



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS CAMPO MOURÃO
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos**

LARISSA NAIDA ROSA

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE
ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS EMPREGANDO-SE ANÁLISE
MULTITABELAS**

Dissertação

CAMPO MOURÃO

2017

LARISSA NAIDA ROSA

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE
ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS EMPREGANDO-SE ANÁLISE
MULTITABELAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos, do Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTA - Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Câmpus Campo Mourão.

**CAMPO MOURÃO
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

R788a

Rosa, Larissa Naida

Avaliação de propriedades físicas e químicas de óleos vegetais comestíveis empregando-se análise multitabelas / Larissa Naida Rosa – 2017.

63 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Patricia Valderrama

Coorientador: Paulo Henrique Março

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Campo Mourão, 2017.

Inclui bibliografias.

1. Análise cromatográfica. 2. Óleo de arroz 3. Alimentos – Dissertações. I. Valderrama, Patricia, orient. II. Março, Paulo Henrique, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. III. Título.

CDD: 664

Biblioteca Câmpus Medianeira
Marci Lucia Nicodem Fischborn CRB 9/1219



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS EMPREGANDO-SE ANÁLISE MULTITABELAS

Por

LARISSA NAIDA ROSA

Essa dissertação foi apresentada às quatorze horas, do dia vinte e quatro de fevereiro de dois mil e dezessete, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Linha de 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.

Profa. Dra. Patrícia Valderrama (Orientadora – PPGTA)

Prof. Dr. Augusto Tanamati (Membro Externo – UTFPR)

Prof. Dr. Rafael Carlos Eloy Dias (Membro Externo – IFC Campus Araquari)

Orientador
Professora Dr^a. Patrícia Valderrama

Coorientador
Professor Dr. Paulo Henrique Março

Dedico este trabalho aos meus pais Sofia e Teodózio (in memoriam), minhas irmãs Gorette, Ana Paula (in memoriam) e Vanessa, minha sobrinha Ana Sofia e especialmente meu marido Roberto pelo apoio incondicional e constante.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia.

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, aos meus amados pais Sofia (*in memoriam*) e Teodózio (*in memoriam*), que falta vocês me fazem, mas sei que sempre estarão me iluminando de onde estiver!!! As minhas irmãs Gorette, Ana Paula (*in memoriam*) e Vanessa, além da minha sobrinha Ana Sofia.

E o que dizer a você Roberto? Obrigada pela paciência, pelo incentivo, pela força e principalmente pelo carinho. Valeu todo o sofrimento e renúncia, hoje estamos colhendo, juntos, os frutos do nosso empenho. Essa vitória é muito mais sua do que minha!

Agradeço a minha professora orientadora Prof. Dr^a. Patrícia Valderrama, que teve paciência e que me ajudou bastante á concluir este trabalho, obrigada pela sua compreensão e amizade! Eu posso dizer que a minha formação, inclusive pessoal, não teria sido a mesma sem a sua pessoa.

Registro também meu agradecimento ao meu co-orientador Prof. Dr. Paulo Henrique Março pela orientação em momentos importantes do estudo, pela amizade, apoio e paciência. E a todos os professores do curso, que foram tão importantes na minha vida acadêmica.

Aos meus amigos que fiz durante o mestrado Anderson, Juliana, Jacqueline, Thays e Rhayanna. Pela amizade, companheirismo, alegrias e tristezas compartilhadas.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena!

Poema da Paz

O dia mais belo: hoje
A coisa mais fácil: errar
O maior obstáculo: o medo
O maior erro: o abandono
A raiz de todos os males: o egoísmo
A distração mais bela: o trabalho
A pior derrota: o desânimo
Os melhores professores: as crianças
A primeira necessidade: comunicar-se
O que traz felicidade: ser útil aos demais
O pior defeito: o mau humor
A pessoa mais perigosa: a mentirosa
O pior sentimento: o rancor
O presente mais belo: o perdão
O mais imprescindível: o lar
A rota mais rápida: o caminho certo
A sensação mais agradável: a paz interior
A maior proteção efetiva: o sorriso
O maior remédio: o otimismo
A maior satisfação: o dever cumprido
A força mais potente do mundo: a fé
As pessoas mais necessárias: os pais
A mais bela de todas as coisas: O AMOR!

Madre Teresa de Calcutá

Resumo Geral

Atualmente têm-se verificado um aumento acentuado na demanda de mercado em relação a óleos vegetais das mais diversas fontes naturais. Os óleos vegetais são extraídos na sua maioria das sementes de plantas, formados por ésteres de glicerina e uma mistura de ácidos graxos, esteróis, tocoferóis e resíduos minerais. Medições rápidas e não destrutivas dos parâmetros relacionados com a qualidade de alimentos estão avançando devido ao progresso da espectroscopia, pois permitem aos pesquisadores obter informações importantes dos componentes químicos e físicos dos alimentos. Nesse sentido, a quimiometria colabora para a transformação dos sinais analíticos de amostras complexas em informações úteis, o método quimiométrico empregado nos estudos foi a análise multitabelas (ComDim), cujo objetivo foi avaliar tabelas (ou matrizes) de dados adquiridos para as mesmas amostras (isto é, um conjunto de matrizes de dados com o mesmo número de linhas, mas não necessariamente o mesmo número de variáveis). Com a aplicação do método ComDim foram obtidos gráficos informativos que mostraram a relação entre as amostras e suas variáveis, além de permitir avaliar em qual das tabelas analisadas encontra-se a informação predominante. Como resultado da primeira pesquisa, o método ComDim permitiu realizar um reconhecimento de padrão não supervisionado auxiliando na identificação de semelhanças e diferenças entre as amostras de óleos e azeites de oliva. Para os óleos de arroz foi possível correlacionar as regiões espectrais do UV-Vis e NIR, bem como as análises físico químicas inferindo sobre início e estágios mais avançados das reações de degradação.

Palavras chaves: Óleos vegetais, Espectroscopia, ComDim, Quimiometria.

Abstract

We currently have a marked increase in market demand for vegetable oils from a variety of natural sources. Vegetable oils are extracted mostly from plant seeds, consisting of glycerol esters and a mixture of fatty acids, esters, tocopherols and mineral residues. Fast and non-destructive measurements of food quality data are advancing due to the progress of spectroscopy, for research researchers to obtain important data of the chemical and physical components of food. In this sense, chemometrics collaborates to transform the analytical signals of complex samples into useful information, the chemometric method used in the studies was the multi-table analysis (ComDim), whose objective was to evaluate tables (or matrices) of data acquired for the same samples (that is, a set of data arrays with the same number of rows, but not necessarily the same number of rows). With the application of the ComDim method, informative graphs were obtained that showed the relation between the samples and their variables, besides allowing to evaluate in which of the analyzed tables the predominant information is found. As a result of the first research, the ComDim method allowed the realization of an unsupervised pattern recognition, aiding in the identification of similarities and differences between samples of oils and olive oils. For rice oils it was possible correlates UV-Vis and NIR spectral regions, also physical-chemical analysis and attribute the start and advanced stages for degradation reactions.

Key Words: Vegetable oils, Espectroscopy, ComDim, Chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas para aplicação do método ComDim.....	20
Figura 2 – (A) Espectros UV-Vis. (B) Primeira derivada dos espectros NIR....	27
Figura 3 – Resultado da análise multitabelas ComDim para cada componentes comuns (CC) 1, 2, 3 e 4. (A) <i>Scores</i> . (B) <i>Saliences</i> e (C) <i>Loadings</i>	30
Figura 4 – Espectros UV-Vis de amostras de óleo de arroz do Uruguai (A) e Brasil (B).....	44
Figura 5 – Primeira derivada dos espectros NIR de amostras de óleo de arroz do Uruguai (A) e Brasil (B).....	44
Figura 6 – <i>Scores</i> das amostras de óleo de arroz termicamente degradadas. (A) <i>Scores</i> de CC1 da amostra Uruguaia e (B) <i>Scores</i> de CC2 da amostra Brasileira.....	46
Figura 7 – <i>Salience</i> para as amostras de óleo de arroz termicamente degradadas. (A) <i>Salience</i> de CC1 da amostra Uruguaia e (B) <i>Salience</i> de CC2 da amostra Brasileira.....	47
Figura 8 – <i>Loadings</i> para as amostras de óleo de arroz termicamente degradadas. (A) <i>Loadings</i> de CC1 da amostra Uruguaia e (B) <i>Loadings</i> de CC2 da amostra Brasileira.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos óleos vegetais comestíveis em termos de ácidos graxos determinado por CG-FID (g ácidos graxos g ⁻¹ óleo).....	28
Tabela 2 - Resumo dos resultados do ComDim para avaliação dos óleos vegetais.....	35
Tabela 3 – Características físicas e químicas do óleo de arroz.....	39
Tabela 4 – Resultados de análises físico-químicas do óleo de arroz.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS

CC – Componente Comum

CC1 – Componente Comum 1

CC2 – Componente Comum 2

CC3 – Componente Comum 3

CC4 – Componente Comum 4

CCSWA – Common Component and Specific Weights Analysis

CG-FID – Cromatografia Gasosa com detecção por ionização em chama

ComDim – Common Dimension

FAME – Ácidos graxos de ésteres metílicos

FID – Detector por ionização de chama

MUFA – Ácidos Graxos Monoinsaturados

NaOH – Hidróxido de Sódio

NIR – Infravermelho Próximo

n-3 – Ácidos Graxos Ômega 3

n-6 – Ácidos Graxos Ômega 6

PUFA – Ácidos graxos Poliinsaturados

Savgol – Savitzky & Golay

SFA – Ácidos Graxos Saturados

UV-Vis – Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	16
1. INTRODUÇÃO GERAL	17
1.1 ÓLEOS VEGETAIS	17
1.2 QUIMIOMETRIA	18
1.3 MÉTODO PARA ANÁLISE MULTITABELAS – ComDim.....	19
2. OBJETIVOS	23
2.1 Objetivo Geral	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23
CAPÍTULO II	24
2. ANÁLISE DE DADOS EM MULTITABELAS USANDO O COMDIM PARA AVALIAÇÃO DE AMOSTRAS COMPLEXAS: CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS	25
2.1 INTRODUÇÃO	25
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
2.2.1 Amostras e procedimentos gerais.....	26
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
2.4 CONCLUSÕES.....	36
CAPÍTULO III	37
3. AVALIAÇÃO MULTITABELAS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE ARROZ	38
3.1 INTRODUÇÃO.....	38
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	40
3.2.1 Amostras e procedimentos gerais	40
3.2.2 Determinação da acidez	40
3.2.3 Determinação de índice de peróxido	41
3.2.4 Determinação do índice de iodo pelo método de Wijs.....	41
3.2.5 Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta	42
3.2.6 Determinação do índice de refração.....	42
3.2.7 Espectroscopia NIR	43
3.2.8 Espectroscopia UV-Vis	43
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.4 CONCLUSÃO	49
CAPÍTULO IV	51
4. CONCLUSÃO GERAL	52
5. REFERÊNCIAS	53
ANEXO A – Artigo publicado	63

APRESENTAÇÃO

Esta dissertação é composta por 4 capítulos. No Capítulo 1 é apresentado uma introdução geral sobre óleos vegetais das mais diversas fontes de extração, um breve histórico sobre a quimiometria, descrição do método quimiométrico de reconhecimento de padrão não supervisionado baseado em análise multitabelas, ComDim e os objetivos geral e específicos desta pesquisa.

No Capítulo 2, é apresentada a primeira aplicação dessa dissertação, intitulada “Análise de dados em multitabelas usando o ComDim para avaliação de amostras complexas: caracterização de óleos comestíveis”. Os resultados dessa aplicação encontram-se publicados no periódico científico **Analytica Chimica Acta (ROSA, L. N.; FIGUEIREDO, L. C.; BONAFÉ, E. G.; COQUEIRO, A.; VISENTAINER, J. V.; MARÇO, P. H.; RUTLEDGE, D. N.; VALDERRAMA, P. Multi-block data analysis using ComDim for the evaluation of complex samples: characterization of edible oils. Analytica Chimica Acta, n. 961, p. 42-48, 2017, DOI: 10.1016/j.aca.2017.01.019).**

O Capítulo 3 apresenta a segunda aplicação desenvolvida e consiste na “Avaliação multitabelas da degradação térmica do óleo de arroz”. Os resultados referentes a essa aplicação serão divulgados em periódico científico e encontra-se em fase de redação.

No Capítulo 4 será apresentado uma conclusão geral acerca das pesquisas desenvolvidas.

CAPÍTULO I

Introdução Geral

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1 ÓLEOS VEGETAIS

Entende-se por óleos vegetais, um conjunto de compostos orgânicos, o glicerol, ácidos graxos e compostos desta condensação, chamados de triglicerídeos (MORETTO & FETT, 1998). Também são constituídos de substâncias como esteróis, tocoferóis, fenóis, flavonóides, compostos voláteis, vitaminas e pigmentos (APARÍCIO & APARICIO-RUÍZ, 2000). As propriedades químicas, físicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas de triglicerídeos (VIANNI & BRAZ-FILHO, 1996).

Os lipídios são biomoléculas caracterizadas pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e insolubilidade em água, sendo componentes essenciais das estruturas biológicas. Encontram-se distribuídos nos tecidos, principalmente nas membranas celulares e nas células de gordura. Ocupam funções metabólicas como: reações enzimáticas, transmissão de impulsos nervosos, armazenamento de memória e síntese de hormônios. São também veículos de vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenoides, esteróis e são fonte de ácidos graxos essenciais (JORGE, 2009). Porém, os lipídios indicados ao consumo humano são os que não propiciam o surgimento de doenças coronárias e que não comprometem as vias circulatórias (RAPOSO, 2010), como por exemplo, ácidos graxos poliinsaturados e ácidos graxos essenciais (ω -3 e ω -6), encontrados nas mais diversas fontes vegetais.

A extração de óleos vegetais a partir de diversas plantas vem aumentando, e estes fazem parte da dieta humana (REDA & CARNEIRO, 2007). As características e composição do óleo que é extraído de sementes de oleaginosas ou de frutos dependem da sua matriz, como também, fatores como solo, clima, tratamento, colheita e processo químico que pode ocorrer durante o armazenamento (PARK & LEE, 2003). Óleos comestíveis são utilizados pela indústria de alimentos devido às características nutricionais e sua influência sobre o odor e sabor dos produtos alimentares (SZYDLOWSKA-CZERNIAK, 2013), sendo importante fonte de energia, auxilia no funcionamento regular do

organismo, como veículo no transporte de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais (principalmente ácido linoleico – $\omega 6$) (LINDLEY, 1998).

As matérias primas vegetais para a indústria de óleos podem ser divididas em três categorias: cereais, oleaginosas e leguminosas. Os óleos de milho, arroz e trigo são encontrados na categoria de cereais, por serem cultivados por interesse em sua fração amilácea e proteica do endosperma. Os óleos de amendoim e soja são enquadrados na categoria de leguminosas, apresentando elevado conteúdo de óleo, alta qualidade proteica e versatilidade de uso. Dentro da categoria oleaginosa, estão incluídos os óleos de canola, girassol, gergelim, amendoim, palma, coco, oliva e algodão (BLOCK & BARRERA-ARELLANO, 2009).

O óleo se difere do azeite pelo fato de que os óleos são produzidos utilizando processos químicos que envolvem a utilização de solventes enquanto que os azeites são provenientes da polpa de frutos (oliva e dendê, por exemplo), são extraídos por processos de prensagem mecânica a frio ou a quente sem a utilização de reagentes químicos, dependendo das características do azeite que se busca produzir e a qualidade inicial da matéria prima (ALVES, 2010; BLOCK & BARRERA-ARELLANO, 2009; JORGE, 2009).

1.2 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é uma disciplina da química que utiliza métodos estatísticos e matemáticos, com a finalidade de fornecer o máximo de informações quando da análise de dados químicos (MASSART et al., 1989). Está relacionada a processos que transformam dados complexos e sinais analíticos em informações úteis, bem como na modelagem de dados espectrais para prever as concentrações de um analito de interesse (ASCENCIO et al.; 2010; GHOSH & JAVAS, 2009).

O avanço da espectroscopia proporcionou a obtenção de medições rápidas e não destrutivas que são relacionadas com a qualidade de alimentos e permite a obtenção de informações sobre os componentes químicos e físicos destes. Existem diferentes técnicas de espectroscopias empregadas para estudar as relações entre estrutura e função em alimentos, avaliar a qualidade, segurança e características sensoriais, investigar infecções fúngicas em matérias de origem vegetal, ou para estudar a mobilidade dos diferentes

compostos químicos nos alimentos (SKJERVOLD et al.;2003; GHOSH & JAVAS; 2009). Entretanto, muitas técnicas espectroscópicas geram sinais não seletivos e, portanto, a quimiometria torna-se imprescindível para extrair dos resultados uma maior quantidade de informação e auxiliar na sua interpretação.

O crescimento e desenvolvimento da quimiometria juntamente com o uso da espectroscopia permitiu a aquisição de uma grande quantidade de informação sobre uma amostra em pouco tempo (SOUZA & POPPI, 2012). A partir de espectros na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e infravermelho próximo (NIR) o uso de métodos quimiométricos tornou possível a interpretação dos dados de forma a obter informações facilitando a interpretação e a obtenção de uma maior quantidade de informações relevantes sobre as amostras em estudo (KILLNER et al., 2011).

A quimiometria encontrou na análise de alimentos amplas possibilidades de aplicações, como por exemplo, planejando e otimizando experimentos, obtendo conhecimento geral de sistemas químicos e extraíndo informações relevantes das amostras (reconhecimento de padrões), abrangendo tópicos de calibração multivariada, processamento de sinais, classificação, entre outros (FERREIRA et al.; 1999).

O emprego das espectroscopias aliadas à quimiometria tem sido investigado em análise de óleos vegetais, por exemplo, no sentido da autenticação (ALVES & VALDERRAMA; 2015), fraudes e adulterações (VALDERRAMA et al.; 2014; CHRISTY et al.; 2004), estudos de degradação (GONÇALVES et al.; 2014; GONÇALVES et al.; 2014b; GONÇALVES et al.; 2015; VALDERRAMA et al.; 2011) e na distinção entre óleos vegetais crus e refinados (GIACOMELLI et al. 2006). Métodos espectroscópicos combinados com métodos quimiométricos podem ser utilizados em aplicações tanto qualitativas quanto quantitativas de um determinado analito (NAES et al., 2002).

1.3 MÉTODO PARA ANÁLISE MULTITABELAS – ComDim

O método de análise multitabelas é um método quimiométrico de reconhecimento de padrão não supervisionado, cujo objetivo é avaliar tabelas (ou matrizes) de dados adquiridos para o mesmo número de amostras (isto é, um conjunto de matrizes de dados com o mesmo número de linhas, mas não

necessariamente o mesmo número de variáveis). Um método de análise multitabelas é o “*Common Component and Specific Weights Analysis*” - CCSWA, e uma implementação derivada do método CCSWA é denominada “*Common Dimension*” – ComDim.

Diferentes métodos para análise multitabelas (também chamados de métodos de análise multiblocos) estão disponíveis para o estudo simultâneo de vários conjuntos de matrizes com diferentes variáveis descrevendo a mesma amostra (PLAEHN & LUNDAHL, 2006; PLAEHN & LUNDAHL, 2007; MUTEKI & MACGREGOR, 2007; HÖSKULDSSON, 2008). Estes métodos podem ser úteis para avaliar informações sobre o mesmo conjunto de amostras contendo sinais adquiridos utilizando diferentes técnicas (BOUVERESSE et al., 2011).

Como resultado da aplicação do método ComDim, uma série de matrizes de dados (para um mesmo conjunto de amostras) oriundas de diferentes técnicas analíticas podem ser transformadas em gráficos informativos que mostram a relação entre as amostras nos componentes comuns (CC), e variáveis no gráfico dos *loadings*. O gráfico das *saliences* tem importância primordial, pois permitirá avaliar em qual das tabelas analisadas encontra-se a informação predominante para o padrão de agrupamento em cada um dos CC. Na Figura 1 é ilustrado as etapas envolvidas no processo para aplicação do método ComDim.

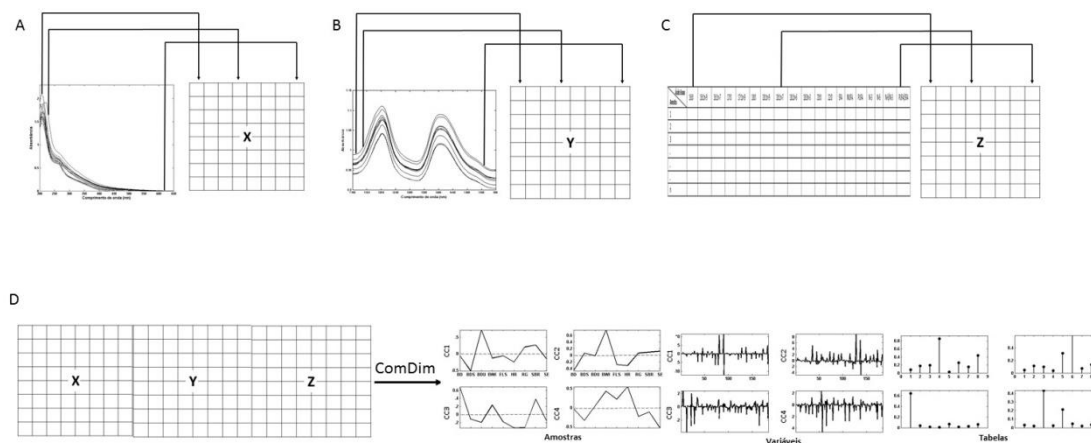


Figura 1 – Etapas da aplicação do método ComDim.

De acordo com a Figura 1, nas etapas A, B e C os espectros UV-Vis, os espectros NIR e os resultados para a composição em ácidos graxos, por

exemplo, são organizados no formato de matrizes **X**, **Y** e **Z**, respectivamente. Nesse processo, cada linha da matriz **X**, por exemplo, representa uma amostra, ou seja, espectro de um determinado tipo de óleo ou azeite, enquanto que cada coluna contém o valor da absorbância em um determinado comprimento de onda, ou a composição em ácido graxo. Na Figura 1D, as matrizes **X**, **Y** e **Z**, são dispostas lado a lado formando uma hipermatriz onde o método ComDim é aplicado e fornece como resultados três gráficos: um gráfico de *scores* dos CC que fornece informações sobre as amostras, um gráfico de pesos ou *loadings* dos CC que fornece informações sobre as variáveis, e um gráfico de *saliences* que mostra em qual das tabelas analisadas está a informação predominante para o padrão de semelhanças e diferenças entre as amostras observado no gráfico dos *scores*.

O método ComDim de análise multitabelas calcula iterativamente, para cada CC, uma série de vetores de *scores* (coordenadas das amostras na dimensão comum). Cada tabela ou matriz tem um peso específico, chamado de *saliência* (*salience*), associado com cada dimensão no espaço comum. As diferenças significativas nos valores dos pesos (*loadings*) específicos para uma dada dimensão refletem o fato da dimensão conter informações que estavam presente em alguns blocos mas não em outros. A ideia principal do método ComDim consiste em calcular uma soma ponderada da matriz de variância-covariância de cada bloco e, em seguida extrair seu primeiro componente principal normalizado denominado como primeiro CC (ou primeira dimensão comum). O algoritmo, em seguida, calcula iterativamente o peso de cada bloco para o CC calculado. Finalmente, a porcentagem de variabilidade extraída pelo CC pode ser computada (QANNARI et al.; 2000; QANNARI et al.; 1995).

A análise multitabelas através do método ComDim foi empregada, por exemplo, para o estudo de maçãs de dois cultivares diferentes em três níveis de maturação a partir de espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras intactas (BOUVERESSE et al.; 2011), em análises sensoriais (QANNARI et al.; 2000; QANNARI et al.; 1995), no estudo de propriedades de lignina através de ressonância magnética nuclear na avaliação da concentração, forma física e nível de umidade (BOUVERESSE et al.; 2011); na avaliação da preferência de consumidores (QANNARI et al.; 2001) e na avaliação de vinhos provenientes de três safras consecutivas empregando

espectroscopia na região do infravermelho e fluorescência molecular (BOUVERESSE et al.; 2011). O método ComDim foi empregado a dados de espectroscopia UV-Vis-NIR de óleo de noz macadâmia submetido ao tratamento térmico (ROSA et al.; 2016). Este método também foi utilizado na avaliação da estabilidade oxidativa de óleos de chia encapsulado e *in natura* (GUIMARÃES et al.; 2016), na avaliação da composição química de nozes e sementes comestíveis (ROSA et al.; 2016) e para avaliação do perfil livre de bolos contendo maçã e yacon (TORMENA et al.; 2016).

Neste trabalho os óleos comestíveis serão avaliados por meio de diferentes técnicas analíticas através da análise multitabelas ComDim.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Empregar a análise multitabelas (ComDim) para avaliar informações sobre um conjunto de amostras de óleos vegetais.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Aplicar métodos espectroscópicos (UV-Vis e NIR) e cromatográficos no estudo de óleos vegetais e azeites de oliva, e através da análise multitabelas (ComDim) identificar padrões de semelhanças e diferenças entre as amostras.
- ✓ Degradar amostras de óleo de arroz simulando um processo de fritura, realizar análises físico-químicas (índice de iodo, índice de refração, índice de peróxido, índice de acidez e extinção específica) e métodos espectroscópicos (UV-Vis e NIR) e identificar padrões de semelhanças e diferenças entre as temperaturas através da análise multitabelas (ComDim).

CAPÍTULO II

**Análise de dados em multitabelas usando o ComDim
para avaliação de amostras complexas: caracterização
de óleos comestíveis**

2. ANÁLISE DE DADOS EM MULTITABELAS USANDO O COMDIM PARA AVALIAÇÃO DE AMOSTRAS COMPLEXAS: CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS

2.1 INTRODUÇÃO

O número de estudos envolvendo diferentes tipos de óleos e ferramentas quimiométricas aumentaram consideravelmente nos últimos anos. Uma pesquisa realizada no site “ScienceDirect” com as palavras “óleo” e “quimiometria” mostrou um aumento de 39 artigos em 2000 para 366 artigos para 2015. Existem vários tipos de aplicações, incluindo: avaliação de autenticidade (ALVES & VALDERRAMA, 2015), fraude e adulteração (VALDERRAMA et al., 2014; CHRISTY et al., 2014), estudos de degradação (GONÇALVES et al., 2014; GONÇALVES et al., 2014b; GONÇALVES et al., 2014; GONÇALVES et al., 2015; VALDERRAMA et al., 2011) e a distinção de óleos vegetais crus e refinados (GIACOMELLI & MATTEA, 2006).

Óleos vegetais são um dos produtos alimentícios mais produzidos e consumidos no mundo. Eles constituem uma fração importante da dieta humana devido ao conteúdo energético e componente nutricional (HU et al., 2014). Embora existam muitos tipos de óleos novos disponíveis, há muito pouco estudo para investigar e caracterizar esses óleos em grande parte devido a sua baixa produção industrial. Entretanto, as condições de armazenamento e processamento têm influência direta sobre suas características e benefícios (LE DRÉAU et al., 2009), por isso, estes novos óleos devem ser analisados.

Entre as ferramentas quimiométricas que podem ser usadas para investigar esses produtos estão os métodos de análise multitabelas. Esses métodos podem avaliar simultaneamente várias tabelas (ou matrizes) de dados adquiridos para as mesmas amostras (isto é, um conjunto de matrizes de dados diferentes com o mesmo número de linhas, mas não necessariamente o mesmo número de colunas). A análise multitabelas pode ser útil para extrair informação sobre o mesmo conjunto de amostras para as quais os sinais foram adquiridos utilizando diferentes técnicas (BOUVERESSE et al., 2011). Para avaliar a composição e caracterizar os óleos comestíveis com base na cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-FID), na

espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis), foi utilizada uma implementação do método multitabelas denominado “Common Dimension” ComDim.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Amostras e procedimentos gerais

Trinta e duas amostras de óleos de diferentes fontes vegetais foram analisadas neste estudo: amêndoa do Brasil (1), canola do Brasil (2), cártamo do Brasil (3), sementes de girassol do Brasil (4), girassol do Brasil (5), nozes do Brasil (6), gergelim do Brasil (7), e da Hungria (8), arroz da Tailândia (9), Brasil (10) e Uruguai (11), chia do Brasil (12), mostarda do Reino Unido (13), avelã do Brasil (14) e França (15), linhaça do Brasil (16), azeite de oliva extra light da Hungria (17), azeite de oliva extra virgem do Chile (18) e Grécia (19), azeite de oliva refinado da Itália (20), azeite de oliva extra virgem do Uruguai (21), Chile (22), Portugal (23), Uruguai (24), da Espanha com acidez de 0,4 (25), 0,2 (26), 0,5 (27), 0,3 (28), amendoim de Portugal (29), nozes da França (30), sementes de uva verde da Hungria (31) e sementes de uva da Itália (32). Todas as amostras comerciais foram adquiridas na América do Sul. Os números entre parênteses correspondem aos códigos utilizados neste estudo.

As medidas espectrais na região NIR (900 – 1650 nm) foram realizadas em espectrômetro microNIR JDSU empregando um acessório de vidro. Na região UV-Vis (200 – 800nm) as medidas foram realizadas utilizando um equipamento Ocean Optics e uma cubeta de quartzo de 1 mm de caminho óptico. Todas as medidas espectrais foram realizadas a temperatura ambiente.

Os ácidos graxos de ésteres metílicos (FAME) (ácidos graxos saturados-SFAs, ácidos graxos monoinsaturados-MUFAs, ácidos graxos poli-insaturados-PUFAs, ômega-3, ômega-6) foram determinados de acordo com Joseph & Ackman (1992). As FAME foram avaliadas por Cromatógrafo Gasoso Thermo modelo 3300 equipado com um detector de ionização de chama (FID), gás de arraste de H₂ e uma coluna capilar de sílica fundida CP-7420 (100m x 0,25 mm i.d. x 0,25µm de cianopropil, SELECT FAME) (MARTIN et al., 2008). A temperatura do detector e do injetor foi de 240°C e 230°C, respectivamente. A temperatura inicial da coluna foi de 165°C durante 18 min, depois foi programada para aumentar 4°C a cada 1 min até 235°C, e esta temperatura

final foi mantida durante 14,5 min. Os tempos de retenção e porcentagem da área dos picos foram calculados automaticamente com o software Chromquest 5.0.

Os resultados das diferentes técnicas analíticas foram avaliados utilizando o método quimiométrico de multitabelas ComDim executado pelo software Matlab R2007b.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os espectros UV-Vis e NIR dos óleos utilizados neste estudo. Os espectros NIR tiveram sua linha de base corrigida e foram suavizados empregando o algoritmo *savgol* (SAVITZKY & GOLAY, 1964) (polinômio de primeira ordem aplicado em uma janela espectral de 5 pontos). Devido à falta de seletividade na espectroscopia UV-Vis e NIR, são difíceis tirar conclusões simplesmente considerando os espectros. A combinação dos resultados destas técnicas com os resultados CG-FID (Tabela 1) usando o método de análise multitabelas ComDim permite melhorar a interpretabilidade e a confiabilidade dos resultados.

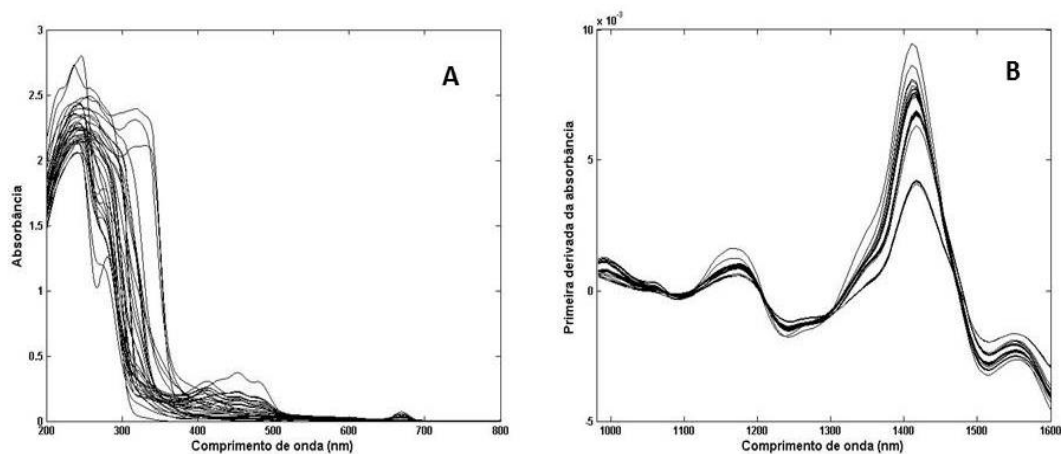


Figura 2 – (A) Espectros UV-Vis. (B) Primeira derivada dos espectros NIR.

Tabela 1 – Composição dos óleos vegetais comestíveis em termos de ácidos graxos determinado por CG-FID (g ácidos graxos g⁻¹ óleo).

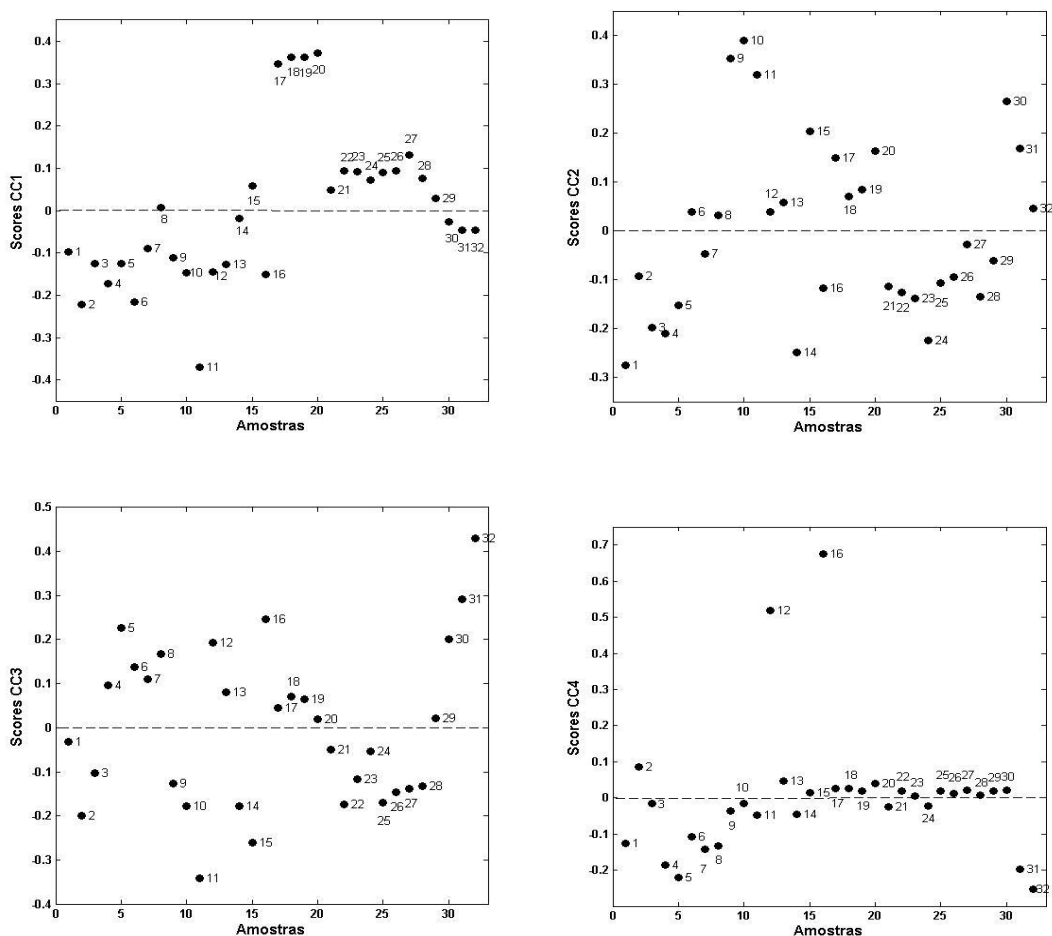
Amostras	SFA	MUFA	PUFA	Ômega-3	Ômega-6
1	8.16	62.87	28.97	0.03	28.94
2	9.39	59.78	30.82	10.92	19.91
3	8.79	53.91	21.59	2.36	19.24
4	10.95	43.26	45.80	0.06	45.74
5	8.85	36.20	54.96	0.17	54.79
6	15.74	26.17	58.09	5.43	52.65
7	16.46	40.86	42.68	0.30	42.38
8	16.24	41.74	42.01	0.30	41.71
9	23.15	42.56	34.30	1.15	33.15
10	26.33	41.18	32.49	1.21	31.28
11	21.43	42.43	36.14	1.38	34.77
12	13.10	21.76	65.13	42.2	22.95
13	12.68	19.41	37.39	5.80	31.59
14	7.95	79.91	12.14	0.09	12.05
15	10.83	79.62	9.55	0.29	9.26
16	10.22	20.47	69.31	53.1	16.22
17	16.40	74.11	9.49	0.49	9.00
18	16.30	74.61	9.09	0.53	8.56
19	12.59	77.57	9.85	0.72	9.13
20	15.24	78.45	6.31	0.51	5.80
21	19.73	63.19	17.08	0.69	16.38
22	16.08	79.43	4.49	0.37	4.12
23	17.93	73.72	8.34	0.52	7.82
24	17.12	69.62	13.27	0.66	12.61
25	15.29	78.94	5.78	0.67	5.10
26	15.54	76.49	7.97	0.71	7.26
27	15.13	77.63	7.24	0.72	6.52
28	17.94	73.55	8.51	0.60	7.91
29	10.98	39.72	16.42	0.07	16.35
30	7.40	23.27	51.62	8.43	43.19
31	13.29	25.84	60.87	0.35	60.53
32	11.50	18.95	69.55	0.29	69.26

SFA: Ácidos graxos saturados, MUFA: Ácidos graxos monoinsaturados e PUFA: Ácidos graxos poliinsaturados.

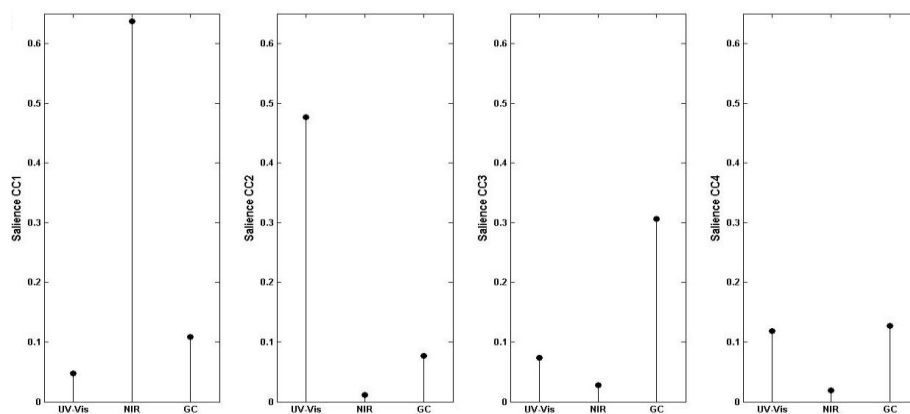
Para a aplicação do método ComDim, a primeira tabela foi composta pelos espectros UV-Vis, a segunda por espectros NIR e a terceira tabela apresentou a composição em ácidos graxos. Quatro dimensões comuns (CC) foram calculadas. A razão para isso é que esse número foi suficiente para ter certeza de que todas as fontes importantes de variação nos dados seriam levados em consideração. Além disso, o CC4 explica muito pouca variabilidade, o que justifica não ser necessário a utilização de mais CCs.

Para cada CC, o método ComDim calcula os *scores* para as amostras, as *saliences* de cada tabela e os *loadings* das variáveis em cada tabela. A Figura 3(A) mostra os *scores* com informações sobre as semelhanças e diferenças entre as amostras, enquanto que as *saliences*, Figura 3(B), mostram qual tabela contém a informação responsável pelo padrão de pontuação em cada CC. Os *loadings*, apresentados na Figura 3(C), fornecem informações sobre quais variáveis em cada tabela são importantes para os padrões observados nos *scores*.

A



B



C

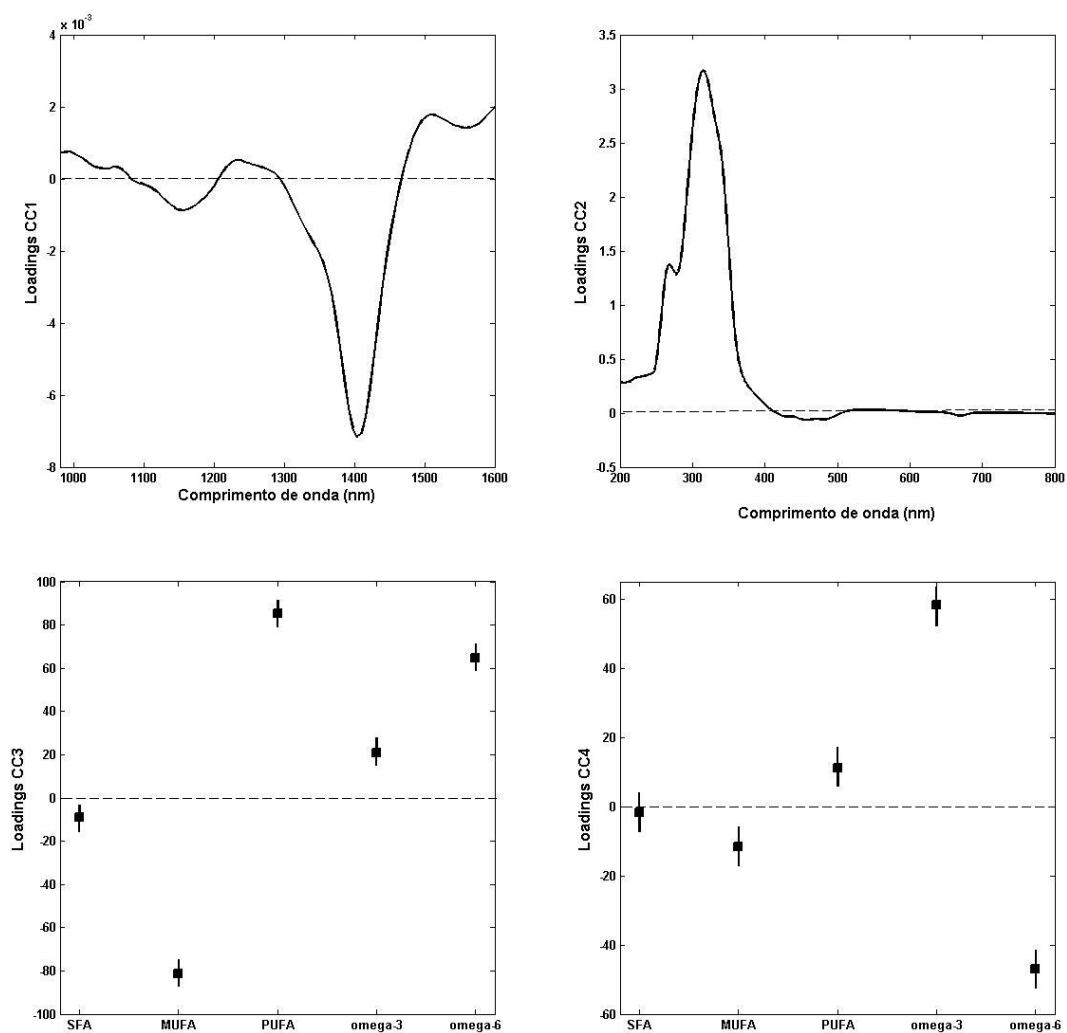


Figura 3 – Resultado da análise multitabelas ComDim para cada componentes comuns (CC) 1, 2, 3 e 4. (A) Scores. (B) Saliences e (C) Loadings.

O CC3 apresentou o valor de *salience* para CG-FID em destaque, ou seja, maior que os outros dois, e esses CC são, portanto, principalmente influenciados por esta tabela. Para CC2, apenas a região espectral UV-Vis tem um efeito mais significativo. Para CC4 os dados CG-FID e UV-Vis contribuem para a dispersão das amostras. Por outro lado, embora CC1 seja principalmente influenciado pela região espectral NIR, há contribuição da região espectral do UV-Vis e CG-FID.

Os *scores* de CC1 na parte negativa apresenta um grupo de amostras formado pelos óleos de: amêndoa, canola, girassol, sementes de girassol, cártamo, castanha do Brasil, gergelim, arroz, chia, mostarda, avelã, linhaça, nozes, semente de uva verde e semente de uva. As *saliences* mostram que a informação predominante para esta discriminação foi encontrada na região espectral NIR. Avaliando o gráfico de *loadings* de CC1, as amostras foram discriminadas por grupos funcionais que absorvem ligeiramente na região entre 1100-1215 nm e fortemente entre 1300-1460 nm. De acordo com Shenk et al., (2008), essas duas regiões correspondem ao quarto *overtone* de C=O (1160 nm), C-H do segundo *overtone* de HC=CH (1170 nm), C-H do segundo *overtone* de CH₃ (1195 nm), C-H do segundo *overtone* de CH₂ (1215 nm), C-H da banda de combinação de CH₃ (1360 nm), C-H da banda de combinação de CH₂ (1395, 1415 e 1440 nm), O-H do primeiro *overtone* de R-OH em amostras de óleo (1410 nm) e C=O do terceiro *overtone* (1450 nm). Julio et al., (2015) relataram que o óleo de chia apresenta altos níveis de insaturação devido ao seu valor de índice de iodo (213,00 g/100 g⁻¹). Uma vez que o valor de iodo representa o grau de insaturação dos óleos, os óleos com uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados apresentam os valores mais elevados de iodo, tais como amostras de óleo de chia. Confrontando a informação sobre o valor de iodo do óleo de chia e os grupos funcionais que podem absorver na região NIR na parte negativa do gráfico de *loadings* de CC1, é possível atribuir a absorção destes grupos funcionais aos PUFA presentes nestas amostras de óleo. Esta informação pode ser confirmada pela Tabela 1. Além disso, estes resultados estão de acordo com Berquin et al., (2008) em que óleos de sementes de uva e arroz mostraram alta concentração de ácidos graxos insaturados, especialmente ômega-3 e ômega-6. Portanto, é possível concluir

que as amostras na parte negativa do gráfico de *scores* CC1 são semelhantes devido ao seu conteúdo de composição de ácidos graxos.

As amostras que estão na parte positiva dos *scores* de CC1 (azeite de oliva e óleo de amendoim) são semelhantes devido à absorção na região NIR entre 960-1100 nm, 1200-1300 nm, 1460-1600 nm. A região entre 960-1100 nm é atribuída ao terceiro *overtone* de C-H, C-H₂, C-H₃, R-OH e R-NH₂ (<http://www.metrohm.com/en/company/news/news-free-monographs/>). A região entre 1200-1300 nm inclui o segundo *overtone* C-H (1225 nm) (SHENK et al., 2008), enquanto a região entre 1460-1600 nm é atribuída ao primeiro *overtone* de C-H, C-H₂ e C-H₃ e segundo *overtone* de CONH₂, RNH₂ e CONHR (<http://www.metrohm.com/en/company/news/news-free-monographs/>), também N-H do primeiro *overtone* de CONHR (1471 e 1490 nm), CONH₂ (1483 nm), N-H (1500 nm), proteína (1510 nm), RNH₂ (1530 nm) e CONH (1570 nm) (SHENK et al., 2008). Os azeites de oliva contêm 55-88% de ácidos graxos monoinsaturados (TENA et al., 2009), então, as amostras de azeite de oliva e de amendoim são semelhantes devido ao teor de ácidos graxos monoinsaturados. Block & Barrera-Arellano (2013) classificaram os óleos nos grupos oleaginosas, vegetais e dos cereais. De acordo com estes autores, os azeites de oliva e amendoim são classificados na mesma classe, no grupo oleaginoso, onde o óleo de amendoim apresenta proteína de alta qualidade.

De acordo com as *saliences* de CC2, a informação predominante para a distribuição do grupo para as amostras neste CC é devido à região UV-Vis. Os *scores* de CC2 mostram que as amostras na parte negativa do CC2 (amêndoa, canola, cártamo, sementes de girassol, girassol, gergelim do Brasil, avelã do Brasil, linhaça, amendoim e azeite de oliva extra virgem) são semelhantes devido à absorção de carotenoides (380-500 nm) e clorofilas (420 e 670 nm) (DOMENICI et al., 2014; GIUFFRIDA et al., 2007; PSOMIADOU & TSIMIODOU, 2002; GARCÍA-GONZALÉZ et al., 2008). Estas absorções podem ser observadas na parte negativa no gráfico de *loadings* de CC2. As quantidades e proporções desses pigmentos dependem do sistema de processamento do óleo, das condições de armazenamento e da cultivar e maturação, no caso dos azeites de oliva (FIGUEIREDO et al., 2015).

As amostras localizadas na parte positiva do gráfico de *scores* de CC2 (castanha do Brasil, gergelim, todas as amostras de arroz, chia, mostarda,

avelã da França, nozes, semente de uva verde, semente de uva, azeite de oliva extra light, virgem e refinado) são semelhantes devido à absorção de compostos polifenólicos (270-330 nm) (VALDERRAMA et al., 2016) e tocoferóis (325 nm) (GONÇALVEZ et al., 2014; GONÇALVES et al., 2014b; GONÇALVES et al., 2015). Componentes fenólicos contribuem para o impacto sobre os aspectos sensoriais e de qualidade, e também estão relacionados com os benefícios para a saúde (FIGUEIREDO et al., 2015). Os resultados sugerem que estes óleos apresentam características semelhantes aos azeites de oliva com qualidade inferior, como o virgem e refinado. A presença de azeite de oliva extra virgem na parte negativa no gráfico de scores de CC2 e de azeites de oliva com qualidade inferior na parte positiva de CC2 estão de acordo com estudo prévio (VALDERRAMA et al., 2014), quando os azeites de oliva extra virgem e os azeites de oliva virgem são classificados em diferentes classes.

Como o ComDim é um método de reconhecimento de padrões não supervisionado, é impossível obter informações sobre quantidades de tocoferóis e polifenóis nas amostras. No entanto, um estudo anterior mostrou que o azeite de oliva virgem é mais sujeito a oxidação do que os azeites de oliva extra virgem devido às menores quantidades dos compostos antioxidantes (GONÇALVES et al., 2015). Portanto, é possível concluir que as amostras na parte positiva do scores de CC2 apresentam menores quantidades de tocoferóis e compostos polifenólicos do que amostras na parte negativa de CC2.

As *saliences* de CC3 mostram que a informação predominante neste CC é devido à composição de ácidos graxos. Na parte negativa do gráfico de scores de CC3 estão as amostras de amêndoa, canola, cártamo, todas as amostras de arroz, amostras de avelã e todas as amostras de óleo extra virgem são semelhantes devido à SFA e MUFA. De acordo com Vianni e Braz-Filho (1996), os azeites de oliva e de arroz apresentam maior teor de ácidos graxos monoinsaturados. Os resultados desses autores estão, portanto, de acordo com os resultados observados neste trabalho.

As amostras na parte positiva do gráfico de scores de CC3 (sementes de girassol, girassol, castanha-do-pará, gergelim, chia, mostarda, linhaça, azeite de oliva extra light, virgem e refinado, amendoim, nozes, uva verde e semente de uva) são consideradas semelhantes devido a PUFA, ômega-3 e ômega-6.

Essa similaridade está de acordo com os resultados apresentados por Vianni e Braz-Filho (1996), que mostram maiores quantidades desses ácidos graxos em sementes de girassol, gergelim, nozes, linhaça e azeite.

As *saliences* de CC4 mostraram que a informação predominante para a discriminação das amostras também é a composição em ácidos graxos. Neste caso, há muitas amostras em torno da posição zero no gráfico de *scores*. No entanto, o óleo de chia e o óleo de linhaça estão presentes na parte positiva do gráfico de *scores* de CC4 e as amostras de sementes de girassol, girassol, castanha do Brasil, gergelim, semente de uva verde e semente de uva estão na parte negativa do gráfico de *scores* de CC4.

As amostras na parte positiva do gráfico de *scores* de CC4 distinguem-se das outras de acordo com o teor de ômega-3. Por outro lado, as amostras na parte negativa do gráfico de *scores* de CC4 são semelhantes devido ao teor de ômega-6.

Um resumo dos resultados obtidos pela aplicação do método ComDim aos dados obtidos a partir das espectroscopias UV-Vis e NIR, acoplado aos resultados CG-FID são apresentados na Tabela 2. Verificou-se que a amêndoa, canola, cártamo e avelã estão sempre na mesma classe e apresentam características semelhantes devido à absorção de NIR e UV-Vis e composição em ácidos graxos. Não existem estudos prévios que descrevem a aplicação do ComDim para a caracterização e discriminação de óleos vegetais. Além disso, a metodologia proposta se baseia em um método de reconhecimento de padrões não supervisionado que é altamente eficiente na separação de amostras seguindo suas características e composição.

Tabela 2 – Resumo dos resultados do ComDim para avaliação de óleos vegetais.

Região NIR

C=O do quarto *overtone* (1160 nm), C-H do Amêndoa, canola, cártamo, sementes de segundo *overtone* de HC=CH (1170 nm), CH₃ girassol, girassol, nozes Brasil, amostras de (1195 nm) e CH₂ (1215 nm), C-H das bandas gergelim, todas as amostras de óleo de arroz, de combinação de CH₃ (1360 nm) e CH₂ (1395, chia, mostarda, amostras de avelã, semente de 1415 e 1440 nm), O-H do primeiro *overtone* de linhaça, nozes, semente de uva verde e R-OH em amostras de óleo (1410 nm), C=O do semente de uva. terceiro *overtone* (1450 nm).

Terceiro *overtone* de C-H, C-H₂, C-H₃, R-OH e Azeites de oliva e amendoim. R-NH₂, segundo *overtone* de C-H (1225 nm), primeiro *overtone* de C-H, C-H₂ e C-H₃ e segundo *overtone* de CONHR, N-H e primeiro *overtone* de CONHR (1471 e 1490 nm), CONH₂ (1483 nm), N-H (1500 nm), proteína (1510), RNH₂ (1530 nm) e CONH (1570 nm).

UV-Vis

Absorção de carotenos (380-500 nm) e Amêndoa, canola, cártamo, sementes de clorofilas (420 e 670 nm). girassol, girassol, gergelim do Brasil, avelã do Brasil, semente de linhaça, amendoim e azeite de oliva extra virgem.

Absorção de compostos fenólicos (270-330 nm) e tocoferol (325 nm). Nozes do Brasil, gergelim de Budapste, todas as amostras de arroz, chia, mostarda, avelã da França, nozes, semente de uva verde, semente de uva, azeite de oliva extra light, virgem e refinado.

Composição em ácidos graxos

SFA e MUFA.

Amêndoa, canola, cártamo, todas as amostras de arroz, amostras de avelãs e todas as amostras de azeite de oliva extra virgem.

PUFA, ômega-3 e ômega-6.

Sementes de girassol, girassol, nozes do Brasil, amostras de gergelim, chia, mostarda, semente de linhaça, azeites de oliva extra light, refinado e virgem, amendoim, nozes, semente de uva verde e semente de uva.

2.4 CONCLUSÕES

A análise multitabelas ComDim forneceu uma maneira de avaliar simultaneamente os resultados de múltiplas tabelas, como a espectroscopia NIR e UV-UV e a composição em ácidos graxos em amostras de óleo vegetal. Este método de reconhecimento de padrão não supervisionado é capaz de transformar os resultados de tabelas em gráficos informativos, mostrando a relação entre as amostras através dos *scores*, qual tabela é mais importante para o padrão de distribuição das amostras através das *saliences*, e quais variáveis são responsáveis por essas semelhanças observadas nas amostras através do gráfico dos *loadings*. Foi possível inferir sobre similaridades e diferenças entre as amostras estudadas de acordo com a absorção na região UV-Vis e NIR, bem como a composição em ácidos graxos. O método quimiométrico ComDim é eficiente na discriminação de amostras por suas características e composição e demonstra também aplicabilidade analítica em outros tipos de amostras quando diferentes variáveis (diferentes técnicas) descrevem as mesmas amostras.

CAPÍTULO III

Avaliação multitabelas da degradação térmica do óleo de arroz

3. AVALIAÇÃO MULTITABELAS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE ARROZ

3.1 INTRODUÇÃO

O óleo de arroz pertencente da família das gramíneas, é obtido do farelo de *Oryza sativa* L., através de processos tecnológicos adequados (ANVISA, 1999), e utilizado para mercados mais específicos e de valor agregado. Contém proteínas, vitamina B, E (tocoferol e α -tocotrienol), vitamina K e o antioxidante γ -orizanol, que proporciona estabilidade ao óleo (TOMITA et al., 2014).

A utilização do óleo de arroz inclui aditivos alimentares, cosméticos, farmacêuticos e ração animal (HOED et al., 2006). Sua ingestão diminui a absorção de colesterol no sangue, ação atribuída ao γ -orizanol, tocoferóis, tocotrienóis e outros fitosteróis (MOST et al., 2005), permite a prevenção de doenças cardiovasculares e alguns tipos de câncer (AGGARWAL et al., 2010), além de contribuir significativamente com propriedades anti-inflamatórias (RAO et al., 2016).

De acordo com Norton (1995), o óleo de arroz pode ser usado para fritura por conter orizanol, sendo resistente à oxidação durante a cocção. Por conter um gosto neutro, pode ser utilizada para temperar saladas e suas propriedades nutricionais são comparados a de outros óleos vegetais (RODRIGUES et al., 2006).

O processo de extração de óleo de farelo de arroz é um desafio, principalmente pelo elevado teor de ceras (3-8%), ácidos graxos livres, compostos insaponificáveis e lipídios polares, que podem ser extraídos durante o processo (NARAYANA et al., 2002). Além disso, o custo para a produção deste óleo vegetal é uma desvantagem por existir uma complexidade no processo de seu refino (RODRIGUES et al., 2006).

A composição do grão de arroz é de 20% de casca, 70% de endosperma e 10% de farelo e germe. Nestas últimas camadas está concentrada a maior parte dos lipídios do grão de arroz (ORTHOEFER, 1996). O farelo pode conter entre 12-18% de óleo, significando que o grão de arroz possui apenas 0,8% de óleo (DORSA, 2004). Essas porcentagens variam de acordo com o tipo de

arroz, condições climáticas e métodos de beneficiamento do arroz (AMARASINGHE & GANGODAVILAGE, 2004).

De acordo com a RDC 482/99, que descreve os requisitos específicos para vários tipos de óleos, dentre eles, o óleo de arroz, pode-se observar na Tabela 3, as características físicas e químicas do óleo de arroz.

Tabela 3 – Características físicas e químicas do óleo de arroz.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	PADRÃO DE QUALIDADE
Densidade relativa	0,919 – 0,924 (20°C/20°C) 0,916 – 0,921 (25°C/25°C)
Índice de refração (n_d^{40})	1,465 – 1,468
Índice de saponificação	181 – 189
Índice de iodo (Wijs)	99 – 108
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 5,0
Acidez, g de ácido oleico/100g	
Óleo refinado	Máximo 0,3
Óleo degomado e descerrado	Máximo 15
Óleo bruto	Máximo 15
Fósforo g/100g	
Óleo degomado e descerrado	Máximo 0,02
Índice de peróxido, mEq/kg	Máximo 10

Óleos vegetais utilizados em frituras podem sofrer diversas transformações físicas, químicas, sensoriais e nutricionais, não conseguindo manter suas características aceitáveis para consumo (ABDULKARIM et al., 2007). O aquecimento leva a polimerização das moléculas de triacilgliceróis, aumentando o índice de acidez (MORETTO & FETT, 1998), podem hidrolisar formando ácidos graxos livres, oxidar produzindo peróxidos, hidroperóxidos, dienos e trienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas (SANIBAL & MANCINI-FILHO, 2002), aumentando os valores de índice de peróxidos, índice de iodo e índice de refração (ABDULKARIM et al., 2007; CUESTA et al., 1991), podendo ser nocivos à saúde humana, além de serem depreciativos da qualidade nutricional e sensorial dos óleos.

Entender as alterações e mudanças físicas, químicas e sensoriais ocorridas no óleo de arroz após sofrer aquecimento, pode ajudar a garantir produtos de melhor qualidade nutricional. Desta forma, os principais objetivos

deste estudo foram, degradar amostras de óleo de arroz simulando um processo de fritura, realizar análises físico-químicas (índice de acidez, índice de iodo, índice de refração, índice de peróxido e extinção específica) e análises espectroscópicas (UV-Vis e NIR) e através da análise multitabelas ComDim identificar padrões de semelhanças e diferenças nas diferentes temperaturas analisadas.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Amostras e procedimentos gerais

Foram analisados duas amostras de óleo de arroz de diferentes marcas provenientes do Brasil e Uruguai. Estas amostras foram aquecidas em béquer de vidro utilizando uma chapa aquecedora, e alíquotas foram recolhidas nas temperaturas de 25°C, 30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°C e 120°C, para posterior realização das análises. A degradação foi realizada sob agitação e em sistema aberto, simulando um processo de fritura.

Os resultados das diferentes técnicas analíticas foram avaliados utilizando o método quimiométrico de multitabelas ComDim executado pelo software Matlab R2007b.

3.2.2 Determinação da acidez

A determinação de acidez foi realizada de acordo com AOCS Ca 5a-40. Adicionou-se 25 mL de álcool etílico 95% em um frasco erlenmeyer com 5 g da amostra, adicionou 2 gotas de solução de fenolftaleína 1% como indicador e titulou com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea, a qual perdurou 30 segundos indicando o ponto final da titulação. As medidas de acidez foram realizadas em duplicata.

De acordo com AOCS, a acidez livre nos óleos vegetais é expressa em porcentagem de ácido oleico, como mostra a **Equação 3.1**.

$$\% \text{ de ácido oléico} = \frac{V \times M \times 28,2}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (3.1)$$

Onde:

V = volume de hidróxido de sódio gasto na titulação;

M = concentração de hidróxido de sódio em mol.L⁻¹.

3.2.3 Determinação de índice de peróxido

Em um frasco erlenmeyer pesou-se 5 g da amostra e adicionou-se 30 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2) e 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio, deixando-se ao abrigo da luz por 1 minuto. Acrescentou-se 30 mL de água destilada e 0,5 mL de solução de amido 1% como indicador. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol.L⁻¹, de acordo com a metodologia da AOCS Cd 8-53. As medidas de índice de peróxido foram realizadas em duplicata.

O resultado de índice de peróxido em óleos vegetais é expresso em mEq/1000 g, de acordo com a **Equação 3.2**.

$$\text{Índice de peróxido (mEq peróxido/1000 g)} = \frac{(A-B) \times N \times f \times 1000}{PA} \quad (3.2)$$

Onde:

A = volume em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol.L⁻¹ gasto na titulação da amostra;

B = volume em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol.L⁻¹ gasto na titulação da prova em branco;

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

f = fator da solução de tiosulfato de sódio;

PA = peso da amostra.

3.2.4 Determinação do índice de iodo pelo método de Wijs

A análise de índice de iodo foi realizada conforme AOCS Cd 1-25 com algumas modificações, onde as medidas foram realizadas em duplicata, utilizando o seguinte procedimento: pesou-se 0,250 g de amostra em frasco erlenmeyer com tampa, adicionou-se 10 mL de ciclohexano e 25 mL de solução de Wijs, deixou-se em repouso por 30 minutos ao abrigo da luz e a temperatura ambiente. Adicionou-se 10 mL de solução de iodeto de potássio 15%, 100 mL de água destilada e solução indicadora de amido 1%. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol.L⁻¹.

Para a determinação do cálculo do índice de iodo, foi utilizada a **Equação 3.3**.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_b - V_a) \times M \times 12,69}{P_A} \quad (3.3)$$

Onde:

M = molaridade da solução de tiosulfato de sódio;

V_b = volume em mL gasto na titulação da prova em branco;

V_a = volume em mL gasto na titulação da amostra;

P_A = peso da amostra.

3.2.5 Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta

De acordo com AOCS Ch 5-91, para determinar a extinção específica por absorção na região do ultravioleta, pesou-se 0,25 g da amostra em balão volumétrico de 25 mL, dissolveu-se e completou-se o volume com ciclohexano (solução A). Desta solução A, foi transferida 5 mL e diluída com 25 mL em outro balão volumétrico de 25 mL (solução B). Após preparar as soluções A e B, foram medidas as absorbâncias das mesmas em 232 nm e 270 nm respectivamente, e realizado o cálculo através da **Equação 3.4**.

$$\frac{A_\lambda}{c \times l} = K_\lambda = E \quad (3.4)$$

Onde:

K_λ = extinção específica no comprimento de onda λ;

A_λ = absorbância medida no comprimento de onda λ;

c = concentração da solução em g/ 100 ml;

l = caminho óptico da cubeta em cm.

3.2.6 Determinação do índice de refração

A metodologia utilizada para esta determinação está de acordo com AOCS Cc 7-25, onde em um refratômetro de Abbé com circulação de água à temperatura de 40°C é adicionado 3 gotas da amostra, deixando em repouso

durante 2 minutos para atingir a temperatura do aparelho. A leitura apresenta diretamente o índice de refração absoluto a 40°C, onde na **Equação 3.5** determina o cálculo para correção da temperatura.

$$R' + K(T' - T) = R \quad (3.5)$$

Onde:

R = leitura à temperatura T (°C);

R' = leitura à temperatura T' (°C);

T = temperatura padrão (°C);

T' = temperatura na qual a leitura de R' foi feita (°C);

K = 0,0003885.

3.2.7 Espectroscopia NIR

As medidas espectrais na região do infravermelho próximo (900 – 1650 nm) foram realizadas em equipamento microNIR da marca JDSU, empregando um acessório de vidro para medida de amostras líquidas.

3.2.8 Espectroscopia UV-Vis

Para a realização das medidas espectrais na região do UV-Vis (200 – 800 nm) foi empregado um equipamento da marca Ocean Optics e uma cubeta de quartzo de 1mm de caminho óptico.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4, apresentam-se os espectros UV-Vis e na Figura 5 os espectros NIR das amostras de óleos de arroz termicamente degradados. Por serem técnicas não seletivas é difícil fazer uma atribuição específica de bandas, uma vez que os grupos cromóforos que absorvem na região do UV-Vis e as vibrações de ligações responsáveis pela absorção na região do NIR podem absorver no mesmo comprimento de onda gerando bandas sobrepostas.

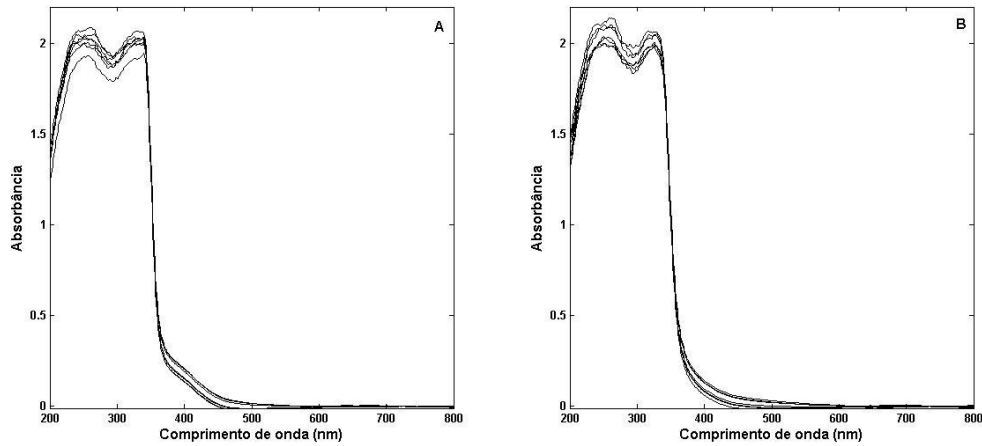


Figura 4 – Espectros UV-Vis de amostras de óleo de arroz do Uruguai (A) e Brasil (B).

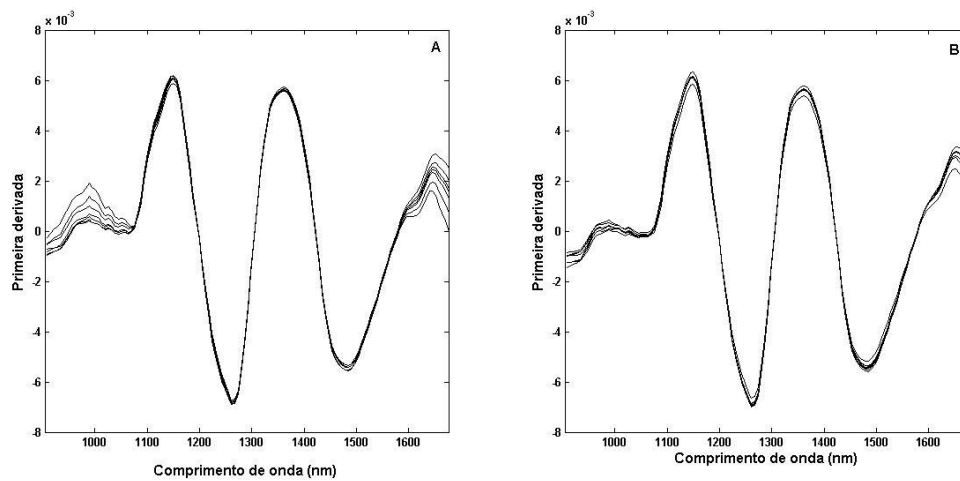


Figura 5 – Primeira derivada dos espectros NIR de amostras de óleo de arroz do Uruguai (A) e Brasil (B).

Os espectros NIR passaram pelo pré-processamento de primeira derivada através do algoritmo de Savitzky Golay (SAVITZKY & GOLAY, 1964), para correção da linha de base. Estes espectros, juntamente com os espectros na região do UV-Vis, foram avaliados simultaneamente com os resultados das análises físico-químicas (Tabela 4) utilizando o método ComDim. Como pré-processamento, os resultados físico-químicos foram autoescalados e posteriormente esses resultados juntamente com os espectros UV-Vis e NIR foram normalizados.

Tabela 4 – Resultados de análises físico-químicas do óleo de arroz.

Amostras	T (°C)	Í. A.					
		(g ácido oléico/100g)	Í. P. (mEq/Kg)	Í. R. (n_d^{40})	Í. I. (Wijs)	E. E. (232 nm)	E. E. (270 nm)
Uruguai (A)	25	0,2414	7,3959	1,4676	99,6696	11,0246	14,5627
	30	0,2247	11,3210	1,4676	98,1820	11,8880	17,1894
	50	0,2286	12,9093	1,4676	98,6291	13,0771	15,3259
	70	0,2509	13,3231	1,4679	99,1083	11,8910	16,7046
	90	0,2522	12,9113	1,4675	96,9647	13,5074	13,2526
	110	0,3255	14,4435	1,4676	99,6775	11,9565	12,3466
	120	0,2525	29,6745	1,4677	100,8252	12,4780	15,6128
Brasil (B)	25	0,2311	18,6558	1,4679	96,2670	12,3400	13,3436
	30	0,2365	18,6438	1,4677	97,7363	10,7214	13,6223
	50	0,2456	18,6317	1,4678	98,0375	12,7701	13,3713
	70	0,2264	18,6285	1,4679	98,8336	14,1023	13,5141
	90	0,2035	19,0179	1,4679	98,3612	13,4224	13,9750
	110	0,2327	31,9712	1,4681	98,9250	13,4133	11,8429
	120	0,2586	53,5343	1,4676	99,0078	11,1859	14,9713

I.A.: índice de acidez, I.P.: índice de peróxido, I.R.: índice de refração, E.E.: extinção específica.

A análise pelo método multitabelas ComDim permitiu realizar um reconhecimento de padrão não supervisionado para as amostras de óleo de arroz termicamente degradado utilizando os espectros UV-Vis, NIR e as análises físico-químicas, cujas semelhanças e diferenças das amostras dos diferentes países puderam ser interpretadas graficamente. Um total de 3 componentes comuns foram calculados para as amostras das diferentes origens e somente o componente comum que apresentou o padrão de distribuição das amostras de acordo com o processo de degradação térmica de óleos serão apresentados nesse estudo.

Os *scores*, na Figura 6(A e B), forneceram informações referentes às semelhanças e diferenças entre as amostras, enquanto que o gráfico das *salienes*, Figura 7(A e B), permitiu avaliar em qual das tabelas analisadas encontrava-se a informação predominante para o padrão de agrupamento em cada componente comum. No gráfico dos *loadings*, Figura 8(A e B), obtiveram-

se informações acerca de quais variáveis foram importantes para os padrões de agrupamento verificado nos *scores*.

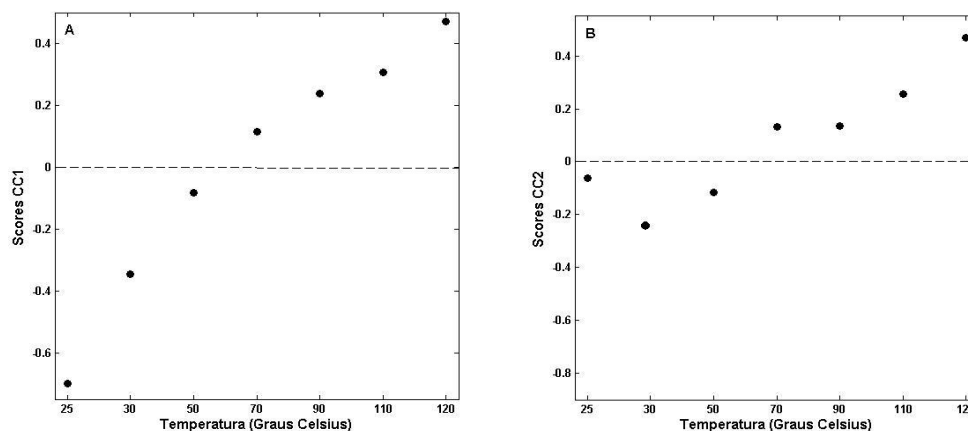


Figura 6 – Scores das amostras de óleo de arroz termicamente degradadas. (A) Scores de CC1 da amostra Uruguiaia. (B) Scores de CC2 da amostra Brasileira.

De acordo com o gráfico de *scores* (Figura 6), pode-se observar que as amostras nas temperaturas 25°C, 30°C e 50°C foram alocadas na parte negativa do CC1 e CC2, respectivamente, para Uruguai e Brasil. Na parte positiva do gráfico de *scores* de CC1 para as amostras Uruguai (A), e CC2 para a amostra Brasil (B), observou-se similaridade nas amostras a 70°C, 90°C, 110°C e 120°C. Estes resultados de *scores* mostraram um padrão crescente ao longo do aumento das temperaturas que pode ser atribuído à intensificação das reações químicas que ocorrem nos óleos durante o processo de aquecimento (degradação térmica). Nesse sentido, pode-se sugerir que os óleos de arroz do Uruguai e Brasil têm perfil semelhante no processo de degradação térmica.

No gráfico de *salience*, verificou-se que a informação predominante para o padrão de distribuição das amostras de óleos de arroz encontra-se nos espectros NIR, embora ocorra também uma contribuição da região espectral UV-Vis e das análises físico-químicas (Figura 7).

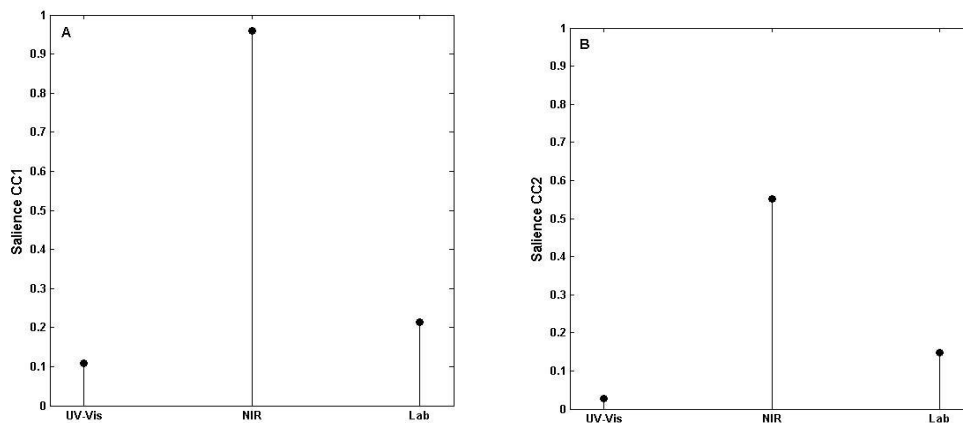


Figura 7 – *Saliences* para as amostras de óleo de arroz termicamente degradadas. (A) *Saliences* de CC1 da amostra Uruguia e (B) *Saliences* de CC2 da amostra Brasileira.

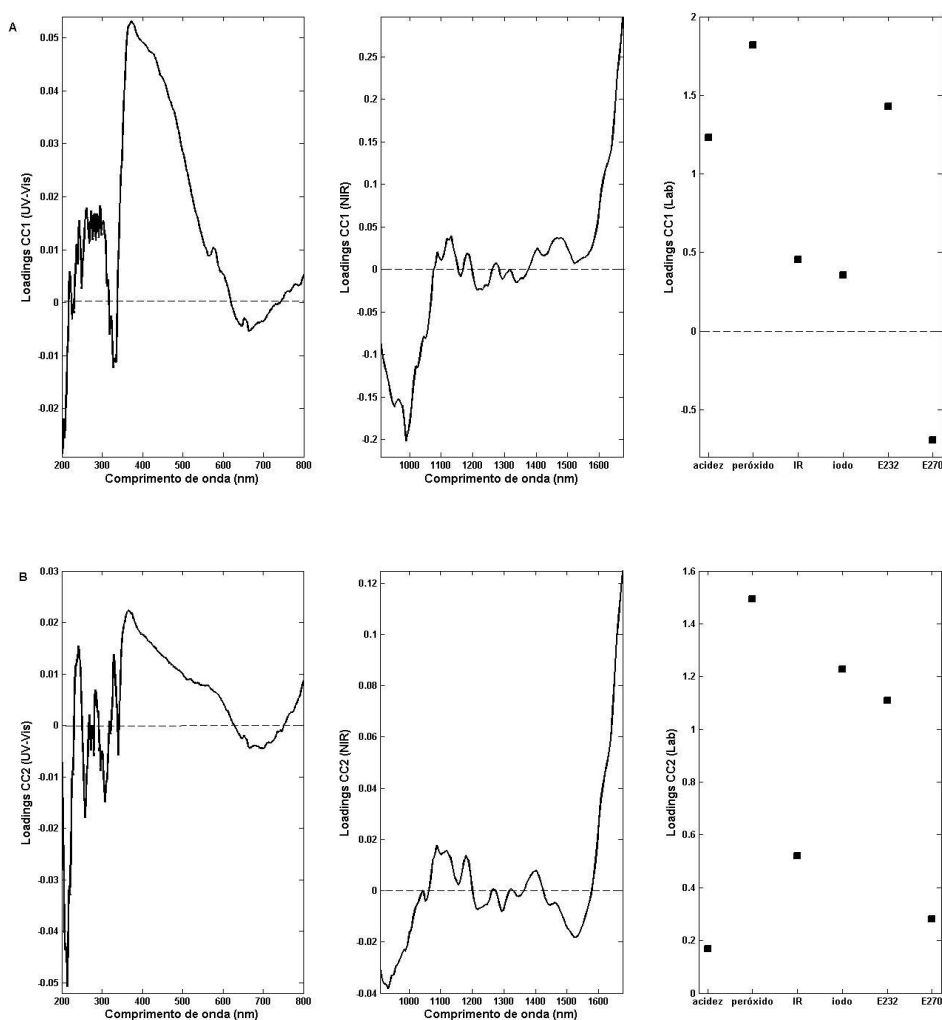


Figura 8 – *Loadings* para as amostras de óleo de arroz termicamente degradadas. (A) *Loadings* de CC1 da amostra Uruguia e (B) *Loadings* de CC2 da amostra Brasileira.

Os *loadings* das amostras do Uruguai e Brasil (Figura 8) são semelhantes tanto para a região espectral do UV-Vis como para a região espectral do NIR. Todos os parâmetros físico-químicos avaliados encontram-se na parte positiva do seu respectivo componente comum, com exceção da extinção específica em 270 nm que encontra-se na parte negativa de CC1 para a amostra do Uruguai. Este parâmetro detecta compostos de estágios avançados de decomposição, onde os peróxidos evoluem para compostos carbonílicos e trienos conjugados (IGLESIAS, 2016). Dessa forma, recorrendo-se aos resultados apresentados na Tabela 4 para este parâmetro pode-se sugerir que a amostra de óleo de arroz do Uruguai apresenta-se em um estágio de decomposição menos acentuado que a amostra do Brasil nas temperaturas de 25°C, 30°C e 50°C.

Na parte negativa do CC (Figura 8), as amostras do Uruguai e Brasil apresentam similaridades nas temperaturas de 25°C, 30°C e 50°C devido a absorção na região NIR por grupos funcionais que absorvem fortemente na região entre 960-1090 nm. Esta região inclui o terceiro *overtone* de ArOH, H₂O, R-NH₂ e, segundo e terceiro *overtone* de ArCH (<http://www.metrohm.com/en/company/news/news-free-monographs/>), que são grupos orgânicos presentes em produtos de degradação térmica de óleos vegetais. A região do UV-Vis que contribui para esse padrão de similaridade observado no gráfico dos *scores* das amostras desses países sul americanos mostra absorção em 200-230 nm, 320-340 nm e 620-730 nm. De acordo com Gonçalves et al., (2014), na região de 320-340 nm se encontra a banda de absorção máxima do tocoferol (325 nm). Segundo a literatura (VIEIRA & D'ÁRCE, 1998) a absorção entre 200 – 230 nm pode ser atribuída a dienos, enquanto a região entre 620-730 nm pode ser atribuída a clorofila caracterizada por uma banda intensa e sobreposta com uma das bandas dos carotenóides, em cerca de 670 nm (PSOMIADOU; TSIMIDOU, 2002; GIUFFRIDA et al., 2007; DOMENICI et al., 2014).

As amostras do Uruguai e Brasil nas temperaturas de 70°C, 90°C, 110°C e 120°C foram discriminadas na parte positiva do gráfico de *loadings* (Figura 8) dos seus respectivos CCs, absorvendo principalmente em torno de 1400 nm e entre 1550-1700 nm. Nestas regiões absorvem o segundo *overtone* de H₂O, R-OH, ArOH, CONH₂, C-H, CH₂ e CH₃, o primeiro *overtone* de R-NH₂, CONH-

R, ArCH, CH₃, C-H e CH₂ (<http://www.metrohm.com/en/company/news/news-free-monographs/>). A região do UV-Vis na parte positiva dos CCs destaca-se pela forte absorção entre 340-600 nm. Clorofilas e carotenoides apresentam absorções características, intensas e sobrepostas em torno de 420 nm (PSOMIADOU; TSIMIDOU, 2002; GIUFFRIDA et al., 2007; DOMENICI et al., 2014). Esta região espectral é também característica de produtos de oxidação (GONÇALVES et al., 2014). Com relação aos parâmetros físico-químicos presentes na parte positiva dos CCs para as amostras do Uruguai e Brasil é possível atribuir uma correlação entre esses parâmetros e as absorções nas regiões do UV-Vis e NIR localizadas na parte positiva desses CCs.

O método ComDim, por ser um método não supervisionado de análise exploratória aplicado simultaneamente a diferentes tabelas (blocos de dados), não permite inferir acerca de informações quantitativas. Entretanto, este método permite avaliar correlações entre as diferentes técnicas/métodos de análise. Dessa forma, é possível atribuir uma correlação entre os parâmetros físico-químicos índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de refração e extinção específica com a região de absorção espectroscópica do UV-Vis referente aos carotenoides, clorofilas e produtos de oxidação (340-600 nm). Esta região espectral, juntamente com os parâmetros físico-químicos estão correlacionados com a região do NIR em torno de 1400 nm e 1550-1700 nm. A região do NIR entre 960 – 1090 nm está correlacionada com a região espectral do UV-Vis relacionada com a absorção de dienos, clorofila e carotenoides (670 nm) e tocoferol. Dessa forma a região de absorção das ligações na região NIR do terceiro *overtone* são relacionadas com os estágios iniciais das reações de degradação do óleo enquanto que as regiões do segundo e terceiro *overtones* estão correlacionados com os estágios mais avançados das reações de degradação, onde produtos de oxidação já se encontram presentes.

3.4 CONCLUSÃO

A análise multitabelas (ComDim) tornou possível avaliar simultaneamente os resultados de múltiplas tabelas da degradação do óleo de arroz analisados através da região espectral do UV-Vis e NIR bem como as análises físico-químicas, e inferir semelhanças e diferenças entre as amostras

nas diferentes temperaturas. Além disso, foi possível correlacionar as regiões espectrais do UV-Vis e NIR inferindo sobre início e estágios mais avançados das reações de degradação.

CAPÍTULO IV

Conclusão Geral & Referência

4. CONCLUSÃO GERAL

A espectroscopia nas regiões do UV-Vis e NIR, mesmo se tratando de uma técnica não seletiva, quando associado a outras técnicas analíticas e o método quimiométrico de análise multitabelas ComDim, mostrou ser uma alternativa viável e eficiente para avaliar simultaneamente os resultados de múltiplas tabelas para avaliação de qualidade de óleos vegetais comestíveis.

Essa técnica quimiométrica oferece formas de avaliar os resultados de espectroscopia UV-Vis e NIR e a composição em ácidos graxos em amostras de óleo vegetal. Foi possível inferir sobre similaridades e diferenças entre as amostras estudadas de diferentes origens vegetais e geográficas de acordo com a absorção na região UV-Vis e NIR, bem como a composição em ácidos graxos através do estudo quimiométrico ComDim.

Para o estudo da degradação do óleo de arroz, o método ComDim tornou possível investigar os resultados de múltiplas tabelas através da região espectral do UV-Vis e NIR juntamente com análises físico-químicas, e perceber semelhanças e diferenças entre as amostras nas diferentes temperaturas de degradação. Outrossim, foi capaz de correlacionar as regiões espectrais do UV-Vis e NIR inferindo sobre início e estágios mais avançados das reações de termodegradação.

A análise multitabelas ComDim é um método de reconhecimento de padrão não supervisionado, viável para transformação dos resultados de tabelas em gráficos informativos, expondo a relação entre as amostras através dos *scores*, identificando a tabela mais importante para o padrão de distribuição das amostras através das *saliences*, e quais variáveis são responsáveis por essas semelhanças observadas nas amostras através do gráfico dos *loadings*. O método quimiométrico ComDim é eficiente na discriminação de amostras por suas características e composição, e demonstra também aplicabilidade analítica em outros tipos de amostras quando diferentes técnicas descrevem as mesmas amostras.

5. REFERÊNCIAS

ABDULKARIM, S. M.; LONG, K.; LAI, O. M.; MUHAMMAD, S. K. S.; GHAZALI, H. M. Frying quality and stability of high-oleic Moringa oleifera seed oil in comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 105, n. 4, p. 1382-1389, 2007.

AGGARWAL, B. B.; SUNDARAM, C.; PRASAD, S.; KANNAPPAN, R. Tocotrienols, the vitamin E of the 21st century: Its potential against cancer and other chronic diseases. **Biochemical Pharmacology**, v. 8, n.1, p. 1613-1631, 2010.

ALVES, J. O. **Espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS) e métodos quimiométricos: caracterização de azeites de oliva (extra virgem e puro) e outros óleos vegetais e quantificação de óleos adulterantes em azeite de oliva extra virgem**. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, 2010.

ALVES, F. C. G. B. S.; VALDERRAMA, P. Ultraviolet spectroscopy and supervised pattern recognition methods for authentication of transgenic and non-transgenic soybean oils. **Analytical Methods**, v. 7, p. 9702-9706, 2015.

AMARASINGHE, B. M. W. P. K.; GANGODAVILAGE, N. C. Rice bran oil extraction in Sri Lanka: Data for process equipment design. **Food and Bioproducts Processing**, v. 82, n. 1, p. 54-59, 2004.

AOCS, American Oil Chemist's Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society**. 4^o ed, Champaign, USA, 1990.

APARÍCIO, R.; APARICIO-RUÍZ, R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 881, p. 93-104, 2000.

ASCENCIO, C. M.; GARCIA, E. M.; ISAKINA, S. S.; de la ROSA, V. Fluorescence spectroscopy and chemometric techniques to identify compounds in a mixture. **Electronics, Communications and Computer (CONIELECOMP)**, p.136-141, 2010.

BLOCK; J. M; BARRERA-ARELLANO, D. **Temas selectos en aceites y grasas**. Blücher, v. 1, 2009.

BOUVERESSE, D. J. R.; 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, p. 173-182, 2011.

CHRISTY, A. A.; KASEMSUMRAN, S.; DU, Y.; OZAKI, Y. The detection and quantification of adulteration in olive oil by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. **Analytical Sciences**, v.20, p.935-940, 2004.

CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J.; HERNANDÉZ, I.; VARELA, L. S. Modificaciones de un aceite de oliva durante las frituras sucesivas de patatas. Correlaciones entre distintos índices analíticos y de evaluación global de la degradación. **Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 31, n. 4, p. 523-531, 1991.

DOMENICI, V.; ANCORA, D.; CIFELLI, M.; SERANI, A.; VERACINI, C. A.; ZANDOMENEGHI, M. Extraction of pigment information from near-UV Vis absorption spectra of extra virgin olive oils, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 9317-9325, 2014.

DORSA, R. **Tecnologia de óleos vegetais**. 1^o ed, Westallia Separator do Brasil Ltda. Campinas, 2004.

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

FIQUEIREDO, S. S.; RODRIGUES, J.; ZAMORA, R. R. M. **Presença de polifenóis nas folhas da espécie vegetal *Thalia geniculata*.**

[http://www2.unifap.br/ppgcf/files/2015/04/8-%C3%81cido Rosmar%C3%ADnico.pdf](http://www2.unifap.br/ppgcf/files/2015/04/8-%C3%81cido_Rosmar%C3%ADnico.pdf), 2015 (acessado 20.09.16).

GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARICIO-RUIZ, R.; APARICIO, R. Virgin olive oil – Chemical implications on quality and health, **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.110, p. 602-607, 2008.

GIACOMELLI, L. M.; MATTEA, M.; CEBALLOS, C. D. Analysis and characterization of edible oils by chemometrics methods, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 303-308, 2006.

GIUFFRIDA, D.; SALVO, F.; SALVO, A.; LA PERA, L.; DUGO, G. Pigments composition in monovarietal virgin olive oils from various sicilian olive varieties, **Food Chemistry**, v. 101, p. 833-837, 2007.

GUIMARÃES, A.; FRANCISCO, C. R. L.; TANAMATI, A. A. C.; BONA, E.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; LEIMANN, F. V.; GONÇALVES, O. H. Microencapsulação do óleo de chia: Avaliação da estabilidade oxidativa via NIRS e PCA. **VII Workshop de Quimiometria**, p. 56, 2016.

GÓMEZ-ALONSO, S.; FREGAPANE, G.; SALVADOR, M. D.; GORDON, M. H. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of virgin olive oil during frying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p. 667-672, 2003.

GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Thermal edible oil evaluation by UV-Vis spectroscopy and chemometrics, **Food Chemistry**, v.163, p. 83-86, 2014.

GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Stability of avocado and pequi oil during heating: Study using ultraviolet visible spectroscopy and

chemometrics methods of curve resolution, **Journal of Food Processing Technology**, v. 5 , p. 1-9, 2014b.

GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Thermal degradation of tocoferol and oxidation products in different olive oil classes using UV-Vis spectroscopy and MCR-ALS, **Química Nova**, v.38, p. 864-867, 2015.

GHOSH, P.; JAVAS, D. Use of spectroscopic data for automation in food processing industry. **Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety**, v. 3, n. 1, p. 3-11, 2009.

HOED, V. V.; DEPAEMELAERE, G.; AYALA, J. V.; SANTIWATTANA, P.; VERHE, R.; de GREYT, W. Influence of chemical refining on the major and minor components of rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 315-321, 2006.

HÖSKULDSSON, A. Multi-block and path modelling procedures. **Journal of Chemometrics**, v. 22, p. 571-579., 2008.

HU, W.; ZHANG, L.; LI, P.; WANG, X.; ZHANG, Q.; XU, B.; SUN, X.; MA, F.; DING, X. Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass spectrometry, **Talanta**, v. 129, p. 629-635, 2014.

IGLESIAS, E.B. **Instrumental and Chemometric Methodologies to Assess Sensory Quality of Mediterranean Food**. 2016. 292 f. Tese (Doutorado em Química) – Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, 2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v.1, 3. ed., São Paulo: IMESP, 1985.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009.

JOSEPH, J. D.; ACKMAN, R. G. Capillary column gas chromatography method for analysis of encapsulated fish oil and fish oil ethyl esters: Collaborative study. **Journal of AOAC International**, v.75, p. 488-506, 1992.

JULIO, L. M.; IXTAINA, V. Y.; FERNÁNDEZ, M. A.; SÁNCHEZ, R. M. T.; WAGNER, J. R.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Chia seed oil-in-water emulsions as potencial delivery system of ω -3 fatty acids, **Journal of Food Engineering**, v. 162, p. 48-55, 2015.

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

LE DRÉAU, Y.; DUPUY, N.; ARTAUD, J.; OLLIVIER, D.; KISTER, J. Infrared estudy of aging of edible oils by oxidative spectroscopic index and MRC-ALS chemometric method, **Talanta**, v. 77, p. 1748-1756, 2009.

LINDLEY, M. G. The impact of food processing on antioxidants in vegetable oils, fruits and vegetables. **Trends in Food Science and Technology**, v.9, p.336-340, 1998.

MARTIN, C. A.; OLIVEIRA, C. C.; VISENTAINER, J. V.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E. Optimization of the seletivity of a cyanopropyl stationary phase for the gas chromatographic analysis of trans fatty acids, **Journal of Chromatography A.**, v. 1194, p. 111-117, 2008.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S.N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. Chemometrics: A textbook. **Chemometrics and Inteligent Laboratory Systems**, v.5, p. 276-277, 1989.

Monograph NIR spectroscopy, NIR spectroscopy. A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes.

<http://www.metrohm.com/en/company/news/news-free-monographs/>, 2016
(acessado 20.09.16).

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

MOST, M. M.; TULLEY, R.; MORALES, S.; LEFEVRE, M. Rice bran oil, not fiber, lowers cholesterol in humans. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 81, n. 1, p. 64-68, 2005.

MUTEKI, K.; MACGREGOR, J. F. Multi-block PLS modeling for L-shape data structures with applications to mixture modelig. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 85, p. 186-194, 2007.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. A user friendly guide to multivariate calibration and classification. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 71, n. 1, p. 79-81, 2002.

NARAYANA, T.; KAIMAL, B.; VALI, S. R.; SURYA, B. V.; RAO, K.; CHAKRABARTI, P. P.; VIJAYALAKSMI, P.; KALE, V.; NARAYANA, K.; RAN, P.; RAJAMMA, O.; BHASKAR, P. S.; RAO, T. C. Origin of problems encountered in rice bran oil processing. **European Journal of Lipids Science and Technology**, v. 104, n.4, p. 203-211, 2002.

NORTON, R. A. Quantitation of steryl ferulate and p-coumarate esters from corn and rice. **Lipids**, v. 30, n. 3, p. 269-274, 1995.

ORTHOEFER, T. T. Rice bran oil: Healthy lipid source. **Food Technology**, v. 50, n. 12, p. 62-64, 1996.

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

PLAEHN, D.; LUNDAHL, D. S. An L-PLS preference cluster analysis on French consumer hedonics to fresh tomatoes. **Food Quality Preference**, v. 17, p. 243-256, 2006.

PLAEHN, D. C.; LUNDAHL, D. S. Regression with multiple regressor arrays. **Journal of Chemometrics**, v. 21, p. 621-634, 2007.

PSOMIADOU, E.; TSIMIODOU, M. Stability of virgin olive oil – 1. Autoxidation studies, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 716-721, 2002.

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

QANNARI, E. M.; WAKELING, I.; COURCOUX, P.; MACFIE, H. J. H. Defining the underlying sensory dimensions. **Food Quality Preference**, v. 11, p. 151-154, 2000.

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

RAO, Y. P. C.; SUGASINI, D.; LOKESH, B. R. Dietary gamma oryzanol plays a significant role in the anti-inflammatory activity of rice bran oil by decreasing pro-inflammatory mediators secreted by peritoneal macrophages of rats. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 479, n. 4, p. 747-752, 2016.

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

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, v. 8, n. 27, p. 60-66, 2007.

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

ROSA, L. N.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Análise multitabelas (ComDim) na avaliação da composição química de nozes e sementes comestíveis. **VII Workshop de Quimiometria**, p.50, 2016.

ROSA, L. N.; PINTO, C. L.; GONÇALVES, R. P.; VALDERRAMA, L.; CAVALCANTE, V.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Análise multitabelas (ComDim) aplicada a dados de espectroscopia UV-Vis-NIR de óleo de noz macadâmia submetido ao tratamento térmico. **VII Workshop de Quimiometria**, p.51, 2016.

ROSA, L. N.; FIGUEIREDO, L. C.; BONAFÉ, E. G.; COQUEIRO, A.; VISENTAINER, J. V.; MARÇO, P. H.; RUTLEDGE, D. N.; VALDERRAMA, P. Multi-block data analysis using ComDim for the evaluation of complex samples: characterization of edible oils. **Analytica Chimica Acta**, n. 961, p. 42-48, 2017, DOI: 10.1016/j.aca.2017.01.019.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI-FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingredients South American**, v. 18, p. 64-71, 2002.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 1627-1639, 1964.

SHENK, J. S.; WORKMAN, J. J. Jr.; WESTERHAUS, M. O. Application of NIR spectroscopy to agricultural products, third ed., in: D. A. Burns, E. W. Ciurczak (Eds.), *Handbook of near-infrared analysis*, CRC Press, Boca Raton, p. 355-357, 2008.

SKJERVOLD, P. O.; TAYLOR, R. G.; WOLD, J. P.; BERGE, P.; ABOUELKARAM, S.; CULIOLI, J.; DUFOUR, É. Development of intrinsic fluorescent multispectral imagery specific for fat, connective tissue, and myofibers in meat. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 4, p. 1161-1168, 2003.

SOUZA, A. M. de; 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 1. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

SZUDLOWSKA-CZERNIAK. Canola e seus produtos fontes de compostos bioativos: uma revisão de suas características e análise. **Ciência Alimentar e Nutrição**, v. 53, p. 307-330, 2013.

TENA, N.; GARCÍA-GONZALEZ, D. L.; APARICIO, R. Evaluation of virgin olive oil thermal deterioration by fluorescence spectroscopy, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p. 10505-10511, 2009.

TOMITA, K.; MACHMUDAH, S.; WAHYUDIONO, FUKUZATO, R.; KANDA, H.; QUITAIN, A. T.; SASAKI, M.; GOTO, M. Extraction of rice bran oil by supercritical carbon dioxide and solubility consideration. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 319-325, 2014.

TORMENA, M. M. L.; MEDEIROS, L. T.; ARCA, V. C.; FUCHS, R. H. B.; BONA, E. Aplicação da análise de componentes comuns e pesos específicos (CCSWA) para avaliação do perfil livre de bolos contendo maçã e yacon. **VII Workshop de Quimiometria**, p. 48, 2016.

VALDERRAMA, L.; GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Espectroscopia UV-Vis e método quimiométrico na avaliação de adulterações e fraudes em azeites de oliva extra virgem. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos (REBRAPA)**, v.5, n. 2, p. 32-40, 2014.

VALDERRAMA, P.; MARÇO, P. H.; LOCQUET, N.; AMMARI, F.; RUTLEDGE, D. N. A procedure to facilitate the choice of the number of factors in multi-way data analysis applied to the natural samples: Application to monitoring the thermal degradation of oils using front-face fluorescence spectroscopy. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 106, p. 166-172, 2011.

VALDERRAMA, L.; GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; RUTLEDGE, D. N.; VALDERRAMA, P. Independent components analysis as a means to have initial estimates for multivariate curve resolution-alternating least squares, **J. Advanced Resources**, v. 7, p. 795-802, 2016.

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

.

VIEIRA, T. M. F. S.; D'ARCE, M. A. B. R. Stability of oils heated by microwave: Uv spectrophotometric evaluation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18 n. 4 Campinas out./dez, 1998.

ANEXO A – Artigo publicado

ROSA, L. N.; FIGUEIREDO, L. C.; BONAFÉ, E. G.; COQUEIRO, A.; VISENTAINER, J. V.; MARÇO, P. H.; RUTLEDGE, D. N.; VALDERRAMA, P. Multi-block data analysis using ComDim for the evaluation of complex samples: characterization of edible oils. **Analytica Chimica Acta**, n. 961, p. 42-48, 2017, DOI: 10.1016/j.aca.2017.01.019.



Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

Multi-block data analysis using ComDim for the evaluation of complex samples: Characterization of edible oils

Larissa Naida Rosa ^a, Luana Caroline de Figueiredo ^{b,c}, Elton Guntendorfer Bonafé ^b,
Aline Coqueiro ^a, Jesuí Vergílio Visentainer ^c, Paulo Henrique Março ^a,
Douglas N. Rutledge ^d, Patrícia Valderrama ^{a,*}

^a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 87301-899, Campo Mourão, Paraná, Brazil

^b Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 86812-460, Apucarana, Paraná, Brazil

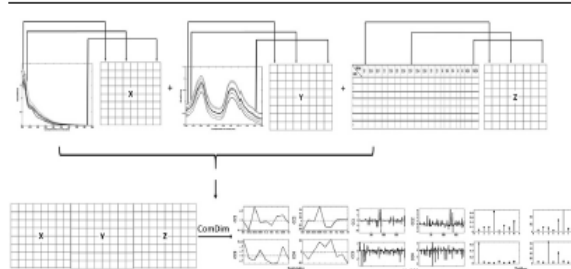
^c Universidade Estadual de Maringá, 87020-900, Maringá, Paraná, Brazil

^d UMR Genial, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, 91300, Massy, France

HIGHLIGHTS

- First study using ComDim in oil characterization.
- Analytical applicability of UV–Vis, NIR and GC in oil analysis.
- ComDim shows relationship between samples and predominance of information.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 October 2016

Received in revised form

11 January 2017

Accepted 12 January 2017

Available online xxx

Keywords:

Multi-block analysis

ComDim

NIR

UV–Vis

GC-FID

ABSTRACT

The ComDim chemometrics method for multi-block analysis was employed to evaluate thirty-two vegetable oil samples analyzed by near infrared (NIR) and ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy, and by Gas Chromatography with flame ionization detection (GC-FID) for their fatty acids composition. This unsupervised pattern recognition method was able to extract information from the tables of results that could be presented in informative graphs showing the relationship between the samples through the scores, the predominance of information in particular tables through the saliences and the contribution of the variables in each table which were responsible for the similarities observed in the samples, through the loadings plots. It was possible to infer similarities and differences among the samples studied according to the specific absorption in the UV–Vis and NIR region, as well as their fatty acids composition. The proposed methodology demonstrates the applicability of ComDim for the characterization of samples when different variables (different techniques) describe the same samples. In this particular study, the ComDim chemometrics method was able to discriminate samples by their characteristics and compositions.

Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The number of studies involving different types of oils and chemometric tools has increased considerably in recent years. A

* Corresponding author.

E-mail addresses: patricia.v@utfpr.edu.br, pativalderrama@gmail.com (P. Valderrama).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.019>

0003-2670/Published by Elsevier B.V.

research conducted on “ScienceDirect” web site with the words “oil” and “chemometrics” showed an increase from 39 articles in 2000 to 366 articles in 2015. There are several types of applications, including: evaluation of authenticity [1], fraud and adulteration [2,3], degradation studies [4–7], and the distinction between raw and refined vegetable oils [8].

Vegetable oils are one of the most produced and consumed products in the world. They constitute an important fraction of the human diet due to their energy content and nutritional components [9]. Although there are many types of new oils available, there are very few studies to investigate and characterize such oils largely because of their low industrial production. Since composition and processing conditions have direct influence on their characteristics and health benefits [10], these new oils should be analyzed.

Among the chemometrics tools that can be used to investigate these products are the multi-block methods. These methods can evaluate simultaneously several tables (or matrices) of data acquired on the same samples (i.e., a set of different data arrays with the same number of rows, but not necessarily the same number of columns). These methods can be useful for extracting information about the same set of samples for which signals have been acquired using different techniques [11]. An implementation of the multi-block method named “Common Dimension” (ComDim) was used in this work to evaluate the composition and to characterize edible oils based on gas chromatography (GC), near infrared (NIR) spectroscopy, and ultraviolet and visible (UV–Vis) spectroscopy.

2. Materials and methods

2.1. Samples and general procedures

Thirty-two samples of vegetable oils, from different plant sources, were analyzed in this study: almond from Brazil (1), colza from Brazil (2), safflower from Brazil (3), sunflower nuggets from Brazil (4), sunflower from Brazil (5), Brazil nuts (6), sesame from Brazil (7) and from Hungary (8), rice from Thailand (9), Brazil (10) and Uruguay (11), chia from Brazil (12), mustard from United Kingdom (13), hazelnut from Brazil (14) and France (15), linseed from Brazil (16), extra light olive oil from Hungary (17), extra virgin olive oil from Chile (18) and Greece (19), refined olive oil from Italy (20), extra virgin olive oil from Uruguay (21), Chile (22), Portugal (23), Uruguay (24), Spain with acidity of 0.4 (25), 0.2 (26), 0.5 (27), 0.3 (28), peanut from Portugal (29), walnuts from France (30), green grape seed from Hungary (31) and grape seed from Italy (32). All the samples were commercial and acquired in South America and Europe. The numbers between parentheses correspond to the codes used in this study.

The spectral measurements in the NIR region (900–1650 nm) were performed on microNIR JDSU spectrometer employing a glass accessory for measuring liquid samples. In the UV–Vis region (200–800 nm) the measurements were performed using an Ocean Optics equipment and a quartz cuvette with 1 mm of optical path. All spectral measurements were performed at room temperature.

The Fatty Acids Methyl Esters (FAME) (Saturated Fatty Acids–SFAs, Monounsaturated Fatty Acids–MUFAs, Polyunsaturated Fatty Acids–PUFAs, omega-3, omega-6) were analysed according to Joseph and Ackman [12]. The FAME were evaluated by gas chromatography model Thermo 3300 fitted with a flame ionization detector (FID), H₂ carrier gas, and a CP-7420 fused-silica capillary column (100 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm of cyanopropyl, SELECT FAME) [13]. The detector and injector temperature were 240 °C and 230 °C, respectively. The initial column temperature was 165 °C for 18 min, then it was programmed to increase at 4 °C min⁻¹ up to 235 °C, and this final temperature was maintained for 14.5 min.

Retention times and peak area percentages were automatically calculated with Chromquest 5.0 software.

The results from the different analytical techniques were evaluated using the multi-block chemometric method ComDim running under the Matlab software R2007b.

2.2. ComDim method

ComDim is a particular implementation of the “Common Components and Specific Weights Analysis” (CCSWA) procedure, a multi-block data analysis method originally developed by Qannari et al. [14] to solve problems regarding sensory analysis. The ComDim method has also been used in several studies to combine different sorts of data characterizing the chemical of a set of samples [15,16]. The function used in this study was developed and coded for Matlab by Dominique Bertrand in 2000, and the algorithm is presented step by step by Bouveresse et al. [11].

In most cases of multivariate data analysis, such as in Principal Component Analysis (PCA), the variables ‘variance-covariance’ matrix is calculated. However, in the ComDim method, the main idea is to use the samples ‘variance-covariance’ matrices which are all of the same size. It is thus possible to calculate their weighted sum, and then extract its first normed principal component as the first “Common Dimension” or “Common Component” (CC). The algorithm then iteratively calculates the weight, or “salience”, of each block for the calculated CC. Finally, the percentage of variability extracted by the CC can be calculated. After the computation of the first CC, each original data block matrix is deflated, and the procedure repeated for the calculation of the second CC, and so forth. Therefore, each CC is the first PC of a weighted sum of the samples ‘variance-covariance’ of deflated matrices [11].

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the UV–Vis and NIR spectra of the oils used in this study. The NIR spectra were baseline corrected and smoothed using the savgol algorithm [17] (1st order polynomial applied within a sliding 5-point spectral window). Due to the lack of selectivity in UV–Vis and NIR spectroscopy, it is difficult to draw conclusions simply by regarding the spectra. The combination of the results from these techniques with the GC–FID results (Table 1) using a multi-block statistical methodology, such as ComDim, could improve the interpretability and the reliability of the results. In this case ComDim was chosen due to the fact that the ComDim method calculates the weight, or “salience”, of each block for the calculated CC, and thus it is possible to evaluate how much each block (each technique) contributes to each CC.

The first block was contained the UV–Vis spectra, the second one the NIR spectra and the third block presented the fatty acid composition given by GC–FID. Four common dimensions were computed. This number was considered sufficient to be sure that all important sources of variation in the data would be taken into account, the 4th CC explains so little variability that it did not seem necessary to take later CCs into account in the models.

For each Common Component, the ComDim procedure calculates the global scores for the samples, the saliences of each table and the loadings of the variables in each table. Fig. 2(A), shows the scores with information on the similarities and differences among the samples, while the saliences, Fig. 2(B), show which block contains the information responsible for the scores pattern in each CC. The loadings, presented at Fig. 2(C), provide information about which variables in each table are important for the patterns seen in the scores.

CCs 3 to 4 have one salience value much larger than the other two, and are therefore mainly influenced by that block. This means

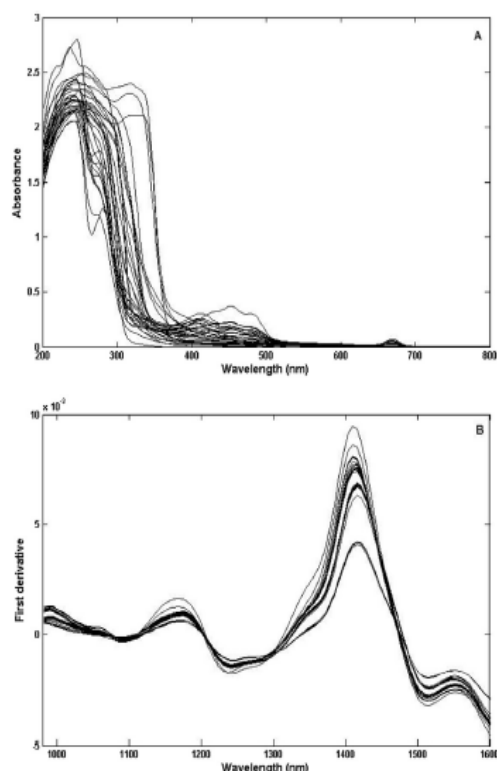


Fig. 1. Spectra for oil samples. (A) UV-Vis spectra and (B) First derivative of NIR spectra.

that the distribution of samples in the corresponding one-dimensional scores plot is almost exclusively determined by the variables in that block. For CC2, the UV-Vis spectral region (Block 1) has the most influence. For CC3 only the GC-FID data (Block 3) influenced the dispersion of the samples. For CC4, the GC-FID (Block 3) and UV-Vis (Block 1) both influenced the dispersion of the samples. On the other hand, although CC1 is mainly influenced by the NIR spectral region (Block 2), there is a contribution from the UV-Visible spectra (Block 1) and the GC-FID values (Block 3).

On the negative side of CC1 is a group of oils formed of: almond, colza, safflower, sunflower nuggets, sunflower, Brazil nuts, sesame, rice, chia, mustard, hazelnut, linseed, walnuts, green grape seed and grape seed. The saliences show that the predominant information for this discrimination was found in the NIR spectral region. Assessing the CC1 loadings plot, it appears that the samples were discriminated by functional groups which absorb slightly in the region between 1100 and 1215 nm and strongly between 1300 and 1460 nm. According to Shenk et al. [18], these two regions correspond to the C=O stretching fourth overtone (1160 nm), C-H second overtone from HC=CH (1170 nm), C-H second overtone from CH₃ (1195 nm), C-H second overtone from CH₂ (1215 nm), C-H combination band from CH₃ (1360 nm), C-H combination band from CH₂ (1395, 1415 and 1440 nm), O-H first overtone from R-OH in oil samples (1410 nm), and C=O stretch third overtone (1450 nm). Julio et al. [19] reported that chia oil presents high levels of unsaturation as shown by their iodine value 213.00 g₂.100 g⁻¹. Confronting the information about iodine value of chia oil and the functional groups that can absorb in the NIR region on the negative side of the CC1 loadings plot, it is possible to attribute the absorption of these functional groups to PUFA present in these oil

Table 1
Fatty acid composition (g FA 100 g⁻¹ oil) determined by GC-FID.

Samples	SFA	MUFA	PUFA	Omega-3	Omega-6
1	8.16	62.87	28.97	0.03	28.94
2	9.39	59.78	30.82	10.92	19.91
3	8.79	53.91	21.59	2.36	19.24
4	10.95	43.26	45.80	0.06	45.74
5	8.85	36.20	54.96	0.17	54.79
6	15.74	26.17	58.09	5.43	52.65
7	16.46	40.86	42.68	0.30	42.38
8	16.24	41.74	42.01	0.30	41.71
9	23.15	42.56	34.30	1.15	33.15
10	26.33	41.18	32.49	1.21	31.28
11	21.43	42.43	36.14	1.38	34.77
12	13.10	21.76	65.13	4.22	22.95
13	12.68	19.41	37.39	5.80	31.59
14	7.95	79.91	12.14	0.09	12.05
15	10.83	79.62	9.55	0.29	9.26
16	10.22	20.47	69.31	53.1	16.22
17	16.40	74.11	9.49	0.49	9.00
18	16.30	74.61	9.09	0.53	8.56
19	12.59	77.57	9.85	0.72	9.13
20	15.24	78.45	6.31	0.51	5.80
21	19.73	63.19	17.08	0.69	16.38
22	16.08	79.43	4.49	0.37	4.12
23	17.93	73.72	8.34	0.52	7.82
24	17.12	69.62	13.27	0.66	12.61
25	15.29	78.94	5.78	0.67	5.10
26	15.54	76.49	7.97	0.71	7.26
27	15.13	77.63	7.24	0.72	6.52
28	17.94	73.55	8.51	0.60	7.91
29	10.98	39.72	16.42	0.07	16.35
30	7.40	23.27	51.62	8.43	43.19
31	13.29	25.84	60.87	0.35	60.53
32	11.50	18.95	69.55	0.29	69.26

samples. This can be confirmed by examining the results in Table 1. Moreover, these results are in agreement with Berquin et al. [20] who present oils from grape seed and rice as showing high concentration of unsaturated fatty acids, especially omega-3 and omega-6. Then, it is possible to conclude that the samples on the negative side of the CC1 scores plot are similar due to their fatty acid composition contents.

The sample which are in the positive side of the CC1 scores plot (olive oils and peanut oil) are similar due to absorption in the NIR region between 960 and 1100 nm, 1200–1300 nm, 1460–1600 nm. The region between 960 and 1100 nm is attributed to the third overtone of C-H, C-H₂, C-H₃, R-OH and R-NH₂ [21]. The region between 1200 and 1300 nm includes the C-H second overtone (1225 nm) [18], while the region between 1460 and 1600 nm is attributed to the first overtone of C-H, C-H₂ and C-H₃, and second overtone of CONH₂, RNH₂ and CONHR [21], also N-H stretch first overtone from CONHR (1471 and 1490 nm), CONH₂ (1483 nm), N-H (1500 nm), protein (1510 nm), RNH₂ (1530 nm) and CONH (1570 nm) [18]. Olive oils contain 55–88% monounsaturated fatty acids [22], so all olive oil samples and peanut sample are similar due to the absorption in NIR region of the monounsaturated fatty acids content. Block and Barrera-Arellano [23] classified the oils in oleaginous, vegetables and cereals group. According to these authors, the olive and peanut oils are classified in the same class, oleaginous group, and the peanut oil present high quality protein.

According to the saliences for CC2, the predominant contribution to the distribution of samples groups on this CC is due to the UV-Vis region (Block 1). The scores of CC2 show that the samples on the negative side of CC2 (almond, colza, safflower, sunflower nuggets, sunflower, sesame from Brazil, hazelnut from Brazil, linseed, peanut and extra virgin olive oils) are similar due to absorption of carotenoids (380–500 nm) and chlorophylls (420 and 670 nm) [24–27]. These absorptions can be observed in the

4

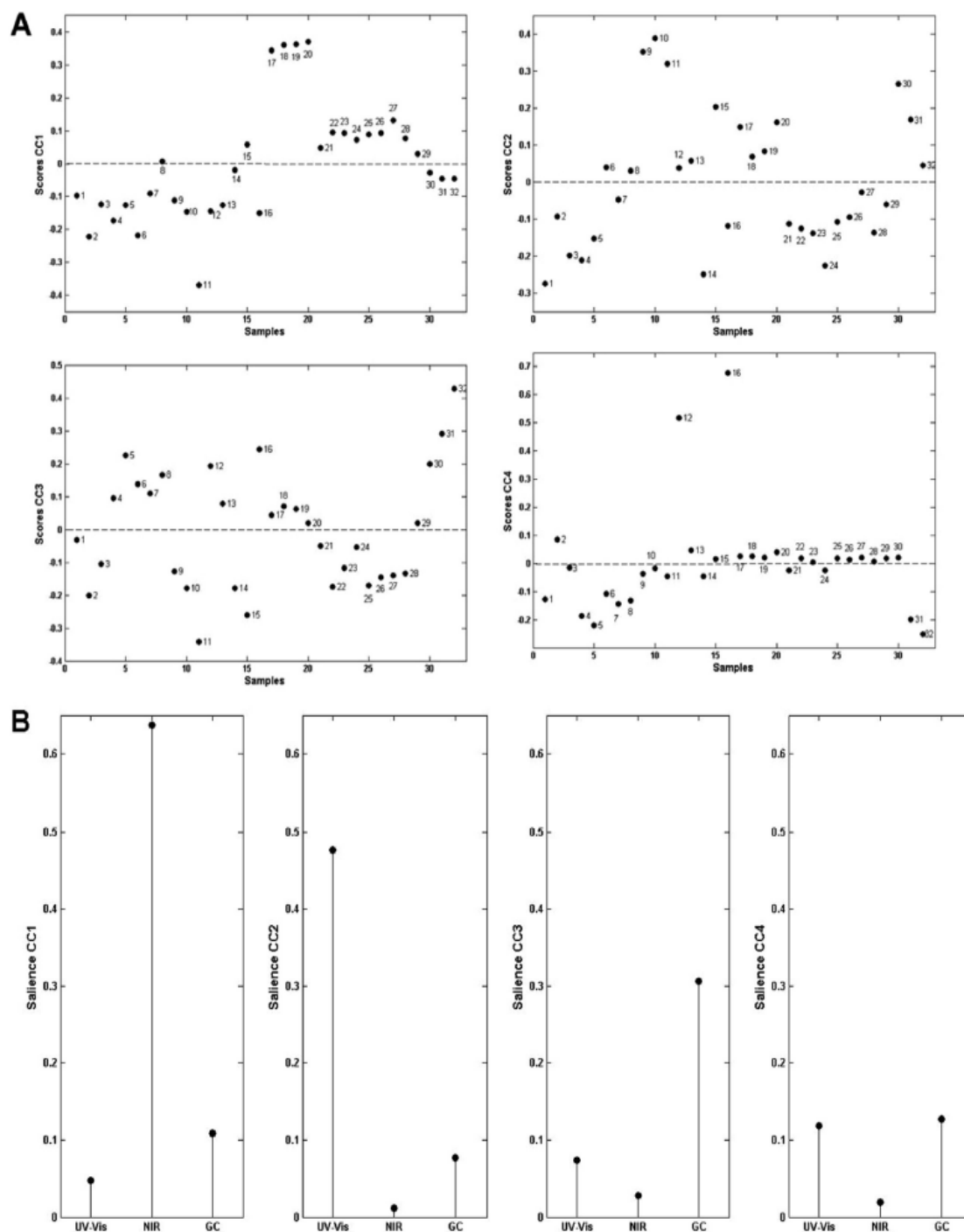
L.N. Rosa et al. / *Analytica Chimica Acta xxx (2017) 1–7*

Fig. 2. ComDim results. (A) Scores, (B) Saliences and (C) Loadings.

negative part of CC2 loadings plot for Block 1. The quantities and proportions of these pigments are dependent of the oil processing system, storage conditions, and cultivar and maturation, in the case of olive oils [28].

The samples located on the positive side of the CC2 scores plot (Brazil nuts, sesame from Hungary, all rice samples, chia, mustard, hazelnut from France, walnuts, green grape seed, grape seed, extra light, virgin and refined olive oils) are similar due to the absorption

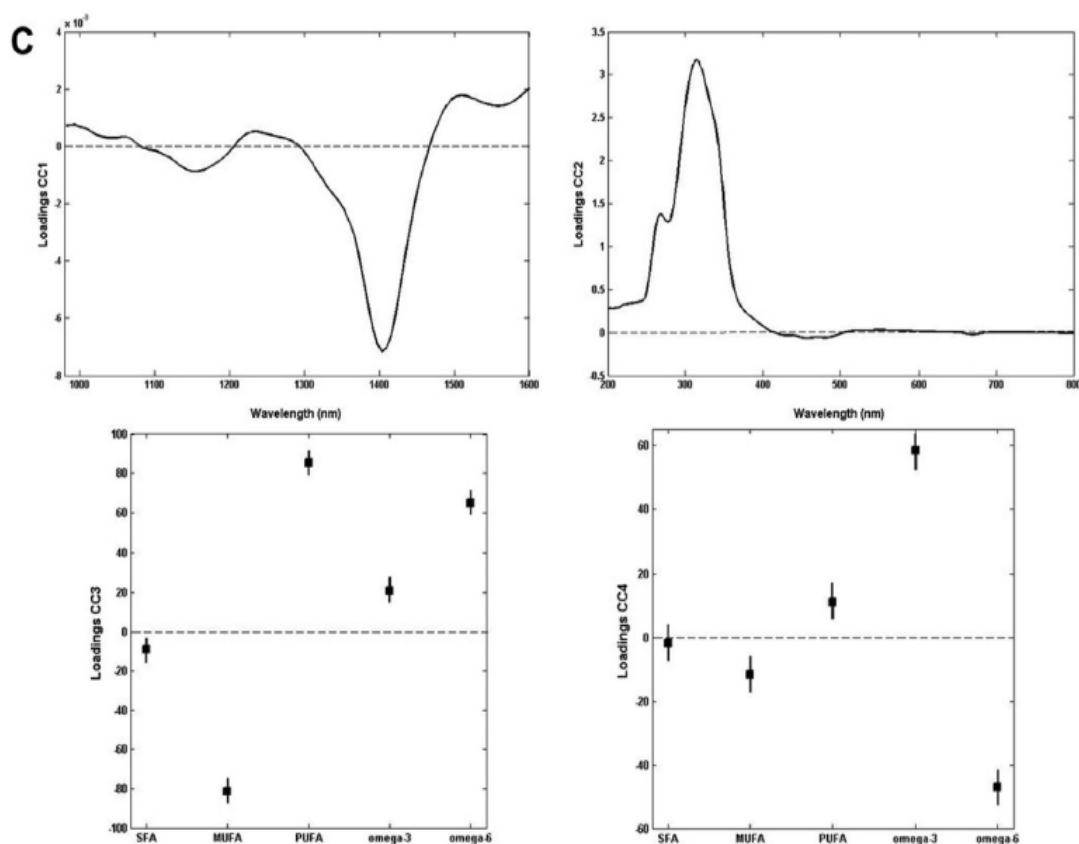


Fig. 2. (continued).

of polyphenolic compounds (270–330 nm) [29] and tocopherols (325 nm) [4,6]. Phenolic components contribute to the impact on the sensory aspects and quality, and are also related to the health benefits [28]. The results suggest that these oils present similar characteristics to olive oils of lesser quality, such as virgin and refined. The presence of extra virgin olive oil on the negative side of CC2 scores plot and olive oils with inferior quality on the positive side of CC2 are in agreement with previous study [2] when extra virgin olive oils and virgin olive oils are classified in different classes.

Since the ComDim is an unsupervised pattern recognition method, it is impossible to obtain information about quantities of tocopherols and polyphenols in the samples. However, a previous study shows that virgin olive oil is more subject to oxidation than extra virgin olive oils due to the different quantities of antioxidant compounds [6]. Therefore, it is possible to conclude that samples on the positive side of the CC2 scores plot present lower quantities of tocopherols and polyphenolic compounds than samples on the CC2 negative part.

The saliences for CC3 show that the predominant contribution to this CC is due to the fatty acids composition (Block 3). On the negative side of the CC3 scores plot, the samples of almond, colza, safflower, rice samples, hazelnuts samples and all extra virgin oil samples are similar due to SFA and MUFA. According to Vianni and Braz-Filho [30], the olive and rice oils present higher content of monounsaturated fatty acids. The results of these authors are close to those found in this work.

The samples on the positive side of the CC3 scores plot (sunflower nuggets, sunflower, Brazil nuts, sesame samples, chia, mustard, linseed, extra light, virgin and refined olive oils, peanut, walnuts, green grape seed and grape seed) can be considered similar due to PUFA, omega-3 and omega-6. This similarity is in agreement with the results presented by Vianni and Braz-Filho [30] that showed larger amounts of these fatty acids in sunflower, sesame, nuts, walnuts, linseed and olive oil.

CC4 saliences showed that the predominant contribution to the dispersion of the samples was also in the fatty acids composition (Block 3). In this case, there are many samples around the zero position on the scores plot. However, the chia and linseed oils are on the positive side of the CC4 scores plot, while the samples of sunflower nuggets, sunflower, Brazil nuts, sesames, green grape seed and grape seed oils are on the negative side.

The samples on the positive side of the CC4 scores plot are distinguished from the others according to their omega-3 content. On the other hand, the samples on the negative side of the CC4 scores plot are similar due to the omega-6 content.

The summary of the results obtained by applying the ComDim method on UV–Vis and NIR spectroscopy coupled with GC–FID results are presented in Table 2. It can be seen that almond, colza, safflower and hazelnuts are always in the same class and present similar characteristics due to the NIR and UV–Vis absorption and fatty acids composition. Although there are no previous studies that describe the application of ComDim for the characterization and discrimination of vegetable oils, it can be seen here that the

Table 2
Summary of ComDim results.

NIR region	C=O stretch fourth overtone (1160 nm), C–H second overtone from HC=CH (1170 nm), CH ₃ (1195 nm) and CH ₂ (1215 nm), C–H combination band from CH ₃ (1360 nm) and CH ₂ (1395, 1415 and 1440 nm), O–H first overtone from R–OH in oil samples (1410 nm), C=O stretch third overtone (1450 nm) third overtone of C–H, C–H ₂ , C–H ₃ , R–OH and R–NH ₂ , second overtone of C–H (1225 nm), first overtone of C–H, C–H ₂ and C–H ₃ and, second overtone of CONH ₂ , RNH ₂ and CONHR, N–H stretch first overtone from CONHR (1471 and 1490 nm), CONH ₂ (1483 nm), N–H (1500 nm), protein (1510 nm), RNH ₂ (1530 nm) and CONH (1570 nm)	almond, colza, safflower, sunflower nuggets, sunflower, Brazil nuts, sesame samples, all rice samples, chia, mustard, hazelnut samples, linseed, walnuts, green grape seed and grape seed
UV–Vis region	absorption of carotenenes (380–500 nm) and chlorophylls (420 and 670 nm) absorption of polyphenolic compounds (270–330 nm) and tocopherol (325 nm)	olive oils and peanut almond, colza, safflower, sunflower nuggets, sunflower, sesame from Brazil, hazelnut from Brazil, linseed, peanut and extra virgin olive oils Brazil nuts, sesame from Budapest, all rice samples, chia, mustard, hazelnut from France, walnuts, green grape seed, grape seed, extra light, virgin and refined olive oils
Fatty acid composition	SFA and MUFA PUFA, omega-3 and omega-6	almond, colza, safflower, all rice sample, hazelnuts samples and all extra virgin oil samples sunflower nuggets, sunflower, Brazil nuts, sesame samples, chia, mustard, linseed, extra light, virgin and refined olive oils, peanut, walnuts, green grape seed and grape seed)

proposed unsupervised multi-block pattern recognition method can very effectively separate samples based on their characteristics and composition.

4. Conclusions

The ComDim multi-block analysis provided a way to simultaneously evaluate the results from multiple data sets, such as NIR and UV–Vis spectroscopy, and fatty acids composition in vegetable oil samples. This unsupervised multi-block pattern recognition method is able to produce informative graphs, showing the relationship among the samples through the scores, the saliences of the tables and the loadings of the variables responsible for the similarities observed in the samples. It was possible to infer similarities and differences among the studied samples according to the specific absorption in the UV–Vis and NIR region, as well as the fatty acids composition. Although it is an unsupervised, exploratory method, ComDim was able to efficiently discriminate sample by their characteristics and composition. This study clearly demonstrates the general applicability of ComDim for the study of measurements performed on the same samples using different techniques.

Acknowledgments

The authors acknowledge CNPq (476561/2013-2 and 485640/2013-9) for financial support. L.N. Rosa thanks CAPES for the master fellowship and A. Coqueiro thanks CAPES for PNPd fellowship.

References

- [1] F.C.G.B.S. Alves, P. Valderrama, Ultraviolet spectroscopy and supervised pattern recognition methods for authentication of transgenic and non-transgenic soybean oils, *Anal. Methods* 7 (2015) 9702–9706.
- [2] L. Valderrama, R.P. Gonçalves, P.H. Março, P. Valderrama, UV-Vis spectrum fingerprinting and chemometric method in the evaluation of extra virgin olive oil adulteration and fraud, *Braz. J. Food Res.* 5 (2014) 32–40.
- [3] A.A. Christy, S. Kasemsumran, Y. Du, Y. Ozaki, The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics, *Anal. Sci.* 20 (2004) 935–940.
- [4] R.P. Gonçalves, P.H. Março, P. Valderrama, Thermal edible oil evaluation by UV–Vis spectroscopy and chemometrics, *Food Chem.* 163 (2014) 83–86.
- [5] R.P. Gonçalves, P.H. Março, P. Valderrama, Stability of avocado and pequi oil during heating: study using ultraviolet visible spectroscopy and chemometrics methods of curve resolution, *J. Food Process. Technol.* 5 (2014) 1–9.
- [6] R.P. Gonçalves, P.H. Março, P. Valderrama, Thermal degradation of tocopherol and oxidation products in different olive oil classes using UV-Vis spectroscopy and MCR-ALS, *Quim. Nova* 38 (2015) 864–867.
- [7] P. Valderrama, P.H. Março, N. Locquet, F. Ammari, D.N. Rutledge, A procedure to facilitate the choice of the number of factors in multi-way data analysis applied to the natural samples: application to monitoring the thermal degradation of oils using front-face fluorescence spectroscopy, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 106 (2011) 166–172.
- [8] L.M. Giacomelli, M. Mattea, C.D. Ceballos, Analysis and characterization of edible oils by chemometric methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 303–308.
- [9] W. Hu, L. Zhang, P. Li, X. Wang, Q. Zhang, B. Xu, X. Sun, F. Ma, X. Ding, Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass spectrometry, *Talanta* 129 (2014) 629–635.
- [10] Y. Le Dréau, N. Dupuy, J. Artaud, D. Ollivier, J. Kister, Infrared study of aging of edible oils by oxidative spectroscopic index and MCR-ALS chemometric method, *Talanta* 77 (2009) 1748–1756.
- [11] D.J.-R. Bouveresse, R.C. Pinto, L.M. Schmidtke, N. Locquet, D.N. Rutledge, Identification of significant factors by an extension of ANOVA-PCA based on multi-block analysis, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 106 (2011) 173–182.
- [12] J.D. Joseph, R.G. Ackman, Capillary column gas chromatography method for analysis of encapsulated fish oil and fish oil ethyl esters: collaborative study, *J. AOAC Int.* 75 (1992) 488–506.
- [13] C.A. Martin, C.C. Oliveira, J.V. Visentainer, M. Matsushita, N.E. Souza, Optimization of the selectivity of a cyanopropyl stationary phase for the gas chromatographic analysis of trans fatty acids, *J. Chromatogr. A* 1194 (2008) 111–117.
- [14] E.I. M. Qannari, I. Wakeling, H.J.H. MacFie, A hierarchy of models for analysing sensory data, *Food Qual. Pref.* 6 (1995) 309–314.
- [15] Y.B. Monakhova, R. Godelmann, A. Hermann, T. Kuballa, C. Cannet, H. Schäfer, M. Spraul, D.N. Rutledge, Synergistic effect of the simultaneous chemometric analysis of ¹H NMR spectroscopic and stable isotope (SNIF-NMR, ¹⁸O, ¹³C) data: application to wine analysis, *Anal. Chim. Acta* 833 (2014) 29–39.
- [16] L.M. Schmidtke, A. Rudnitskaya, A.J. Saliba, J.W. Blackman, G.R. Scollary, A.C. Clark, D.N. Rutledge, I. Delgadillo, A. Iegin, Sensory, chemical, and electronic tongue assessment of micro-oxygenated wines and oak chip maceration: assessing the commonality of analytical techniques, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 5026–5033.
- [17] A. Savitzky, M.J.E. Golay, Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627–1639.
- [18] J.S. Shenk, J.J. Workman Jr., M.O. Westerhaus, Application of NIR spectroscopy to agricultural products, in: D.A. Burns, E.W. Ciurczak (Eds.), *Handbook of Near-Infrared Analysis*, third ed., CRC Press, Boca Raton, 2008, pp. 355–357.
- [19] L.M. Julio, V.Y. Ixtaina, M.A. Fernández, R.M.T. Sánchez, J.R. Wagner, S.M. Nolasco, M.C. Tomás, Chia seed oil-in-water emulsions as potential delivery systems of ω -3 fatty acids, *J. Food Eng.* 162 (2015) 48–55.
- [20] I.M. Berquin, I.J. Edwards, Y.Q. Chen, Multi-targeted therapy of cancer by omega-3 fatty acids, *Cancer Lett.* 269 (2008) 363–377.
- [21] Monograph NIR Spectroscopy, *NIR Spectroscopy: a Guide to Near-Infrared Spectroscopic Analysis of Industrial Manufacturing Processes*, 2016 (accessed 20.09.16), <http://www.metrohm.com/en/company/news/news-free-monographs/>.
- [22] N. Tena, D.L. García-González, R. Aparicio, Evaluation of virgin olive oil thermal deterioration by fluorescence spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 10505–10511.
- [23] J.M. Block, D. Barrera-Arellano, *Temas selectos en aceites y grasas*, vol. 1,

- Blucher, São Paulo, 2013.
- [24] V. Domenici, D. Ancora, M. Cifelli, A. Serani, C.A. Veracini, M. Zandomenighi, Extraction of pigment information from near-UV Vis absorption spectra of extra virgin olive oils, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 9317–9325.
- [25] D. Giuffrida, F. Salvo, A. Salvo, L. La Pera, G. Dugo, Pigments composition in monovarietal virgin olive oils from various sicilian olive varieties, *Food Chem.* 101 (2007) 833–837.
- [26] E. Psomiadou, M. Tsimioudou, Stability of virgin olive oil – 1. Autoxidation studies, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 716–721.
- [27] D.L. García-González, R. Aparicio-Ruiz, R. Aparicio, Virgin olive oil – chemical implications on quality and health, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110 (2008) 602–607.
- [28] S.S. Figueiredo, J. Rodrigues, R.R.M. Zamora, Presença de polifenóis nas folhas da espécie vegetal *Thalia geniculata*, 2015 (accessed 20.09.16), <http://www2.unifap.br/ppgcf/files/2015/04/8-%C3%81cido-Rosmar%C3%ADnico.pdf>.
- [29] L. Valderrama, R.P. Gonçalves, P.H. Março, D.N. Rutledge, P. Valderrama, Independent components analysis as a means to have initial estimates for multivariate curve resolution-alternating least squares, *J. Adv. Res.* 7 (2016) 795–802.
- [30] R. Vianni, R. Braz-Filho, Natural fatty acids: importance and occurrence in food, *Quim. Nova* 19 (1996) 400–407.