



MARESA CUSTÓDIO MOLINARI FERREIRA

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS E FÍSICO-
QUÍMICAS COM QUIMIOMETRIA PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE E
DISCRIMINAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E AZEITES DE OLIVA EXTRA
VIRGEM**

DISSERTAÇÃO

Campo Mourão

2015

MARESA CUSTÓDIO MOLINARI FERREIRA

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS E FÍSICO-
QUÍMICAS COM QUIMIOMETRIA PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE E
DISCRIMINAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E AZEITES DE OLIVA EXTRA
VIRGEM**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Charles Windson Isidoro Haminiuk

Campo Mourão

2015

TERMO DE APROVAÇÃO

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS E FÍSICO-QUÍMICAS COM QUIMIOMETRIA PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE E DISCRIMINAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E AZEITES DE OLIVA EXTRA VIRGEM

Por

MARESA CUSTODIO MOLINARI FERREIRA

Essa dissertação foi apresentada às nove horas, do dia dezenove de fevereiro de dois mil e dezesseis, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Linha de Pesquisa Ciência e Tecnologia de Produtos Alimentícios, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Charles Windson Isidoro Haminiuk (Orientador – Membro PPGTA)

Profa. Dra. Marlene Soares (Membro Externo – UTFPR Departamento de Química e Biologia)

Prof. Dr. Acácio Antonio Ferreira Zielinski (Membro Externo)

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F383a Ferreira, Maresa Custódio Molinari

Aplicação de técnicas analíticas instrumentais e físico-químicas com quimiometria para avaliação da qualidade e discriminação de óleos vegetais e azeites de oliva extra virgem / Maresa Custódio Molinari Ferreira – 2016.

82 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Charles Windson Isidoro Haminiuk

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Campo Mourão, 2016.

Inclui bibliografias.

1. Cromatografia a gás. 2. Espectroscopia de infravermelho. 3. Alimentos - Qualidade. 4. Alimentos – Dissertações. I. Haminiuk, Charles Windson Isidoro, orient. II. Arioli, Rafael, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

CDD: 664

Orientador
Professor Dr. Charles Windson Isidoro Haminiuk

À meu amado esposo Alan Ferreira dos Santos, por todo apoio durante a realização deste e pelo amor dado à mim.

À minha mãe Rozimara Maria Custódio pela vida, educação e amor incondicional.

Aos amores da minha vida, Mayara e Matheus.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos... Uma palavra que durante a realização de um trabalho como esse passa diversas vezes pela cabeça. São tantas pessoas envolvidas, desde o resultado do processo de seleção, a escolha do orientador, a primeira aula, a primeira viagem à Medianeira – PR, o desenvolvimento do projeto, a seleção de metodologias/materiais, a compra de reagentes, a utilização de equipamentos, *softwares*, a escolha das bancas, enfim... Os agradecimentos são infinitos.

Quem dera eu conseguisse expressar neste texto o quanto eu tenho a agradecer por essa etapa que está sendo concluída na minha vida. Foi um início de incertezas, medo, recém-formada em engenharia de alimentos, sendo tentada por escolher a indústria e com o coração voltado para a carreira acadêmica, na qual tive oportunidade de entrar na docência, me descobrir como professora e ter a certeza de ter escolhido o caminho certo.

Agradeço a Deus, por ter me guiado para que fizesse a escolha certa durante as diversas etapas que passei durante os dois últimos anos. Não foi nada fácil, pelo contrário, mas hoje tenho em mim a certeza de que, quando dobro meus joelhos e realizo minhas súplicas a Ele, pode demorar um pouco, mas Ele sempre vem ao meu encontro. Da forma mais inesperada possível, mas vem.

Ao Alan, meu amado esposo, que tem me apoiado e me ajudado desde o dia em que nos conhecemos. Cada dificuldade, momento de desespero, aflição e medo teria sido muito mais difícil sem seu apoio. E cada vitória alcançada não teria tido o mesmo sentido sem poder compartilhar com ele também.

Meus pais, Rozimara, Célio e Roberto... Quanto orgulho têm de mim, mesmo sem eu saber se dou mesmo esse motivo, como enchem a boca para falar de mim e de ver que todo o investimento, principalmente emocional que depositaram em mim, com a conclusão dessa etapa, valeu a pena. Muito obrigada pelo amor e apoio de vocês, eu os amo infinitamente.

Meus lindos Mayara e Matheus que têm em mim um espelho e eu, na condição de irmã mais velha, preciso fazer jus a essa referência. Como eu amo vocês, vocês são incríveis, os melhores irmãos que alguém poderia ter.

Vó Conceição e Vô Pedro que, mesmo sem saber o que é e pra que serve um mestrado, embora eu tenha explicado várias vezes, me apoiaram, ajudaram financeiramente e morrem de orgulho da neta que hoje é “Dotôra”... Se eles soubessem o longo caminho que terei pela frente até o título de Doutora, ficariam com dó de mim, mas espero que Deus

multiplique os dias deles na terra para que eles também possam contemplar a próxima etapa do caminho.

Meus demais familiares, avós, tios, primos e todos aqueles que de alguma forma, seja um ombro pra eu descansar, um conselho, uma oportunidade e até mesmo uma boa história para gargalhar, me ajudaram muito para que alcançasse este objetivo.

Obrigada aos meus amigos, uns de perto, outros de longe, recentes, antigos... Agradeço a todos aqueles cuja amizade continua a mesma independente do tempo que tenha passado.

Obrigada à minha companheira de pesquisa, Valéria Rampazzo por toda parceria e amizade durante esses dois anos, não vamos trabalhar juntas por enquanto, mas espero que isso aconteça futuramente.

Obrigada ao Jorge Leonardo Sanchez, meu amigão de longa data que tanto me ajudou e me ensinou, pelo tempo que passou comigo nos laboratórios sem medir esforços.

Não poderia deixar de agradecer imensamente ao meu orientador, prof. Dr. Charles Windson Isidoro Haminiuk por ter confiado este trabalho em minhas mãos, pela oportunidade, paciência, apoio, por todo conhecimento compartilhado e, principalmente, por ter confiado em cada decisão tomada durante este trabalho.

Obrigada profa. Dra. Poliana dos Santos Macedo pelo auxílio nas análises de FTIR. Prof. Dr. Evandro Bona nas análises estatísticas e todo conhecimento compartilhado comigo.

Agradeço aos professores e técnicos de laboratório da UTFPR campus Campo Mourão, em especial do Departamento Acadêmico de Alimentos e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade, espaço e estrutura física concedida para realização desse trabalho. Agradeço por ter me dado oportunidade de cursar a graduação e o mestrado, que hoje me despeço como discente. À Universidade Federal do Paraná por permitir o uso do FTIR para as análises espectroscópicas.

Aos membros da banca que gentilmente aceitaram o convite para compor a mesa examinadora desse trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo auxílio financeiro.

A todos aqueles que, de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho, meus sinceros agradecimentos!! Muito Obrigada!!

RESUMO GERAL

FERREIRA, Maresa Custodio Molinari. **Aplicação de técnicas analíticas instrumentais e físico-químicas com quimiometria para avaliação da qualidade e discriminação de óleos vegetais e azeites de oliva extra virgem.** 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

Garantir a qualidade de produtos alimentícios como óleos vegetais é de grande importância para indústrias e pesquisas relacionadas à área de alimentos. Óleos vegetais podem ter sua composição adulterada ou suspeita devido à presença de outros óleos de menor valor comercial. Além disso, problemas relacionados à conservação durante o armazenamento, como, o desenvolvimento de ácidos graxos de cadeia curta e ácidos graxos livres, podem ser desencadeados por processos de degradação. Alterações na composição de óleos podem ser detectadas a partir do uso de cromatografia, enquanto técnicas titulométricas como índice de acidez e saponificação auxiliam na verificação da estabilidade durante a cadeia de distribuição e consumo. Essas técnicas aliadas à espectroscopia e a métodos de análise estatística multivariada permitem, portanto, determinar a qualidade e realizar a discriminação de óleos vegetais. Foram utilizadas 38 amostras de óleos vegetais sendo: 10 de óleo de soja, 6 de milho, 6 de girassol, 6 de canola, 9 azeites de oliva extra virgem e 1 óleo misto de soja e canola. Foram obtidas as composições em ácidos graxos utilizando-se cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, índice de acidez, índice de saponificação e índice de iodo de acordo com as metodologias propostas pela *American Oil Chemists Society* e foram obtidos os espectros na região do infravermelho médio utilizando-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A partir dessas análises obteve-se, portanto, três tabelas de dados (cromatográficos, físico-químicos e espectroscópicos) que, por sua vez, foram submetidos à análise estatística. Análise de componentes comuns e pesos específicos foi aplicada às tabelas de dados para discriminação e avaliação da qualidade das amostras. Amostras apresentaram índice de acidez e saponificação elevado em relação a outros estudos. Óleos de soja, milho e girassol possuem maior teor de ácidos graxos polinsaturados, principalmente ácido linoleico em sua composição, enquanto óleos de canola e azeites de oliva extra virgens apresentam maior teor de ácidos graxos monoinsaturados como ácido oleico. A espectroscopia no infravermelho médio permitiu observar a presença de bandas intensas de absorção demonstrando a presença de grupamentos específicos de ácidos orgânicos como estiramento de carbonos unidos por ligações duplas como isômeros *cis*, metil e metileno, bandas relacionadas à carbonilas dos triacilgliceróis e ausência de ácidos graxos *trans* por não apresentarem absorções em 3025 e 968 cm^{-1} . A partir da análise de componentes comuns e pesos específicos foi possível separar os dados em três dimensões comuns contendo 56,44, 34,74 e 8,77% da variância dos dados, as quais foram influenciadas majoritariamente pelas análises cromatográficas, físico-químicas e espectroscópicas, respectivamente. De acordo com o perfil de agrupamento das amostras foi possível realizar a discriminação das amostras em relação às matrizes de extração e observado ausência de adulterações. Cromatografia gasosa foi essencial na discriminação das amostras, análises físico-químicas na avaliação da qualidade enquanto os dados espectroscópicos apresentaram baixa influência nos dados, não colaborando efetivamente para a discriminação das amostras. Por fim, análise de componentes comuns e pesos específicos pode ser aplicada de forma eficaz na discriminação de óleos vegetais.

Palavras-chave: análise multitabelas. autenticidade. cromatografia gasosa. espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

GENERAL ABSTRACT

FERREIRA, Maresa Custodio Molinari. **Application of instrumental analytical and physicochemical techniques with chemometrics for evaluation of the quality and discrimination of vegetable oils.** 2016. 72 f. Dissertation (Masters' Degree in Food Technology) – Post Graduation Program in Food Technology, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

Ensure the quality of food products such as vegetable oils have great importance to industry and researches related to food. Vegetable oils can have their composition adulterated or suspected due to the presence of other oils with lower commercial value. In addition, problems related to preservation during storage as the development of short chain and free fatty acids can be initiated by degradation processes like rancidity. Alterations in composition can be detected by the use of chromatography while titrimetric techniques assist in the verification of stability during storage. These techniques combined to spectroscopy and multivariate statistical methods allow determine the quality and realize the discrimination of vegetable oils. 38 samples of vegetable oils were used being: 10 soybean, 6 corn, 6 sunflower, 6 canola, 9 extra virgin olive oil and 1 mixed canola and soybean oil. It was obtained the fatty acid composition using gas chromatography (GC-FID), acid, saponification and iodine value according to American Oil Chemists Society methods and the spectra in the mid-infrared region were obtained using Fourier transform infrared spectroscopy. From these analyses it was obtained three data tables (chromatographic, physicochemical and spectroscopic) that, in its turn, were submitted to statistical analysis. Common components and specific weights analysis were applied to the data tables to discrimination and evaluation of the quality of samples. Samples presented acid and saponification values high in relation to other studies. Soybean, corn and sunflower oil have higher content in polyunsaturated fatty acid, mainly linoleic acid in their composition while canola and extra virgin olive oils presented higher amount of monounsaturated fatty acids as oleic acid. The mid-infrared spectroscopy permitted observe the presence of intense absorption bands demonstrating the presence of specific groups of organic acids like carbon stretch united by double bonds with cis isomers, methyl and methylene, bands related to carbonyls of triacylglycerols and the absence of trans isomers by not present absorptions in 3025 and 968 cm^{-1} . From common components and specific weights analysis was possible separate data in three common dimensions containing 56,44, 34,74 and 8,77% of the data variance which were influenced mainly by chromatographic, physicochemical and spectroscopy analyses, respectively. According to the cluster profile of the samples was possible to realize the discrimination of the samples in relation to the extraction matrices and it was observed the absence of adulterations. Gas chromatography was essential to the discrimination and physicochemical analyses to the evaluation of the quality of the samples while the spectroscopic data presented low influence to the data, not contributing effectively to the discrimination of the samples. At last, common components and specific weights analysis can be applied efficiently to discrimination of vegetable oils.

Keywords: multiblock analysis. chemometrics. authenticity. gas chromatography. Fourier transform infrared spectroscopy.

APRESENTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado é composta por uma introdução geral, seguida de revisão de literatura referente a óleos vegetais, técnicas analíticas instrumentais, físico-químicas e análise multitabelas; materiais e metodologias detalhadas utilizadas para desenvolvimento do trabalho e um artigo científico submetido ao periódico Food Chemistry.

Autores: Maresa Custódio Molinari Ferreira; Poliana dos Santos Macedo; Valéria Rampazzo; Evandro Bona; Jorge Leonardo Sanchez; Charles Windson Isidoro Haminiuk. Título: Common components and specific weights analysis – CCSWA – for discrimination and evaluation of the quality of vegetable oils. Periódico: **Food Chemistry**.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de extração de óleo de sementes oleaginosas	20
Figura 2 - Etapas do processo de extração de azeite de oliva.....	21
Figura 3 – Representação da reação de saponificação.	22
Figura 4 – Sistema de aquecimento com condensação para índice de saponificação.	32
Figure 5 – (A) Spectra in the mid-infrared region (4000 to 400 cm^{-1}) obtained from FTIR for vegetable oils and extra virgin olive oils samples. Soybean: S1 to S10; corn: M11 to M16; sunflower: G17 to G22; canola: C23 to C28; olive: O29 to O37; mixed soybean and canola: CS38. (B) Absorption bands in the regions 3008, 2923 and 2854 cm^{-1} . (C) Absorption bands in the region between 1600 and 600 cm^{-1} . (D) Intense absorption band in approximately 1743 cm^{-1}	73
Figure 6 – (A) Explained variance of common dimensions DC1, DC2 and DC3. (B) Influence of each table in the dimensions 1 and 2.....	74
Figure 7 – Graphic referring to common component and specific weights analysis in relation to the common dimensions (A) DC1 and DC3; (B) DC1 and DC2.	75
Figure 8 – Correlation graphic of (A) chromatographic variables on DC1; (B) physicochemical variables on DC2.	75
Figure 9 – Correlation graphic of spectral variables with (A) DC1 and (B) DC2.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teor de óleo presente em sementes de soja, girassol, canola, gérmen de milho e fruto da oliveira.	20
Tabela 2 - Trabalhos desenvolvidos com o uso da cromatografia gasosa para análise de óleos.	26
Tabela 3 - Frequências, bandas (b), ombros (s) de absorção, modo e intensidade de vibração dos grupos funcionais presentes em óleos vegetais na região do infravermelho médio (MIR).	28
Tabela 4 - Trabalhos desenvolvidos que utilizaram métodos quimiométricos e técnicas instrumentais em óleos vegetais.	29
Tabela 5 - Fatores de correção F_{CT} e F_{CEA} para quantificação dos ácidos graxos.	36
Table 6 – Saliences/specific weights of each data set in relation to common dimensions DC1, DC2 and DC3.	72
Tabela 7 - Características físico-químicas das amostras de óleos vegetais de soja, milho, girassol, canola, azeites de oliva extra virgem e óleo misto de canola e soja.	79
Tabela 8 - Composição em porcentagem de ácidos graxos presentes nas amostras de óleo de soja, milho, girassol, canola, azeite de oliva extra virgem e óleo vegetal misto de canola e soja	80
Tabela 9 - Composição dos óleos vegetais e azeites de oliva extra virgem em relação aos grupos de ácidos graxos (saturados, mono e polinsaturados), ácidos oleico, linoleico, alfa linolênico e razão entre linoleico e alfa-linolênico.	82

LISTA DE ABREVIATURAS

AG – Ácidos Graxos

AGMI – Ácidos Graxos Monoinsaturados

AGPI – Ácidos Graxos Polinsaturados

AGS – Ácidos Graxos Saturados

ATR – Refletância Total Atenuada (do inglês *Attenuated total reflectance*)

AV – Índice de Acidez (do inglês *acid value*)

CCSWA – Análise de Componentes Comuns e Pesos Específicos (do inglês *Common components and specific weights analysis*)

DC1 – Dimensão Comum 1

DC2 – Dimensão Comum 2

DC3 – Dimensão Comum 3

EMAG – Éster Metílico de Ácido Graxo

FID – Detector de Ionização de Chama

FIR – Infravermelho distante

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

GC – Cromatografia Gasosa

IV – Índice de Iodo (do inglês *iodine value*)

KOH – Hidróxido de Potássio

LA – Ácido Linoleico

LNA – Ácido alfa-Linolênico

MIR – Infravermelho médio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NIR – Infravermelho próximo

PCA – Análise de Componentes Principais (do inglês *Principal Component Analysis*)

PLS – Mínimos Quadrados Parciais (do inglês *Partial Least Squares*)

PLS-DA – Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (do inglês *Partial Least Squares with Discriminant Analysis*)

RMSEC – Raíz Quadrada da Soma do Quadrado dos Erros de Calibração

RMSECV – Raíz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Validação Cruzada

SIMCA – Modelagem Independente Suave de Classe Analógica (do inglês *Soft Independent Modeling by Class Analogy*)

SV – Índice de Saponificação (do inglês *saponification value*)

SVM-DA – Máquina de Vetor Suporte com Análise Discriminante (do inglês *Support Vector Machine – Discriminant Analysis*)

ZnSe – Seleneto de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	ÓLEOS VEGETAIS.....	19
3.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS E AZEITES	22
3.2.1	Índice De Saponificação.....	22
3.2.2	Índice De Acidez	23
3.2.3	Índice De Iodo	24
3.3	CROMATOGRAFIA GASOSA	24
3.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	26
3.5	MÉTODOS ESTATÍSTICOS MULTIVARIADOS.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	REAGENTES.....	31
4.2	AMOSTRAS	31
4.3	ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	31
4.4	ÍNDICE DE ACIDEZ	33
4.5	ÍNDICE DE IODO	33
4.6	CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA	34
4.6.1	TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	34
4.6.2	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	35
4.7	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	36
4.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA	36
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
6	ARTIGO	45
7	CONCLUSÕES GERAIS	77
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78

APÊNDICE A – TABELAS COM OS DADOS FÍSICO-QUÍMICOS E CROMATOGRÁFICOS DE TODAS AS AMOSTRAS.....	79
--	-----------

1 INTRODUÇÃO

Óleos vegetais e azeites de oliva estão presentes na dieta diária da população, sendo muito importantes, pois fornecem energia, ácidos graxos essenciais e, ainda, podem ser fonte de tocoferóis fitoesteróis e componentes associados à redução do risco de doenças cardiovasculares. Por isto, a garantia da qualidade e autenticidade desses produtos são de grande importância e interesse industrial.

Óleos vegetais e azeites são alvo de adulterações, principalmente pela adição de óleos vegetais de baixo valor comercial em óleos caros e não refinados, como por exemplo a adição de óleo de soja em azeites de oliva extra virgem. A adulteração de óleos vegetais pode ser detectada a partir de alterações na composição de ácidos graxos, que muitas vezes não é observada facilmente.

A qualidade dos óleos vegetais e azeites de oliva extra virgens está diretamente relacionada à qualidade da matéria-prima, à sua estabilidade durante a vida de prateleira, a fatores como rancidez hidrolítica e oxidativa que promovem o desenvolvimento de ácidos graxos de cadeia curta e outros co-produtos dessas reações de deterioração e também a ausência de agentes adulterantes.

Além da composição em ácidos graxos, outras informações sobre óleos vegetais podem ser obtidas a partir de sua caracterização utilizando-se análises instrumentais como cromatografia gasosa, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e análises titulométricas como índice de acidez e saponificação.

Com o avanço da tecnologia e da instrumentação utilizada em análises de alimentos, a identificação de informações de alta complexidade tem sido cada vez mais procurada, a quimiometria enquadra-se nesses objetivos devido à possibilidade do tratamento de dados químicos a partir de métodos matemáticos e estatísticos para obtenção dessas informações.

Diversos métodos estão sendo propostos por pesquisadores para avaliação da qualidade e detecção de fraudes em alimentos, porém, não há estudos relacionados à utilização de análises multi-tabelas para discriminação e avaliação de óleos vegetais. Nesse contexto, a análise de componentes comuns e pesos específicos é um método de análise multi-tabelas que simplifica comparações entre tabelas de dados e verifica relações entre parâmetros analíticos de forma mais eficiente do que observado em regressões lineares.

Métodos de análise multi-tabelas são eficientes para relacionar dados de uma mesma amostra obtidos a partir de diferentes técnicas como espectroscópicas, cromatográficas e físico-químicas.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade a partir da caracterização de óleos vegetais e azeites de oliva extra virgens em relação à composição de ácidos graxos, índice de iodo, acidez e saponificação e identificação de bandas de absorção específicas das amostras a partir da obtenção de espectros na região do infravermelho médio e utilizar a análise de componentes comuns e pesos específicos para avaliar as variáveis responsáveis pela discriminação das amostras analisadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo a caracterização de óleos vegetais e azeites de oliva extra virgens para avaliação da qualidade e discriminação dos produtos aplicando quimiometria.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter as características físico-químicas dos óleos vegetais e azeites: índice de acidez, índice de iodo e índice de saponificação;
- Obter as informações sobre composição de ácidos graxos presente nas amostras;
- Obter das informações espectrais partindo-se da espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier;
- Comparar as composições de ácidos graxos entre as amostras analisadas;
- Utilizar a análise de componentes comuns e pesos específicos para discriminação das amostras de acordo com as matrizes de extração e avaliação da presença ou ausência de agentes adulterantes que levam à alteração da composição de ácidos graxos em óleos vegetais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são definidos, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, como os produtos constituídos em sua maior parte por glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais, podendo ou não conter pequenas quantidades de outros lipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou gordura ANVISA (2005).

Diferenciam-se das gorduras devido às propriedades reológicas que possuem, onde os óleos vegetais apresentam-se líquidos a 25 °C ANVISA (2005) e em sua maioria são fluidos newtonianos e, por outro lado, as gorduras são sólidas a temperatura ambiente e têm comportamento plástico não ideal Damodaran et al. (2010) e Kim et al. (2010). Já o termo azeite é utilizado apenas para designar óleos provenientes de frutos, como os azeites de oliva e de dendê Ribeiro; Seravalli (2007).

As diversas fontes de óleos vegetais são provenientes dos cultivos de plantas de climas relativamente temperados. Na maioria das vezes, essas plantas são utilizadas para produção, além de óleo, de alimentos ricos em proteínas O'Brien (2009).

Óleos vegetais e azeites possuem alto valor nutricional e serem fonte de ácidos graxos essenciais; são considerados fonte de energia renovável importante com aplicações como biocombustíveis para funcionamento de motores Toscano et al. (2012). São predominantes em óleos vegetais, principalmente os provenientes de sementes oleaginosas, a composição em ácidos graxos insaturados, em sua maioria, os da série de 18 carbonos Damodaran et al. (2010).

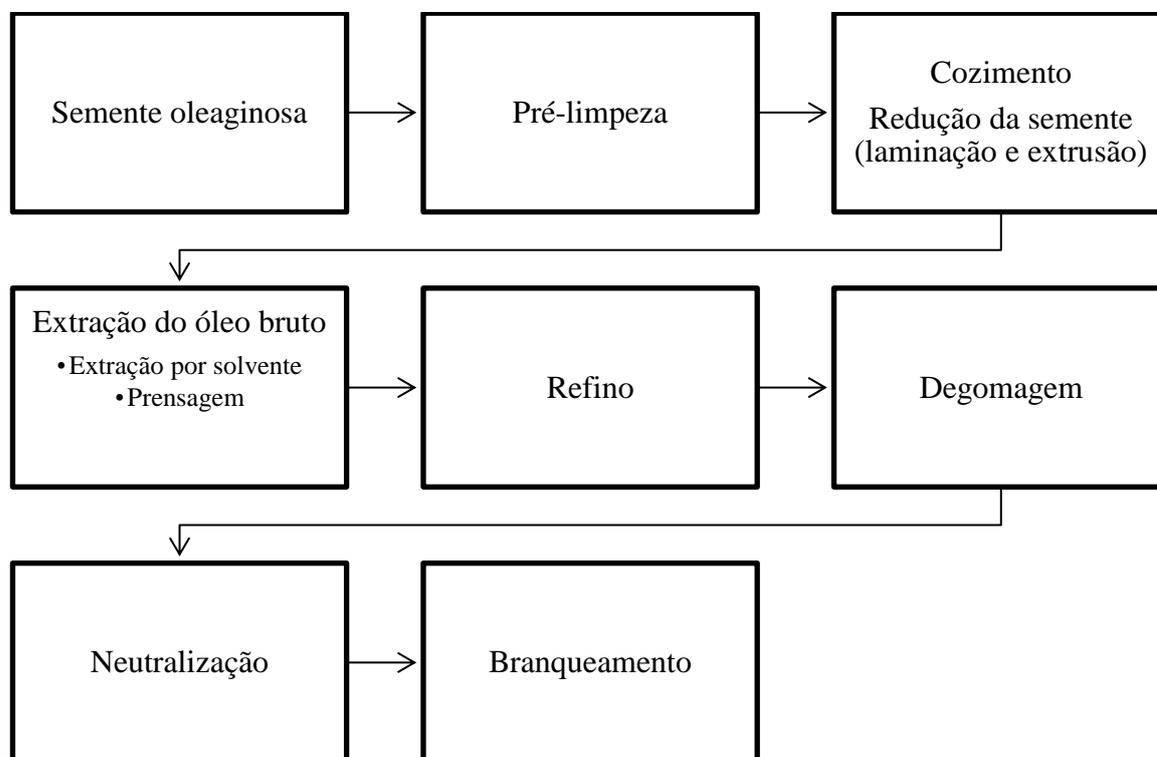
As propriedades físicas e químicas de óleos e gorduras são determinadas principalmente pela matéria-prima, composição em ácidos graxos e por suas posições na molécula de triacilglicerol Damodaran et al. (2010). O mesmo também é válido para o teor de óleo em cada tipo de matéria-prima Antoniassi; Freitas (2014). Os teores de óleo presentes nas sementes de soja, girassol, canola, gérmen do trigo e fruto da oliveira podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Teor de óleo presente em sementes de soja, girassol, canola, gérmen de milho e fruto da oliveira.

Matéria-prima	Teor de óleo (%)
Soja (<i>Glycine max</i>)	18 – 20
Milho (<i>Zea mays</i>)	20 – 50
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	30 – 50
Canola (<i>Brassica spp.</i>)	40 – 50
Fruto da Oliveira	20

Fonte: Antoniassi; Freitas (2014); Pestana-bauer (2011).

Geralmente, a extração de óleo a partir de sementes oleaginosas é realizada a partir da redução do tamanho da semente, produzindo lâminas (processo de laminação), o que promove o rompimento das células oleaginosas, realizando a expansão dessas lâminas para a futura extração por solvente. A laminação das sementes oleaginosas e a expansão das lâminas aumenta a área de contato entre solvente e óleo e leva um acréscimo entre 15 e 30% da capacidade e a redução do tempo de extração O'Brien (2009). O processo de extração de óleo a partir de sementes oleaginosas pode ser observado na Figura 1.

**Figura 1 - Fluxograma de extração de óleo de sementes oleaginosas**

Fonte: O'BRIEN, 2009 adaptado.

Por outro lado, óleos provenientes de frutos (azeites) são submetidos a processos distintos de extração. Os frutos devem ser colhidos quando atingem a maturação e encaminhados diretamente à extração, que pode ser realizada por pressão hidráulica, centrifugação contínua e/ou filtragem de adesão O'Brien (2009). Segundo Park e Lee (2003) óleos extraídos de sementes maduras (azeites) possuem alto valor comercial. O processo de extração dos azeites em geral pode ser observado na Figura 2.

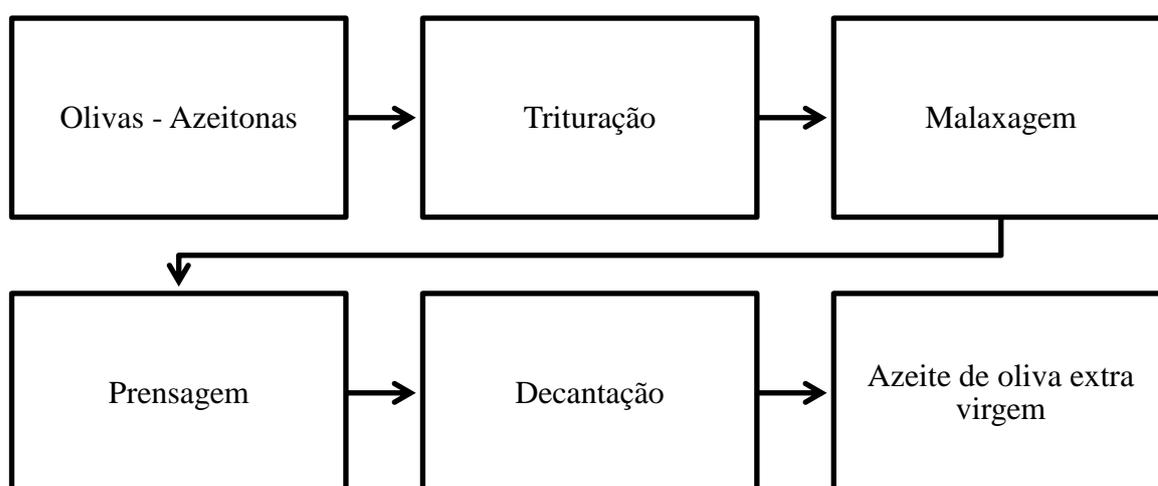


Figura 2 - Etapas do processo de extração de azeite de oliva

A composição química de óleos vegetais é dada por ácidos graxos saturados, insaturados e glicerídeos, compondo, assim, os triacilgliceróis que são provenientes da esterificação entre três ácidos graxos e uma molécula de glicerol Zahir et al. (2014). Os óleos vegetais e azeites estão presentes na dieta diária da população, são utilizados no processamento de alimentos, para cocção e fritura, são as principais fontes de ácidos graxos insaturados, principalmente os da família ômega, os ácidos oleico (C 18:1 n-9), linoleico (C 18:2 n-6) e linolênico (C 18:3 n-3) Ribeiro; Seravalli (2007 e Zhang et al. (2006).

Dentre as diversas aplicações dos óleos vegetais, destacam-se a indústria cosmética, farmacêutica e de alimentos. Em produtos processados agem como meio de transferência de calor em frituras, conferem cor e sabor aos alimentos, contribuem para aparência, maciez e palatabilidade, entre outras propriedades Solis-Fuentes et al. (2010).

3.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS E AZEITES

Para avaliação e identificação da maioria de óleos vegetais, azeites e gorduras são utilizados métodos que proporcionam a identificação das suas propriedades físicas ou químicas como índice de saponificação, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de iodo, ponto de fusão e índice de refração Zhang et al. (2015). Neste estudo serão abordados os índices de saponificação, acidez e iodo.

3.2.1 Índice de Saponificação

Índice de saponificação indica o comprimento médio dos ácidos graxos presentes na composição do óleo, sendo um parâmetro importante para entender os mecanismos de regulação da composição de ácidos graxos do óleo Sinha et al. (2015).

A saponificação ocorre a partir da reação de um éster com uma base (geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) para produzir um álcool e o sal alcalino de um ácido carboxílico, o mecanismo da reação pode ser observado na Figura 1. Essa reação é utilizada como base para importantes determinações analíticas e fornecem informações sobre o comportamento de óleos e gorduras em aplicações alimentícias como, principalmente, o grau de estabilidade e deterioração Ribeiro; Seravalli (2007).

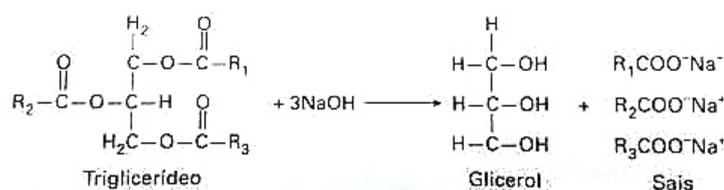


Figura 3 – Representação da reação de saponificação.
Fonte: Ribeiro e Seravalli (2007).

Ainda, o índice de saponificação de um óleo ou gordura é diretamente relacionado ao peso molecular dos ácidos graxos presentes na estrutura e é representado pela quantidade de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de óleo Toscano et al. (2012).

3.2.2 ÍNDICE DE ACIDEZ

Os óleos vegetais são compostos majoritariamente por triacilgliceróis e alterações químicas indesejáveis podem afetar o sabor, aroma e prejudicar a qualidade nutricional dos mesmos Le Dreau et al. (2009). A estabilidade oxidativa dos óleos vegetais é um indicador de desempenho e vida de prateleira, que depende da sua composição e das condições em que são submetidos Vlachos et al. (2006).

Uma amostra de óleo vegetal pode ser oxidada devido à presença de oxigênio, luz, aquecimento ou então pela ação de enzimas. A oxidação está ligada às insaturações das cadeias de ácidos graxos, principalmente nos ácidos graxos polinsaturados que leva ao aparecimento de hidroperóxidos, aldeídos, cetonas, ácidos graxos livres, ácidos graxos trans, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que são responsáveis pelo desenvolvimento de sabor e aroma desagradável, reduzindo a vida de prateleira do produto e sua qualidade nutricional Farhoosh; Pazhouhanmehr (2009 e Zhang et al. (2015). A oxidação de lipídios é uma importante reação deteriorante e possui relação direta com a qualidade e valor comercial de óleos e gorduras Farhoosh et al. (2009).

Nesse contexto, o índice de acidez é um dos parâmetros mais importantes para definir a qualidade de óleos vegetais e azeites, e é definido como a quantidade de ácidos graxos livres, ou seja, não ligados à molécula de triacilglicerol e é medido como a porcentagem de ácido oleico em 100 g de óleo ou é expresso pelo número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra Grossi et al. (2013 e Ribeiro; Seravalli (2007).

O índice de acidez indica, portanto, a qualidade do óleo ou do azeite e avalia seu grau de refino e, com base nisso, quanto menor o índice de acidez de um óleo, maior é sua qualidade e seu frescor. Altos índices de acidez em óleos comestíveis, além do comprometimento da qualidade do produto, podem acarretar em desconfortos gastrintestinais como diarreia e danos ao fígado Zhang et al. (2015).

3.2.3 Índice de Iodo

Índice de iodo é uma análise que quantifica as duplas ligações presentes nos ácidos graxos de lipídeos, ou seja, determina o grau de insaturação da amostra. É determinado pela quantidade em gramas de iodo que reage diretamente com as duplas ligações entre átomos de carbono das cadeias para cada 100 gramas de amostra, ou seja, quantidade em gramas de iodo que é absorvida por 100 gramas de óleo. É relacionado diretamente à oxidação dos lipídios, pois o decréscimo do índice de iodo de uma amostra evidencia o aumento da degradação, pois as insaturações são alvo da oxidação Barradas Filho et al. (2015 e Toscano et al. (2012).

O índice de iodo, porém, não considera as diferenças estruturais presentes nos ácidos graxos, como natureza, quantidade e posição das duplas ligações, ou seja, apenas indica o grau de insaturação do óleo, azeite ou gordura Bouaid et al. (2007).

O índice de iodo de óleos e gorduras atualmente é determinado a partir de duas metodologias de referência: a determinação do índice de iodo pelo método de Wijs, descrita pela metodologia AOCS Cd 1 – 25 American Oil Chemists Society (1995), que ocorre a partir de uma reação de halogenação, na qual, o iodo é adicionado às insaturações dos ácidos graxos na forma de monocloreto de iodo (ICl) ou monobrometo de iodo (IBr) ocorrendo uma reação de adição e, posteriormente, a solução é titulada com tiosulfato de sódio para quantificação do iodo Ribeiro; Seravalli (2007); e a segunda, denominada método do cálculo, descrita pela metodologia AOCS Cd 1c-85 American Oil Chemists Society (1995) que utiliza a composição percentual de ácidos graxos insaturados obtidos previamente a partir da cromatografia gasosa.

3.3 CROMATOGRAFIA GASOSA

Os lipídios podem apresentar-se em diversas conformações de acordo com a composição e, particularmente, óleos e azeites dependem da conformação dos triacilgliceróis. Apresentam diferentes estruturas, elementos hidrofóbicos e hidrofílicos e estas características são essenciais na estrutura e função das células vivas e são utilizadas para a distinção das categorias lipídicas Damodaran et al. (2010 e Tranchida et al. (2007). Tendo em vista a

importância da identificação dos elementos que constituem as estruturas lipídicas métodos como a cromatografia gasosa é utilizada para separar e identificar ácidos graxos e são de interesse das pesquisas que busca compreender as funções dos diversos materiais Ostermann et al. (2014 e Zeng et al. (2014).

Cromatografia é um método utilizado para separação de componentes de uma mistura a partir da sua distribuição entre duas fases. Dentre as técnicas cromatográficas, pode-se destacar a cromatografia por papel, por bioafinidade, líquida de alta eficiência e gasosa Collins et al. (2006).

A cromatografia gasosa é uma técnica que foi desenvolvida principalmente para a análise de lipídios, tem superado outras técnicas analíticas e é considerada como a principal responsável pela identificação da composição dos lipídios. Além disso, esta técnica permite a conversão de frações de miligramas de amostras lipídicas para derivados de ésteres metílicos, realizar a separação dos ácidos graxos e quantifica-los em um espaço de tempo relativamente curto – em torno de 35 minutos Visentainer (2012).

Dentre suas vantagens, destaca-se a necessidade de pequenas quantidades de amostra para análise, o que é um fator limitante para outras técnicas e é considerada como uma ótima técnica quantitativa. Por outro lado, apesar de ser uma técnica rápida, que, em alguns casos pode ser realizada em segundos, depende de preparo de amostras para evitar interferências durante a análise nem contaminação da coluna cromatográfica e este preparo, muitas vezes é demorado e complexo e leva ao aumento do custo da análise Collins et al. (2006).

Dentre os detectores utilizados em cromatografia gasosa, o de ionização de chama (FID) é o mais comum e utilizado nesta técnica. É capaz de fornecer resposta universal de compostos orgânicos e como vantagens, possuem baixos limites de detecção, são estáveis a longo tempo, possuem sistema de operação simples e resposta rápida Poole (2015).

A cromatografia gasosa é um método amplamente utilizado para análise de ácidos graxos em óleos, azeites e gorduras de origem vegetal e animal. Alguns trabalhos utilizando essa técnica podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Trabalhos desenvolvidos com o uso da cromatografia gasosa para análise de óleos.

Autor	Ano	Objetivo da análise	Conclusões obtidas
Ruiz-Samblás et al. (2010)	2010	Análise de TAGs em azeite de oliva.	TAGs separados pelo número de carbonos e insaturações. Método útil para eliminação de interferências ocorrentes em espectros de massa.
Peng et al. (2015)	2015	Detecção e quantificação de adulterações em óleo de gergelim utilizando métodos hierárquicos de análises de dados.	Limites de detecção para autenticidade menores que 5% em óleos mistos. Abordagem foi considerada ferramenta válida para detectar e quantificar adulterações em óleo de gergelim.
Sun et al. (2015)	2015	Avaliação de perfis de ácidos graxos de óleo de linhaça para detecção de adulterações utilizando análise de componentes principais.	Modelo discriminante construído com 28 ácidos graxos podem identificar adulterações em óleo de linhaça com acurácia de 95,6%. Estratégia importante para manter consumidores longe de óleos adulterados.
Aued-pimentel et al. (2009)	2009	Determinação de ácidos graxos <i>trans</i> em óleos vegetais refinados polinsaturados.	Diversas amostras de óleos vegetais apresentaram níveis de ácidos graxos <i>trans</i> acima de 2,0% e ausência de discriminação dessa quantidade nas embalagens.
Olsen et al. (2007)	2007	Determinação quantitativa de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados em gordura de porco com CG e espectroscopia Raman.	Facilidade da espectroscopia raman como método rápido e não destrutivo para determinação de ácidos graxos em gordura de porco.

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

De acordo com Holler, Skoog e Crouch (2009), o termo espectroscopia é utilizado para nomear a ciência responsável pelas interações dos diversos tipos de radiação com a matéria. O espectro eletromagnético abrange ampla região de comprimento de onda e frequências. Suas regiões são divididas de acordo com os métodos empregados para detectar os tipos de radiação. As regiões compreendem os raios gama, raios X, ultravioleta, visível, infravermelho, microondas e, por fim, ondas de rádio Holler et al. (2009).

Na região do infravermelho, tem-se as regiões do infravermelho próximo (NIR), médio (MIR) e distante (FIR) com números de onda de 12800 a 4000, 4000 a 200 e 200 a 10 cm^{-1} , respectivamente, porém, com a faixa mais utilizada entre 4000 e 670 cm^{-1} , que compreende o infravermelho médio. O espectro infravermelho é característico da molécula como um todo, porém, há bandas específicas de absorção que são originadas por grupos de átomos que ocorrem, aproximadamente, com a mesma frequência, independente da estrutura da molécula. Isto permite, a partir do espectro e da consulta de tabelas a obtenção de características e informações estruturais úteis para a identificação de estruturas Holler et al. (2009) e Silverstein et al. (2006).

A espectroscopia no infravermelho, segundo Guillén e Cabo (1998) é eficaz no estudo de óleos e gorduras comestíveis e a incorporação da técnica de transformada de Fourier possibilitou ainda mais sua utilização. Os modos de vibração podem ser do tipo estiramento (simétrico e assimétrico) e de deformação angular (deformação assimétrica e simétrica do plano, deformação simétrica e assimétrica fora do plano) Holler et al. (2009). As principais bandas e ombros de absorção de óleos vegetais e seus respectivos grupos funcionais, modos de vibração e intensidade podem ser observados na Tabela 3.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica promissora para análise de parâmetros de qualidade de lipídeos. Possui vantagens como mínima necessidade de preparo de amostra, permite a realização de amostras sem a utilização de reagentes. Possui ainda alta velocidade de detecção, é capaz de detectar diversos componentes, porém, não realiza essa detecção de forma direta, mas a partir da comparação entre as frequências de absorção características de grupos orgânicos com dados publicados na literatura Flatten et al. (2005) e Holler et al. (2009).

É uma técnica utilizada para a detecção e quantificação de componentes. A quantificação é dada a partir da relação entre as áreas das bandas de absorção de radiação. Porém, quando utilizada em conjunto com técnicas cromatográficas e métodos matemáticos, é capaz de prever componentes qualitativa e quantitativamente de forma eficaz e pode ser amplamente utilizada em análise de lipídeos Bosque-Sendra et al. (2012).

Tabela 3 - Frequências, bandas (b), ombros (s) de absorção, modo e intensidade de vibração dos grupos funcionais presentes em óleos vegetais na região do infravermelho médio (MIR).

Frequência (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Modo de Vibração	Intensidade
3468 (b)	-C = O (ester)	Overtone	Fraca
3025 (s)	= C - H(trans)	Estiramento	Muito fraca
3006 (b)	= C - H (cis)	Estiramento	Média
2953 (s)	-C - H (CH ₃)	Estiramento (assimétrico)	Média
2924 (b)	-C - H (CH ₂)	Estiramento (assimétrico)	Muito forte
2853 (b)	-C - H (CH ₂)	Estiramento (simétrico)	Muito forte
2730 (b)	-C = O (ester)	Ressonância Fermi	Muito fraca
2678 (b)	-C = O (ester)	Ressonância Fermi	Muitofraca
1746 (b)	-C = O (ester)	Estiramento	Muito forte
1711 (s)	-C = O (acid)	Estiramento	Muito fraca
1654 (b)	-C = C - (cis)	Estiramento	Muito fraca
1648 (b)	-C = C - (cis)	Estiramento	Muito fraca
1465 (b)	-C - H (CH ₂ , CH ₃)	Deformação (tesoura)	Média
1417 (b)	= C - H (cis)	Deformação (rocking)	Fraca
1400 (b)		Deformação	Fraca
1377 (b)	-C - H (CH ₃)	Deformação (simétrica)	Média
1319 (b, s)		Deformação	Muito fraca
1238 (b)	-C - O, -CH ₂ -	Estiramento, Deformação	Média
1163 (b)	-C - O, -CH ₂ -	Estiramento, Deformação	Forte
1118 (b)	-C - O	Estiramento	Média
1097 (b)	-C - O	Estiramento	Média
1033 (s)	-C - O	Estiramento	Muito fraca
968 (b)	-HC = CH - (trans)	Deformação fora do plano	Fraca
914 (b)	-HC = CH - (cis)	Deformação fora do plano	Muito fraca
723 (b)	-(CH ₂) _n -, -HC = CH - (cis)	Deformação simétrica no plano	Média

Fonte: Guillén e Cabo (1998).

3.5 MÉTODOS ESTATÍSTICOS MULTIVARIADOS

A quimiometria consiste na aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para classificar, interpretar, investigar e prever conjuntos de dados de interesse químico De Souza; Poppi (2012). São métodos utilizados para tratamento de dados químicos multivariados obtidos por cromatografia e espectroscopia capazes de estimar comportamento dos dados, parâmetros de qualidade e promovem a obtenção de conclusões objetivas e confiáveis Bosque-Sendra et al. (2012).

Entre a infinidade de aplicações, a quimiometria destaca-se em planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada. O reconhecimento de padrões permite, a partir de informações químicas, espectrais ou cromatográficas, encontrar agrupamentos que possuem similaridade para, então, detectar tendências nos dados. Já a calibração multivariada tem por objetivo a obtenção de um modelo

capaz de relacionar medidas químicas ou espectrais com outras propriedades De Souza; Poppi (2012).

Muitos autores realizaram trabalhos utilizando técnicas instrumentais de análise em conjunto com métodos quimiométricos para caracterização de óleos vegetais. Alguns podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Trabalhos desenvolvidos que utilizaram métodos quimiométricos e técnicas instrumentais em óleos vegetais.

Autor	Ano	Objetivo da análise	Conclusões obtidas
Deng et al. (2012)	2012	Desenvolvimento de um método rápido de análise para autenticação de óleo de gergelim utilizando FTIR e quimiometria.	Métodos clássicos de modelagem SIMCA e PLSCM puderam detectar várias adulterações em óleo de gergelim a partir de 3% de óleo adulterante de baixo valor comercial.
Luna et al. (2015)	2015	Desenvolvimento de uma metodologia para diferenciar óleo de soja transgênico de não-transgênico.	Método PLS-DA (mínimos quadrados parciais com análise discriminante) foi a melhor opção para esta discriminação entre máquina de vetor suporte com análise discriminante (SVM-DA) e modelagem independente de classe analógica (SIMCA).
Popescu et al. (2015)	2015	Discriminação de óleos vegetais utilizando espectroscopia Raman e quimiometria.	Resultados demonstraram a capacidade da espectroscopia Raman e quimiometria para comprovação da qualidade de óleos vegetais em relação à origem de extração.
Lee et al. (1998)	1998	Caracterização da composição de ácidos graxos em óleos vegetais.	Análise de componentes principais eficaz na discriminação de óleos vegetais pelos diferentes agrupamentos formados.
Valderrama et al. (2014)	2014	Desenvolvimento de metodologia para detecção de fraudes e adulterações em azeite de oliva extra-virgem.	Utilização de métodos quimiométricos de classificação supervisionada com métodos instrumentais pouco seletivos como os instrumentais é um método poderoso para discriminar amostras contaminadas ou adulteradas.

Os alimentos, em geral, são sistemas complexos que podem ser caracterizados por diferentes parâmetros expressos em tabelas de dados. Essas tabelas podem conter inúmeras

informações que, a partir da quimiometria, é possível observar todas as informações contidas nos dados tabelados e realizar discriminação de amostras. Além disso, relações entre tabelas de dados em amostras é uma técnica promissora em engenharia de alimentos para verificar relações entre dados coletados durante a fabricação e, principalmente, na caracterização global de alimentos Mazerolles et al. (2006).

A análise de componentes comuns e pesos específicos (do inglês *Common components and specific weights analysis* – CCSWA) é uma ferramenta adequada para análise de tabelas de dados Qannari et al. (2000).

Neste método, cada tabela possui um peso específico, denominado saliência que, por sua vez, está relacionada à cada dimensão ou componente no espaço comum. As diferenças contidas nas saliências para uma dada dimensão indica que esta dimensão possui informações sobre as amostras que não estão presentes nas outras. A ideia principal é utilizar esta análise em todos os dados como uma análise multi-tabelas ao invés da aplicação da análise de componentes principais (PCA) em cada matriz de dados. Dessa forma, a partir das saliências ou pesos específicos calculados, pode-se determinar as relações entre as componentes comuns e os fatores avaliados Jouan-Rimbaud Bouveresse et al. (2011).

Inicialmente, a CCSWA era utilizada na identificação de perfis sensoriais de alimentos, onde julgadores utilizam diversos atributos diferentes para avaliar as características dos mesmos. Não há trabalhos desenvolvidos a partir do uso da análise multitabelas para discriminação e análise de óleos vegetais e, devido à sua eficácia para caracterização de alimentos pode ser aplicada em diversos tipos de análises e determinações realizadas em alimentos Mazerolles et al. (2006 e Qannari et al. (2000).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados nas análises físico-químicas foram: ácido clorídrico, etanol, éter etílico, fenolftaleína, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metanol de grau analítico.

Para as análises cromatográficas foi utilizado: n-heptano grau HPLC (Cromasolv), padrão interno para cromatografia tricosenoato de metila (C 23:0) (Sigma Aldrich), padrão de 37 ácidos graxos FAME Mix SBP-AGPI (Sigma Aldrich), ácido sulfúrico, cloreto de amônio, cloreto de sódio, e hidróxido de sódio de grau analítico.

4.2 AMOSTRAS

As amostras de óleos vegetais e azeites de oliva extra virgens foram adquiridas no comércio local de Campo Mourão, Brasil. Ao todo, foram selecionadas 38 amostras, sendo:

- Soja (*Glycine max*): 10 amostras (denominadas S1 a S10);
- Milho (*Zea mays*): 6 amostras (M11 a M16);
- Girassol (*Helianthus annuus*): 6 amostras (G17 a G22);
- Canola (*Brassica napus L. var. Oleifera Moench*): 6 amostras (C23 a C28);
- Azeite de oliva extravirgem (*Olea Europaea L.*): 9 amostras (O29 a O37);
- Misto canola e soja: 1 amostra (CS 38).

O período de coleta das amostras foi de setembro de 2014 e julho de 2015 e todas foram mantidas ao abrigo da luz e em ausência de oxigênio até início dos experimentos.

4.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação foi determinado de acordo com o método proposto pela American Oil Chemists' Society – AOCS (1990). Foram pesados aproximadamente 5,0 g de amostra em balão de fundo chato, adicionou-se 50,0 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH). O balão foi conectado a um sistema de aquecimento com condensação (Figura 2) e amostra foi fervida durante 1 hora até sua completa saponificação. Em seguida, o balão foi retirado do sistema de aquecimento, esfriado até temperatura ambiente, adicionou-se 1,0 mL de indicador fenolftaleína e procedeu-se a titulação com ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea (ponto de viragem).



Figura 4 – Sistema de aquecimento com condensação para índice de saponificação.

O índice de saponificação foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$SV (mg KOH g^{-1}) = \frac{(B - A) \times f \times 28,05}{m} \quad (1)$$

Onde:

A: Volume gasto na titulação da amostra;

B: Volume gasto na titulação do branco;

f: Fator de correção da solução de HCl 0,5 M;

m: Massa da amostra (g).

4.4 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez foi determinado de acordo com o método proposto pela American Oil Chemists' Society American Oil Chemists Society (1990). Foram pesados aproximadamente 2,0 g de amostra em um erlenmeyer de 125,0 mL e adicionou-se 25,0 mL de solução éter-álcool (2:1) e 2 gotas de indicador fenolftaleína. Em seguida procedeu-se a titulação da mistura com hidróxido de sódio 0,01 M até aparecimento de coloração rósea. O índice de acidez foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$AV(g \text{ ácido oleico } 100 g^{-1} \text{ óleo}) = \frac{V \times f_c \times C \times 5,61}{m} \quad (2)$$

Onde:

V: Volume da solução de NaOH gasto na titulação (mL);

F_c: Fator de correção da solução de NaOH;

C: Concentração da solução de NaOH (mol L⁻¹);

m: massa da amostra (g);

4.5 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo foi determinado de acordo com o método de cálculo proposto pela American Oil Chemists' Society American Oil Chemists Society (1995). Este método quantifica o índice de iodo a partir da composição de ácidos graxos insaturados obtidos a partir da análise por cromatografia gasosa. O índice de iodo foi obtido de acordo com a equação 3.

$$\text{Índice de iodo dos ácidos graxos livres (g I}_2\text{ 100g}^{-1}\text{)} = (\% \text{ ácido palmitoléico} \times 0,990) + (\% \text{ ácido oléico} \times 0,8986) + (\% \text{ ácido linoleico} \times 1,810) + (\% \text{ ácido linolênico} \times 2,735) + (\% \text{ ácido gadoleico} \times 0,8175) + (\% \text{ ácido erúxico} \times 0,7497) \quad (3)$$

4.6 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

A composição de ácidos graxos presente nas amostras de óleos vegetais e azeites de oliva foi determinada a partir da cromatografia em fase gasosa (GC-FID) e os mesmos foram quantificados em relação ao padrão interno tricosanoato de metila (C23:0).

4.6.1 Transesterificação dos ácidos graxos

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) foram preparados de acordo com a metodologia proposta por Hartman e Lago (1973) com adaptações feitas por Maia e Rodriguez-Amaya (1993) Hartman; Lago (1973 e Maia; Rodriguez-Amaya (1993).

Foram pesados aproximadamente 0,03 g de amostra em tubo de 20,00 mL, adicionou-se 0,50 mL do padrão interno tricosanoato de metila (C23:0) 1,00 mg mL⁻¹ dissolvido em n-heptano. Evaporou-se o n-heptano em fluxo contínuo de nitrogênio (N₂). Em seguida, adicionou-se 4,00 mL de solução de NaOH 0,50 mol L⁻¹ em metanol e a mistura foi agitada em agitador-vortex por 30 segundos, aquecido em banho-maria a 100° C durante 5 minutos, seguido de resfriamento imediato em água corrente até temperatura ambiente. Após, foi adicionado 5,00 mL do reagente esterificante, composto por cloreto de amônio (16,00 g), ácido sulfúrico (24,00 mL) e metanol (480,00 mL), seguido de agitação, aquecimento e resfriamento. Foi adicionado 4,00 mL de solução saturada de NaCl, agitou-se e adicionou-se 2,00 mL de n-heptano seguido de agitação. Esta solução foi mantida em repouso sob refrigeração durante 24 h para separação das fases e recolhimento do sobrenadante (FAMES). O sobrenadante foi transferido para frascos *vial* com capacidade de 1,50 mL e mantidos a -18° C para posterior análise em cromatógrafo a gás.

4.6.2 Análise Cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu modelo CG-2010 Plus AF (Shimadzu Co., Kyoto, Japão) com auto injetor AOC 20i (Shimadzu, Co., Kyoto, Japão) equipado com injetor capilar *Split/Splitless*, detector de ionização em chama (FID) a 240° C e controlador de fluxo e pressão de gás automáticos. Foi utilizada uma coluna capilar com fase 70% Cianopropil polisilfenilsiloxano otimizada para FAME, modelo BPX-70 (60 m X 0,25 mm X 0,25 µm).

As condições operacionais do GC foram: temperaturas do detector FID de 240° C e injetor (*Split*) de 230° C com divisão de amostra de 1:50. O gás de arraste foi hidrogênio (H₂) de alto grau de pureza com fluxo de 1,24 mL min⁻¹ e velocidade linear de 35,4 cm s⁻¹. O gás auxiliar (*make-up*) foi nitrogênio (N₂) com vazão de 30,0 mL min⁻¹. A chama do FID foi produzida com ar sintético (300,0 mL min⁻¹) e hidrogênio (30,0 mL min⁻¹) de alto grau de pureza.

Os ácidos graxos foram identificados a partir da comparação do tempo de retenção entre as amostras e o padrão FAME Mix previamente analisado.

A concentração de ácidos graxos em mg g⁻¹ de lipídeos totais foram quantificadas em relação ao padrão interno tricosanoato de metila (C23:0) e calculado de acordo com o método proposto por Visentainer (2012), utilizando a Equação 4.

$$M_X = (M_P \times A_X \times F_{CT}) / (A_P \times M_A \times F_{CEA}) \quad (4)$$

Onde:

M_x: massa do ácido graxo em mg g⁻¹ de óleo;

M_p: massa do padrão interno (Pi) em mg;

A_x: área do FAME;

F_{CT}: fator de correção teórico;

A_p: área do padrão interno;

M_A: massa da amostra em g;

F_{CEA}: fator de conversão éster metílico para ácido graxo.

Para os ácidos graxos dos óleos vegetais e azeites de oliva extra virgens, os fatores de correção F_{CT} e F_{CEA} utilizados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Fatores de correção F_{CT} e F_{CEA} para quantificação dos ácidos graxos.

Ácido Graxo	Fct	Fcea	Ácido Graxo	Fct	Fcea
C14:0	1,0803	1,061	C18:2	1,0207	1,057
C16:0	1,0546	1,055	C18:3	1,0137	1,05
C16:1	1,0468	1,055	C20:0	1,0187	1,045
C17:0	1,0440	1,052	C20:1	1,0124	1,045
C18:0	1,0347	1,049	C22:0	1,0057	1,041
C18:1	1,0276	1,05	C24:0	0,9948	1,038

Fonte: VISENTAINER, 2012.

4.7 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para aquisição dos espectros na região do infravermelho médio utilizou-se um espectrômetro da marca Bomem-Hartmann & Braun (Canadá), equipado com acessório de ATR (do inglês *attenuated total reflectance*) de seleneto de zinco (ZnSe). O equipamento pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os espectros foram coletados no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Antes da análise de cada amostra foi realizado um espectro de *background* do ar, para descontar a influência dos componentes do ar no espectro.

Aproximadamente 0,5 mL de cada amostra foram colocadas no cristal ZnSe para obtenção do espectro. Após cada análise o cristal foi limpo com etanol para evitar contaminação entre as amostras. Foram realizadas três repetições de cada análise.

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Os dados foram apresentados em forma de média \pm desvio padrão de três repetições. Análise de componentes comuns e pesos específicos (CCSWA) foi aplicada ao conjunto de

dados para avaliar as variáveis responsáveis pela discriminação das amostras em relação as matrizes de extração e para avaliação da qualidade das mesmas. Os espectros tiveram a linha de base ajustada antes do início das análises estatísticas.

O CCSWA foi realizado utilizando-se o software Matlab R2015a de acordo com o algoritmo proposto por Qannari et al., 2000 e descrito detalhadamente por Bouveresse et al. (2011). O fundamento lógico deste método está na existência de uma estrutura comum para as tabelas de dados, portanto, o mesmo determina um espaço de representação comum para os conjuntos de dados. Para cada tabela permite-se um peso específico (ou saliência) associado a cada dimensão do espaço comum (MAZEROLLES et al., 2006). Assume-se p tabelas de diferentes medidas descrevem um conjunto de n amostras. Assim, p matrizes X_i de tamanhos $n \times k_i$ ($i=1$ até p) estão disponíveis, onde k_i é o número de medidas utilizadas em cada conjunto de dados. Cada matriz é primeiramente centrada na coluna (para obter X_{ic}) e, então, normalizada (dividida pela sua norma Frobenius), para obter a matriz escalada X_{is} . Apesar disso, em alguns casos, pode diminuir a razão sinal ruído, a normalização das matrizes de dados deve ser realizada para assegurar que todos os blocos de dados possuem magnitudes similares, portanto, nenhuma tabela predomina em relação as outras, o que reduziria a influência das matrizes com menores ordens de magnitude. Desde que p blocos de dados originais são centrados na coluna e normalizados, p corresponde também à variância total dos dados no início dos procedimentos (BOUVERESSE et al., 2011). A formulação do modelos CCSWA em termos de associação de matrizes (W) pode ser observada de acordo com a Equação 4 a seguir.

$$W_i = Q\Lambda_iQ' + E_i \quad (4)$$

Sendo Q a matriz onde as colunas são vetores q_1, q_2, \dots, q_p (dimensões subjacentes comuns) Λ_i sendo a matriz diagonal onde os elementos são denominados $\lambda_1(i), \lambda_2(i), \dots, \lambda_n(i)$ e E_i é a matriz residual. O elemento $\lambda_1(i)$ é o peso atribuído pela i ésima determinação ou medida para a j ésima dimensão comum; isto reflete a saliência relativa alcançada pela determinação em sua dimensão comum particular e representa a porcentagem da variância total da tabela k explicada pela j ésima dimensão comum (MAZEROLLES et al., 2006; QANNARI et al., 1995). Os componentes comuns e suas saliências correspondentes são encontradas de acordo com um procedimento gradual que visa reduzir a matriz residual. A

resolução para a minimização deste problema leva a um algoritmo de mínimos quadrados alternados (ALS). O mesmo algoritmo ALS é executado após a deflação da matriz de associação para determinar os componentes subsequentes e as saliências associadas (QANNARI et al., 2001).

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4^o ed. USA: Champaign, 1990.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4^o ed. USA: Champaign, 1995.

ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. C. Processamento de Óleos Vegetais. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html>. Acesso em: 29/2/2016.

ANVISA, A. N. DE V. S. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005: Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Brazil: Diário Oficial da União - D.O.U., 2005.

AUED-PIMENTEL, S.; KUMAGAI, E. E.; MARKIEVICZ, M.; et al. Ácidos graxos trans em óleos vegetais refinados poli-insaturados comercializados no estado de São Paulo , Brasil Trans fatty acids in refined polyunsaturated vegetable oils commercialized in the city of São Paulo , Brazil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 3, p. 646–651, 2009.

BARRADAS FILHO, A. O.; BARROS, A. K. D.; LABIDI, S.; et al. Application of artificial neural networks to predict viscosity , iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. **Fuel**, v. 145, p. 127–135, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.016>>. .

BLACKMAN, J.; RUTLEDGE, D. N.; TESIC, D.; SALIBA, A.; SCOLLARY, G. R. Examination of the potential for using chemical analysis as a surrogate for sensory analysis. **Analytica chimica acta**, v. 660, n. 1-2, p. 2–7, 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20103137>>. .

BOSQUE-SENDRA, J. M.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; RUIZ-SAMBLÁS, C.; DE LA MATA, A. P. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 724, p. 1–11, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.02.041>>. .

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2596–2602, 2007.

BUCCI, R.; MAGRÍ, A. D.; MAGRÍ, A. L.; MARINI, D.; MARINI, F. Chemical authentication of extra virgin olive oil varieties by supervised chemometric procedures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 413–418, 2002.

CIAFARDINI, G.; ZULLO, B. A. Effect of lipolytic activity of *Candida adriatica*, *Candida diddensiae* and *Yamadazyma terventina* on the acidity of extra-virgin olive oil with a different polyphenol and water content. **Food Microbiology**, v. 47, p. 12–20, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0740002014002603>>. .

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2006.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4^o ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DENG, D. H.; XU, L.; YE, Z. H.; et al. FTIR spectroscopy and chemometric class modeling techniques for authentication of Chinese sesame oil. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 6, p. 1003–1009, 2012.

LE DREAU, Y.; DUPUY, N.; ARTAUD, J.; OLLIVIER, D.; KISTER, J. Infrared study of aging of edible oils by oxidative spectroscopy index and MCR-ALS chemometric method. **Talanta**, v. 77, p. 1748–1756, 2009.

DYER, J. M.; STYMNE, S.; GREEN, A. G.; CARLSSON, A. S. High-value oils from plants. **The Plant Journal**, v. 54, n. 4, p. 640–655, 2008.

FARHOOSH, R.; EINAFAHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, v. 115, n. 3, p. 933–938, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814609000351>>. .

FARHOOSH, R.; PAZHOUHANMEHR, S. Relative contribution of compositional parameters to the primary and secondary oxidation of canola oil. **Food Chemistry**, v. 114, n. 3, p. 1002–1006, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.054>>. .

FERREIRA, D. S.; PALLONE, J. A. L.; POPPI, R. J. Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIRS) application to estimate Brazilian soybean [*Glycine max* (L.) Merrill] composition. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 53–58, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.09.015>>. .

FLATTEN, A.; BRYHNI, E. A.; KOHLER, A.; EGELANDSDAL, B.; ISAKSSON, T. Determination of C22:5 and C22:6 marine fatty acids in pork fat with Fourier transform mid-infrared spectroscopy. **Meat Science**, v. 69, p. 433–440, 2005.

GROSSI, M.; RICCÒ, B.; DI LECCE, G.; TOSCHI, T. G. A novel electrochemical method for olive oil acidity determination. **Proceedings of the 2013 5th IEEE International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces, IWASI 2013**, v. 45, n. 12, p. 162–167, 2013. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2014.07.006>>. .

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Relationships between the Composition of Edible Oils and Lard and the Ratio of the Absorbance of Specific Bands of Their Fourier Transform Infrared Spectra . Role of Some Bands of the Fingerprint. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 97, p. 1788–1793, 1998.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v. 77, n. 4, p. 503–510, 2002.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acids methyl from lipids. **Lab.**

Pract., v. 22, p. 474–476, 1973.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^o ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

JABEUR, H.; ZRIBI, A.; MAKNI, J.; et al. Detection of Chemlali Extra-Virgin Olive Oil Adulteration Mixed with. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 62, p. 4893–4904, 2014.

JOUAN-RIMBAUD BOUVERESSE, D.; PINTO, R. C.; SCHMIDTKE, L. M.; LOCQUET, N.; RUTLEDGE, D. N. Identification of significant factors by an extension of ANOVA-PCA based on multi-block analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 106, n. 2, p. 173–182, 2011.

KIM, J.; KIM, D. N.; LEE, S. H.; YOO, S. H.; LEE, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. **Food Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 398–402, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.011>>. .

LEE, D. S.; NOH, B. S.; BAE, S. Y.; KIM, K. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 358, n. 3, p. 163–175, 1998.

LIMA, K. M. G.; TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J.; DE ANDRADE, J. C. Determinação não destrutiva do nitrogênio total em plantas por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho próximo. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 700–703, 2008.

LUNA, A. S.; DA SILVA, A. P.; PINHO, J. S. A.; FERRÉ, J.; BOQUÉ, R. A novel approach to discriminate transgenic from non-transgenic soybean oil using FT-MIR and chemometrics. **Food Research International**, v. 67, p. 206–211, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996914007017>>. .

MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Avaliação de um método simples e econômico para a metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 53, p. 27–35, 1993.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A. **Instrução Normativa n^o 1 de 30 de janeiro de 2012: Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de Oliva**. Brazil: Diário Oficial da União - D.O.U., 2014.

MARTIN, C. A.; DE ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; et al. ??cidos graxos poliinsaturados ??mega-3 e ??mega-6: Import??ncia e ocorr??ncia em alimentos. **Revista de Nutricao**, v. 19, n. 6, p. 761–770, 2006.

MAZEROLLES, G.; HANAFI, M.; DUFOUR, E.; BERTRAND, D.; QANNARI, E. M. Common components and specific weights analysis: A chemometric, method for dealing with complexity of food products. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 81, p. 41–49, 2006.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3^o ed. United States of America: CRC Press, 2009.

OLSEN, E. F.; RUKKE, E. O.; FLÅTTEN, A.; ISAKSSON, T. Quantitative determination of saturated-, monounsaturated- and polyunsaturated fatty acids in pork adipose tissue with non-destructive Raman spectroscopy. **Meat Science**, v. 76, n. 4, p. 628–634, 2007.

OSTERMANN, A. I.; MULLER, M.; WILLENBERG, I.; SCHEBB, N. H. Determining the fatty acid composition in plasma and tissues as fatty acid methyl esters using gas chromatography - a comparison of different derivatization and extraction procedures. **Prostaglandins, leukotrienes and essential fatty acids**, v. 91, p. 235–241, 2014.

PARK, J. R.; LEE, D. S. Detection of adulteration in olive oils using triacylglycerols compositions by high temperature gas chromatography. **Bull. Kor. Chem. Society**, v. 24, n. 4, p. 527–530, 2003.

PENG, D.; BI, Y.; REN, X.; et al. Detection and quantification of adulteration of sesame oils with vegetable oils using gas chromatography and multivariate data analysis. **Food Chemistry**, v. 188, p. 415–421, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814615007141>>. .

PESTANA-BAUER, V. R. Caracterização Do Fruto Da Oliveira (Variedade Carolea) Cultivada Na Região Sul Do Brasil *. , p. 79–87, 2011.

POOLE, C. F. Ionization-based detectors for gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1421, p. 137–153, 2015.

POPESCU, R.; COSTINEL, D.; DINCA, O. R.; et al. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics. **Food Control**, v. 48, p. 84–90, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956713514002436>>. .

QANNARI, E. M.; COURCOUX, P.; VIGNEAU, E. Common components and specific weights analysis performed on preference data. , v. 12, p. 365–368, 2001.

QANNARI, E. M.; WAKELING, I.; COURCOUX, P.; MACFIE, H. J. H. Defining the underlying sensory dimensions. **Food Quality and Preference**, v. 11, n. 1–2, p. 151–154, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950329399000695>>. .

QANNARI, E. M.; WAKELING, I.; MACFIE, H. J. H. A hierarchy of models for analysing sensory data. **Food Quality and Preference**, v. 6, n. 4, p. 309–314, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095032939500033X>>. .

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 2^o ed. São Paulo: Bluscher, 2007.

RUIZ-SAMBLÁS, C.; GONZÁLEZ-CASADO, A.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; GARCÍA, F. P. R. Application of selected ion monitoring to the analysis of triacylglycerols in olive oil by high temperature-gas chromatography/mass spectrometry. **Talanta**, v. 82, n. 1, p. 255–60, 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20685464>>. .

SCHAEFER, E. J. Lipoproteins, nutrition, and heart disease. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 75, p. 191–212, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7^o ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SIMOPOULOS, A. P. The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 56, n. 8, p. 365–379, 2002.

SINHA, P.; ISLAM, M. A.; NEGI, M. S.; TRIPATHI, S. B. Changes in oil content and fatty acid composition in *Jatropha curcas* during seed development. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 508–510, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669015303915>>. .

SOLIS-FUENTES, J. A.; CAMEY-ORTIZ, G.; HERNANDEZ-MENDEL, M. R.; PÉREZ-MENDOZA, F.; DURÁN-DE-BAZÚA, C. Composition, phase behaviour and thermal stability of natural edible fat from rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) seed. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 799–803, 2010.

DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: UM tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

SUN, X.; ZHANG, L.; LI, P.; et al. Fatty acid profiles based adulteration detection for flaxseed oil by gas chromatography mass spectrometry. **{LWT} - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 430–436, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815001267>>. .

TOSCANO, G.; RIVA, G.; FOPPA PEDRETTI, E.; DUCA, D. Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 511–516, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953412002905>>. .

TRANCHIDA, G.; RIVA, G.; PEDRETTI, E. F.; DUCA, D. Comprehensive chromatographic methods for the analysis of lipids. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, p. 191–205, 2007.

TROYA, F.; LERMA-GARCÍA, M. J.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M.; SIMÓ-ALFONSO, E. F. Classification of vegetable oils according to their botanical origin using n-alkane profiles established by GC-MS. **Food chemistry**, v. 167, p. 36–9, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614010152>>. .

URPI-SARDA, M.; CASAS, R.; CHIVA-BLANCH, G.; et al. Virgin olive oil and nuts as key foods of the Mediterranean diet effects on inflammatory biomarkers related to atherosclerosis. **Pharmacological Research**, v. 65, n. 6, p. 577–583, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1043661812000497>>. .

VALDERRAMA, L.; GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Espectroscopia Uv-Vis e Método Quimiométrico na Avaliação de Adulterações e Fraudes em Azeite de Oliva Extra Virgem. , p. 32–40, 2014.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 274–

279, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000200008&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. .

VLACHOS, N.; SKOPELITIS, Y.; PSAROUDAKI, M.; et al. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 573-574, p. 459–465, 2006.

WATSON, R. **Modulation of Sleep by Obesity, Diabetes, Age and Diet**. 1^o ed. London: Academic Press, 2014.

YEHUDA, S.; RABINOVITZ, S.; CARASSO, R. L.; MOSTOFISKY, D. I. The role of polyunsaturated fatty acids in restoring the aging neuronal membrane. **Neurobiology of Aging**, v. 23, n. 5, p. 843–853, 2002.

ZAHIR, E.; SAEED, R.; HAMEED, M. A.; YOUSUF, A. Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014. King Saud University. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.025>>. .

ZENG, Z.; LI, J.; HUGEL, H. M.; XU, G.; MARRIOTT, P. J. Interpretation of comprehensive two-dimensional gas chromatography data using advanced chemometrics. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 53, p. 150–166, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993613002367>>. .

ZHANG, G.; NI, Y.; CHURCHILL, J.; KOKOT, S. Authentication of vegetable oils on the basis of their physico-chemical properties with the aid of chemometrics. **Talanta**, v. 70, n. 2, p. 293–300, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18970766>>. .

ZHANG, Q.; LIU, C.; SUN, Z.; et al. Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1607–1613, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.129>>. .

ZHANG, W.; LI, N.; FENG, Y.; et al. A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV–Vis spectrometry. **Food Chemistry**, v. 185, n. 0, p. 326–332, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615005361>>. .

6 ARTIGO

Common components and specific weights analysis – CCSWA – for discrimination and evaluation of the quality of vegetable oils

Maresa Custódio Molinari Ferreira^a; Poliana dos Santos Macedo^b; Valéria Rampazzo^c; Evandro Bona^a; Jorge Leonardo Sanchez^a; Charles Windson Isidoro Haminiuk^{ac}.

^a *Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Campus Campo Mourão, CEP (87301-899), PR, Brazil.*

^b *Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Campus Curitiba, CEP (81280-340) PR, Brazil.*

^c *Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL), Curitiba, CEP (91531-980) PR, Brazil.*

1 **Common components and specific weights analysis – CCSWA – for**
2 **discrimination and evaluation of the quality of vegetable oils**

3 Maresa Custódio Molinari Ferreira^a; Poliana dos Santos Macedo^b; Valéria Rampazzo^c;
4 Evandro Bona^a; Jorge Leonardo Sanchez^a; Charles Windson Isidoro Haminiuk^{ac}.

5

6 ^a *Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-graduação em Tecnologia*
7 *de Alimentos (PPGTA), Campus Campo Mourão, CEP (87301-899), PR, Brazil.*

8 ^b *Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química*
9 *(PPGQ), Campus Curitiba, CEP (81280-340) PR, Brazil.*

10 ^c *Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de*
11 *Alimentos (PPGEAL), Curitiba, CEP (91531-980) PR, Brazil.*

12

13

14 **Abstract**

15 The aim of this study was to use common components and specific weights analysis to
16 evaluate chromatographic, spectral and physicochemical data for the discrimination and
17 analysis of soybean, corn, sunflower, canola and olive oil quality. Data were divided into
18 three common components, corresponding to 56.44, 34.74 and 8.77% of the variance and
19 influenced mainly by chromatographic, physicochemical and spectral data, respectively. Gas
20 chromatography was responsible for the extraction matrices of oil discrimination and the
21 groups of saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids in the first common
22 dimension, and physicochemical analysis for the quality parameters acid and saponification
23 value, which determine the stability of the product, in the second common dimension. FTIR
24 analysis, by exerting a minor influence on the common dimensions, was dispensable in

25 evaluating vegetable oils by common components and specific weights analysis. Therefore,
26 multiblock analysis could efficiently discriminate vegetable oils.

27

28 KEYWORDS: multiblock analysis, chemometrics, authenticity, gas chromatography,
29 Fourier transform infrared spectroscopy.

30

31 **1. INTRODUCTION**

32

33 Vegetable oils are present in the daily diet of the population. They are important
34 because they provide energy, essential fatty acids and can be a source of phenolic compounds
35 and components associated with a reduced risk of cardiovascular disease (Grossi, Riccò, Di
36 Lecce, & Toschi, 2013; Urpi-Sarda et al., 2012). Thus, the guarantee of quality and
37 authenticity of these products has great importance and industrial interest (G. Zhang, Ni,
38 Churchill, & Kokot, 2006; Q. Zhang et al., 2012). These aspects are the focus of adulteration,
39 mainly due to the addition of vegetable oils of low commercial value in expensive and raw
40 oils, such as soybean oil added to extra virgin olive oil. This adulteration can be detected
41 based on changes in the fatty acid composition, which are not easily detected (Q. Zhang et al.,
42 2012).

43 The quality of vegetable oils is directly related to the absence of adulterant agents and
44 stability during the oil's shelf life. Factors such as hydrolytic and oxidative rancidity promote
45 the development of short-chain fatty acids, free radicals and other coproducts of these
46 degradation reactions (Damodaran, Parkin, & Fennema, 2010).

47 In addition to the composition in fatty acids, other vegetable oil information can be
48 obtained from its characterization using instrumental analyses like gas chromatography,
49 Fourier transform infrared spectroscopy and titrimetric analyses as acid and saponification

50 value (Bosque-Sendra, Cuadros-Rodríguez, Ruiz-Samblás, & de la Mata, 2012; W. Zhang et
51 al., 2015). With advances in technology and the instrumentation used in food analyses, the
52 identification of highly complex information has been increasingly demanded. Chemometrics
53 fits these aims because of the possibility of processing chemical data with mathematical and
54 statistical methods to obtain the required information (Lima, Trevisan, Poppi, & De Andrade,
55 2008).

56 According Ferreira, Pallone, & Poppi (2013), several methods have been proposed by
57 researchers for the evaluation of quality and fraud detection in food. However, there are no
58 studies related to the use of multiblock analysis for the discrimination and evaluation of
59 vegetable oils. In this context, common components and specific weights analysis (CCSWA)
60 is a method of analysis that simplifies comparisons between data tables and verifies
61 relationships in analytical parameters more efficiently than linear regressions (Blackman,
62 Rutledge, Tesic, Saliba, & Scollary, 2010). Furthermore, according to Bouveresse et al.
63 (2011), multiblock analysis methods can efficiently relate data obtained from different
64 techniques such as spectroscopy, chromatography and physicochemical analyses in the same
65 sample. Mazerolles et al. (2006) claim that this method can obtain relationships between data
66 sets for the global characterization of food products, since they are complex systems and
67 characterized by different parameters.

68 In this context, CCSWA is a method used for the combined analysis of data tables
69 (Qannari, Wakeling, Courcoux, & MacFie, 2000; Qannari, Wakeling, & MacFie, 1995) and
70 aims to describe several data tables obtained from samples by the recovery of the maximum
71 variance from each of them. This method was initially applied in the discrimination of sensory
72 profiles and, subsequently, in chemometrics for a combination of different kinds of
73 measurements carried out in food products (Mazerolles et al., 2006).

74 Therefore, the aim of this work was to evaluate the quality of vegetable oils and to
75 investigate the presence of adulterant agents from fatty acid composition, as well as the
76 iodine, acid and saponification values. Moreover, we identified the specific absorption bands
77 of samples by obtaining spectra from the mid-infrared range and used CCSWA to evaluate the
78 variables responsible for sample discrimination.

79

80 **2. MATERIALS AND METHODS**

81

82 **2.1. Chemicals**

83 Hydrochloric acid, sulfuric acid, ammonium chloride, sodium chloride, ethanol, ethyl
84 ether, methanol, phenolphthalein indicator, potassium hydroxide, sodium hydroxide, n-
85 heptane Chromasolv, GC-grade standard methyl tricosanoate (C23:0) and 37 component
86 FAME Mix SPB-AGPI were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA).
87 Methanol and heptane were of HPLC grade while the other reagents used in the experiments
88 were of analytical grade. The aqueous solutions were prepared using distilled water.

89

90 **2.2. Vegetable oil samples**

91 A total of 38 vegetable oil samples were acquired in the market of Campo Mourão,
92 Brazil: soybean (n=10; named S1 to S10), corn (n=6; named M11 to M16), sunflower (n=6;
93 named G17 to G22), canola (n=6; named C23 to C28), olive (n=9; named O29 to O37) and
94 mixed soybean and canola oil (n=1; named CS38). It is notable that the samples evaluated in
95 this study represent nationally available commercialized vegetable oils. The samples were
96 kept protected from light and oxygen until the beginning of experiments. All experiments
97 were performed on three replicates.

98

99 **2.3. Physicochemical analysis**

100 The physicochemical characteristics, given as acid value (AV) and saponification
101 value (SV), were determined from the American Oil Chemists Society official titrimetric
102 methods (AOCS, 1990). The iodine value (IV) was determined from the American Oil
103 Chemists Society calculation method (AOCS, 1995) using the fatty acid composition obtained
104 from gas chromatography.

105

106 **2.4. Gas chromatography**

107 The vegetable oil samples fatty acid composition were determined by gas
108 chromatography (GC-FID) from three replicates and were quantified compared to the methyl
109 tricosanoate internal standard for gas chromatography (C23:0).

110

111 **2.4.1. Fatty acid transesterification**

112 The fatty acid methyl esters were prepared according to the method proposed by
113 Hartman & Lago (1973) with adaptations made by Maia & Rodriguez-Amaya (1993).

114

115 **2.4.2. Gas chromatography analysis**

116 The gas chromatography analysis was performed on a Shimadzu CG-2010 Plus AF
117 gas chromatograph (Shimadzu Co., Kyoto, Japan) with an AOC 20i auto injector (Shimadzu,
118 Co., Kyoto, Japan) equipped with a split/splitless capillary injector, a flame ionization
119 detector (FID) at 240°C and an automatic flow and pressure controller. A capillary column
120 with 70% cyanopropyl polysilphenylsiloxane was optimized to FAME, BPX-70 (60.00 m X
121 0.25 mm X 0.25 µm). The operating conditions were: FID temperature 240°C, injector (split)
122 230°C with 1:50 sample splitting. Carrier gas: high purity hydrogen (H₂) at 1.24 mL min⁻¹ and
123 a linear rate of 35.40 cm s⁻¹. Auxiliary gas (make-up): nitrogen (N₂) at 30.00 mL min⁻¹. FID

124 flame: produced with synthetic air (300.00 mL min⁻¹) and high purity hydrogen (30.00 mL
125 min⁻¹).

126 The fatty acids were identified from the retention time comparison between the
127 samples and the 37 FAME Mix SBP-AGPI standard previously analyzed.

128

129 **2.5. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)**

130 The spectra in the middle infrared region (MIR) were obtained using a FTIR
131 spectrometer Bomem-Hartman & Braun (Canada) equipped with an attenuated total
132 reflectance accessory (Crystal ZnSe). The spectra were collected in the wavenumber range of
133 4000 a 400 cm⁻¹, with a resolution of 4 cm⁻¹.

134

135 **2.6. Multivariate statistical analysis**

136 Data are presented as the mean \pm standard deviation of three replicates. CCSWA was
137 applied to the data set to evaluate the variables responsible for sample discrimination in
138 relation to matrix extraction and their quality. The spectral data were baseline adjusted before
139 the data analysis.

140 CCSWA was implemented in MATLAB R2015a according to the algorithm proposed
141 by Qannari et al. (2000) and described in detail by Bouveresse et al. (2011). The rationale
142 behind this method is the existence of a common structure to the data tables. Therefore, the
143 method determines a common space of representation for all the data sets. For each data table
144 is allowed to have a specific weight (or salience) associated with each dimension in the
145 common space (Mazerolles et al., 2006). The method assumes that p tables of different
146 measurements describe a set of n samples. Hence, p matrices \mathbf{X}_i of sizes $n \times k_i$ ($i=1$ to p) are
147 available, where k_i is the number of measurements used in each data set. Each matrix is first
148 column-centered (to obtain \mathbf{X}_{ic}) and then normalized (division for its Frobenius norm), to

149 obtain the scaled matrix \mathbf{X}_{is} . Although, in certain cases, it can decrease the signal-to-noise
 150 ratio, the normalization of the data matrices needs to be done to ensure that all data blocks
 151 have similar orders of magnitudes, so that no table predominates over the others, which would
 152 reduce the influence of the matrices with low orders of magnitude. Since the p original data
 153 blocks are column-centered and normed, p also corresponds to the total variance of data at the
 154 beginning of the procedure (Bouveresse et al. 2011). The formulation of the CCSWA model
 155 in terms of the association matrices (\mathbf{W}) is represented in equation 1:

156

$$\mathbf{W}_i = \mathbf{Q}\mathbf{\Lambda}_i\mathbf{Q}' + \mathbf{E}_i \quad (1)$$

157

158 with \mathbf{Q} as the matrix whose columns are vectors $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_p$ (common underlying
 159 dimensions), $\mathbf{\Lambda}_i$ as a diagonal matrix whose diagonal elements are denoted $\lambda_1^{(i)}, \lambda_2^{(i)}, \dots, \lambda_n^{(i)}$
 160 and \mathbf{E}_i as the residual matrix. The element $\lambda_1^{(i)}$ is the weight assigned by the i th measurement
 161 by the j th common dimension; this reflects the relative salience attached by that measurement
 162 to this particular common dimension and represents the percentage of total variance of the
 163 table k explained by the j th common dimension (Mazerolles et al., 2006; Qannari et al., 1995).
 164 The common components and their corresponding saliences are found according to a stepwise
 165 procedure aiming at minimizing the residual matrix. The resolution of this minimization
 166 problem leads to an alternating least squares (ALS) algorithm. The same ALS algorithm is
 167 also run after deflation of the association matrix in order to determine subsequent components
 168 and their associated saliences (Qannari, Courcoux, & Vigneau, 2001).

169

170 3. RESULTS AND DISCUSSION

171

172 Most of the vegetable oils presented a high acid value, above 0.30% (m/m), indicating
173 the beginning of their decomposition process (Damodaran et al., 2010). This is not adequate,
174 because the oils were within the validity period. Farhoosh & Pazhouhanmehr (2009) also
175 detected elevated acid values, but lower values than those found in this study. However, extra
176 virgin olive oil presented an acid value according to the established by the Technical
177 Regulation of Olive Oil and Olive Residue Oil of 0.80% (m/m) (MAPA, 2014). This is an
178 important result, considering that this parameter is one of the main characteristics used to
179 discriminate high from low quality olive oils (Grossi et al., 2013).

180 In olive oil, according to Ciafardini & Zullo (2015), lipid hydrolysis can occur due to
181 the lipolytic action of some yeasts which can be related to the phenolic compounds and water
182 content in its composition. As extra virgin olive oils are not submitted to refining processes
183 and have phenolic compounds in their composition, the action of these yeasts is inhibited
184 (Ciafardini & Zullo, 2015)

185 The saponification values were elevated compared with those found in studies by
186 Toscano, Riva, Foppa Pedretti, & Duca (2012) and G. Zhang et al. (2006). Saponification
187 indicates the hydrolysis of oils. The unsaponifiable fraction represents 1 to 2% (Troya,
188 Lerma-García, Herrero-Martínez, & Simó-Alfonso, 2015) and is an average molecular mass
189 index of the fatty acids present in vegetable oil samples (Zahir, Saeed, Hameed, & Yousuf,
190 2014). Elevated saponification values are expected in vegetable oils for food applications. The
191 saponification value is obtained by a chemical reaction between the ester of a fatty acid with
192 an alkali to produce an alcohol and an alkaline salt from a carboxylic acid (Damodaran et al.,
193 2010).

194 The iodine value indicates the unsaturation degree of the analyzed vegetable oil. The
195 higher the unsaturated fatty acid content in the vegetable oil, the higher the iodine value
196 (Toscano et al., 2012). In completely saturated fats, the iodine value is close to zero. The

197 characteristic Newtonian behavior of vegetable oils is influenced by their major components,
198 such as mono and polyunsaturated fatty acids, i.e. oleic, linoleic and alpha-linolenic acid, and,
199 thus, by the iodine value. The iodine value quantifies the double bonds present in lipids from
200 the determination of the amount of iodine that reacts directly with the double and triple bonds
201 between carbon atoms in the fatty acid chains (Barradas Filho et al., 2015).

202 It can be observed from the results obtained in this study that the iodine values of
203 vegetable oils composed mainly by monounsaturated fatty acids were lower than those of
204 polyunsaturated because of the correction factor used in the calculation method. Therefore,
205 the iodine value is influenced mainly by the content of polyunsaturated fatty acids.

206 The fatty acid composition present in the vegetable oil samples was evaluated by using
207 gas chromatography. Polyunsaturated fatty acids were prevalent in the samples, except for
208 canola and extra virgin olive oils, which had higher oleic acid contents in their composition.
209 By presenting higher contents of monounsaturated and polyunsaturated fatty acids in their
210 composition, these vegetable oils have a higher iodine value (Toscano et al., 2012).

211 The fatty acid composition of the vegetable oils was similar to those found in other
212 studies (Bucci, Magrí, Magrí, Marini, & Marini, 2002; Jabeur et al., 2014). With the fatty acid
213 composition, it is possible to observe the differences in the different extraction matrices.
214 Palmitic, stearic, oleic, linoleic and alpha-linolenic acids were those that presented the largest
215 fraction of fatty acids in the vegetable oil samples. Other fatty acids such as myristic,
216 palmitoleic, margaric, arachidic, gondoic, benzoic and tetracosanoic acids were identified in
217 the samples but in lower amounts than the others.

218 Soybean, corn and sunflower oils had higher contents of polyunsaturated fatty acids
219 like linolenic acid in their composition, followed by oleic acid and alpha-linolenic acid.
220 Conversely, canola oil and extra virgin olive oil had higher amounts of oleic acid, followed by
221 linoleic and alpha-linolenic acid. Alpha-linolenic acid, an omega-3 fatty acid, was identified

222 in higher concentrations in canola oil (6.76-8.30% m/m) and soybean oil (4.50-6.45% m/m),
223 and in lower concentrations in corn, sunflower and extra virgin olive oil (about 1% m/m).

224 Linoleic and alpha-linolenic acids are essential fatty acids, meaning that they are not
225 synthesized by the human body. As precursors of arachidonic and docosaexaenoic acid, they
226 are essential in the development and functioning of the brain and the retina (Simopoulos,
227 2002), and perform functions in the body such as the maintenance of cell membranes, brain
228 functions and nerve impulses, and may prevent cardiovascular disease (Martin et al., 2006;
229 Schaefer, 2002; Yehuda, Rabinovitz, Carasso, & Mostofsky, 2002). Canola oil and extra
230 virgin olive oil, by having high content of oleic acid in their composition, confer several
231 benefits such as reducing cholesterol levels, maintaining glucose homeostasis and promoting
232 sleep behavior (Watson, 2014).

233 The plant that originates the vegetable oil is the main determinant of its fatty acid
234 composition, followed by factors like soil, climate, treatment of the plants, harvest mode and
235 the processes employed during storage (Dyer, Stymne, Green, & Carlsson, 2008; Park & Lee,
236 2003). Vegetable oils have a higher composition in unsaturated fatty acids, especially the 18-
237 carbon chain fatty acids, which play important functions in the body and are found in high
238 amounts in olive, canola, corn, soybean and sunflower oils (Damodaran et al., 2010).

239 According to these data, the application conditions and stability of vegetable oils
240 during heating processes such as frying can be evaluated. Vegetable oils with a higher
241 polyunsaturated fatty acid concentration containing mainly alpha-linolenic acid are not
242 recommended for heating processes because the heat acts as catalyst of lipid oxidation, which
243 is important for polyunsaturated fatty acids (Damodaran et al., 2010).

244 Fourier transform mid-infrared spectroscopy was applied to identify the spectral bands
245 from the compounds present in the samples. This is used to check the intensity of spectral
246 bands, which are proportional to the concentrations of the compounds (Guillén & Cabo,

247 2002). The information obtained from the spectral bands can be used for the identification and
248 quantification of the components of oils and fats using chemometrics (Deng et al., 2012; Q.
249 Zhang et al., 2012).

250 The spectra obtained in the mid-infrared region can be observed in Figure 1A. the
251 main absorption bands were observed in wavenumbers 3008, 2923 and 2843 cm^{-1} (Figure
252 1B), i.e. stretch characteristics of carbons united by double bonds as cis isomers like methyl
253 and methylene, respectively. The presence of these bands shows that vegetable oils are
254 primarily composed of fatty acids. Other characteristics bands of these groups can be
255 observed in 1656 and 1398 cm^{-1} for cis isomers; 1437 and 1377 cm^{-1} for methyl groups; and
256 1236, 1161 and 723 cm^{-1} for methylene groups, as can be observed in Figure 1C (Guillén &
257 Cabo, 1998).

258 The absorption bands at 3008, 2923 and 2854 cm^{-1} show the direct relationship
259 between saturated and unsaturated fatty acids (cis isomers) present in the composition of
260 vegetable oils (Guillén & Cabo, 1998; Zahir et al., 2014). According to the spectra, the
261 absence of absorption at 3025 and 968 cm^{-1} shows the absence of trans fatty acids in the
262 vegetable oils and extra virgin olive oils, since these bands are specific for the presence of
263 trans isomers of fatty acids (Guillén & Cabo, 1998).

264 The exact position of an absorption band and the intensity of detection are directly
265 related to the composition of fatty acids in oils. Based on this information, it becomes
266 possible to obtain a correlation between spectral and chromatographic data (Vlachos et al.,
267 2006; Zahir et al., 2014).

268 A very intense absorption band can be observed in the region of 1743 cm^{-1} (Figure
269 1D). This absorption band, according to Guillén & Cabo (1998) and Holler, Skoog, & Crouch
270 (2009) is related to the carbonyl groups present in triglycerides ($\text{C}=\text{O}$). Fatty acids are organic
271 acids and have a long chain made of carbon and hydrogen molecules (hydrocarbons) with a

272 terminal characteristic group of these acids, the carboxyl (COOH) functional group
273 (Damodaran et al., 2010; Vlachos et al., 2006; Zahir et al., 2014), and thus display the
274 characteristic band of organic acids.

275 CCSWA is an exploratory data analysis method that can be used to evaluate
276 relationships between data collected from different methods to enhance product
277 characterization (Mazerolles et al., 2006). Based on this method, it was possible to observe
278 the variables responsible for the discrimination of vegetable oils.

279 Data were separated into three common dimensions. Figure 2A shows the explained
280 variance in each dimension, where the first common dimension (DC1) had 56.44%, the
281 second common dimension (DC2) had 34.74% and the third common dimension (DC3) had
282 8.77% of the data variance.

283 Table 1 shows the saliences in each data table in the common dimensions DC1, DC2
284 and DC3. According to Table 1, it can be observed that the DC1, DC2 and DC3 dimensions
285 were mostly influenced by the variables of the data sets obtained from gas chromatography,
286 physicochemical and spectroscopic analyses, respectively, due to the saliences of each data
287 set in the common dimensions. The fatty acid composition and iodine value obtained by gas
288 chromatography had significant value only in DC1, while physicochemical and spectral
289 analyses were significant only in DC2 and DC3, respectively.

290 Figure 2B shows the influence of each data table in the sample discrimination in
291 reference to the data in Table 1. It can be observed that the gas chromatography data are
292 represented mostly by DC1 and the physicochemical data by DC2. It also shows an inverse
293 relationship between the gas chromatographic and physicochemical data.

294 Figure 3A represents the saliences of the samples in the common dimensions DC1 and
295 DC3. It can be observed, according to this, that the variables responsible for the
296 discrimination of samples according to the extraction matrices are obtained by gas

297 chromatography, because they have greater salience in DC1. Based on this, we suggest that
298 gas chromatography with a common component and specific analysis is an effective
299 technique to identify different vegetable oils.

300 The common dimension DC1 represented by chromatographic data has, therefore,
301 56.44% of the data variance, which includes all the chromatographic, spectroscopic and
302 physicochemical data. It can be observed, according to Figure 3A, the tendency of vegetable
303 oils from olive, canola, sunflower, corn and soybean to cluster together. It can also be
304 observed that the mixed soybean and canola oils had a fatty acid composition that was
305 extremely similar to soybean oil, according to the cluster, indicating that the mixed oil has
306 more soybean oil in its composition than canola oil. Furthermore, according to Figure 3A, it
307 can be observed that canola oil and extra virgin olive oil are on the positive side of DC1 while
308 corn, sunflower and soybean oil are on the negative side of DC1, due to the high amount of
309 monounsaturated fatty acids with positive DC1 values and a high amount of polyunsaturated
310 fatty acids like linoleic acid with negative DC1 values.

311 Canola oil and extra virgin olive oil were situated close to each other, which can be
312 explained by the monounsaturated fatty acid composition, as oleic acid is the main
313 characteristic responsible for this discrimination.

314 According to the cluster profile of the samples, the absence of adulteration in the
315 vegetable oils and extra virgin olive oils can be affirmed, because the products from the same
316 extraction matrices clustered in the same areas of the common dimension DC1, indicating the
317 absence of adulterations in the fatty acid composition of the samples.

318 From Figure 3A, it can be observed that the spectral data are responsible for the
319 discrimination of the samples into the same extraction matrix; thus, soybean oil S1, S2, S5
320 and S8 situated on the negative side of DC3 were separated from S3, S4, S6, S7, S9 and S10
321 situated on the positive side of DC3. The same can be observed for the other samples.

322 It can be observed that the extra virgin olive oils had a fatty acid composition and
323 spectral characteristics extremely similar to each other, i.e. in the same cluster, leading to the
324 conclusion that there were no differences between these parameters. The same can be said
325 about the canola and corn oils. On the other hand, some soybean and sunflower oils were
326 different from each other regarding the absorption characteristics in the infrared spectral
327 region. This may have occurred because of possible differences in the absorption band
328 intensity of the organic groups (Holler et al., 2009).

329 Based on the minor influence of spectral data in the common dimensions obtained by
330 the multiblock analysis, it can be concluded that Fourier transform infrared spectroscopy
331 cannot differentially discriminate these samples, as shown in Table 1. However, Fourier
332 transform infrared spectroscopy can be used with chromatography analysis for the prediction
333 of fatty acid composition of vegetable oils (Ferreira et al., 2013).

334 Figure 3B shows the CCSWA graphic relating to the common dimensions DC1 and
335 DC2. This graphic is consistent with the results obtained on the graphic related to the
336 common dimensions DC1 and DC3 in relation to gas chromatography. It can be observed that
337 the clustering of the samples was similar that in to Figure 3A. As the common dimension
338 DC2 is related to the physicochemical data, it can be observed that the physicochemical
339 characteristics were able to cluster samples of the same extraction matrices. Some samples,
340 such as S10, M15, M16, G18, G21, C27, C28 and O37, presented more variation in the acid
341 and saponification values than the others. These variations in the samples coming from the
342 same extraction matrix are accepted when the reference method used is a titrimetric method,
343 as was the case in this study (Ferreira et al., 2013).

344 The results show the applicability of CCSWA for the discrimination and quality
345 evaluation of vegetable oils. The samples were properly discriminated according to the
346 extraction matrices, mainly in relation to the fatty acid composition. This analysis also

347 indicated the absence of adulterations in the vegetable oil and extra virgin olive oil samples
348 evaluated in the present study.

349 Figures 4A and 4B show the correlations between the chromatographic and
350 physicochemical data in relation to the common dimensions DC1 and DC2.

351 These correlations clearly justify the separations between the samples in the common
352 dimensions. According to Figures 3A, 3B and 4A, it can be observed that the samples situated
353 in the positive part of common dimension DC1 are rich in oleic acid and, consequently in
354 monounsaturated fatty acids (like extra virgin olive oil and canola oil). On the other hand, the
355 negative part of DC1 contains vegetable oils with polyunsaturated fatty acids in abundance,
356 mainly linoleic acid and with higher iodine values. Finally, alpha-linolenic fatty acids and
357 saturated fatty acids are dispensable to sample discrimination in the common dimensions, due
358 to the lower concentrations of these fatty acids in these vegetable oils in relation to linoleic
359 and oleic fatty acids. The relationship between the iodine value and polyunsaturated fatty
360 acids was also confirmed, due to the correction factor used in the determination (AOCS,
361 1995).

362 From Figures 3B and 4B, it can be observed that samples in the positive region of
363 common dimension DC1 had higher acid values and, while those on the negative side showed
364 the highest rates of saponification. Figure 4B shows the inverse relationship between the acid
365 and saponification values because they are on opposite sides in the correlation graphic. This
366 occurred because the acid value increases with the occurrence of hydrolytic rancidity which
367 leads to the development of short-chain fatty acids. Conversely, the saponification value
368 indicates the average molecular mass of fatty acids, meaning that the larger the fatty acid
369 chains, the higher the saponification value (Damodaran et al., 2010). Figures 5A and 5B show
370 the correlations between the spectral data and common dimensions DC1 and DC3, the
371 dimensions in which these variables presented a higher salience. According to Figure 5A, the

372 samples situated in the positive region of common dimension DC1 have high correlations
373 with the absorption bands at approximately 2845 and 2908 cm^{-1} and inverse correlations with
374 the absorption bands at 606, 1753, 2866 and 2959 cm^{-1} . These absorption bands are
375 characteristic of the organic groups present in vegetable oils (Holler et al., 2009).

376 Thus, the discrimination of the samples in the different common dimensions as well
377 the saliences of the variables in each dimension show the effectiveness of this method for the
378 discrimination of vegetable oils. This method may be applied in future work on the
379 characterization of global food products, as suggested by Mazerolles et al. (2006).

380

381 **4. Conclusion**

382 Gas chromatography, despite being a laborious and expensive analytical technique
383 with demanding sample preparation, should not be replaced by rapid techniques such as
384 spectroscopic analysis, due to the weak influence of spectral data on the common dimensions
385 obtained in the CCSWA presented here. Spectral data was not essential in the discrimination
386 of vegetable oils in this multiblock analysis. Moreover, physicochemical analyses can be
387 discarded in the discrimination of vegetable oils because they are time consuming, susceptible
388 to error and require large quantities of chemicals, which becomes expensive. These data were
389 not essential for the discrimination of vegetable oils by the extraction matrices. However, they
390 are indispensable in the evaluation of quality and stability during the storage and application
391 of these products.

392 The common component and specific weights analysis performed in this study proved
393 to be an effective method in the discrimination of vegetable oils and the evaluation of quality
394 and authenticity by extracting information from the data sets obtained by different analytical
395 techniques, supporting its use in global food characterization.

396

397 5. Acknowledgments

398 The authors thank CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível
399 Superior) for the financial support, UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná)
400 and UFPR (Universidade Federal do Paraná) for the structure and equipment for the
401 development of this work.

402

403 References

404 AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official Methods and Recommended**
405 **Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4^o ed. USA: Champaign, 1990.

406 AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official Methods and Recommended**
407 **Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4^o ed. USA: Champaign, 1995.

408 ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. C. Processamento de Óleos Vegetais. Disponível em:
409 <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html)
410 [yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html)>. Acesso em: 29/2/2016.

411 ANVISA, A. N. DE V. S. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005:**
412 **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Brazil:
413 Diário Oficial da União - D.O.U., 2005.

414 AUED-PIMENTEL, S.; KUMAGAI, E. E.; MARKIEVICZ, M.; et al. Ácidos graxos
415 trans em óleos vegetais refinados poli-insaturados comercializados no estado de São Paulo ,
416 Brazil Trans fatty acids in refined polyunsaturated vegetable oils commercialized in the city of
417 São Paulo , Brazil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 3, p. 646–651, 2009.

418 BARRADAS FILHO, A. O.; BARROS, A. K. D.; LABIDI, S.; et al. Application of
419 artificial neural networks to predict viscosity , iodine value and induction period of biodiesel
420 focused on the study of oxidative stability. **Fuel**, v. 145, p. 127–135, 2015. Elsevier Ltd.
421 Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.016>>. .

- 422 BLACKMAN, J.; RUTLEDGE, D. N.; TESIC, D.; SALIBA, A.; SCOLLARY, G. R.
423 Examination of the potential for using chemical analysis as a surrogate for sensory analysis.
424 **Analytica chimica acta**, v. 660, n. 1-2, p. 2–7, 2010. Disponível em:
425 <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20103137>>. .
- 426 BOSQUE-SENDRA, J. M.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; RUIZ-SAMBLÁS, C.; DE
427 LA MATA, A. P. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and
428 authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data-A review. **Analytica**
429 **Chimica Acta**, v. 724, p. 1–11, 2012. Elsevier B.V. Disponível em:
430 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.02.041>>. .
- 431 BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from
432 vegetable and used frying oils. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2596–2602, 2007.
- 433 BUCCI, R.; MAGRÍ, A. D.; MAGRÍ, A. L.; MARINI, D.; MARINI, F. Chemical
434 authentication of extra virgin olive oil varieties by supervised chemometric procedures.
435 **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 413–418, 2002.
- 436 CIAFARDINI, G.; ZULLO, B. A. Effect of lipolytic activity of *Candida adriatica*,
437 *Candida diddensiae* and *Yamadazyma terventina* on the acidity of extra-virgin olive oil with a
438 different polyphenol and water content. **Food Microbiology**, v. 47, p. 12–20, 2015.
439 Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0740002014002603>>. .
- 440 COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**.
441 Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2006.
- 442 DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de**
443 **Fennema**. 4^o ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- 444 DENG, D. H.; XU, L.; YE, Z. H.; et al. FTIR spectroscopy and chemometric class
445 modeling techniques for authentication of Chinese sesame oil. **JAOCS, Journal of the**
446 **American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 6, p. 1003–1009, 2012.

447 LE DREAU, Y.; DUPUY, N.; ARTAUD, J.; OLLIVIER, D.; KISTER, J. Infrared study
448 of ading of edible oils by oxidative spectroscopy index and MCR-ALS chemometric method.
449 **Talanta**, v. 77, p. 1748–1756, 2009.

450 DYER, J. M.; STYMNE, S.; GREEN, A. G.; CARLSSON, A. S. High-value oils from
451 plants. **The Plant Journal**, v. 54, n. 4, p. 640–655, 2008.

452 FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining
453 steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, v. 115, n. 3, p.
454 933–938, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em:
455 <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814609000351>>. .

456 FARHOOSH, R.; PAZHOUHANMEHR, S. Relative contribution of compositional
457 parameters to the primary and secondary oxidation of canola oil. **Food Chemistry**, v. 114, n.
458 3, p. 1002–1006, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em:
459 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.054>>. .

460 FERREIRA, D. S.; PALLONE, J. A. L.; POPPI, R. J. Fourier transform near-infrared
461 spectroscopy (FT-NIRS) application to estimate Brazilian soybean [*Glycine max* (L.) Merrill]
462 composition. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 53–58, 2013. Elsevier Ltd.
463 Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.09.015>>. .

464 FLATTEN, A.; BRYHNI, E. A.; KOHLER, A.; EGELANDSDAL, B.; ISAKSSON, T.
465 Determination of C22:5 and C22:6 marine fatty acids in pork fat with Fourier transform mid-
466 infrared spectroscopy. **Meat Science**, v. 69, p. 433–440, 2005.

467 GROSSI, M.; RICCÒ, B.; DI LECCE, G.; TOSCHI, T. G. A novel electrochemical
468 method for olive oil acidity determination. **Proceedings of the 2013 5th IEEE International**
469 **Workshop on Advances in Sensors and Interfaces, IWASI 2013**, v. 45, n. 12, p. 162–167,
470 2013. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2014.07.006>>. .

471 GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Relationships between the Composition of Edible Oils

472 and Lard and the Ratio of the Absorbance of Specific Bands of Their Fourier Transform
473 Infrared Spectra . Role of Some Bands of the Fingerprint. **Journal of Agricultural and Food**
474 **Chemistry**, v. 46, n. 97, p. 1788–1793, 1998.

475 GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide
476 and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v. 77, n.
477 4, p. 503–510, 2002.

478 HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acids methyl from lipids. **Lab.**
479 **Pract.**, v. 22, p. 474–476, 1973.

480 HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.**
481 6^o ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

482 JABEUR, H.; ZRIBI, A.; MAKNI, J.; et al. Detection of Chemlali Extra-Virgin Olive
483 Oil Adulteration Mixed with. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 62, p. 4893–
484 4904, 2014.

485 JOUAN-RIMBAUD BOUVERESSE, D.; PINTO, R. C.; SCHMIDTKE, L. M.;
486 LOCQUET, N.; RUTLEDGE, D. N. Identification of significant factors by an extension of
487 ANOVA-PCA based on multi-block analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory**
488 **Systems**, v. 106, n. 2, p. 173–182, 2011.

489 KIM, J.; KIM, D. N.; LEE, S. H.; YOO, S. H.; LEE, S. Correlation of fatty acid
490 composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. **Food Chemistry**, v.
491 118, n. 2, p. 398–402, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em:
492 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.011>>. .

493 LEE, D. S.; NOH, B. S.; BAE, S. Y.; KIM, K. Characterization of fatty acids
494 composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. **Analytica Chimica**
495 **Acta**, v. 358, n. 3, p. 163–175, 1998.

496 LIMA, K. M. G.; TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J.; DE ANDRADE, J. C.

497 Determinação não destrutiva do nitrogênio total em plantas por espectroscopia de reflectância
498 difusa no infravermelho próximo. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 700–703, 2008.

499 LUNA, A. S.; DA SILVA, A. P.; PINHO, J. S. A.; FERRÉ, J.; BOQUÉ, R. A novel
500 approach to discriminate transgenic from non-transgenic soybean oil using FT-MIR and
501 chemometrics. **Food Research International**, v. 67, p. 206–211, 2015. Elsevier Ltd.
502 Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996914007017>>. .

503 MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Avaliação de um método simples e
504 econômico para a metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes.
505 **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 53, p. 27–35, 1993.

506 MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A. **Instrução Normativa nº 1 de 30**
507 **de janeiro de 2012: Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de**
508 **Oliva**. Brazil: Diário Oficial da União - D.O.U., 2014.

509 MARTIN, C. A.; DE ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; et al. ??cidos graxos
510 poliinsaturados ??mega-3 e ??mega-6: Import??ncia e ocorr??ncia em alimentos. **Revista de**
511 **Nutricao**, v. 19, n. 6, p. 761–770, 2006.

512 MAZEROLLES, G.; HANAFI, M.; DUFOUR, E.; BERTRAND, D.; QANNARI, E. M.
513 Common components and specific weights analysis: A chemometric, method for dealing with
514 complexity of food products. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 81, p.
515 41–49, 2006.

516 O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3^o ed.
517 United States of America: CRC Press, 2009.

518 OLSEN, E. F.; RUKKE, E. O.; FLÅTTEN, A.; ISAKSSON, T. Quantitative
519 determination of saturated-, monounsaturated- and polyunsaturated fatty acids in pork adipose
520 tissue with non-destructive Raman spectroscopy. **Meat Science**, v. 76, n. 4, p. 628–634, 2007.

521 OSTERMANN, A. I.; MULLER, M.; WILLENBERG, I.; SCHEBB, N. H. Determining

522 the fatty acid composition in plasma and tissues as fatty acid methyl esters using gas
523 chromatography - a comparison of different derivatization and extraction procedures.

524 **Prostaglandins, leukotrienes and essential fatty acids**, v. 91, p. 235–241, 2014.

525 PARK, J. R.; LEE, D. S. Detection of adulteration in olive oils using triacylglycerols
526 compositions by high temperature gas chromatography. **Bull. Kor. Chem. Society**, v. 24, n.
527 4, p. 527–530, 2003.

528 PENG, D.; BI, Y.; REN, X.; et al. Detection and quantification of adulteration of
529 sesame oils with vegetable oils using gas chromatography and multivariate data analysis.
530 **Food Chemistry**, v. 188, p. 415–421, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em:
531 <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814615007141>>. .

532 PESTANA-BAUER, V. R. Caracterização Do Fruto Da Oliveira (Variedade Carolea)
533 Cultivada Na Região Sul Do Brasil *. , p. 79–87, 2011.

534 POOLE, C. F. Ionization-based detectors for gas chromatography. **Journal of**
535 **Chromatography A**, v. 1421, p. 137–153, 2015.

536 POPESCU, R.; COSTINEL, D.; DINCA, O. R.; et al. Discrimination of vegetable oils
537 using NMR spectroscopy and chemometrics. **Food Control**, v. 48, p. 84–90, 2015. Elsevier
538 Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956713514002436>>. .

539 QANNARI, E. M.; COURCOUX, P.; VIGNEAU, E. Common components and specific
540 weights analysis performed on preference data. , v. 12, p. 365–368, 2001.

541 QANNARI, E. M.; WAKELING, I.; COURCOUX, P.; MACFIE, H. J. H. Defining the
542 underlying sensory dimensions. **Food Quality and Preference**, v. 11, n. 1–2, p. 151–154,
543 2000. Disponível em:

544 <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950329399000695>>. .

545 QANNARI, E. M.; WAKELING, I.; MACFIE, H. J. H. A hierarchy of models for
546 analysing sensory data. **Food Quality and Preference**, v. 6, n. 4, p. 309–314, 1995.

- 547 Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095032939500033X>>. .
- 548 RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 2^o ed. São Paulo:
549 Bluscher, 2007.
- 550 RUIZ-SAMBLÁS, C.; GONZÁLEZ-CASADO, A.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L.;
551 GARCÍA, F. P. R. Application of selected ion monitoring to the analysis of triacylglycerols in
552 olive oil by high temperature-gas chromatography/mass spectrometry. **Talanta**, v. 82, n. 1, p.
553 255–60, 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20685464>>. .
- 554 SCHAEFER, E. J. Lipoproteins, nutrition, and heart disease. **American Journal of**
555 **Clinical Nutrition**, v. 75, p. 191–212, 2002.
- 556 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KEMLE, D. J. **Identificação**
557 **espectrométrica de compostos orgânicos**. 7^o ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 558 SIMOPOULOS, A. P. The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty
559 acids. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 56, n. 8, p. 365–379, 2002.
- 560 SINHA, P.; ISLAM, M. A.; NEGI, M. S.; TRIPATHI, S. B. Changes in oil content and
561 fatty acid composition in *Jatropha curcas* during seed development. **Industrial Crops and**
562 **Products**, v. 77, p. 508–510, 2015. Elsevier B.V. Disponível em:
563 <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669015303915>>. .
- 564 SOLIS-FUENTES, J. A.; CAMEY-ORTIZ, G.; HERNANDEZ-MENDEL, M. R.;
565 PÉREZ-MENDOZA, F.; DURÁN-DE-BAZÚA, C. Composition, phase behaviour and
566 thermal stability of natural edible fat from rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) seed.
567 **Bioresource Technology**, v. 101, p. 799–803, 2010.
- 568 DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise
569 exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e
570 análise de componentes principais: UM tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–
571 229, 2012.

572 SUN, X.; ZHANG, L.; LI, P.; et al. Fatty acid profiles based adulteration detection for
573 flaxseed oil by gas chromatography mass spectrometry. **{LWT} - Food Science and**
574 **Technology**, v. 63, n. 1, p. 430–436, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em:
575 <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815001267>>. .

576 TOSCANO, G.; RIVA, G.; FOPPA PEDRETTI, E.; DUCA, D. Vegetable oil and fat
577 viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. **Biomass and**
578 **Bioenergy**, v. 46, p. 511–516, 2012. Disponível em:
579 <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953412002905>>. .

580 TRANCHIDA, G.; RIVA, G.; PEDRETTI, E. F.; DUCA, D. Comprehensive
581 chromatographic methods for the analysis of lipids. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26,
582 p. 191–205, 2007.

583 TROYA, F.; LERMA-GARCÍA, M. J.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M.; SIMÓ-
584 ALFONSO, E. F. Classification of vegetable oils according to their botanical origin using n-
585 alkane profiles established by GC-MS. **Food chemistry**, v. 167, p. 36–9, 2015. Elsevier Ltd.
586 Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614010152>>. .

587 URPI-SARDA, M.; CASAS, R.; CHIVA-BLANCH, G.; et al. Virgin olive oil and nuts
588 as key foods of the Mediterranean diet effects on inflammatory biomarkers related to
589 atherosclerosis. **Pharmacological Research**, v. 65, n. 6, p. 577–583, 2012. Elsevier Ltd.
590 Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1043661812000497>>. .

591 VALDERRAMA, L.; GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.
592 Espectroscopia Uv-Vis e Método Quimiométrico na Avaliação de Adultrações e Fraudes em
593 Azeite de Oliva Extra Virgem. , p. 32–40, 2014.

594 VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em
595 chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p.
596 274–279, 2012. Disponível em:

597 <[598 40422012000200008&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. .](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-</p></div><div data-bbox=)

599 VLACHOS, N.; SKOPELITIS, Y.; PSAROUDAKI, M.; et al. Applications of Fourier
600 transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 573-574, p. 459–
601 465, 2006.

602 WATSON, R. **Modulation of Sleep by Obesity, Diabetes, Age and Diet**. 1^o ed.
603 London: Academic Press, 2014.

604 YEHUDA, S.; RABINOVITZ, S.; CARASSO, R. L.; MOSTOFISKY, D. I. The role of
605 polyunsaturated fatty acids in restoring the aging neuronal membrane. **Neurobiology of**
606 **Aging**, v. 23, n. 5, p. 843–853, 2002.

607 ZAHIR, E.; SAEED, R.; HAMEED, M. A.; YOUSUF, A. Study of physicochemical
608 properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared
609 (FT-IR) Spectroscopy. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014. King Saud University.
610 Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.025>>. .

611 ZENG, Z.; LI, J.; HUGEL, H. M.; XU, G.; MARRIOTT, P. J. Interpretation of
612 comprehensive two-dimensional gas chromatography data using advanced chemometrics.
613 **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 53, p. 150–166, 2014. Elsevier Ltd. Disponível
614 em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993613002367>>. .

615 ZHANG, G.; NI, Y.; CHURCHILL, J.; KOKOT, S. Authentication of vegetable oils on
616 the basis of their physico-chemical properties with the aid of chemometrics. **Talanta**, v. 70, n.
617 2, p. 293–300, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18970766>>. .

618 ZHANG, Q.; LIU, C.; SUN, Z.; et al. Authentication of edible vegetable oils adulterated
619 with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 132, n.
620 3, p. 1607–1613, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em:
621 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.129>>. .

622 ZHANG, W.; LI, N.; FENG, Y.; et al. A unique quantitative method of acid value of
623 edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV–Vis spectrometry. **Food**
624 **Chemistry**, v. 185, n. 0, p. 326–332, 2015. Disponível em:
625 <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615005361>>. .
626

627

TABLES

628

629 **Table 6 – Saliences/specific weights of each data set in relation to common dimensions DC1, DC2 and**
630 **DC3.**

Data Set	DC1 (56.44%)	DC2 (34.73%)	DC3 (8.77%)
FTIR	0.39	0.14	0.40
GC-FID	0.97	0.00	0.00
Physicochemical	0.01	0.99	0.00

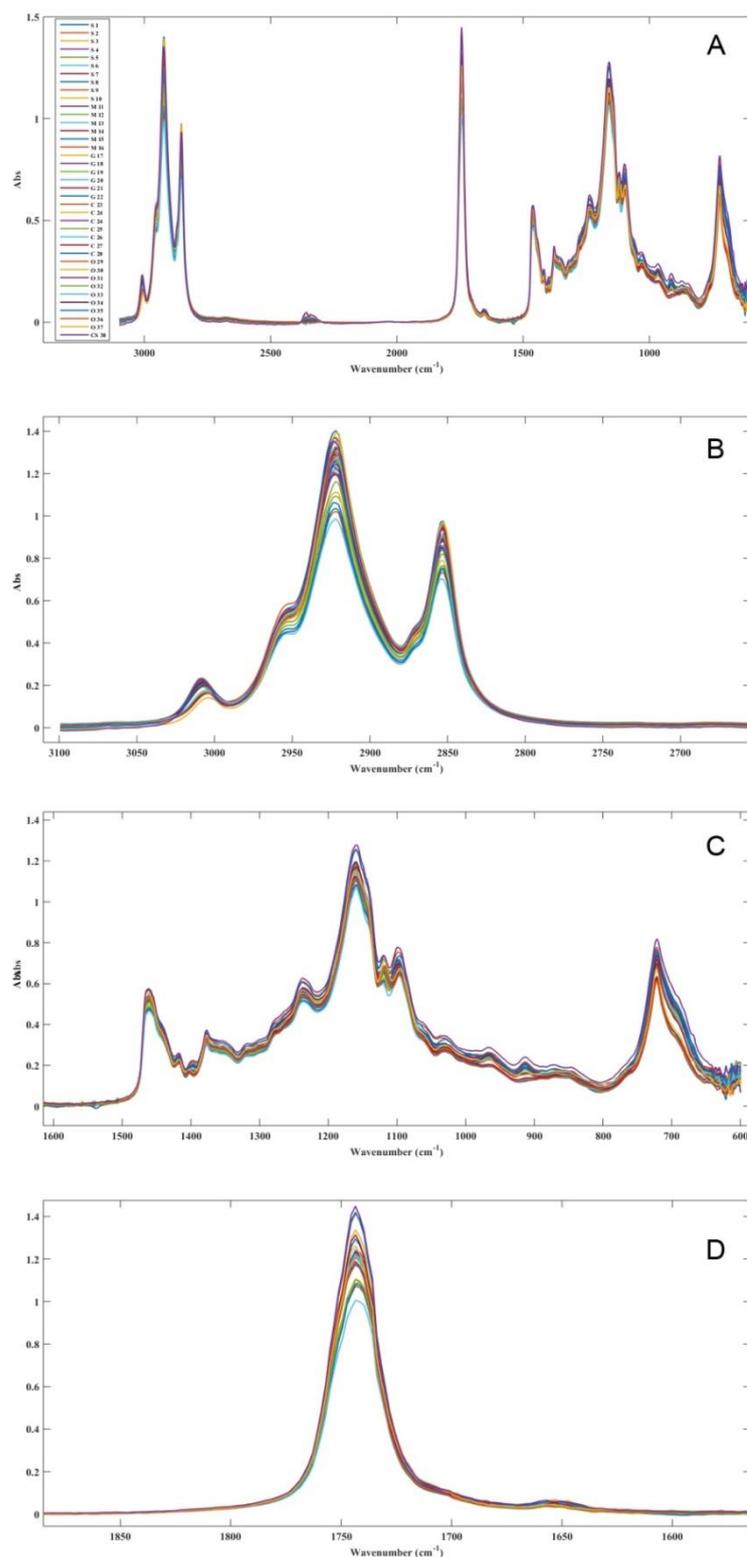
631

632

633

634

FIGURES



635

636

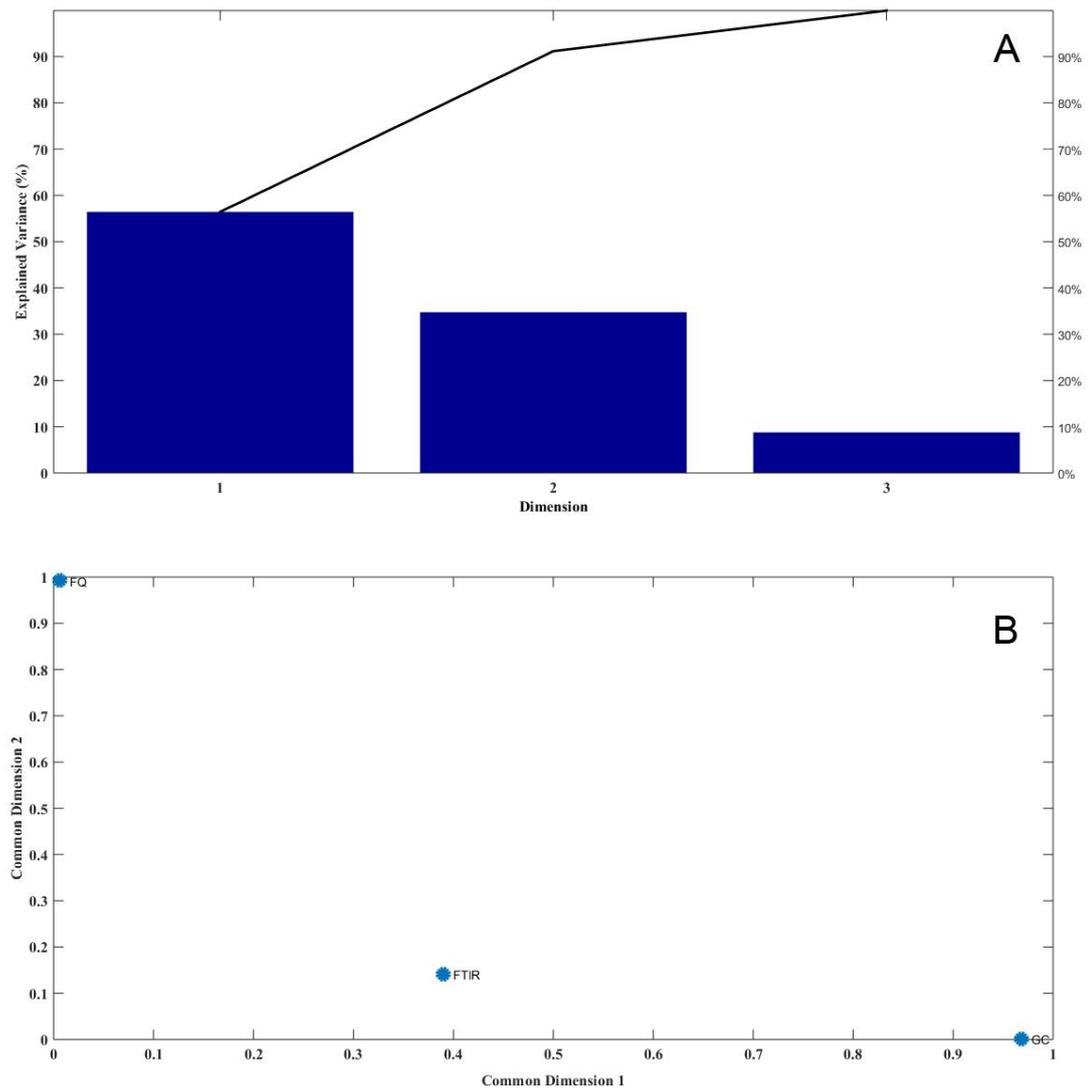
637

638

639

640

Figure 5 – (A) Spectra in the mid-infrared region (4000 to 400 cm^{-1}) obtained from FTIR for vegetable oils and extra virgin olive oils samples. Soybean: S1 to S10; corn: M11 to M16; sunflower: G17 to G22; canola: C23 to C28; olive: O29 to O37; mixed soybean and canola: CS38. (B) Absorption bands in the regions 3008 , 2923 and 2854 cm^{-1} . (C) Absorption bands in the region between 1600 and 600 cm^{-1} . (D) Intense absorption band in approximately 1743 cm^{-1} .



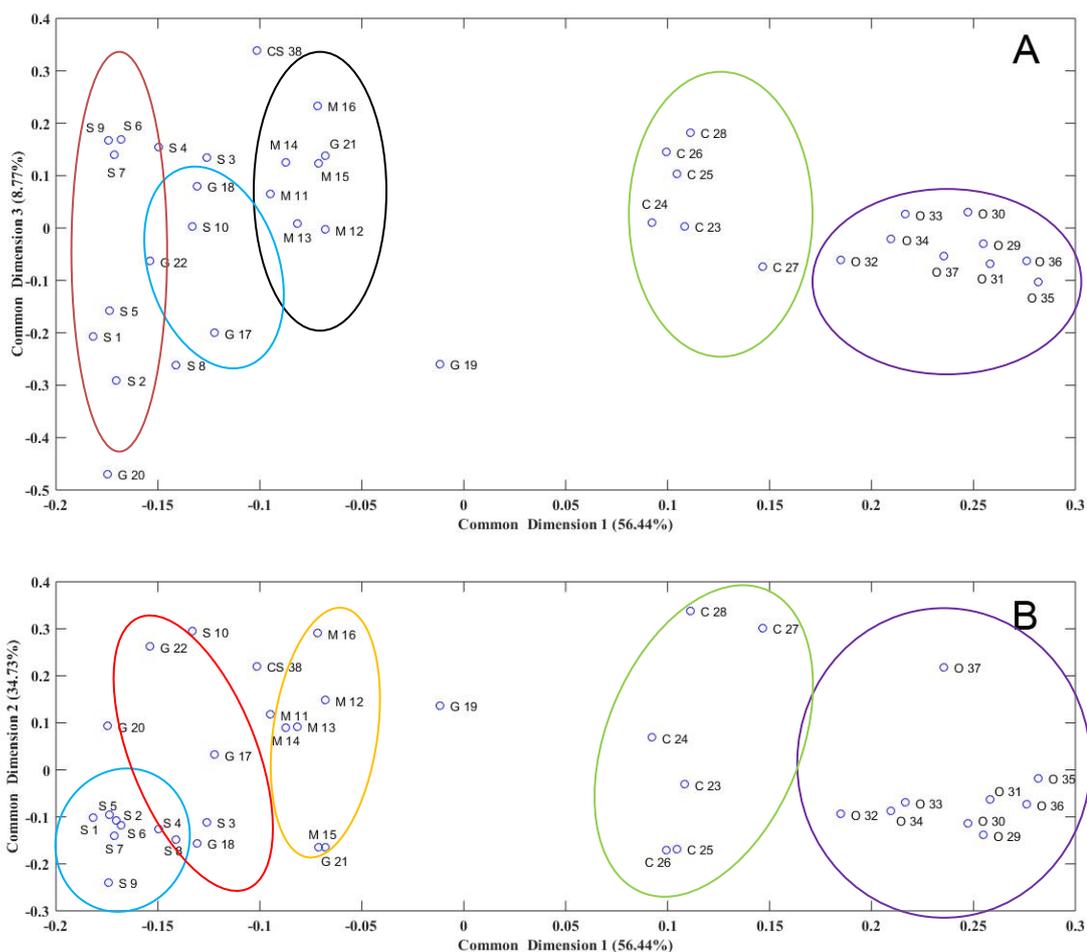
641

642

643

644

Figure 6 – (A) Explained variance of common dimensions DC1, DC2 and DC3. (B) Influence of each table in the dimensions 1 and 2.



645

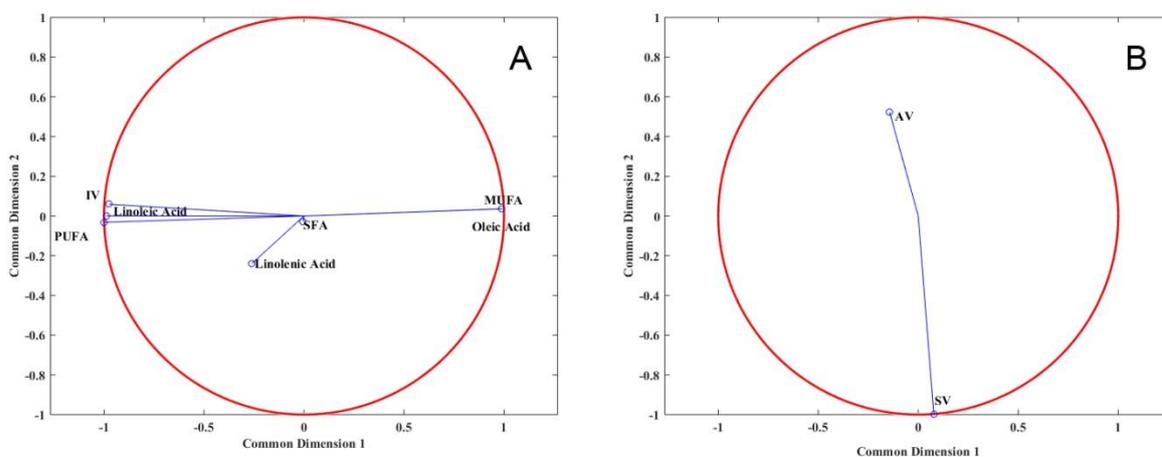
646

647

648

Figure 7 – Graphic referring to common component and specific weights analysis in relation to the common dimensions (A) DC1 and DC3; (B) DC1 and DC2.

649

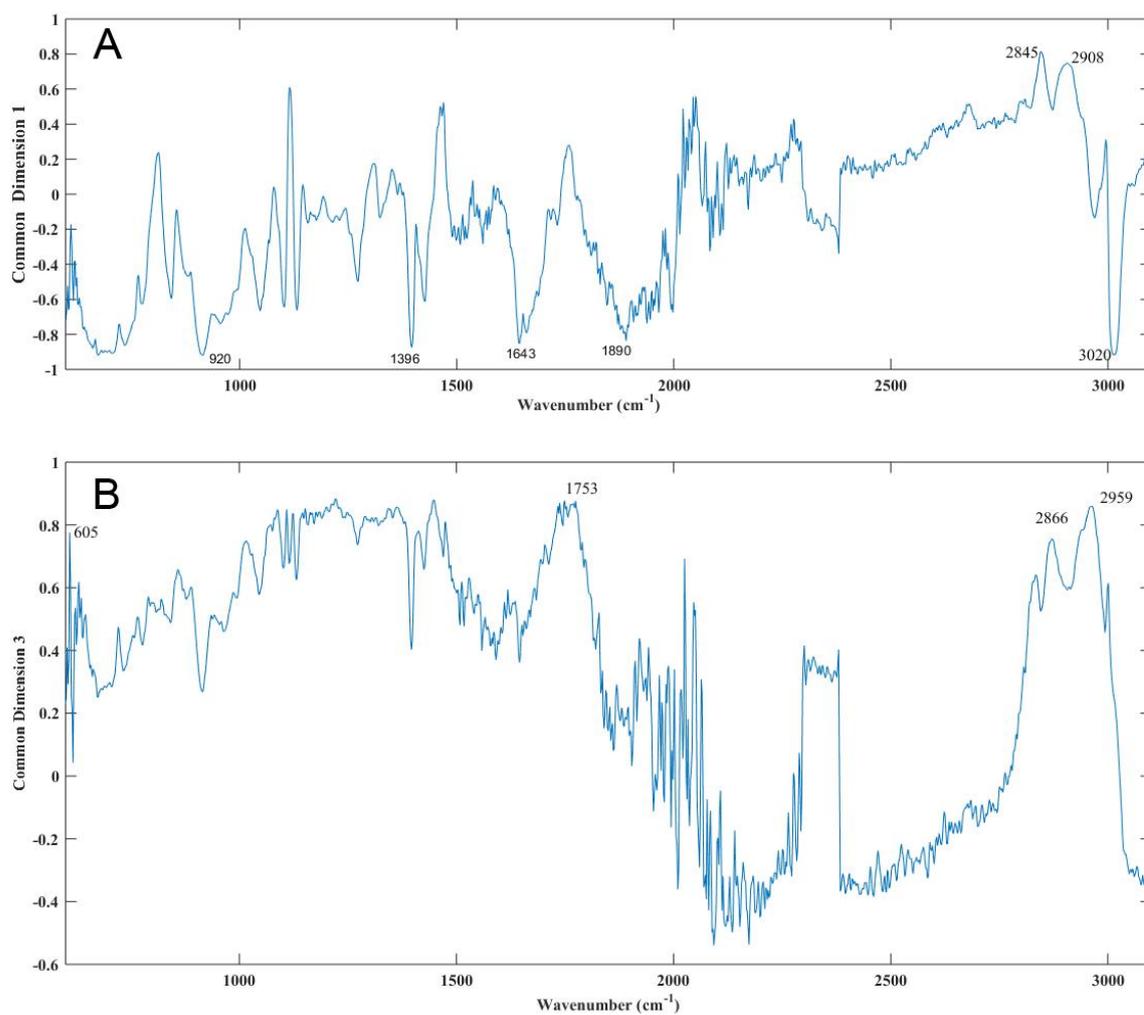


650

651

652

Figure 8 – Correlation graphic of (A) chromatographic variables on DC1; (B) physicochemical variables on DC2.



653

654

Figure 9 – Correlation graphic of spectral variables with (A) DC1 and (B) DC2.

655

656

HIGHLIGHTS

657

1. Multiblock analysis was used to discrimination of vegetable oils.

658

2. Thirty-eight samples were used in three replicates for the discrimination.

659

3. Gas chromatography and physicochemical analysis were essential to discrimination.

660

4. CCSWA can be used for vegetable oil characterization.

7 CONCLUSÕES GERAIS

O elevado índice de acidez de algumas amostras, o que caracteriza início de processo de decomposição não apresentou influência na composição em ácidos graxos nas amostras e nas bandas de absorção do espectro de infravermelho, portanto, esta característica não influenciou nos resultados das demais.

Todas as amostras analisadas apresentaram maior concentração de ácidos graxos insaturados em sua composição, em acordo com os valores de índice de iodo encontrados.

Não foram observadas diferenças significativas em relação às composições de ácidos graxos em óleos vegetais provenientes das mesmas matrizes de extração, podendo-se confirmar a ausência de agentes modificadores da composição de ácidos graxos. Apesar da cromatografia gasosa ser uma técnica analítica de valor expressivo, a substituição da mesma por técnicas mais rápidas e baratas como a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier não é recomendada, devido à baixa influência dos dados espectrais nas dimensões comuns obtidas na análise multivariada, ou seja, não recomenda-se a utilização desta técnica para discriminação de óleos vegetais.

Já as análises físico-químicas, apesar de terem colaborado significativamente na dimensão comum DC2, podem ser descartadas na discriminação de óleos vegetais, visto que são técnicas demoradas, susceptíveis a erros, demandam altas quantidades de reagentes químicos, o que as tornam caras e estes dados não foram essenciais para a separação dos óleos vegetais em relação às matrizes de extração. Porém, por outro lado, são indispensáveis na avaliação da qualidade e estabilidade durante a estocagem e aplicações destes produtos.

A análise de componentes comuns e pesos específicos mostrou-se um método eficaz na discriminação e avaliação da qualidade e autenticidade de óleos vegetais, extraindo diversas informações sobre os conjuntos de dados obtidos por diferentes técnicas analíticas o que possibilita sua utilização na caracterização global de alimentos.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar os dados obtidos pelas análises físico-químicas e instrumentais utilizadas e aplicar outros métodos multivariados para obtenção de novos modelos.

APÊNDICE A – TABELAS COM OS DADOS FÍSICO-QUÍMICOS E CROMATOGRÁFICOS DE TODAS AS AMOSTRAS

Tabela 7 - Características físico-químicas das amostras de óleos vegetais de soja, milho, girassol, canola, azeites de oliva extra virgem e óleo misto de canola e soja.

Amostra	Índice de Acidez	Índice de Saponificação (mg KOH g de amostra)	Índice de Iodo
S 1	0,5 ± 0,02	212,07 ± 0,44	131,92 ± 0,38
S 2	0,54 ± 0,02	212,37 ± 7,85	129,5 ± 0,74
S 3	0,29 ± 0,03	213,57 ± 1,03	120,52 ± 0,99
S 4	0,36 ± 0,03	214,43 ± 1,47	128,29 ± 0,97
S 5	1,21 ± 0,04	211,76 ± 2,09	131,71 ± 0,16
S 6	0,4 ± 0,01	213,96 ± 1,71	130,66 ± 0,73
S 7	0,62 ± 0,07	215,22 ± 3,76	132,05 ± 0,16
S 8	0,44 ± 0,02	215,1 ± 1,84	124,53 ± 0,53
S 9	0,53 ± 0,04	221,58 ± 1,59	131,29 ± 0,43
S 10	0,96 ± 0,02	187,74 ± 4	128,99 ± 1,29
M 11	0,31 ± 0,01	199,21 ± 5,72	119,37 ± 0,26
M 12	0,28 ± 0,03	197,22 ± 5,63	116,98 ± 0,56
M 13	0,22 ± 0,01	200,72 ± 2,09	117,82 ± 0,27
M 14	0,28 ± 0,02	201,2 ± 3,12	118,22 ± 0,15
M 15	0,44 ± 0,04	217,18 ± 3,31	117,82 ± 0,57
M 16	1,31 ± 0,03	188,79 ± 2,53	119,3 ± 0,07
G 17	0,27 ± 0	203,92 ± 1,07	125,82 ± 0,46
G 18	0,33 ± 0,02	216,3 ± 4,64	126,47 ± 1,03
G 19	0,22 ± 0,04	197,74 ± 8,61	113,55 ± 0,11
G 20	0,63 ± 0,05	199,32 ± 2,64	129,85 ± 0,28
G 21	0,21 ± 0,02	217,32 ± 5,42	120,76 ± 0,43
G 22	1,01 ± 0	189,56 ± 4,53	132,37 ± 0,18
C 23	0,39 ± 0,01	209,45 ± 2,4	106,29 ± 0,73
C 24	0,23 ± 0,02	203,12 ± 3,73	109,79 ± 0,24
C 25	0,17 ± 0,01	218,33 ± 1,25	107,49 ± 0,5
C 26	0,24 ± 0,03	218,59 ± 0,68	109,17 ± 0,36
C 27	0,85 ± 0,06	188,49 ± 4,18	103,26 ± 0,03
C 28	0,87 ± 0,06	186,62 ± 2,59	107,44 ± 0,06
O 29	0,38 ± 0,01	216,89 ± 2,87	79,48 ± 0,03
O 30	0,56 ± 0,01	215,45 ± 1,04	78,53 ± 0,07
O 31	0,41 ± 0,02	212,06 ± 0,73	77,9 ± 0,34
O 32	0,49 ± 0,06	213,64 ± 0,52	82,22 ± 0,34
O 33	0,36 ± 0,02	212,43 ± 1,08	82,78 ± 0,36
O 34	0,52 ± 0,01	213,51 ± 0,66	82,19 ± 0,15
O 35	0,33 ± 0,02	209,26 ± 3,64	77,01 ± 0,14
O 36	0,45 ± 0,01	212,84 ± 0,03	77,6 ± 0,19
O 37	0,8 ± 0,05	193,31 ± 2,16	82 ± 0,01
CS 38	0,8 ± 0,05	193,31 ± 2,16	123,7 ± 0,09

S 1 a S 10: óleo de soja; M 11 a M 16: óleo de milho; G 17 a G 22: óleo de girassol; C 23 a C 28: óleo de canola; O 29 a O 37: azeite de oliva extra virgem; CS 38: óleo vegetal misto de canola e soja. Resultados expressos como média ± desvio padrão de três repetições.

Tabela 8 - Composição em porcentagem de ácidos graxos presentes nas amostras de óleo de soja, milho, girassol, canola, azeite de oliva extra virgem e óleo vegetal misto de canola e soja

Ácidos graxos em comum entre as amostras (%)												
Amostra	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1 n-9	C18:2 n-6c	C18:3 n-3	C20:0	C20:1n9	C22:0	C24:0
S 1	0,08 ± 0	10,9 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0	3,03 ± 0,07	21,84 ± 0,12	56,59 ± 0,2	6,41 ± 0,05	0,27 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,4 ± 0,01	0,14 ± 0
S 2	0,08 ± 0	10,96 ± 0,05	0,08 ± 0	0,08 ± 0	3,52 ± 0,13	22,92 ± 0,31	55,52 ± 0,4	5,83 ± 0,14	0,3 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,14 ± 0,01
S 3	0,08 ± 0,02	10,81 ± 1,67	0,09 ± 0,02	0,08 ± 0,01	4,63 ± 0,55	24,55 ± 1,14	53,3 ± 2,35	5,07 ± 0,22	0,45 ± 0,01	0,2 ± 0,03	0,54 ± 0,02	0,2 ± 0,02
S 4	0,08 ± 0,01	11,77 ± 0,65	0,09 ± 0	0,08 ± 0	3,74 ± 0,1	24,2 ± 0,9	53,58 ± 1,87	5,35 ± 0,3	0,33 ± 0,01	0,2 ± 0,01	0,42 ± 0,04	0,15 ± 0,02
S 5	0,08 ± 0	11,4 ± 0,49	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0	3,29 ± 0,13	22,2 ± 1,02	55,5 ± 1,91	6,36 ± 0,25	0,29 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,4 ± 0,01	0,14 ± 0
S 6	0,07 ± 0	11,35 ± 0,42	0,09 ± 0	0,08 ± 0	3,14 ± 0,1	22,3 ± 0,41	55,75 ± 0,53	6,23 ± 0,33	0,28 ± 0,03	0,2 ± 0,01	0,4 ± 0,03	0,14 ± 0,01
S 7	0,08 ± 0	11,18 ± 0,18	0,08 ± 0	0,08 ± 0	3,17 ± 0,02	21,93 ± 0,32	56,03 ± 0,64	6,45 ± 0,13	0,29 ± 0	0,19 ± 0	0,39 ± 0,01	0,14 ± 0
S 8	0,07 ± 0,01	10,6 ± 0,12	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0	4,32 ± 0,05	26,11 ± 0,18	52,36 ± 0,31	5,28 ± 0,13	0,36 ± 0,01	0,18 ± 0	0,41 ± 0,02	0,14 ± 0,01
S 9	0,07 ± 0	11,08 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0	3,91 ± 0,05	21,17 ± 0,11	56,12 ± 0,13	6,57 ± 0,09	0,3 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,13 ± 0
S 10	0,07 ± 0	11,72 ± 0,19	0,07 ± 0	0,09 ± 0	4,62 ± 0,17	26,02 ± 0,36	51,41 ± 0,61	4,49 ± 0,19	0,44 ± 0,03	0,23 ± 0,01	0,59 ± 0,03	0,23 ± 0,02
M 11	0,03 ± 0	12,37 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,07 ± 0	1,88 ± 0	32,01 ± 0,1	51,62 ± 0,04	0,89 ± 0,03	0,44 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,2 ± 0
M 12	0,03 ± 0	12,14 ± 0,03	0,12 ± 0	0,07 ± 0	2,05 ± 0,07	34,9 ± 0,44	48,98 ± 0,53	0,71 ± 0,01	0,44 ± 0,03	0,22 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,18 ± 0,02
M 13	0,04 ± 0	12,54 ± 0,01	0,11 ± 0	0,07 ± 0	1,83 ± 0,03	32,76 ± 0,16	50,85 ± 0,22	0,81 ± 0	0,46 ± 0	0,2 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,2 ± 0
M 14	0,03 ± 0	12,5 ± 0,02	0,13 ± 0	0,07 ± 0	1,87 ± 0,02	33,3 ± 0,09	50,34 ± 0,11	0,81 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,21 ± 0	0,13 ± 0,01	0,17 ± 0
M 15	0,04 ± 0	11,79 ± 0,05	0,11 ± 0	0,06 ± 0	2,51 ± 0,07	34,47 ± 0,3	48,66 ± 0,4	1,4 ± 0,05	0,38 ± 0,02	0,2 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,15 ± 0
M 16	0,03 ± 0	12,86 ± 0,03	0,1 ± 0	0,08 ± 0	2,69 ± 0,02	34,93 ± 0,09	47,03 ± 0,08	0,91 ± 0,01	0,61 ± 0	0,26 ± 0	0,23 ± 0	0,27 ± 0
G 17	0,05 ± 0	5,65 ± 0,01	0,07 ± 0	0,04 ± 0	2,87 ± 0,04	33,57 ± 0,08	56,36 ± 0,15	0,3 ± 0,01	0,2 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,54 ± 0,05	0,18 ± 0,03
G 18	0,06 ± 0	6,3 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,04 ± 0	3,11 ± 0,08	30,59 ± 0,32	58,55 ± 0,45	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0	0,15 ± 0,01	0,53 ± 0,03	0,17 ± 0,02
G 19	0,05 ± 0	5,28 ± 0,08	0,09 ± 0	0,04 ± 0	2,84 ± 0,06	48,46 ± 0,26	41,94 ± 0,12	0,16 ± 0,08	0,19 ± 0,01	0,15 ± 0	0,58 ± 0,04	0,21 ± 0,01
G 20	0,07 ± 0	5,91 ± 0,03	0,07 ± 0	0,03 ± 0	3,17 ± 0,08	27,32 ± 0,24	62,03 ± 0,36	0,25 ± 0,02	0,19 ± 0	0,13 ± 0	0,61 ± 0,02	0,21 ± 0
G 21	0,05 ± 0	5,64 ± 0,03	0,06 ± 0	0,05 ± 0	3,15 ± 0,04	39,19 ± 0,23	49,85 ± 0,25	0,82 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,58 ± 0,03	0,21 ± 0,02
G 22	0,05 ± 0	6,71 ± 0,02	0,06 ± 0	0,07 ± 0	4,73 ± 0,03	27,44 ± 0,07	58,56 ± 0,14	0,55 ± 0	0,36 ± 0	0,18 ± 0,01	0,93 ± 0,01	0,34 ± 0
C 23	0,07 ± 0,01	4,96 ± 0,07	0,25 ± 0,01	0,05 ± 0	2,38 ± 0,09	62,52 ± 0,42	20,42 ± 0,29	6,76 ± 0,22	0,68 ± 0,04	1,04 ± 0,04	0,38 ± 0,02	0,2 ± 0,01
C 24	0,07 ± 0	4,77 ± 0	0,24 ± 0	0,06 ± 0,01	2,09 ± 0,01	61,15 ± 0,12	21,05 ± 0,06	8,19 ± 0,06	0,59 ± 0	1 ± 0,01	0,34 ± 0	0,17 ± 0
C 25	0,08 ± 0,01	5,18 ± 0,86	0,28 ± 0,05	0,06 ± 0,01	2,51 ± 0,4	61,89 ± 2,46	19,01 ± 1,06	8,28 ± 1,52	0,69 ± 0,09	1,21 ± 0,21	0,34 ± 0,02	0,15 ± 0,01
C 26	0,07 ± 0	4,73 ± 0,02	0,18 ± 0,14	0,06 ± 0	2,26 ± 0,01	62,15 ± 0,28	19,7 ± 0,13	8,4 ± 0,07	0,64 ± 0,01	1,05 ± 0,01	0,33 ± 0	0,16 ± 0

Ácidos graxos em comum entre as amostras (%)												
Amostra	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1 n-9	C18:2 n-6c	C18:3 n-3	C20:0	C20:1n9	C22:0	C24:0
C 27	0,06 ± 0	4,95 ± 0,01	0,2 ± 0	0,09 ± 0	3,31 ± 0,01	66,78 ± 0,07	17,44 ± 0,03	3,82 ± 0,01	1,01 ± 0	1,2 ± 0,01	0,55 ± 0	0,33 ± 0
C 28	0,06 ± 0	5,05 ± 0,03	0,2 ± 0	0,09 ± 0	3,33 ± 0,02	64,16 ± 0,12	18,12 ± 0,06	5,79 ± 0,02	0,98 ± 0,01	1,14 ± 0	0,54 ± 0	0,31 ± 0
O 29	0,00	11,97 ± 0,03	0,81 ± 0,03	0,08 ± 0	2,62 ± 0,08	76,16 ± 0,24	7,07 ± 0,12	0,63 ± 0,05	0,29 ± 0,06	0,21 ± 0,03	0,1 ± 0,02	0,05 ± 0
O 30	0,02	13,58 ± 0,02	1,08 ± 0,02	0,1 ± 0	3,24 ± 0,05	72,23 ± 0,06	8,16 ± 0,04	0,85 ± 0,02	0,4 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,11 ± 0	0,06 ± 0
O 31	0,00	12,37 ± 0,2	0,93 ± 0,04	0,06 ± 0	2,69 ± 0,07	76,22 ± 0,34	6,33 ± 0,18	0,64 ± 0,03	0,36 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,05 ± 0,01
O 32	0,02 ± 0	18 ± 0,1	2,13 ± 0,06	0,08 ± 0	1,97 ± 0,06	60,71 ± 0,29	15,52 ± 0,22	0,84 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,06 ± 0,01
O 33	0,00	13 ± 0,08	0,91 ± 0,02	0,05 ± 0	2,83 ± 0,08	69,46 ± 0,23	12,23 ± 0,22	0,74 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,05 ± 0
O 34	0,00	14,67 ± 0,06	1,24 ± 0,04	0,05 ± 0	2,1 ± 0,05	68,04 ± 0,2	12,4 ± 0,16	0,76 ± 0,03	0,35 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,06 ± 0
O 35	0,00	11,16 ± 0,09	0,77 ± 0,01	0,04 ± 0	3,18 ± 0,04	79,57 ± 0,14	3,95 ± 0,02	0,65 ± 0,01	0,34 ± 0	0,2 ± 0	0,09 ± 0	0,05 ± 0
O 36	0,00	10,82 ± 0,07	0,71 ± 0,03	0,05 ± 0	3,25 ± 0,1	79,06 ± 0,12	4,72 ± 0,1	0,67 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,1 ± 0	0,05 ± 0
O 37	0,00	13,97 ± 0,05	1,2 ± 0,01	0,14 ± 0	2,76 ± 0,04	73,28 ± 0,14	7,28 ± 0,05	0,57 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,27 ± 0	0,08 ± 0,07	0,05 ± 0
CS 38	0,06 ± 0	10,56 ± 0,62	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0	4,61 ± 0,26	31,62 ± 1,79	43,8 ± 2,64	4,22 ± 0,27	0,5 ± 0,03	0,33 ± 0,02	0,59 ± 0,03	3,53 ± 5,67

S 1 a S 10: óleo de soja; M 11 a M 16: óleo de milho; G 17 a G 22: óleo de girassol; C 23 a C 28: óleo de canola; O 29 a O 37: azeite de oliva extra virgem; CS 38: óleo vegetal misto de canola e soja. Resultados expressos como média ± desvio padrão de três repetições; ni: ácido graxo não identificado.

Tabela 9 - Composição dos óleos vegetais e azeites de oliva extra virgem em relação aos grupos de ácidos graxos (saturados, mono e polinsaturados), ácidos oleico, linoleico, alfa linolênico e razão entre linoleico e alfa-linolênico.

Amostra	Grupos de ácidos graxos (%)						
	SFA	MUFA	PUFA	Oleico	Linoleico	Alfa-linolênico	ω -6/ ω -3
S 1	14,89±0,11	22,1±0,13	63±0,24	21,84 ± 0,12	56,59 ± 0,2	6,41 ± 0,05	8,83
S 2	15,46±0,22	23,19±0,32	61,35±0,54	22,92 ± 0,31	55,52 ± 0,4	5,83 ± 0,14	9,52
S 3	16,79±2,25	24,85±1,14	58,36±2,53	24,55 ± 1,14	53,3 ± 2,35	5,07 ± 0,22	10,52
S 4	16,58±0,68	24,49±0,91	58,93±1,58	24,2 ± 0,9	53,58 ± 1,87	5,35 ± 0,3	10,02
S 5	15,67±0,63	22,47±1,03	61,86±1,67	22,2 ± 1,02	55,5 ± 1,91	6,36 ± 0,25	8,73
S 6	15,44±0,53	22,58±0,4	61,98±0,4	22,3 ± 0,41	55,75 ± 0,53	6,23 ± 0,33	8,94
S 7	15,32±0,19	22,2±0,33	62,48±0,51	21,93 ± 0,32	56,03 ± 0,64	6,45 ± 0,13	8,69
S 8	15,99±0,04	26,37±0,18	57,64±0,22	26,11 ± 0,18	52,36 ± 0,31	5,28 ± 0,13	9,92
S 9	15,93±0,04	21,38±0,11	62,69±0,14	21,17 ± 0,11	56,12 ± 0,13	6,57 ± 0,09	8,54
S 10	17,77±0,43	26,32±0,37	55,9±0,8	26,02 ± 0,36	51,41 ± 0,61	4,49 ± 0,19	11,45
M 11	15,13 ± 0,01	32,36 ± 0,08	52,51 ± 0,07	32,01 ± 0,1	51,62 ± 0,04	0,89 ± 0,03	58,11
M 12	10,05 ± 8,71	23,49 ± 20,34	33,13 ± 28,69	34,9 ± 0,44	48,98 ± 0,53	0,71 ± 0,01	68,82
M 13	15,27 ± 0,06	33,07 ± 0,17	51,66 ± 0,22	32,76 ± 0,16	50,85 ± 0,22	0,81 ± 0	62,77
M 14	15,21 ± 0,03	33,64 ± 0,09	51,15 ± 0,12	33,3 ± 0,09	50,34 ± 0,11	0,81 ± 0,01	62,20
M 15	15,15 ± 0,14	34,78 ± 0,3	50,07 ± 0,44	34,47 ± 0,3	48,66 ± 0,4	1,4 ± 0,05	34,64
M 16	16,77 ± 0,01	35,29 ± 0,09	47,93 ± 0,08	34,93 ± 0,09	47,03 ± 0,08	0,91 ± 0,01	51,94
G 17	9,53 ± 0,14	33,81 ± 0,09	56,66 ± 0,16	33,57 ± 0,08	56,36 ± 0,15	0,3 ± 0,01	185,61
G 18	10,42 ± 0,14	30,81 ± 0,32	58,77 ± 0,46	30,59 ± 0,32	58,55 ± 0,45	0,21 ± 0,01	273,98
G 19	9,2 ± 0,16	48,69 ± 0,25	42,1 ± 0,19	48,46 ± 0,26	41,94 ± 0,12	0,16 ± 0,08	254,75
G 20	10,18 ± 0,14	27,53 ± 0,24	62,29 ± 0,38	27,32 ± 0,24	62,03 ± 0,36	0,25 ± 0,02	245,25
G 21	9,89 ± 0,05	39,44 ± 0,23	50,67 ± 0,26	39,19 ± 0,23	49,85 ± 0,25	0,82 ± 0,01	60,49
G 22	13,2 ± 0,07	27,68 ± 0,08	59,11 ± 0,14	27,44 ± 0,07	58,56 ± 0,14	0,55 ± 0	106,01
C 23	8,76 ± 0,21	63,89 ± 0,43	27,36 ± 0,48	62,52 ± 0,42	20,42 ± 0,29	6,76 ± 0,22	3,02
C 24	8,12 ± 0,01	62,46 ± 0,12	29,41 ± 0,12	61,15 ± 0,12	21,05 ± 0,06	8,19 ± 0,06	2,57
C 25	9,05 ± 1,39	63,47 ± 2,2	27,48 ± 0,92	61,89 ± 2,46	19,01 ± 1,06	8,28 ± 1,52	2,29
C 26	8,27 ± 0,02	63,44 ± 0,21	28,29 ± 0,2	62,15 ± 0,28	19,7 ± 0,13	8,4 ± 0,07	2,35
C 27	10,28 ± 0,03	68,26 ± 0,06	21,45 ± 0,03	66,78 ± 0,07	17,44 ± 0,03	3,82 ± 0,01	4,57
C 28	10,35 ± 0,06	65,56 ± 0,12	24,09 ± 0,07	64,16 ± 0,12	18,12 ± 0,06	5,79 ± 0,02	3,13
O 29	15,12 ± 0,14	77,18 ± 0,18	7,7 ± 0,15	76,16 ± 0,24	7,07 ± 0,12	0,63 ± 0,05	11,15
O 30	17,49 ± 0,07	73,5 ± 0,05	9,01 ± 0,05	72,23 ± 0,06	8,16 ± 0,04	0,85 ± 0,02	9,63
O 31	15,64 ± 0,09	77,4 ± 0,3	6,96 ± 0,21	76,22 ± 0,34	6,33 ± 0,18	0,64 ± 0,03	9,93
O 32	20,55 ± 0,01	63,02 ± 0,24	16,36 ± 0,24	60,71 ± 0,29	15,52 ± 0,22	0,84 ± 0,02	18,55
O 33	16,43 ± 0,04	70,6 ± 0,22	12,97 ± 0,24	69,46 ± 0,23	12,23 ± 0,22	0,74 ± 0,02	16,57
O 34	17,33 ± 0,02	69,52 ± 0,17	13,15 ± 0,19	68,04 ± 0,2	12,4 ± 0,16	0,76 ± 0,03	16,41
O 35	14,86 ± 0,13	80,54 ± 0,14	4,6 ± 0,02	79,57 ± 0,14	3,95 ± 0,02	0,65 ± 0,01	6,08
O 36	14,64 ± 0,07	79,96 ± 0,1	5,4 ± 0,13	79,06 ± 0,12	4,72 ± 0,1	0,67 ± 0,02	7,00
O 37	17,4 ± 0,06	74,74 ± 0,12	7,85 ± 0,06	73,28 ± 0,14	7,28 ± 0,05	0,57 ± 0,01	12,77
CS 38	19,95 ± 4,73	32,03 ± 1,82	48,02 ± 2,91	31,62 ± 1,79	43,8 ± 2,64	4,22 ± 0,27	10,38

SFA: ácidos graxos saturados; MUFA: ácidos graxos polinsaturados; PUFA: ácidos graxos polinsaturados; ω -6: ácido linoleico; ω -3: ácido alfa-linolênico; ω -6/ ω -3: razão entre ácido linoleico e alfa-linolênico.

S 1 a S 10: óleo de soja; M 11 a M 16: óleo de milho; G 17 a G 22: óleo de girassol; C 23 a C 28: óleo de canola; O 29 a O 37: azeite de oliva extra virgem; CS 38: óleo vegetal misto de canola e soja. Resultados expressos como média ± desvio padrão de três repetições; ni: ácido graxo não identificado.