (nm)	1103-2200	1103-2497	1103-2497	1103-2200	1103-2200

Os modelos de calibração desenvolvidos para ácidos graxos e propriedades físico-químicas nas misturas de óleos vegetais, possuem a vantagem de serem rápidos e não destrutivos e empregados para misturas em proporções de 0 a 100% para os óleos de amendoim, gergelim, soja e maracujá.

PEREIRA et al. (2007), também empregaram o PLS como método de calibração, estudando características como viscosidade, índice de refração e índice de acidez de óleos vegetais de milho, soja, canola e girassol, confirmando ser este um método vantajoso e eficaz.

6. CONCLUSÕES

- 1) Os óleos vegetais de amendoim e gergelim estudados para compor as misturas, possuem composição de alto oleico e linoleico, respectivamente.
- 2) Em relação à composição de ácidos graxos e propriedades físico-químicas para as misturas estudadas, a propriedade de índice de refração possui correlação positiva para os ácidos graxos vacênico e linoleico; viscosidade correlação positiva com o ácido oleico e negativa para vacênico, linoleico e linolênico e índice de iodo com correlação positiva com o ácido linoleico.
- 3) A mistura com melhor composição para fins alimentares, de acordo com a composição de ácidos graxos, se compõe de óleo de amendoim (40%), gergelim (20%), soja (20%) e maracujá (20%).
- 4) Os modelos de predição por NIR e PLS para ácidos graxos nas misturas em estudo foram eficazes para a estimativa não destrutiva e direta dos ácidos: palmítico, esteárico, oleico, linoleico, araquídico e linolênico.
- 5) Os modelos de predição para propriedades físico-químicas nas misturas em estudo, foram eficientes para a estimativa não destrutiva e direta densidade, índice de refração, viscosidade, índice de acidez e índice de iodo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAUAN, A. P. Supermolécula pode prevenir doenças: Extração do resveratrol renderá patente à PUCRS. **Revista da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**, n.133, p.06-09, 2007.

ALVARADO, J. D. Propriedades físicas de frutas. Difusividade y condutividade térmica efectiva de pulpas. **Latin American Applied Research**, v.24, n.1, p.41-47, 2001.

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

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

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

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

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

BARCIA, M. T.; JACKQES, A. C.; PERTUZATTI P. B.; ZAMBIAZI, R. C. Determinação de carotenóides e tocoferóis em frutas determinados por CLAE. **Revista Ciências Agrárias**, v.31, n.2, p.381-390, 2010.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Campinas, SP. Editora Artmed, 2010, 413p.

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

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

BÓ, M. D.; BARBETTA, P. A.; HOTZA, D. Utilização de resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos na fabricação de refratários triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v.12, n.1 e 2, jan.-abr. 2007.

BRASIL. Soja. **Ministério da Agricultura**, 2011. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>>. Acesso em 14 dez. 2011.

BRASIL. Alimentos regionais brasileiros. Ed. Brasília: Ministério da Saúde. Secretaria de Políticas de Saúde. Coordenação Geral da Política de Alimentos e Nutrição, 2002. 140p. ISBN 85-334-0492-1.

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

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

CAETANO, M. Expoazeite reúne 200 rótulos de óleo de oliva em São Paulo e Rio de Janeiro. **Revista Globo Rural**, set. 2010. Disponível em: <<http://www.revistagloborural.globo.com>>. Acesso em: 14 dez. 2011.

CARVALHO, P. O.; CAMPOS, P. R. B.; NOFFS, M. D.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M. Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. **Química Nova**, v.26, n.1, p.75-80, 2003.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2 ed. Campinas, SP, Editora da UNICAMP, 2003. 207p.

CHUKWUMAH, Y. C.; WALKER, L. T.; VERGHESE, M.; OGUTU, S. Effect of frequency and duration of ultrasonication on the extraction efficiency of selected isoflavones and trans-resveratrol from peanuts (*Arachis hypogea*). **Ultrasonics Sonochemistry – Elsevier**, v.16, p.293-299, 2009.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos: sétimo levantamento - safra 2011/ 2012. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em 14 abr. 2012.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Amendoim: análise perspectiva do mercado - safra 2010/ 2011. Brasília, 2011. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em 14 dez. 2011.

CÓRDOVA, K. V.; GAMA, T. M. M. T. B.; WINTER, C. M. G.; KASKANTZIS NETO, G.; FREITAS, R. J. Características físico-químicas da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Flavicarpa Degener) obtida por secagem. **Boletim do CEPPA**, v.23, n.2, p.221-230, 2005.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: Designs, models and the analysis of mixtures data**. 3 ed. Flórida, NY. John Wiley & Sons. University of Florida, 2002.

COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C. de; MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: Experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. **Química Nova**, v.28, n.6, p.1116-1122, 2005.

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

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

COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. 2006. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande.

COUNET, C.; CALLEMIEN, D.; COLLIN, S. Chocolate and cocoa: New sources of trans-resveratrol and trans-piceid. **Food Chemistry**, v.98, p.649-657, 2006.

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

CRUZ, C. D.; REGAZZI, A. J. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa, MG, Imprensa Universitária UFV, 1994. 390p.

DANCEY, C.; REIDY, J. **Estatística sem matemática para psicologia usando SPSS para Windows**. Porto Alegre: Artmed. 2006.

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

DUARTE, A. P.; CARVALHO, C. R. L.; CAVICHIOLI, J. C. Densidade, teor de óleo e produtividade de grãos em híbridos de milho. **Bragantia**, v.67, n.3, p.759-767, 2008.

ESTEVES, E. A.; MONTEIRO, J. B. R. Efeitos benéficos das isoflavonas de soja em doenças crônicas. **Revista de Nutrição**, v.14, n.1, p.43-52, 2001.

FAXINA, A. L.; SÓRIA, M. H. A.; FABBRI, G. T. P.; FURLAN, P. A.; LEITE, L. F. M. Propriedades reológicas relacionadas à deformação permanente de ligantes asfálticos modificados. **Pesquisa e Tecnologia Minerva**, v.5, n.1, p.53-62, 2008.

FAXINA, A. L.; FURLAN, P. A.; SÓRIA, M. H. A.; FABBRI, G. T. P.; LEITE, L. F. M. Efeitos da borracha moída e do resíduo do óleo de xisto sobre as propriedades reológicas de ligantes asfálticos a baixas temperaturas. **Pesquisa e Tecnologia Minerva**, v.4, n.2, p.165-173, 2007.

FAO - Food Agriculture Organization of the United Nations. El estado mundial de La agricultura y La alimentación. **FAO Agricultura**. Rome, 214p, 2005. ISSN 0251-1371. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em 14 dez. 2011.

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

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

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

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

UFCC - BIBLIOTECA

FETT, C. A.; PETRICIO, A.; MAESTÁ, N.; CORREA, C.; CROCCI, A. J.; BURINI, R. C. Suplementação de ácidos graxos ômega-3 ou triglicerídios de cadeia média para indivíduos em treinamento de força. **Motriz**, v.7, n.2, p.83-91, 2001.

FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA, JÚNIOR, J. A. da. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, v.18, n.1, p.115-146, 2009.

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

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

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

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

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

GOMES, C. M.; REIS, J. P. dos; LUIZ, J. F.; OLIVEIRA, A. P. N. de; HOTZA, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. **Cerâmica**, v.51, p.336-342, 2005.

GUSCHINA, I. A.; HARWOOD, J. L. Lipids and lipid metabolism in eukaryotic algae. **Progress and Lipid Research**, v.45, n.2, p.160-186, 2006.

HADZI-PAVLOVIC, D. Multivariate analysis of variance. **Acta Neuropsychiatrica**, v.22, p.257-258, 2010.

HAIR, JR. J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. **Análise Multivariada de Dados**. 5 ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2005. 595p. ISBN 85-363-0482-0.

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

HILING, E.; HASELEIN, C. R.; IWAKIRI, S. Modelagem de misturas de três espécies de madeira na fabricação de chapas aglomeradas estruturais. **Revista Floresta**, v.33, n.3, p.311-320, 2003.

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

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Comunicação Social, 2011. Diretoria de Pesquisas. Departamento de Agropecuária. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br> />. Acesso em 14 dez. 2011.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção agrícola municipal 2009**. Comunicação Social, 2009. Diretoria de Pesquisas. Departamento de Agropecuária. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br> />. Acesso em 14 abr. 2012.

INSTITUTE OF MEDICINE. Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein, and amino acids (macronutrients). **Washington: National Academy Press**, p.422-541, 2005.

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

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

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

MEDEIROS, E. P.; FÉLIX, 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, **Anais...Campina Grande, PB. UEPB/ CCT. CD-Rom**

MENG, J. Multinomial logit PLS regression of compositional data. In: Communication Systems, Networks and Applications (ICCSNA), Second International Conference, 2010, Hong Kong, **Proceedings...China. 2010, p. 288-291.**

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

MORRISON, D. F. **Multivariate statistical methods**. 2 ed. Tokyo: McGraw Hill, 1978. 415p.

MOZAFFARIAN, D.; RIMM, E. B. Fish intake, contaminants, and human health: evaluating the risks and the benefits. **Journal of the American Association**, v.296, n.15, p.296-315, 2006.

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

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

OLIVEIRA, G. J. **Brasil o maior importador de azeite de oliva e um dos maiores importadores de azeitonas do mundo**. Rio Grande do Sul: ARGOS – Associação Rio-

Grandense de Olivicultores, jan. 2011. Disponível em: <<http://www.argos.org.br>>. Acesso em 14 dez. 2011.

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

PEREIRA, A. F. C.; 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, p.341-348, 2008.

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

PÉREZ-MARÍN, D. C.; GARRIDO-VARO, A. J. E. GUERRERO- GINEL; GÓMEZ-CABRERA, A. Near infrared refl ectance spectroscopy (NIRS) for the mandatory labelling of compound feedingstuffs: chemical composition and open declaration. **Animal Feed Science and Technology**, v.116, p.333-349, 2004.

PRUTHI, J. S. Physiology, chemistry and technology of passion fruit. **Advances in Food Research**, v.12, n.1, p.203-282, 1963.

PUZZI, D. **Abastecimento e armazenamento de grãos**. Ed. Campinas, SP. Instituto Campineiro de Ensino Agrícola. 2000, 604p. ISBN 8571210136.

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

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

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

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

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

RIGÃO, M. H.; STORCK, L.; BISOGNIN, D. A.; LOPES, S. J. Correlação canônica entre caracteres de tubérculos para seleção precoce de clones de batata. **Ciência Rural**, v.39, n.8, p.2347-2353, 2009.

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

ROVERI, J. R. Introdução básica a viscosidade e reologia. In: Conferência Internacional Têxtil/confecção, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** 9p. 1995.

SALES, R. L.; COSTA, N. M. B.; MONTEIRO, J. B. R.; PELUZIO, M. do C.; COELHO, S. B.; OLIVEIRA, C. G. de; MATTES, R. Efeitos dos óleos de amendoim, açafrão e oliva na composição corporal, metabolismo energético, perfil lipídico e ingestão alimentar de indivíduos eutotróficos normopolidêmicos. **Revista de Nutrição**. Campinas, v.18, n.4, p.499-511, jul.-ago. 2005.



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

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

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

SILVA, M. S.; NAVES, M. M. V.; OLIVEIRA, R. B.; LEITE, O. S. M. Composição química e valor protéico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.3, p.571-576, 2006.

SIMÕES, I. S.; GIOIELLI, L. A. O.; NOGUEIRA, M. Misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n.3, 1997.

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

TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para a extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.26, n.1, p.17-23, 2004.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.60, n.2, p.113-117, 2001.

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

TOGASHI, C. K.; FONSECA, J. B.; SOARES, R. T. R. N.; GASPAR, A.; DETMANN, E. Composição em ácidos graxos dos tecidos de frangos de corte alimentados com subprodutos de maracujá. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.36, n.6, p.2063-2068, 2007.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A. Correlação canônica das características químicas e físicas da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. **Revista Cerne**, v.9, n.1, p.66-80, 2003.

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

UFMG – **Universidade Federal de Minas Gerais**. Departamento de Engenharia Mecânica. Belo Horizonte. Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/engo32-BL/acidosgraxos.pdf>>. Acesso em 24 mai. 2011.

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

VIEIRA, M. A. R.; CARVALHO, C. R. L.; SCOTT, M. D. S.; MELLETTI, L. M. M.; TEIXEIRA, J. P. F.; AMBROSIO, L. A.; MARQUES, M. O. M. Caracterização química do óleo fixo das sementes de espécies de maracujá. In: ABH – Associação Brasileira de Horticultura, 2006. **Anais...** Disponível em:<<http://www.abhorticultura.com.br/>>. Acesso em: 31 ago. 2010.

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

WILLET, W. C.; SKERRET, P. J. **Eat, drink and be healthy. The healthy eating pyramid.** Simon e Schuster. EUA: Department of Nutricion Havard School of Public Health. 2008. Disponível em: <<http://www.hsph.harvard.edu>>. Acesso em : 26 out 2011.

YQI, L.; DAOPING, H.; YAN, L. Adaptive statistic process monitoring with a modified PCA. In: Computer Science and Automation Engineering (CSAE), IEEE Internacional Conference, **Proceedings...** 2011, Shangai, China. 2011, p.713-716.

ANEXO

Transesterificação de óleo vegetal para análises cromatográficas

Reagentes e soluções:

- Preparar solução de hidróxido de potássio ou de sódio, a 0,5 mol/L em metanol anidro;
- Solução de cloreto de amônio e ácido sulfúrico 18 g/L concentração em metanol: Medir 2 g de cloreto de amônio e adicionar a 60 mL de metanol; em seguida, adicionar 3 mL de ácido sulfúrico concentrado à mistura e deixar refluxando por 15 minutos, em condensador de água. A quantidade pode ser reduzida ou aumentada, se necessário. A solução pode ser estocada algumas semanas.
- Éter de petróleo 50-60 °C com éter etílico ou hexano.

Preparo das amostras:

Em um frasco de condensador adicionar 200 a 500 mg de óleo vegetal para saponificação com 5 mL de solução 0,5 mol/L de hidróxido de potássio, até a ebulição, de 3 a 5 minutos; depois, adicionar 15 ml da solução de transesterificação e deixar em refluxo, por 3 minutos; em seguida, transferir a mistura obtida para um funil de separação, usando-se 25 mL de éter de petróleo ou hexano e 50 mL de água.; deixar em repouso durante 5 minutos, para se obter uma separação melhor da fase; depois, descartar a camada aquosa; a camada do éter de petróleo é lavada 3 vezes, com 25 mL de água e o solvente é evaporado, preferencialmente em fluxo de nitrogênio; como alternativa, o éter de petróleo pode ser usado diretamente na análise cromatográfica.