

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS CAMPO MOURÃO  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LUIZA MARIANO LEME

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO RÁPIDA E NÃO INVASIVA DE CÁPSULAS  
DE ÓLEO UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETRO ULTRACOMPACTO PARA A  
REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

DISSERTAÇÃO

CAMPO MOURÃO

2018

LUIZA MARIANO LEME

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO RÁPIDA E NÃO INVASIVA DE CÁPSULAS  
DE ÓLEO UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETRO ULTRACOMPACTO PARA A  
REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Março

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ailey Aparecida Coelho  
Tanamati

CAMPO MOURÃO

2018

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

L551m Leme, Luiza Mariano

Metodologia para avaliação rápida e não invasiva de cápsulas de óleo utilizando espectrofotômetro ultracompacto para a região do infravermelho próximo / Luiza Mariano Leme. – 2018.

55 f.: il.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Campo Mourão, 2018.

Inclui bibliografias.

1. Quimiometria. 2. Cromatografia a gás. 3. Ácidos graxos  
Dissertações. I. Março, Paulo Henrique, orient. II. Tanamati, Ailey Aparecida Coelho, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

CDD: 664

Biblioteca Câmpus Medianeira  
Marci Lucia Nicodem Fischborn CRB 9/1219



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO RÁPIDA E NÃO INVASIVA DE CÁPSULAS DE ÓLEO UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETRO ULTRACOMPACTO PARA A REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Por

**LUIZA MARIANO LEME**

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

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Março (Orientador – PPGTA)

---

Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafé (Membro Externo – UTFPR)

---

Prof. Dr. Eduardo Jorge Pilau (Membro Externo – UEM)

\* A via original com as assinaturas encontra-se na secretaria do programa.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Eliane Mariano, por todo amor e dedicação. Seu apoio e compreensão foram imprescindíveis nessa caminhada e palavras não são suficientes para demonstrar minha gratidão.

Ao meu pai, Eduardo de Oliveira Leme, por sempre me incentivar a seguir em frente e estar ao meu lado.

Às minhas irmãs, Beatriz e Agnes, pela parceria de sempre.

Ao meu marido, Jhonny Angelo Barbieri, por todo apoio, compreensão e carinho. Obrigada por ser meu parceiro de vida, caminhar ao meu lado e ser meu porto seguro desde sempre.

À minha amiga Tatiane, obrigada por dividir esse momento comigo e pelas risadas, principalmente aquelas nos momentos difíceis. Sem sua amizade, chegar até aqui não teria sido tão leve.

À minha amiga Isabella, obrigada pela amizade de sempre e por estar comigo desde a graduação.

Aos amigos que fiz durante essa jornada, Valquiria, Gustavo, Thaysa e Priscilla, obrigada pela companhia e parceria.

Ao Prof. Dr. Paulo Henrique Março, meu orientador desde a iniciação científica. Obrigada pelas oportunidades, confiança e ensinamentos que foram muito além do âmbito acadêmico.

À Prof. Dr<sup>a</sup> Ailey Aparecida Coelho Tanamati, obrigada pela orientação e disponibilidade, além de todas recomendações e conselhos imprescindíveis e que agregaram qualidade a este trabalho.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, agradeço por todos ensinamentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e à Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro durante o mestrado.

Aos professores Dr Bogdan Demczuk, Dr<sup>a</sup> Fernanda Leimann, Dr<sup>a</sup> Aline Coqueiro, Dr Evandro Bona, Dr Eduardo Jorge Pilau e Dr Elton Bonafé pelas sugestões e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

LEME, Luiza M. Metodologia para avaliação rápida e não invasiva de cápsulas de óleo utilizando espectrofotômetro ultracompacto para a região do infravermelho próximo. 2018. 55 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2018.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para avaliação rápida e não invasiva de cápsulas de óleo, utilizando-se de espectroscopia na região do infravermelho próximo e métodos quimiométricos. Para o estudo, foram adquiridas 25 amostras de diferentes cápsulas de óleo de diferentes marcas, submetidas à espectroscopia de infravermelho próximo e em seguida avaliadas por cromatografia gasosa. Os resultados foram comparados por Análise de Componentes Principais (PCA), tomando-se como padrão a separação obtida a partir dos dados cromatográficos. A partir das análises espectroscópicas, o modelo PCA das cápsulas integrais classificou assertivamente 18 amostras enquanto o modelo PCA dos óleos extraídos classificou 20 amostras de acordo com o padrão. A partir dos resultados e considerando-se as diferenças de complexidade das informações obtidas, a espectroscopia na região do infravermelho próximo pode ser usada como uma triagem para as análises cromatográficas, mostrando-se como uma metodologia promissora para aumentar o número de medidas destes produtos e, conseqüentemente, o controle de qualidade.

**Palavras-chave:** PCA; NIR Ultracompacto; Análise Exploratória; Cromatografia Gasosa.

## **ABSTRACT**

LEME, Luiza M. Methodology for rapid and non-invasive evaluation of oil capsules using ultracompact spectrophotometer for the near-infrared region. 2018. 55 p. Dissertação de Mestrado – Post-Graduation Program in Food Technology, Federal University of Technology of the Paraná State. Campo Mourão, 2018.

The main objective of this work is to propose a methodology for the rapid and non-invasive evaluation of oil capsules using near-infrared spectroscopy and chemometric methods. For the study, 25 samples of different oil capsules of different brands were acquired, subjected to near-infrared spectroscopy and then evaluated by gas chromatography. The results were compared by Principal Component Analysis (PCA), taking as standard separation that obtained from the chromatographic data. The PCA model intact capsules presented assertive classification for 18 samples, while for the oils extracted from it, 20 samples were classified according to the pattern. From the results and considering the differences in the complexity of the information obtained, near-infrared spectroscopy can be used as a screening for the chromatographic analysis, showing as a promising methodology to increase the number of measures of these products and, consequently, its quality control.

**Keywords:** PCA; Ultracompact NIR; Exploratory Analysis; Gas Chromatography.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das amostras de cápsulas de óleo.....	26
Apêndice A - Composição de ácidos graxos em porcentagem das amostras analisadas.....	50
Apêndice B - Composição de ácidos graxos em g/100 g de óleo das amostras analisadas.....	53



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula de triacilglicerol, onde R1, R2 e R3 são unidades de ácidos graxos. .....	16
Figura 2 - Ácidos graxos essenciais e seus precursores das famílias n-6 e n-3. ....	18
Figura 3 - Espectros NIR (A) brutos e (B) após pré-tratamento das amostras de cápsulas de óleo. ....	31
Figura 4 - Espectros NIR e região removida antes (A) e após pré-tratamento (B) das amostras dos óleos das cápsulas. ....	32
Figura 5 - Scores de PCA (PC1 vs PC2) dos espectros adquiridos na região do infravermelho próximo do óleo (A) e das cápsulas integrais (B). ....	33
Figura 6 - Scores de PCA (PC1 vs PC2) (A) e respectivos loadings (B) dos espectros adquiridos na região do infravermelho próximo das cápsulas de óleo intactas. ....	35
Figura 7 - Composição em ácidos graxos dos óleos das amostras obtidos por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama. <sup>1</sup> 8:0, <sup>2</sup> 10:0, <sup>3</sup> 12:0, <sup>4</sup> 14:0, <sup>5</sup> 16:0, <sup>6</sup> 16:1, <sup>7</sup> 18:0, <sup>8</sup> 18:1 $\Delta^9$ , <sup>9</sup> 18:2 $\Delta^{9,12}$ , <sup>10</sup> 18:3 $\Delta^{9,12,15}$ , <sup>11</sup> 20:0, <sup>12</sup> 20:1 $\Delta^{11}$ , <sup>13</sup> 22:0, <sup>14</sup> 22:1 $\Delta^{13}$ , <sup>15</sup> 22:2 $\Delta^{13,16}$ , <sup>16</sup> 23:0, <sup>17</sup> 22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$ .....	37
Figura 8 - Scores (A) e loadings (B) da PCA (PC1 vs PC2) dos cromatogramas das amostras adquiridos por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama. .....	39
Figura 9 - - Comparação entre os scores de PCA (PC1 vs PC2) dos (A) cromatogramas e (B) espectros NIR das cápsulas de óleo intactas. ....	42
Figura 10 - Comparação entre os scores de PCA (PC1 vs PC2) dos cromatogramas (A) e espectros NIR dos óleos (B). ....	43

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AG	Ácido graxo
AGE	Ácido graxo essencial
AGI	Ácido graxo insaturado
AGPI	Ácido graxo poliinsaturado
AGS	Ácido graxo saturado
CLA	Ácido linoleico conjugado – do inglês <i>Conjugated linoleic acid</i>
FAME	Éster metílico de ácido graxo – do inglês <i>Fatty acid methyl ester</i>
FID	Detector por ionização em chama – do inglês <i>Flame ionization detector</i>
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura – do inglês <i>Food and agriculture organization of the united nations</i>
GC	Cromatografia gasosa – do inglês <i>Gas chromatography</i>
NIR	Infravermelho próximo – do inglês <i>Near infrared</i>
PC	Componente principal – do inglês <i>Principal component</i>
PCA	Análise de components principais – do inglês <i>Principal component analysis</i>
PLS-DA	Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais - do inglês <i>Partial Least Squares Discriminant Analysis</i>
SPA-LDA	Análise Discriminante Linear com seleção de variáveis pelo Algoritmo de Projeções Sucessivas - do inglês <i>Successive Projections Algorithm and Linear Discriminant Analysis</i>
TG	Triacilglicerol

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVO GERAL .....	15
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
3.1	ÓLEOS COMESTÍVEIS .....	16
3.1.1	Características gerais de óleos e gorduras .....	16
3.1.2	Importância nutricional.....	17
3.1.3	Cápsulas de óleo .....	18
3.2	CROMATOGRAFIA GASOSA .....	20
3.3	MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS.....	21
3.3.1	Espectroscopia de infravermelho próximo .....	22
3.4	QUIMIOMETRIA.....	23
3.4.1	Análise de Componentes Principais .....	24
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	26
4.1	AMOSTRAGEM .....	26
4.2	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	27
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL EM ÁCIDOS GRAXOS DAS AMOSTRAS 27	
4.3.1	Reagentes .....	27
4.3.2	Obtenção de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAMES).....	27
4.3.3	Análise Cromatográfica dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos .....	28
4.3.4	Identificação e quantificação dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos .	28
4.4	PROCESSAMENTO DOS DADOS.....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
5.1	ANÁLISES PRELIMINARES .....	31

5.2	ANÁLISES DAS CÁPSULAS .....	34
5.3	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS .....	37
5.4	ANÁLISE DA CONCORDÂNCIA ENTRE AS SEPARAÇÕES .....	40
6	CONCLUSÃO .....	45
7	REFERÊNCIAS.....	46

## 1 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são compostos lipídicos extraídos de fontes vegetais ou animais, sendo aproximadamente dois terços usados em produtos alimentícios. São importantes fontes de ácidos graxos essenciais cujo consumo traz benefícios para a saúde humana. Óleos de origem vegetal e animal são comercializados de várias formas diferentes, tais como suplementos dietéticos, formulações em pó e principalmente na forma de cápsulas (GIOIELLI, 1996; PERINI et al., 2010; VAZ et al., 2006).

Apesar da variedade e facilidade de se encontrar estes produtos no comércio, estudos realizados apontam não-conformidades em amostras de óleos comestíveis decorrentes de prováveis adulterações, principalmente através da adição de óleos com propriedades físico-químicas similares de menor custo, fácil obtenção, porém qualidade inferior (AUED-PIMENTEL et al., 2008; HIRASHIMA et al., 2013).

A detecção de adulterações em óleos comestíveis pode ser feita através de diversas técnicas analíticas como, por exemplo, cromatografia. Dentre estes, apesar das possibilidades de análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, a Cromatografia Gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) continua sendo a técnica mais utilizada para a análise de óleos. Embora a GC apresente vantagens consolidadas, tanto com referência as análises qualitativas quanto para análises quantitativas, algumas variáveis tais como o tempo de análise e custo dos reagentes, sugerem que seja apropriado o desenvolvimento de métodos analíticos complementares para o controle de qualidade, de preferência que sejam idealmente capazes de fazer distinções de forma rápida, não destrutiva e não invasiva (APARICIO; APARICIO-RUÍZ, 2000; BASRI et al., 2017; JOVIĆ, 2016; LI et al., 2017; TAN et al., 2017).

Dentre os métodos possíveis para se aproximar da idealidade requerida, podem-se citar as técnicas de espectroscopia, que se baseiam na medida da interação da radiação eletromagnética com a matéria, desde que estes apresentem um mínimo de seletividade. Assim, a espectroscopia de infravermelho pode trazer informações relevantes sobre as moléculas presentes na amostra, e vem sendo aplicada na análise de alimentos devido a vantagens como rapidez, baixo custo e possibilidade de aplicações *online*, além das possibilidades de análises não invasivas,

o que permite que a amostra permaneça intacta após as medidas (PASQUINI, 2003; POREP; KAMMERER; CARLE, 2015; SOTELO, 2006).

Para que se possam realizar medidas na região do infravermelho, é necessário que as moléculas em questão possam sofrer variação no momento dipolar. No entanto, quando se trata de amostras cuja constituição seja muito parecida, é imprescindível considerar o alto grau de similaridade entre os sinais, demandando, para que se possa diferenciar com eficiência, conjuntos de métodos multivariados de análise, tais como os advindos da quimiometria (MA et al., 2017; MARÇO et al., 2011).

A quimiometria pode ser considerada como uma área que se utiliza de métodos matemáticos e estatísticos para extrair informações químicas relevantes de um grande conjunto complexo de dados, envolvendo conceitos de pré-processamento, planejamento experimental, análises multivariadas para reconhecimento de padrões, classificação, resolução de curvas e calibrações. Em muitos casos, a aplicação de métodos quimiométricos em matrizes de dados provenientes de técnicas instrumentais como a espectroscopia pode trazer vantagens como a análise de amostras sem que haja necessidade de preparo prévio, não geração de resíduos tóxicos e não utilização de reagentes químicos (FERREIRA, 2015; VALDERRAMA et al., 2014).

Dentre os métodos de reconhecimento de padrões, a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) é um método quimiométrico de redução de dimensionalidade de dados que é realizada de modo a encontrar uma combinação de variáveis que descreve a maior variabilidade nos dados. Dessa forma, é possível observar agrupamentos e tendências em um conjunto complexo de dados, cuja extração de informações e interpretação a partir de métodos univariados seria uma tarefa, no mínimo, complexa (CORREIA; FERREIRA, 2007; FERREIRA, 2015; GELADI, 2003).

Tendo em vista as possibilidades de utilização das ferramentas da quimiometria em matrizes provenientes de dados espectrais, tais como aqueles da região do infravermelho próximo, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia para avaliação rápida e não invasiva de cápsulas de óleo utilizando a Análise de Componentes Principais para reconhecimento de padrões relacionados às composições internas destes produtos.

## 2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia para avaliação rápida e não invasiva de cápsulas de óleo a partir da análise espectroscopia na região do infravermelho próximo das amostras, utilizando como referência a análise por cromatografia gasosa das mesmas.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar cápsulas de óleo de diferentes composições e marcas;
- Através de espectrofotômetro ultracompacto, adquirir espectros na região do infravermelho próximo das amostras integrais e do conteúdo interno das cápsulas isoladamente;
- Avaliar a influência do excipiente no sinal espectral das amostras através de PCA;
- Analisar o conteúdo interno das cápsulas através de cromatografia gasosa;
- Realizar reconhecimento de padrões utilizando PCA para os dados espectrais e para os cromatogramas;
- Comparar através da PCA as semelhanças/diferenças existentes entre os espectros obtidos na região do infravermelho próximo e os cromatogramas provenientes da cromatografia gasosa.

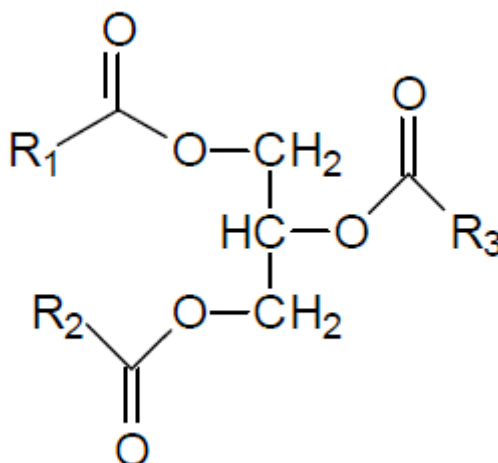
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ÓLEOS COMESTÍVEIS

##### 3.1.1 Características gerais de óleos e gorduras

Óleos e gorduras são compostos lipídicos de origem animal ou vegetal, solúveis em solventes orgânicos, constituídos predominantemente por moléculas de triacilgliceróis (TG). Os TG são formados por uma molécula de glicerol ligada na forma de éster à três moléculas de ácidos graxos (AG), como ilustrado na Figura 1, sendo que cada ácido graxo pode apresentar quantidades diferentes de átomos de carbono, grau de insaturação e ramificação. As propriedades físico-químicas de óleos e gorduras dependem, principalmente, da estrutura molecular, interações e organização molecular dos AG presentes nas moléculas de TG (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2010; SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

Figura 1 - Molécula de triacilglicerol, onde R1, R2 e R3 são unidades de ácidos graxos.



Fonte: ALLINGER et al., 1976.

Os AG podem ser classificados quanto à presença e quantidade de insaturações ao longo de sua cadeia, sendo denominados como saturados quando não apresentam insaturações, monoinsaturados quando apresentam apenas uma dupla ligação e poli-insaturados quando apresentam duas ou mais insaturações. A ausência de insaturações permite uma maior interação entre moléculas de ácidos



graxos saturados (AGS), fazendo com que estes apresentem ponto de fusão superior aos ácidos graxos insaturados (AGI), em que as insaturações não permitem um empacotamento tão eficiente das moléculas (GUNSTONE, 2004).

### 3.1.2 Importância nutricional

O consumo de óleos e gorduras está associado a diversos benefícios, pois além de atuarem como fonte calórica, são componentes estruturais de membranas celulares, precursores de hormônios e ácidos biliares, fonte e veículo de vitaminas lipossolúveis, precursores de moduladores celulares e fornecem componentes nutricionais específicos, como os ácidos graxos essenciais (AGE) (GIOIELLI, 1996).

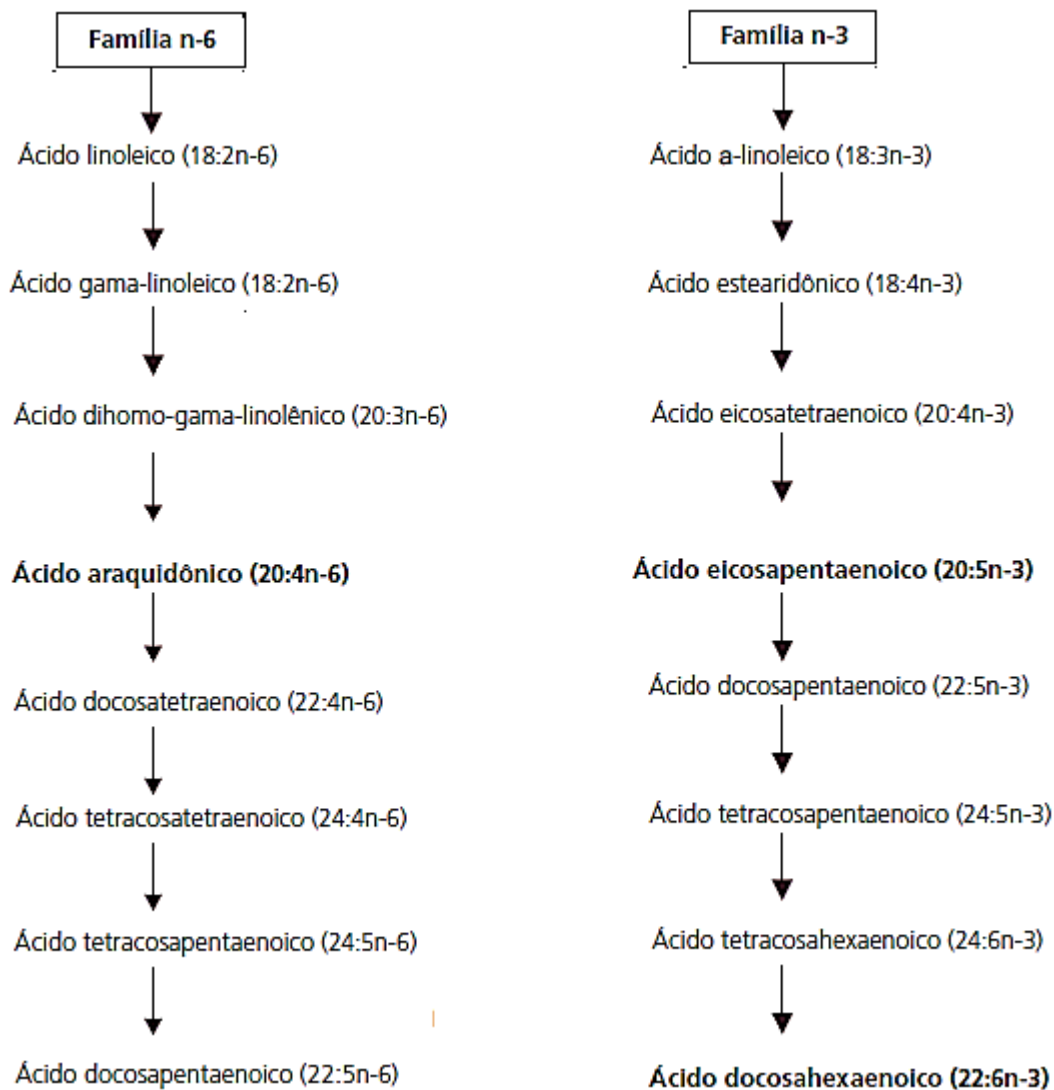
A maioria dos AG pode ser sintetizada pelo organismo, porém, alguns ácidos graxos poli-insaturados (AGPI) não são sintetizados endogenamente por seres humanos devido à ausência de enzimas específicas, mas desempenham importantes funções no organismo, sendo chamados AGE, e devem ser fornecidos através da dieta. Estes, mesmo sendo sintetizados exclusivamente por espécies vegetais, ao serem metabolizados pelo organismo humano produzem compostos responsáveis por funções vitais (PERINI et al., 2010; VAZ et al., 2006).

A essencialidade de AG pode variar entre indivíduos e ao longo do envelhecimento do organismo, que pode perder a capacidade de sintetizar esta classe de AG. Entretanto, de forma geral, consideram-se os ácidos graxos linoleico ( $18:2\Delta^{9,12}$ ) e  $\alpha$ -linolênico ( $18:3\Delta^{9,12,15}$ ), das famílias ômega-6 e ômega-3, respectivamente, como estritamente essenciais uma vez que estes não são sintetizados pelo organismo humano e são precursores dos AGE especificados na Figura 2. Estes compostos, quando consumidos em quantidade e proporção adequados, podem contribuir para a prevenção da oxidação celular, doenças cardiovasculares e doenças inflamatórias crônicas, apresentam ação anti-inflamatória e antitrombótica, inibem a vasoconstrição e agregação plaquetária, participam de funções imunomoduladoras, atuam sobre a prevenção do câncer e contribuem para o crescimento fetal e desenvolvimento neural (PERINI et al., 2010).

Óleos vegetais como os óleos de milho, soja e girassol, são fontes de ácido linoleico, enquanto o ácido  $\alpha$ -linoleico pode ser encontrado tanto em óleos de origem vegetal quanto animal, como nos casos dos óleos de chia (MARTÍNEZ et al., 2012), linhaça e de peixes marinhos, cuja alimentação é rica nestes AG (HIRASHIMA et al.,

2013). No mercado brasileiro, estes óleos especiais apresentam alto valor agregado e são comercializados em diferentes formas, como suplementos dietéticos, formulações em pó e principalmente na forma de cápsulas (HIRASHIMA et al., 2013).

Figura 2 - Ácidos graxos essenciais e seus precursores das famílias n-6 e n-3.



Fonte: PERINI et al., 2010.

### 3.1.3 Cápsulas de óleo

De acordo com a Resolução nº 16 de 30 de abril de 1999 publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), são registrados como “novos alimentos” aqueles sem histórico de consumo no país ou que já sejam consumidos e que, entretanto, venham a ser adicionadas ou utilizadas em níveis muito superiores

comparados aos atualmente observados na dieta regular. Estão inseridos nesta categoria os alimentos que se apresentam de modo não convencional na área de alimentos, tais como cápsulas, comprimidos, tabletes e similares. São registrados como produtos com propriedades funcionais ou nutracêuticos aqueles que apresentem comprovação científica de que sua composição contribua no crescimento, desenvolvimento, manutenção e outras funções normais do organismo humano. Caso contrário, devem trazer no rótulo a seguinte informação: “O Ministério da Saúde adverte: Não existem evidências científicas comprovadas que este alimento previna, trate, ou cure doenças” (BRASIL, 1999).

Conforme a projeção publicada pela empresa *Markets and Markets*, o mercado de produtos nutracêuticos estava avaliado em \$23,8 bilhões de dólares em 2013 e vem crescendo a taxa anual de 7,5%. Estima-se que chegará a \$33,6 bilhões de dólares em 2018 e até \$45,58 bilhões de dólares em 2022. No geral, o mercado para a Ásia-Pacífico é dominante. Entretanto, o Brasil é destacado como uma das quatro nações com maior potencial de crescimento para a indústria deste setor. Este aumento pode ser observado pela grande demanda de requerimentos para registro e autorização para a comercialização de óleos especiais recebida pela ANVISA, que busca garantir que estes produtos estejam disponíveis de forma segura e adequadamente rotulados (HIRASHIMA et al., 2013; MARKETANDMARKET, 2015, 2016).

Em estudos realizados por Aued-Pimentel e colaboradores (2008), foram testadas 15 amostras de azeite de oliva comercializados no Brasil. Destas, 12 apresentaram não conformidades por provável adulteração relacionada a adição de óleos ricos em ácido linoleico como os óleos de soja, milho ou girassol. Hirashima e colaboradores (2013) avaliaram 21 amostras de cápsulas de óleo adquiridas no comércio do Estado de São Paulo ou recolhidas pelo Centro de Vigilância Sanitária. Foram encontradas 9 amostras adulteradas por provável adição de óleo de soja e 2 amostras contendo ácido linoleico conjugado (CLA, do inglês *Conjugated Linoleic Acid*), composto não autorizado pela ANVISA. Somente 2 amostras declaravam na rotulagem os mesmos componentes encontrados em sua composição.

Apesar dos esforços das agências reguladoras em atender a busca por produtos seguros, diversos estudos conduzidos no Brasil e em diversos países têm apontado para a grande incidência de adulterações em produtos à base de óleos especiais pela adição de variedades com menor valor agregado, como resíduos de

óleo de cozinha, banha de porco e até mesmo óleos não comestíveis. Estas não conformidades ressaltam a necessidade de um monitoramento contínuo de óleos comercializados na forma de cápsulas (AUED-PIMENTEL et al., 2008; BASRI et al., 2017; HIRASHIMA et al., 2013; LI et al., 2017).

A detecção de adulteração em óleos comestíveis pode ser feita através de diversas técnicas como, por exemplo, avaliação sensorial, métodos físico-químicos, Ressonância Magnética Nuclear, Espectrometria de Massas, Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier, além de Métodos Cromatográficos. Dentre estes, apesar da crescente utilização da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, a Cromatografia Gasosa continua sendo a técnica mais utilizada para este tipo de determinação (APARICIO; APARICIO-RUÍZ, 2000; LI et al., 2017; RODRIGUEZ-SAONA; ALLENDORF, 2011; RUIZ-SAMBLÁS et al., 2012).

### 3.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

Métodos cromatográficos baseiam-se na separação dos componentes de uma mistura através da interação físico-química entre estes e duas fases que estão em contato íntimo, sendo que uma destas fases permanece estacionária enquanto a outra move-se através da primeira. Ao longo da análise, os componentes da mistura interagem com ambas as fases de forma a serem seletivamente retidos pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes compostos (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Dentre os diversos métodos cromatográficos, a Cromatografia Gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) é uma técnica utilizada para fins qualitativos e quantitativos, com excelente poder de resolução e sensibilidade, além de apresentar baixos limites de detecção (detecções na ordem de  $10^{-12}$  gramas ou até menos). Através da GC, podem ser separadas dezenas de substâncias de uma mesma amostra em consequência das diferentes temperaturas de ebulição de seus constituintes e da interação com a fase estacionária. Em contraste aos demais métodos cromatográficos, em GC a eluição é feita por um fluxo de gás inerte que não interage com o analito, sendo responsável apenas por transportá-lo através da coluna (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

O detector por ionização em chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*) é amplamente empregado em aplicações de GC devido ao seu baixo custo relativo,

detectabilidade satisfatória, ampla faixa linear de resposta e baixo ruído. Pode ser empregado para a análise de hidrocarbonetos, que produzirão íons e elétrons quando pirolisados à temperatura de uma chama de ar/hidrogênio, o que altera a corrente elétrica do meio, produzindo sinal perceptível ao detector (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Grande parte dos estudos desenvolvidos nos últimos anos sobre a adulteração de óleos são baseados em análises cromatográficas. Embora a GC seja amplamente aplicada para este fim, esta técnica pressupõe que os compostos analisados sejam voláteis e termicamente estáveis. Devido à baixa volatilidade de lipídeos, é necessário derivatizá-los em espécies com as características requeridas como, por exemplo, a conversão dos ácidos graxos da amostra em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME, do inglês *Fatty Acids Methyl Esteres*) (APARICIO; APARICIO-RUÍZ, 2000; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; OBISESAN et al., 2017).

Apesar das vantagens oferecidas pelo uso de Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (GC-FID), alguns inconvenientes como o tempo de análise, necessidade de preparo de amostra, uso de gases e solventes de alta pureza sugerem que seja conveniente o desenvolvimento de técnicas analíticas alternativas capazes de fornecer informações sobre a autenticidade de óleos de forma a transpor tais inconvenientes. Com este intuito, alguns estudos propõem o emprego de métodos espectroscópicos para complementar ou até mesmo substituir as técnicas de separação física, desde que sejam alcançados resultados satisfatoriamente correlacionados (APARICIO; APARICIO-RUÍZ, 2000; BASRI et al., 2017; JOVIĆ, 2016; LI et al., 2017; TAN et al., 2017).

### 3.3 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

Métodos espectroscópicos baseiam-se na informação obtida com a interação entre a energia (radiação eletromagnética) e a matéria. A energia envolvida pode ser absorvida ou emitida pelas moléculas ou espécies atômicas de interesse. Quando submetidos à estímulos energéticos, os elétrons de um analito podem absorver a energia de estímulo, passando de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado) e, ao retornar ao estado fundamental, liberam a energia previamente absorvida durante este processo. Por meio da análise espectroscópica da energia envolvida é possível identificar e,

dependendo da estratégia, determinar a concentração de diferentes espécies químicas. Usualmente, o espectro eletromagnético é dividido em regiões que por sua vez oferecem diferentes informações sobre o analito, uma vez que a energia está relacionada com o comprimento de onda da radiação e, portanto, com a região espectral (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

### 3.3.1 Espectroscopia de infravermelho próximo

A região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*) compreende a região de 750 a 2500 nm e está associada aos sobretons e bandas de combinações de vibrações fundamentais observadas na região do infravermelho médio. Moléculas que apresentam em sua constituição ligações O-H, C-H, C-O e/ou N-H são possíveis de serem detectadas na região NIR. Estes grupos são capazes de converter a radiação incidente em energia mecânica vibracional ou rotacional que alteram seu momento dipolar (LOHUMI et al., 2015; MALIK; KUMAR; HEENA, 2016; PASQUINI, 2003). A espectroscopia de infravermelho próximo apresenta atrativos como a possibilidade de se medir espectros de amostras sem necessidade de preparo ou destruição, possibilitando assim a avaliação de parâmetros de qualidade e autenticidade de matrizes alimentares de forma rápida, não destrutiva, não invasiva, oferecendo ampla aplicação e potencial para aplicações em linhas de produção (DANEZIS et al., 2016; PASQUINI, 2003).

O grande avanço da microcomputação possibilitou o desenvolvimento de equipamentos ultracompactos. Exemplos comerciais hoje são abundantes, principalmente de sistemas de medida provenientes da China. Além destas opções, os Estados Unidos oferecem igualmente ferramentas ultracompactas como o MicroNIR™ 1700 da JDSU Uniphase Corporation®, que apesar de operar em uma faixa restrita da região NIR (900 a 1700nm), oferece relação custo-benefício, performance e facilidade de manuseio atrativos para a análise direta e in loco das amostras em questão de segundos (VIAVI, 2018).

Além da geração de uma grande quantidade de variáveis medidas para cada amostra, os sinais relativos aos sobretons e bandas de combinação observados na região NIR não são muito intensos e sofrem grande influência de moléculas de água, o que muitas vezes causa a sobreposição de informações vibracionais. Devido a estes fatores, a interpretação dos espectros NIR requer a aplicação de métodos

multivariados advindos da quimiometria para a extração de informações neles contidos (MA et al., 2017; MARÇO et al., 2011; PASQUINI, 2003; POREP; KAMMERER; CARLE, 2015; SOTELO, 2006).

### 3.4 QUIMIOMETRIA

Quimiometria pode ser considerada como uma ciência que utiliza métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para extrair o máximo de informações químicas relevantes de um grande conjunto de dados, envolvendo conceitos de pré-processamentos, planejamento experimental e análises multivariadas voltadas para qualificação e quantificação de substâncias. Dessa forma, é possível investigar, interpretar, classificar e fazer a previsão de conjuntos de dados de interesse (BRUNS; FAIGLE, 1985; FERREIRA, 2015; SOUZA; POPPI, 2012).

Quando em conjunto, técnicas espectroscópicas e métodos quimiométricos tornam-se poderosas ferramentas de análises que atendem a pressupostos da “Química Verde”, baseada na redução ou eliminação de reagentes e outras substâncias nocivas tanto ao homem quanto ao meio ambiente. Dessa forma, torna-se possível o desenvolvimento de métodos para medidas rápidas, não destrutivas, não invasivas e de menor custo em relação às metodologias convencionais (BRUNS; FAIGLE, 1985; GREDILLA et al., 2016; VALDERRAMA et al., 2014).

Em virtude de sua interdisciplinaridade, a quimiometria vem sendo aplicada para reconhecimento de padrões, no desenvolvimento de métodos de calibração multivariada e na análise exploratória de dados. A rastreabilidade de alimentos, que por sua vez aborda conceitos sobre a autenticidade e adulteração de produtos, é um nicho em que estes métodos são amplamente abordados visto que a informação química pode ser utilizada para verificar a similaridade entre as amostras (BERTACCHINI et al., 2013; CORREIA; FERREIRA, 2007; FERREIRA, 2015)

O reconhecimento de padrões viabiliza a obtenção de mais informações quando comparado aos métodos univariados, que por sua vez já não são suficientes para descrever o comportamento de dados com múltiplas variáveis. Assim, a partir de um conjunto multivariado de informações extraídos de uma série de amostras, é possível observar semelhanças e tendências entre estas, o que auxilia na interpretação dos resultados (CORREIA; FERREIRA, 2007; FERREIRA, 2015; GELADI, 2003).

### 3.4.1 Análise de Componentes Principais

Dentre os métodos de reconhecimento de padrões, a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) tem por finalidade a análise da relação entre as características extraídas de um conjunto de dados através da redução da dimensão destes, eliminando informações redundantes e, conseqüentemente, exibindo formas mais representativas dos dados. Para isto, os dados multivariados são projetados em um espaço de menor dimensão sem que as relações entre as amostras sejam afetadas. Dessa forma, as informações relevantes são separadas e ampliadas, tornando mais evidentes as diferenças entre as variáveis e similaridades entre as amostras (FERREIRA, 2015).

No espaço original, as amostras são representadas por pontos em um espaço  $n$ -dimensional, sendo  $n$  o número de variáveis. A partir da PCA, as amostras passam a ser pontos localizados em espaços de dimensões reduzidas definidas por novos eixos, chamados Componentes Principais (PCs, do inglês *Principal Components*). Estas PCs são não-correlacionadas e, quando os dados são centrados na média, ortogonais entre si, o que implica no fato de que a informação contida em uma PC não está presente na outra. Pela maneira com que estes novos eixos são definidos, é possível descrever quase toda a informação contida nos dados originais em apenas poucas PCs (CORREIA; FERREIRA, 2007; FERREIRA, 2015).

Matematicamente, os dados são organizados em formato matricial, em que cada amostra corresponde a um vetor-linha e cada variável a um vetor-coluna. Esta matriz  $\mathbf{X}$  é decomposta em um produto de duas matrizes, sendo a matriz  $\mathbf{T}$  relativa aos escores (*scores*) e  $\mathbf{L}$  aos pesos (*loadings*), mais uma matriz de resíduos ( $\mathbf{E}$ ), como mostra a Equação 1 (FERREIRA, 2015; SOUZA; POPPI, 2012).

$$\mathbf{X} = \mathbf{TL}^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

Os escores expressam as relações entre as amostras, uma vez que representam suas coordenadas no sistema de eixos formados pelas PCs, as quais são combinações lineares das variáveis originais. Os pesos representam quanto cada variável original contribuiu na formação de uma determinada PC. A primeira PC (PC1) é traçada no sentido da maior variação do conjunto de dados, sendo esta sua visão



mais representativa. A PC2 é traçada ortogonalmente a primeira, descrevendo a maior porcentagem da variação não explicada por PC1, e assim por diante (FERREIRA, 2015; SOUZA; POPPI, 2012).

Havendo correlação entre as variáveis originais, apenas um subconjunto das PCs é necessário para representar o comportamento dos dados, sendo as demais referentes a informações irrelevantes. Essa compressão dos dados ocorre porque as variações sistemáticas dos dados originais foram concentradas em um número reduzido de novos eixos, o que significa que as últimas PCs, representadas pela matriz **E**, contêm informações aleatórias como erros experimentais. Dessa forma, a estrutura inerente aos dados é separada do ruído experimental (FERREIRA, 2015).

Para análise qualitativa de dados provenientes da espectroscopia de infravermelho próximo, a Análise de Componentes Principais é o método quimiométrico mais aplicado (PASQUINI, 2003). Visani e colaboradores (2017) propuseram um método de análise de triagem de cápsulas de óleo de alho utilizando espectroscopia de infravermelho médio e os métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões supervisionados de Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares Discriminant Analysis*) e Análise Discriminante Linear com seleção de variáveis pelo Algoritmo de Projeções Sucessivas (SPA-LDA, do inglês *Successive Projections Algorithm and Linear Discriminant Analysis*), visando classificar as amostras pelos níveis de concentração. No experimento em questão, método SPA-LDA ofereceu melhor desempenho, classificando assertivamente 88,2% das amostras. Entretanto, o grande número de cápsulas classificadas erroneamente sugere que os rótulos das amostras apresentavam informações incorretas quanto a seus níveis de óleo de alho. Diferentemente deste estudo, o objetivo deste trabalho é a proposição da aplicação de espectroscopia de infravermelho próximo em conjunto com a Análise de Componentes Principais para uma análise rápida de cápsulas de diferentes óleos para fins de diferenciação.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAGEM

Para o estudo, foram selecionadas cápsulas de diversos tipos de óleos e diferentes marcas, totalizando 25 amostras adquiridas no comércio local da cidade de Campo Mourão, localizada no Centro-Norte do Estado do Paraná, região sul do Brasil. Na Tabela 1 estão descritas as composições das amostras.

Tabela 1 - Composição das amostras de cápsulas de óleo.

<b>Amostra</b>	<b>Composição</b>
1	Abacate
2	Alho
3	Borragem
4	Cártamo e vitamina E
5	Cártamo e vitamina E
6	Cártamo, chia e vitamina E
7	Cártamo, coco extravirgem, chia e vitamina E
8	Chia
9	Coco extravirgem
10	Castanha do Pará
11	Girassol
12	Girassol
13	Girassol
14	Groselha negra
15	Gérmen de trigo
16	Linhaça
17	Oliva
18	Salmão
19	Peixes de águas profundas e frias
20	Fígado de bacalhau
21	Prímula
22	Peixe, linhaça, borragem e vitamina E
23	Semente de abóbora
24	Sucupira
25	Semente de uva

Fonte: Autoria própria.

## 4.2 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

As análises espectroscópicas foram realizadas utilizando-se um espectrômetro ultracompacto de infravermelho próximo MicroNIR™ 1700 da JDSU Uniphase Corporation ® que opera através de varreduras *online* na região de 900 a 1700 nm, com resolução de 6 nm. A calibração do equipamento foi realizada como sugerido pelo fabricante, onde um padrão de reflectância difusa de 99% foi utilizado como branco, sendo o zero padronizado com a lâmpada do equipamento desligada.

A aquisição dos dados espectrais das amostras foi conduzida com as cápsulas de óleo previamente higienizadas com hexano, minimizando possíveis interferências de manipuladores. Foram adquiridos espectros em triplicata das cápsulas de óleo em sua forma integral e, em seguida de seu conteúdo interno, permitindo a avaliação da influência do material excipiente na aquisição dos sinais.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL EM ÁCIDOS GRAXOS DAS AMOSTRAS

### 4.3.1 Reagentes

As soluções necessárias para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos foram preparadas utilizando-se reagentes de grau analítico e solventes em grau espectroscópico.

### 4.3.2 Obtenção de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAMES)

A obtenção de FAMES foi realizada pelo método de transesterificação ácida descrito por HARTMAN e LAGO (1973) com alterações propostas por MAIA e RODRIGUEZ-AMAYA (1993). Em um tubo de vidro de tampa rosqueável, foi adicionado 0,5 mL de solução de tricosenoato de metila 23:0, submetido à fluxo de N<sub>2</sub> gasoso para a evaporação do solvente. Foram pesados neste mesmo tubo aproximadamente 25 mg de amostra e adicionados 4,0 mL de solução de NaOH<sub>(met)</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e agitados em vórtex por 30 segundos. A mistura foi submetida a aquecimento em banho a 100°C por 5 minutos, sendo posteriormente resfriada em água corrente até temperatura ambiente.

Foram adicionados 5,0 mL de reagente esterificante à mistura, repetindo-se as etapas de agitação em vórtex por 30 segundos e aquecimento em banho a 100°C por 5 minutos com posterior arrefecimento a temperatura ambiente. Foi adicionado 0,5 mL de solução saturada de NaCl<sub>(aq)</sub> à mistura, a qual foi vigorosamente agitada, sendo então adicionados 2,0 mL de isoctano. Após agitação em vórtex por 30 segundos, a amostra esterificada permaneceu em repouso sob refrigeração por 24 horas para melhor separação das fases.

Com auxílio de pipeta Pasteur, recolheu-se o sobrenadante utilizando-se filtro de seringa 0,45 µm de 25 mm. O filtrado, contendo os ésteres metílicos de ácidos graxos, foi acondicionado em vial de vidro e mantidos a -18°C para posterior análise em cromatógrafo a gás.

#### 4.3.3 Análise Cromatográfica dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

A separação dos FAME foi conduzida em cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo GC-2010 Plus AF, equipado com detector por ionização em chama, injetor capilar Split/Splitless e controlador automático de fluxo e pressão dos gases. Foi utilizada coluna cromatográfica capilar modelo TR-FAME da Thermo Scientific, com dimensões 60 m x 0,22 mm e filme com espessura 0,25µm constituído por 70% cianopropil polisilfenil-siloxano.

Para cada injeção, realizada em triplicata, foi utilizado 1,0 µL de amostra em modo Split na proporção de 1:40 com injetor a 240°C. As análises foram iniciadas com a temperatura da coluna a 160°C por 5 minutos, seguida por rampa de aquecimento na taxa de 4°C.min<sup>-1</sup> até 225°C, mantidos por 5 minutos e totalizando tempo de corrida de 26,25 minutos. Como gás de arraste, foi utilizado o gás H<sub>2</sub> com fluxo de 1,10 mL.min<sup>-1</sup> e, como gás auxiliar, o gás N<sub>2</sub> a 30,0 mL.min<sup>-1</sup>, ambos de alto grau de pureza. A temperatura de operação do detector FID foi de 240°C com chama produzida por H<sub>2</sub> e ar sintético de alto grau de pureza com vazão de 40,0 mL.min<sup>-1</sup> e 400,0 mL.min<sup>-1</sup> respectivamente.

#### 4.3.4 Identificação e quantificação dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

Após a separação dos FAME das amostras, foi realizada a identificação destes através da comparação dos tempos de retenção com aqueles observados para o padrão FAME Mix 4:0-24:0 (cod 18919-1AMB, Supelco, Bellefonte, PA), previamente analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação foi feita através do método do padrão interno, sendo o éster tricosanoato de metila (23:0) (No. T9900 Sigma-Aldrich® Co. LLC) usado como tal.

O padrão interno de tricosanoato de metila (23:0) foi preparado em solução de isoctano na concentração de 1,0 mg.mL<sup>-1</sup>. A metodologia de transesterificação ácida de Hartman e Lago (1973) requer o preparo de solução de NaOH<sub>(met)</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>; solução saturada de NaCl<sub>(aq)</sub>; e de reagente esterificante, preparado a partir da adição de 8g de NH<sub>4</sub>Cl e 12 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 240 mL de metanol, o qual permaneceu em condensador em fluxo contínuo de água por 1h.

Através da Equação 2, proposta por Visentainer (2012), fez-se a comparação entre a área do pico de cada FAME com a área do pico do padrão interno, utilizando-se os fatores de conversão de éster metílico para ácido graxo e fator de correção teórico, obtendo como resultado final a concentração em ácido graxo por grama de óleo.

$$M_X = \frac{M_P \times A_X \times F_{CT}}{A_P \times M_A \times F_{CEA}} \quad (2)$$

Onde: M<sub>X</sub> = massa do ácido graxo X em mg/g de óleo ou gordura; M<sub>p</sub> = massa do padrão interno em mg; A<sub>X</sub> = área do pico do EMAG X; F<sub>CT</sub> = fator de correção teórico; A<sub>P</sub> = área do pico do padrão interno; M<sub>A</sub> = massa da amostra em g; F<sub>CEA</sub> = fator de conversão de éster metílico para ácido graxo (LUTZ, 2008; VISENTAINER, 2012).

#### 4.4 PROCESSAMENTO DOS DADOS

Os espectros NIR adquiridos foram dispostos em formato matricial, onde nas linhas estavam dispostas as amostras e nas colunas os valores das absorvâncias para os diferentes comprimentos de onda medidos. Foram construídas duas matrizes independentes, sendo a primeira referente aos dados espectrais das cápsulas de óleo em sua forma integral e a segunda contendo os espectros dos óleos contidos dentro das cápsulas. Tanto para a matriz dos espectros das cápsulas de óleo integrais quanto

para a matriz dos óleos extraídos de dentro das cápsulas foi realizada correção da linha de base, utilizando-se segunda derivada seguida de alisamento pelo algoritmo de Savitzky-Golay (1964) com janela de 5 pontos e polinômio de 1ª ordem (FERREIRA, 2015).

Da mesma forma, os cromatogramas foram organizados no formato de uma matriz, onde nas linhas foram dispostas as amostras e nas colunas as variáveis correspondentes aos tempos de retenção. As mínimas variações na posição dos picos de um mesmo analito entre amostras são inerentes às análises cromatográficas. No entanto, estas particularidades afetam a comparação dos resultados entre cromatogramas. Assim, fez-se necessário o alinhamento dos tempos de retenção, em que os picos cromatográficos referentes aos mesmos ácidos graxos presentes nas diferentes amostras foram alinhados através da aplicação do algoritmo “*icoshift*”, proposto por Savorani e colaboradores (2010).

Os dados de cada matriz foram centrados na média, em que a média das intensidades para cada comprimento de onda ou tempo de retenção foi calculada, e em seguida cada uma das intensidades subtraída do valor médio. Assim, as coordenadas das variáveis são movidas para o centro dos dados, permitindo com que as diferenças nas intensidades das variáveis sejam mais perceptíveis (SOUZA; POPPI, 2012)

Para cada matriz foi aplicado o método quimiométrico de Análise de Componentes Principais utilizando-se o pacote de ferramentas computacionais PLS-Toolbox®, fornecido pela EMBRAPA Solos do Rio de Janeiro. A quantidade de PCs para cada modelo foi determinada com base na variância total explicada, considerando-se como PC limite aquela necessária para capturar a primeira variância total acima de 90%.

As análises matemáticas e estatísticas realizadas durante as etapas de pré-processamento e processamento dos dados foram realizadas através do *software* Matlab 2013a®.

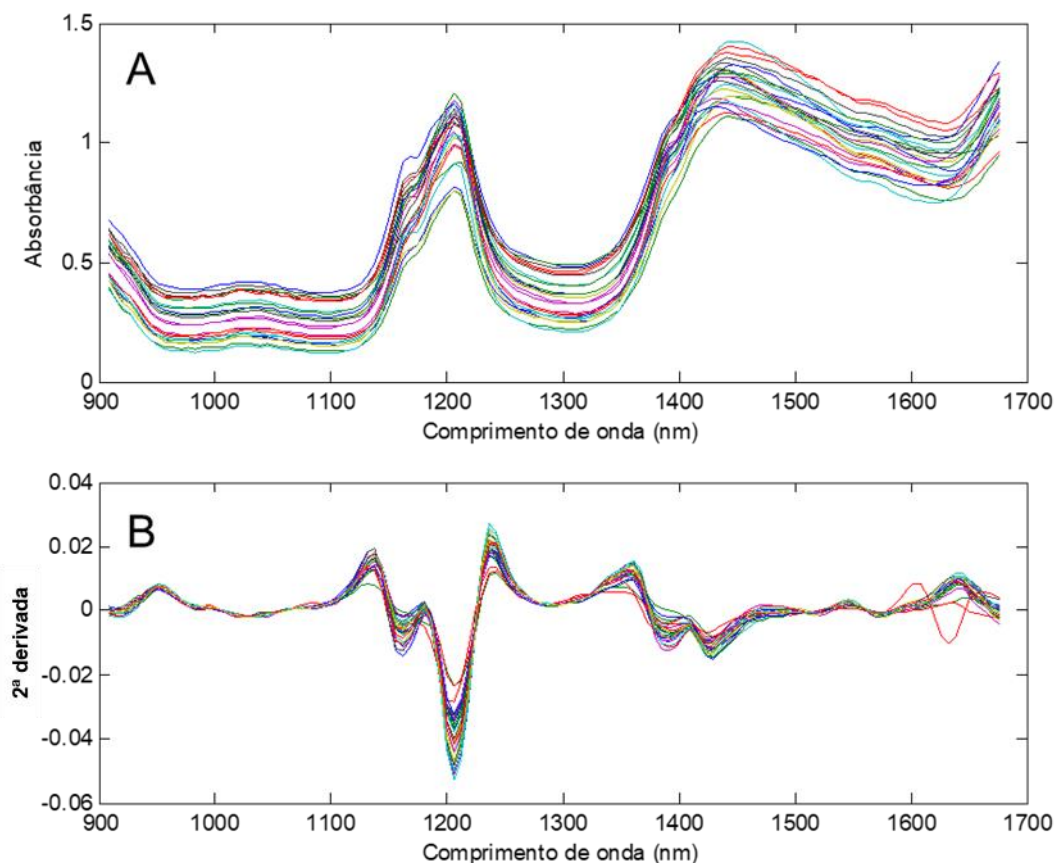
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISES PRELIMINARES

Para avaliar a influência do material excipiente na aquisição do sinal dos óleos contidos no interior das cápsulas, foram adquiridos espectros das amostras em sua forma integral e, na sequência, de seu conteúdo interior. A partir destes dois conjuntos de dados, foram construídas duas matrizes independentes, sendo a primeira referente aos espectros das amostras em sua forma integral e a segunda contendo os espectros dos óleos.

A Figura 3 apresenta os espectros NIR brutos (A) e após o pré-tratamento (B) para as cápsulas integrais. A segunda derivada enfatiza as variações quase imperceptíveis dos espectros brutos, o que pode auxiliar na diferenciação das amostras.

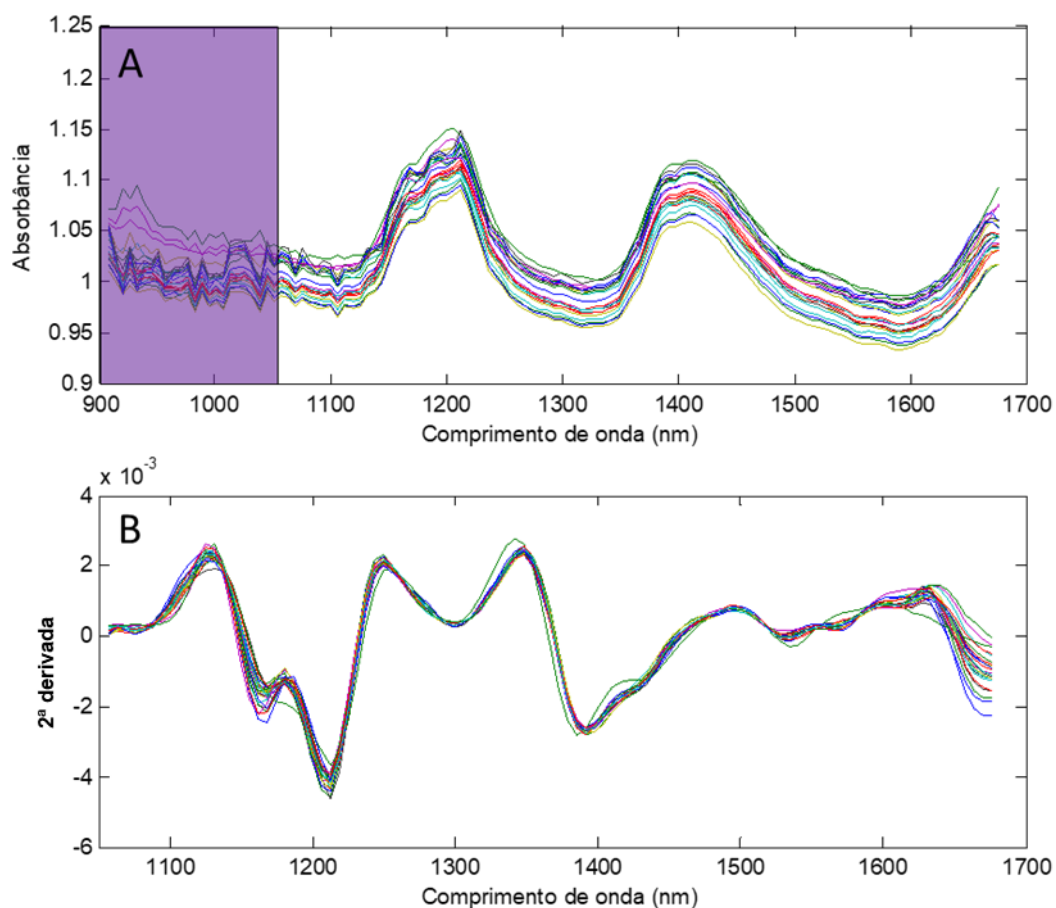
Figura 3 - Espectros NIR (A) brutos e (B) após pré-tratamento das amostras de cápsulas de óleo.



Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 4 (A) é possível observar que os espectros dos óleos extraídos das cápsulas apresentavam uma região ruidosa entre 900 e 1050 nm. Para avaliar a influência desta região na separação das amostras, foi aplicada a Análise de Componentes Principais nos espectros inteiros e em uma nova matriz em que esta região foi removida, obtendo-se dois modelos de PCA. Comparando a separação obtida, verificou-se o mesmo padrão de separação. Porém, com a remoção da região de 900 a 1050 nm, observou-se uma melhor dispersão das amostras sem influenciar na separação.

Figura 4 - Espectros NIR e região removida antes (A) e após pré-tratamento (B) das amostras dos óleos das cápsulas.



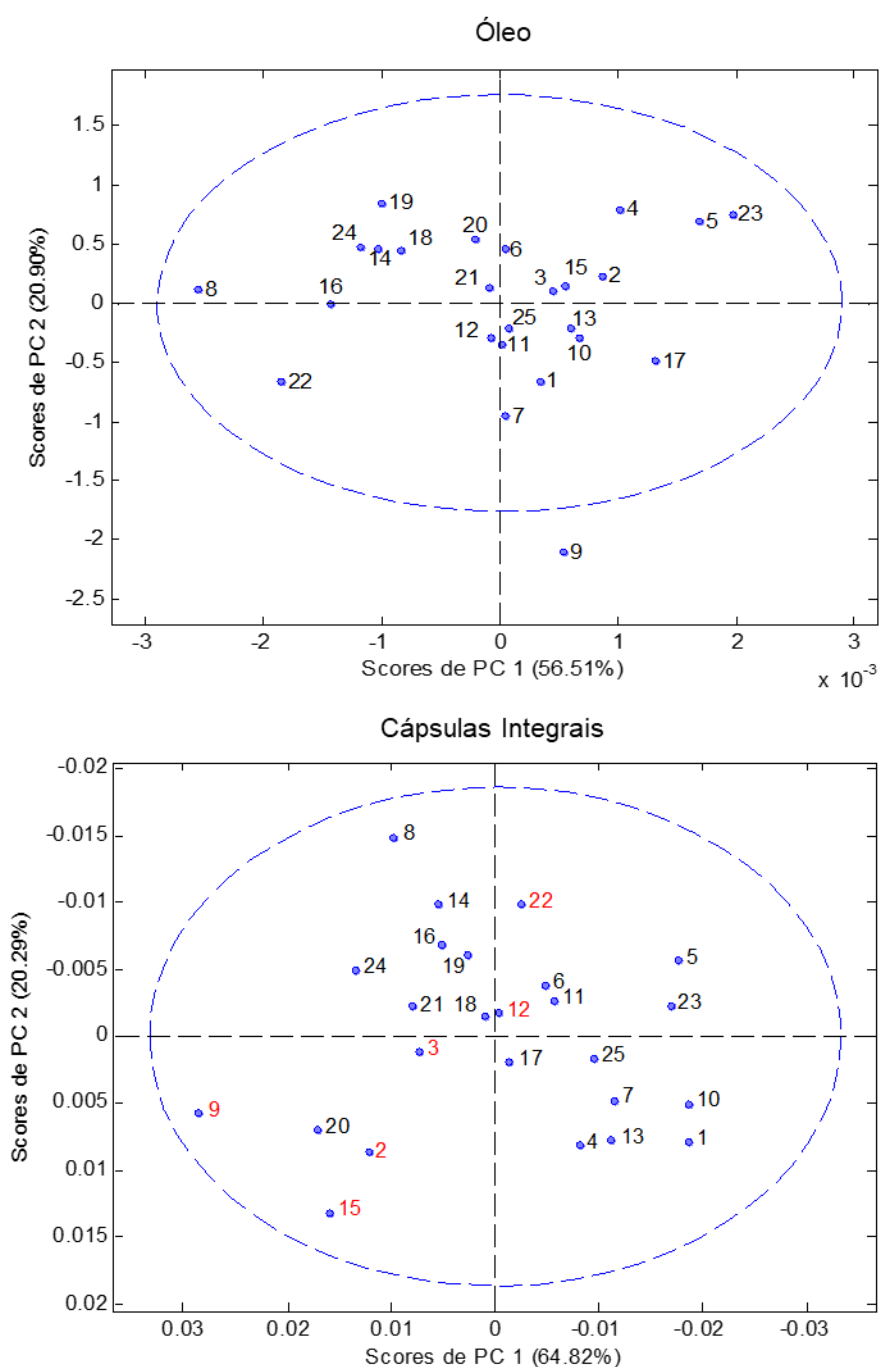
Fonte: Autoria própria.

A PCA aplicada aos espectros das cápsulas integrais demandou 3 PCs para explicar 95,77% da variância total dos dados, enquanto que para os espectros dos óleos contidos no interior das cápsulas, foram utilizadas 4 PCs para explicar 97,23% da variância total. A análise da possível interferência do material excipiente na



aquisição dos dados espectrais foi realizada através da comparação dos scores das matrizes. Para isso, avaliou-se a contraposição de PC1 e PC2 para (A) a matriz dos óleos extraídos e (B) das cápsulas, como mostra a Figura 5.

Figura 5 - Scores de PCA (PC1 vs PC2) dos espectros adquiridos na região do infravermelho próximo do óleo (A) e das cápsulas integrais (B).



Fonte: Autoria própria.

A partir da comparação ilustrada na Figura 5, é possível observar que a separação obtida para as cápsulas integrais se mostrou similar àquela obtida pelo

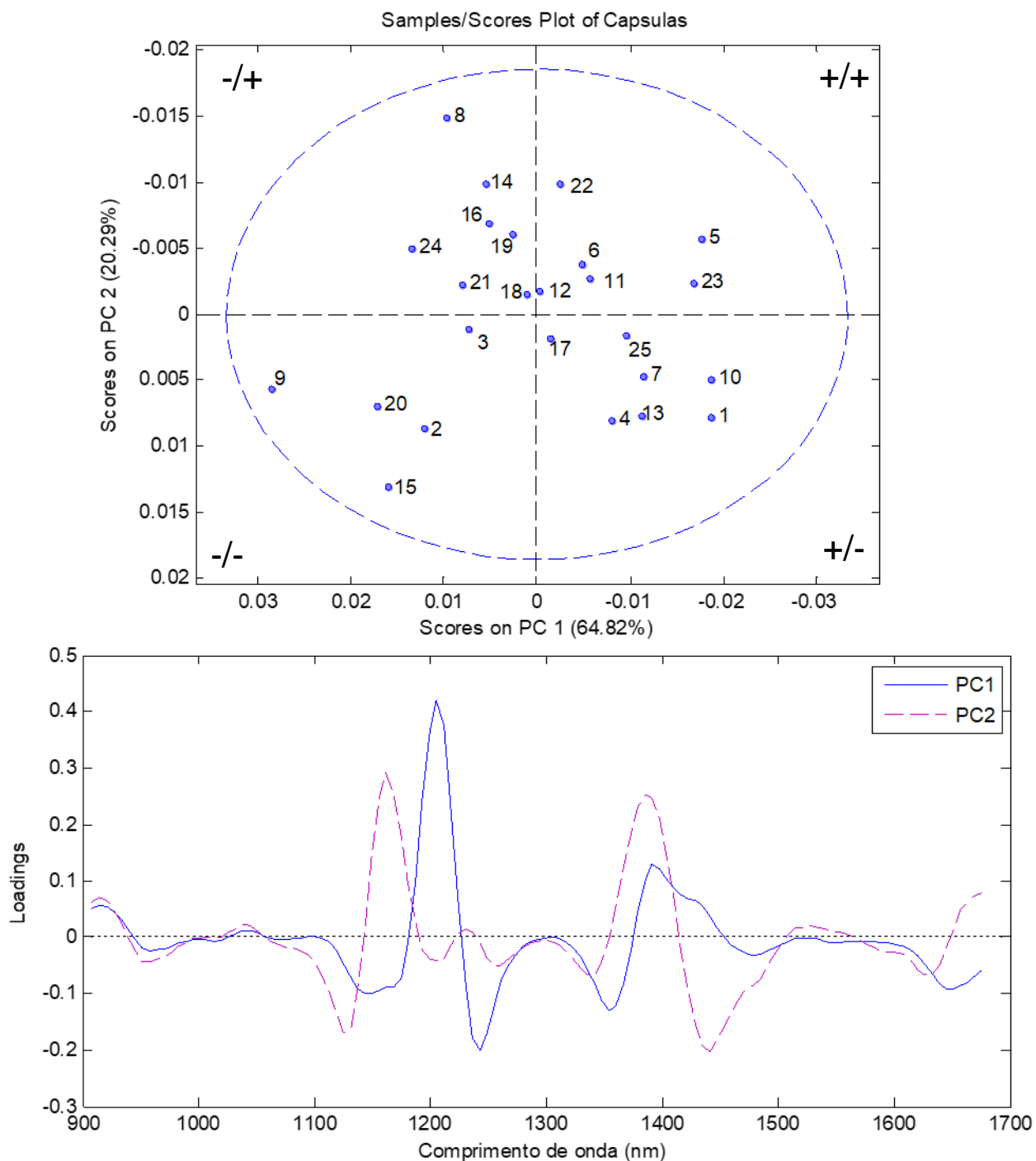
modelo para os óleos, errando a classificação das amostras 2, 3, 9, 12, 15 e 22 (óleo de alho, borragem, coco extravirgem, girassol, germen de trigo e mistura de peixe, linhaça, borragem e vitamina E, respectivamente), destacadas em vermelho. Assim, evidencia-se que o material excipiente das amostras destacadas tem influência significativa na informação espectral das amostras de óleo quando comparadas com seu conteúdo interno. No entanto, este comportamento não foi observado para as demais amostras, o que sugere ser possível analisá-las de forma não destrutiva, uma vez que o infravermelho permite medidas tanto externas quanto internas (das cápsulas), devido a penetração do feixe de radiação incidente ser suficiente para ultrapassar o invólucro (LOHUMI et al., 2015; PASQUINI, 2003). O material excipiente utilizado nas cápsulas de óleo é basicamente composto por água, glicerina e gelatina. A gelatina é o composto majoritário do invólucro, obtido pela hidrólise do colágeno extraído de ossos, couro ou pele de bovinos, suínos e até mesmo peixes. Os processos envolvidos na produção de gelatina não são padronizados e afetam diretamente as propriedades do produto final (LEE et al., 2016). Além disso, os rótulos das amostras destacadas na Figura 5 (B) não apresentam informações sobre o material excipiente que sejam suficientes para justificar a diferença de sua classificação quando comparada a obtida pela análise dos óleos (Figura 5 (A)). Assim, sugere-se que estas amostras, quando analisadas de forma integral, tenham sido classificadas erroneamente em virtude de seu invólucro, cuja composição apresenta características que interferem na penetração da radiação incidente de modo diferente das demais.

## 5.2 ANÁLISES DAS CÁPSULAS

Após a avaliação da interferência do material excipiente na aquisição de dados do conteúdo interno das amostras, optou-se por utilizar os espectros das cápsulas integrais considerando-se o objetivo da proposta de oferecer uma forma de análise não destrutiva e não invasiva.

Na Figura 6 estão ilustrados os *scores* da contraposição de PC1 vs PC2, responsáveis por 64,82% e 20,29% da variância explicada, respectivamente, e seus respectivos *loadings* (B).

Figura 6 - Scores de PCA (PC1 vs PC2) (A) e respectivos *loadings* (B) dos espectros adquiridos na região do infravermelho próximo das cápsulas de óleo intactas.



Fonte: Autoria própria.

Analisando o quadrante referente aos valores negativos de PC1 e positivos de PC2, quadrante (-/+), foram classificadas as amostras 8 (óleo de chia), 14 (óleo de groselha negra), 16 (óleo de linhaça), 18 (óleo de salmão), 19 (óleo de peixes de águas profundas e frias), 21 (óleo de primula) e 24 (óleo de sucupira). A separação

destas amostras neste quadrante é consequência da similaridade quanto ao teor de compostos que apresentam vibração do segundo sobretom de C-H em  $\bullet\text{CH}_2$  e  $\bullet\text{CH}_3$  (1190 a 1220 nm), bandas de combinação de C-H em  $\bullet\text{CH}_2$  e aromáticos, primeiro sobretom de O-H em ArOH, primeiro sobretom de estiramento de O-H em  $\text{H}_2\text{O}$  e terceiro sobretom de estiramento de C=O em C=O (BURNS; CIURCZAK, 2009).

Foram atribuídos valores positivos em PC1 e PC2, quadrante (+/+), para as amostras 5 (óleo de cártamo e vitamina E), 6 (óleo de cártamo, chia e vitamina E), 11 (óleo de girassol), 12 (óleo de girassol), 22 (óleo de peixe, linhaça, borragem e antioxidante  $\alpha$ -tocoferol) e 23 (óleo de semente de abóbora). A classificação destas amostras é decorrente da semelhança quanto a composição em grupos funcionais relativos ao terceiro sobretom de ROH, ArOH e  $\text{H}_2\text{O}$  (940 a 1020 nm), ArCH, segundo sobretom de  $\text{CH}_3$  (1057 a 1140 nm), primeiro sobretom de estiramento de N-H em  $\bullet\text{CONH}_2$ , CONHR,  $\text{ArNH}_2$  e  $\bullet\text{NH}$ , primeiro sobretom de estiramento de O-H em celulose e primeiro sobretom de estiramento simétrico de N-H (1455 a 1508 nm), segundo sobretom de estiramento de N-H em CONH e de C-H em  $=\text{CH}_2$  (1565 a 1650 nm) (BURNS; CIURCZAK, 2009; POPP; TUCHIN, 2014)

No quadrante em que tanto PC1 quanto PC2 apresentam valores negativos, quadrante (-/-), estão as amostras 2 (óleo de alho), 3 (óleo de borragem), 9 (óleo de coco extra virgem), 15 (óleo de gérmen de trigo e vitamina E) e 20 (óleo de fígado de bacalhau). De acordo com os *loadings*, estas amostras apresentam similaridades quanto ao terceiro sobretom de CH,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (900 a 940 nm), terceiro sobretom de  $\bullet\text{NH}_2$  (1024 a 1057 nm), segundo sobretom de CH,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (1180 a 1190 nm), bandas de combinação de C-H em  $\bullet\text{CH}_2$  e ao primeiro sobretom de O-H em ROH e óleos (1375 a 1415 nm) (BURNS; CIURCZAK, 2009; POPP; TUCHIN, 2014).

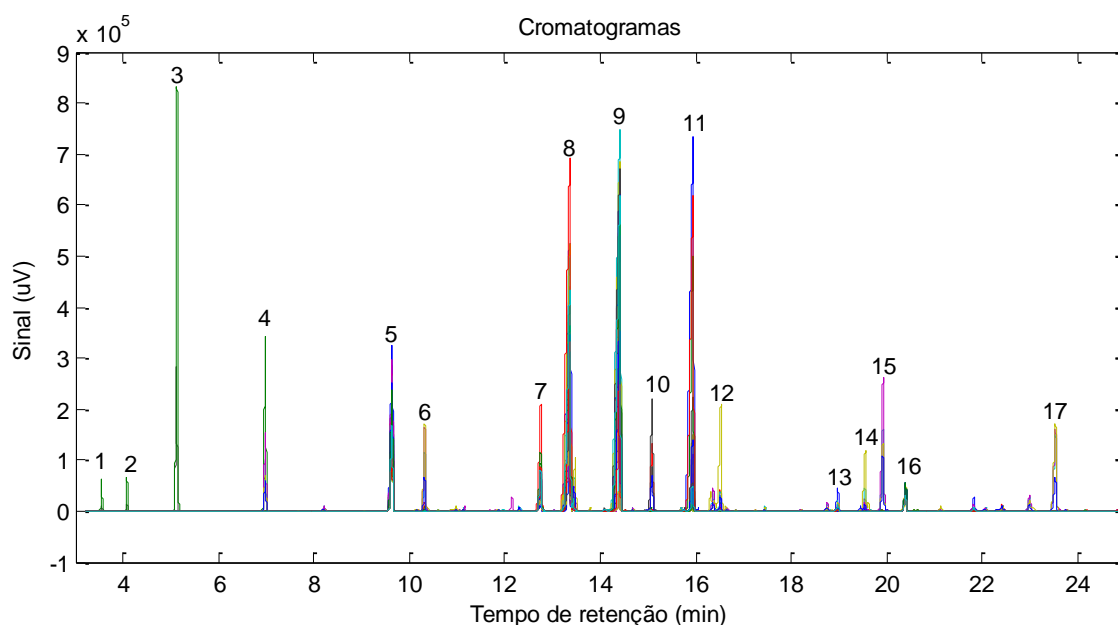
Com valores positivos em PC1 e negativos em PC2, quadrante foram separadas como sendo semelhantes (entre si) as amostras 1 (óleo de abacate), 4 (óleo de cártamo e vitamina E), 7 (óleo de cártamo, coco extra virgem, chia e vitamina E), 10 (óleo de castanha do Pará), 13 (óleo de girassol), 17 (óleo de oliva) e 25 (óleo de semente de uva). A análise dos *loadings* sugere que estas amostras se assemelham em virtude das bandas de vibração observadas nas regiões de comprimento de onda relativas ao segundo sobretom de C-H em aromáticos, estiramento do quarto sobretom de C=O e ao segundo sobretom de C-H em  $\bullet\text{CH}=\text{CH}$  (1140 a 1180 nm), a combinação de C-H em  $\bullet\text{CH}_3$  (1355 a 1375 nm) e ao primeiro

sobretudo do estiramento de C-H em aromáticos e  $\text{-CH}_3$  (1650 a 1700 nm) (BURNS; CIURCZAK, 2009).

### 5.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A identificação e quantificação dos ácidos graxos das amostras e os valores tidos como padrão estão apresentados nos Apêndice 1 e 2, enquanto a Figura 7 apresenta os perfis das amostras após o alinhamento dos picos pelo algoritmo *icoshift* (TOMASI; SAVORANI; ENGELSEN, 2011).

Figura 7 - Composição em ácidos graxos dos óleos das amostras obtidos por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama.  $^18:0$ ,  $^{210:0}$ ,  $^312:0$ ,  $^414:0$ ,  $^516:0$ ,  $^616:1$ ,  $^718:0$ ,  $^818:1\Delta^9$ ,  $^918:2\Delta^{9,12}$ ,  $^{10}18:3\Delta^{9,12,15}$ ,  $^{11}20:0$ ,  $^{12}20:1\Delta^{11}$ ,  $^{13}22:0$ ,  $^{14}22:1\Delta^{13}$ ,  $^{15}22:2\Delta^{13,16}$ ,  $^{16}23:0$ ,  $^{17}22:6\Delta^{4,7,10,13,16,19}$ .



Fonte: Autoria própria.

Foram construídos modelos PCA utilizando os cromatogramas e os dados da quantificação de AG das amostras, sendo observado o mesmo padrão de separação em ambos. Então, optou-se por utilizar o modelo construído a partir dos dados de quantificação de AG para as análises posteriores, viabilizando a discussão quantitativa dos resultados.

Para a construção do modelo PCA dos dados de quantificação de AG das amostras foram necessárias 4 PCs para explicar 97,23% da variância acumulada dos dados. Assim como para as análises espectroscópicas das cápsulas, foi utilizada a

contraposição de PC1 vs PC2 (responsáveis por 47,38% e 26,54% da variância dos dados, respectivamente) para a análise da separação das amostras. Os *scores* e os *loadings* do modelo construído podem ser observados na Figura 8.

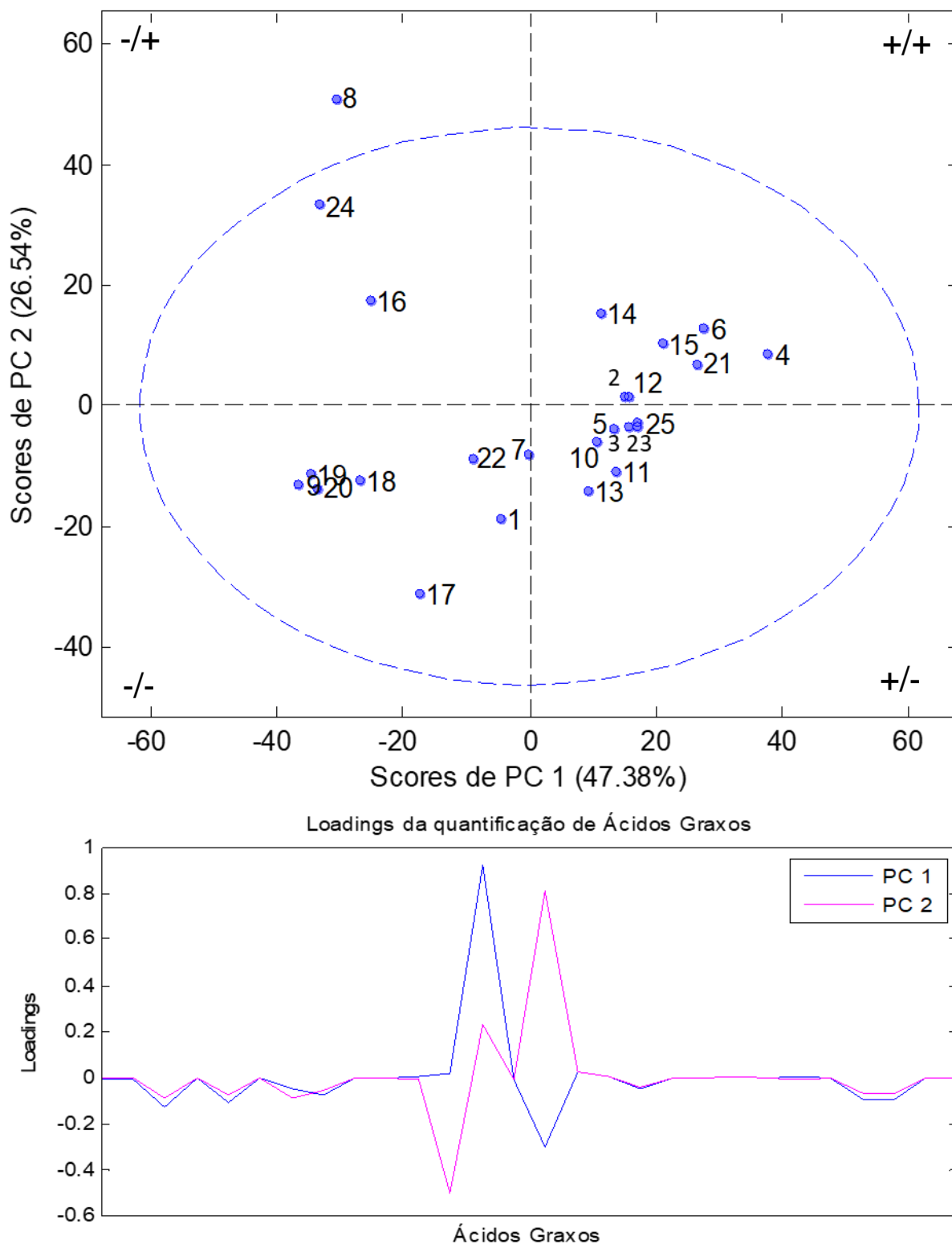
No quadrante referente aos valores negativos de PC1 e positivos de PC2, quadrante (-/+), Figura 8(A), foram classificadas as amostras 16 (óleo de linhaça) e 24 (óleo de sucupira), estando a amostra 8 (óleo de chia) fora da elipse de confiança. A partir dos *loadings*, pode-se observar que neste quadrante foram classificadas as amostras com altos teores de  $18:3\Delta^{9,12,15}$ . A amostra 16 (óleo de linhaça) apresentou valores de  $18:3\Delta^{9,12,15}$  inferiores e  $18:2\Delta^{9,12}$  superiores ao padrão preconizado pelo Codex Alimentarius (2015), considerado um indicativo de adulteração por adição de óleo de soja (SILVA et al., 2017).

Foram atribuídos valores positivos para PC1 e PC2, quadrante (+/+), às amostras 2 (óleo de alho), 4 (óleo de cártamo e vitamina E), 6 (óleo de cártamo e chia), 12 (óleo de girassol), 14 (óleo de groselha negra), 15 (óleo de gérmen de trigo e vitamina E) e 21 (óleo de prímula). Neste quadrante foram classificadas as amostras quanto à sua similaridade no alto teor de  $18:2\Delta^{9,12}$ .

A amostra 15 (óleo de gérmen de trigo e vitamina E) apresentou composição diferente com relação ao observado por Stuper-Szablewska e colaboradores (2014). A amostra 2 (óleo de alho) apresentou teor do ácido graxo  $18:1\Delta^9$  muito superiores ao encontrado por Mercy et al. (2014), enquanto a amostra 21 (óleo de prímula) apresentou teores superiores de  $18:1\Delta^9$  e  $18:3\Delta^{9,12,15}$  e inferiores de  $18:2\Delta^{9,12}$  e  $18:3\Delta^{6,9,12}$  com relação ao indicado para estes óleos na literatura. Sugere-se, portanto, que este comportamento possa estar vinculado a adulteração de amostras por adição de óleo de soja (SILVA et al., 2017).

Em PC1 e PC2 negativos, quadrante (-/-), encontram-se as amostras 7 (óleo de cártamo, coco extra virgem, chia e vitamina E), 9 (óleo de coco extra virgem), 17 (óleo de oliva), 18 (óleo de salmão), 19 (óleo de peixes de águas profundas e frias), 20 (óleo de fígado de bacalhau) e 22 (óleo de peixe, linhaça, borragem e vitamina E). Os *loadings*, juntamente com a quantificação dos ácidos graxos, indicam que esta separação foi influenciada majoritariamente pela ausência ou baixa concentração de  $8:0$ ,  $10:0$ ,  $16:0$ ,  $C16:1$ ,  $20:1\Delta^{11}$ ,  $22:2\Delta^{13,16}$  e  $22:6\Delta^{4,7,10,13,16,19}$ .

Figura 8 - Scores (A) e loadings (B) da PCA (PC1 vs PC2) dos cromatogramas das amostras adquiridos por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama.



Fonte: Autoria própria.

No quadrante em que PC1 apresenta valores positivos e PC2 valores negativos, quadrante (+/-), foram separadas as amostras 1 (óleo de abacate), 3 (óleo de borragem), 5 (óleo de cártamo e vitamina E), 10 (óleo de castanha do Pará), 11 (óleo de girassol), 13 (óleo de girassol), 23 (óleo de semente de abóbora) e 25 (óleo de semente de uva). De acordo com os *loadings*, esta separação foi obtida pela semelhança entre as amostras quanto ao teor do ácido graxo 18:1 $\Delta^9$ .

A amostra 1 (óleo de abacate) apresentou teor de 18:2 $\Delta^{9,12}$  superior ao encontrado na literatura, o que pode indicar adulteração da amostra visto que este é o ácido graxo majoritário encontrado no óleo de soja (ABAIDE et al., 2017; HIRASHIMA et al., 2013; KNOTHE, 2013; PEDRESCHI et al., 2016). O perfil de ácidos graxos da amostra 3 (óleo de borragem) apresentou-se incompatível com o observado por Guil-Guerrero e colaboradores (2018) para diferentes espécies de borragem. A amostra 3 apresentou teores de 16:0, 18:3 $\Delta^{6,9,12}$ , 18:1 $\Delta^9$  e 18:2 $\Delta^{9,12}$  similares ao observado para óleo de soja (HIRASHIMA et al., 2013), o que pode indicar o uso deste óleo como adulterante. A amostra 23 (óleo de semente de abóbora) apresentou valores dos ácidos graxos 18:1 $\Delta^9$  e 18:2 $\Delta^{9,12}$  diferentes daqueles sugeridos na literatura (HERNÁNDEZ-SANTOS et al., 2016; POTOČNIK et al., 2016)

As amostras 4 e 5, ambas óleo de cártamo e vitamina E, foram classificadas em diferentes quadrantes da PCA. Ao analisar seu conteúdo em ácidos graxos, nota-se que a amostra 5 apresentou teores de 16:0, 18:0, 18:1 $\Delta^9$ , 18:2 $\Delta^{9,12}$  e 18:3 $\Delta^{9,12,15}$  acima dos padrões estabelecidos pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO, do inglês *Food and Agriculture Organization of United Nations*). Comportamento similar foi observado para as amostras de óleo de girassol, sendo as amostras 11 e 13 enquadradas na categoria “óleo de girassol rico em ácido oleico”, enquanto que a amostra 12 apresenta teores de 16:0, 18:3 $\Delta^{9,12,15}$  superiores aos padrões da categoria “óleo de girassol”, em que se enquadra pelo teor dos demais ácidos graxos, o que justifica a separação das amostras (FAO, 1999). Teores de ácidos graxos diferentes dos preconizados pela FAO podem indicar a adulteração das amostras pela adição de diferentes tipos de óleo como, por exemplo, óleo de soja (APARICIO; APARICIO-RUIZ, 2000).

#### 5.4 ANÁLISE DA CONCORDÂNCIA ENTRE AS SEPARAÇÕES



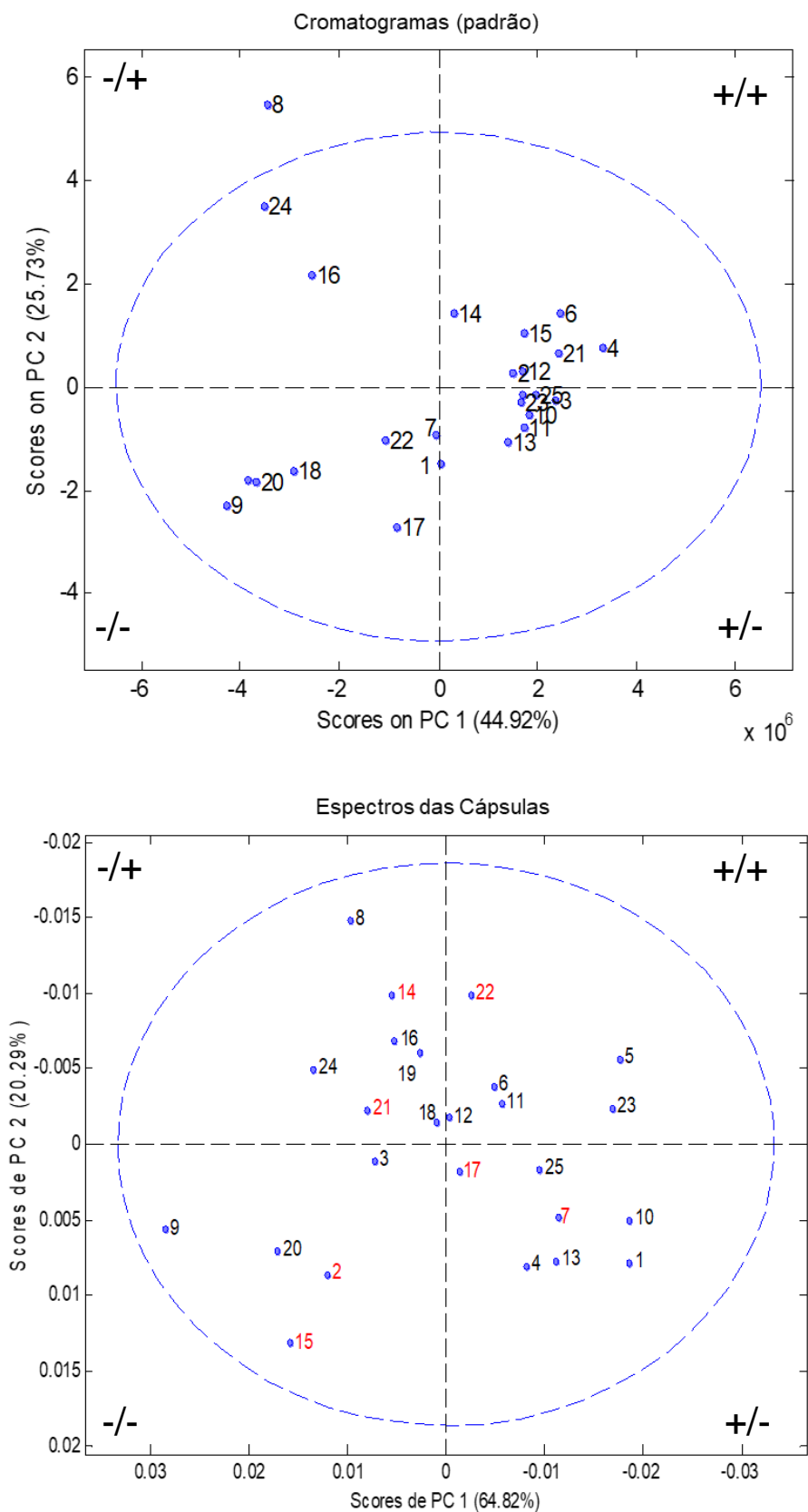
Uma vez que a análise do perfil em ácidos graxos por cromatografia gasosa é a metodologia indicada para verificar a autenticidade de óleos (APARICIO; APARICIO-RUIZ, 2000), considerou-se os *scores* da PCA dos cromatogramas como a separação padrão das amostras. Com o objetivo de se avaliar a separação obtida pela PCA dos espectros das cápsulas de óleo com aquela obtida para os cromatogramas, os *scores* de ambos os modelos foram comparados.

Na Figura 9 estão apresentados os *scores* da contraposição de PC1 vs PC2 (A) dos cromatogramas e (B) espectros NIR. A partir da comparação entre as separações obtidas, as amostras diferentemente separadas pela PCA dos espectros obtidos na região do infravermelho próximo foram destacadas em vermelho.

Neste caso, as separações foram avaliadas quanto a posição das amostras em relação a PC1. Através da Figura 9, observa-se que a separação obtida pela PCA dos dados espectrais das cápsulas de óleo intactas classificou a maioria das amostras (18 amostras) de acordo com a separação considerada como padrão (para os cromatogramas), tendo sido classificadas em quadrantes diferentes as amostras 2 (óleo de alho), 7 (óleo de cártamo, coco extra virgem, chia e vitamina E), 14 (óleo de groselha negra), 15 (óleo de gérmen de trigo), 17 (óleo de oliva), 21 (óleo de prímula) e 22 (óleo de peixe, linhaça, borragem e antioxidante  $\alpha$ -tocoferol).

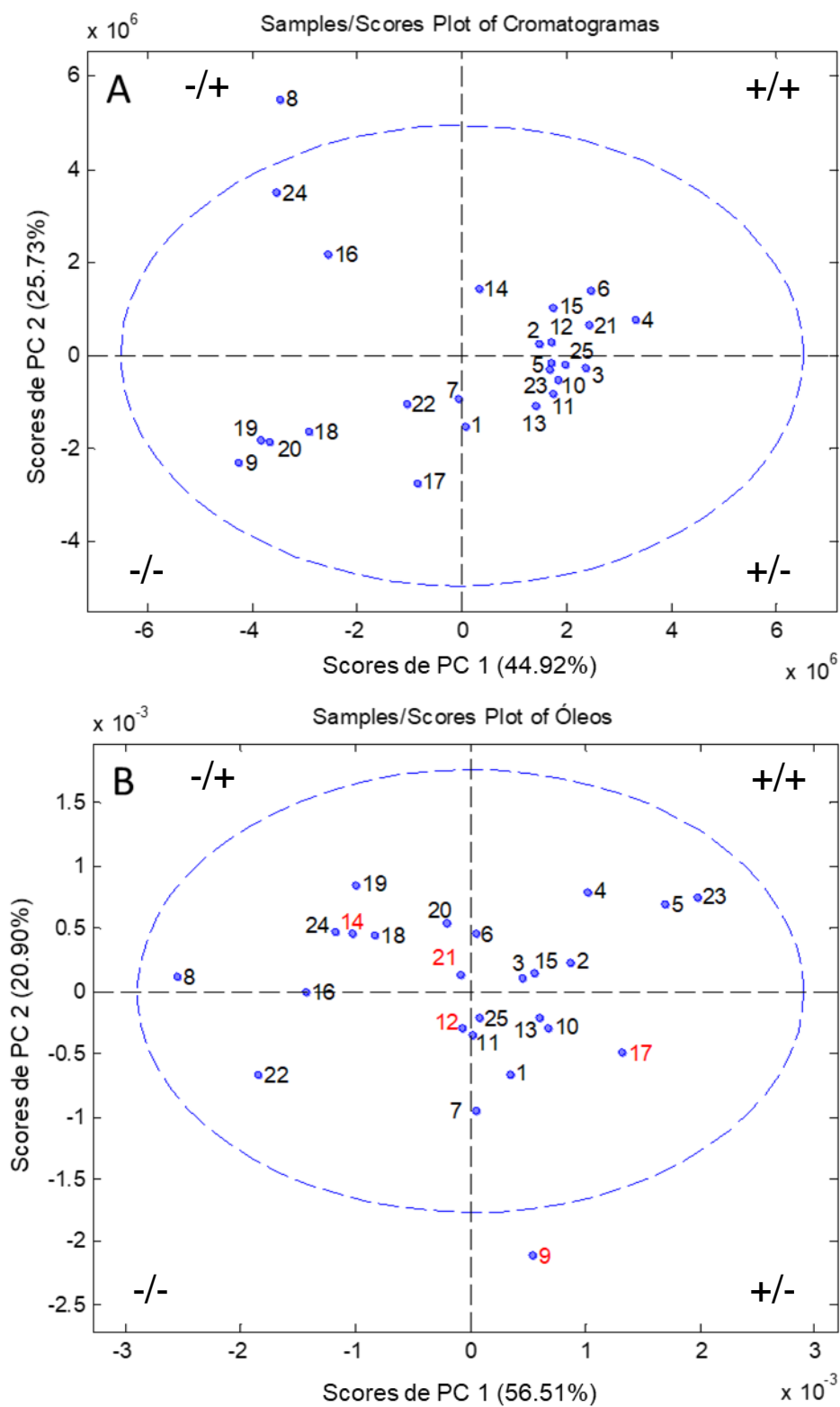
Considerando-se a influência do material excipiente, verificada anteriormente, fez-se a comparação da PCA obtida para os cromatogramas com a PCA para os espectros dos óleos extraídos das cápsulas. Estes resultados estão apresentados na Figura 10 em que são observados os *scores* da contraposição de PC1 vs PC2 dos modelos construídos a partir (A) dos cromatogramas e (B) dos espectros NIR dos óleos.

Figura 9 -- Comparação entre os scores de PCA (PC1 vs PC2) dos (A) cromatogramas e (B) espectros NIR das cápsulas de óleo intactas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 10 - Comparação entre os scores de PCA (PC1 vs PC2) dos cromatogramas (A) e espectros NIR dos óleos (B).



Fonte: Autoria própria.

Neste caso, apenas 5 amostras foram classificadas em diferentes quadrantes, sendo estas as amostras 9 (óleo de coco extra virgem), 12 (óleo de girassol), 14 (óleo de groselha negra), 17 (óleo de oliva) e 21 (óleo de prímula). Avaliando a separação dos modelos construídos a partir dos dados espectrais, verifica-se que ao analisar apenas o óleo das amostras, houve uma maior similaridade em relação ao modelo PCA dos cromatogramas, o que evidencia a interferência do material excipiente na aquisição dos espectros e, conseqüentemente, na separação e reconhecimento das amostras. No entanto, deve-se destacar que a PCA dos espectros das cápsulas de óleo intactas divergiu na classificação de apenas 2 amostras a mais a PCA dos espectros óleos (extraídos do interior das cápsulas), sendo as amostras 14 (óleo de groselha negra), 17 (óleo de oliva) e 21 (óleo de prímula) classificadas por ambos modelos em quadrantes diferentes quando comparados à PCA dos cromatogramas.

Desta forma, apesar da influência do material excipiente sobre os resultados e considerando-se a escassez de informações proporcionadas por um espectro da região do infravermelho próximo em comparação com a cromatografia, sugere-se que a análise não-invasiva das amostras possa servir como uma triagem, utilizando-se como referencial a separação obtida por PCA de dados cromatográficos de amostras cuja composição é conhecida. Assim, utilizando-se uma ferramenta compacta, pode-se aumentar o número de amostras avaliadas, melhorando o controle de qualidade e baixando os custos das análises, uma vez que apenas as amostras não-condizentes seriam avaliadas por cromatografia.

## 6 CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas, observa-se uma concordância satisfatória entre a separação obtida pela aplicação de PCA para as cápsulas de óleo integrais em relação a PCA dos cromatogramas dos respectivos conteúdos internos, sugerindo a viabilidade da proposição de uma metodologia para análise rápida de amostras de cápsulas de óleo.

O método alternativo proposto mostra-se viável uma vez que, apesar da influência exercida pelo material excipiente na aquisição de espectros das cápsulas intactas, a PCA dos espectros do conteúdo interno não se mostrou significativamente melhor, já que este classificou corretamente apenas 2 amostras a mais.

Comparando-se os resultados, sugere-se a análise não invasiva via espectroscopia na região do infravermelho próximo como uma forma de triagem para as análises cromatográficas, utilizando-se como comparativo um padrão de separação construído pela análise cromatográfica de amostras conhecidas.

Ainda que muito mais informativas que as respostas espectroscópicas, a separação obtida pela aplicação de PCA nos cromatogramas foi significativamente similar a separação obtida pela separação produzida pela aplicação de PCA nos dados espectrais, reforçando a possibilidade de aplicação da proposta.

A metodologia para avaliação rápida e não invasiva de cápsulas de óleo mostrou-se suficientemente rápida para implementação por órgãos ou estabelecimentos que fiscalizem ou façam controle de qualidade destes produtos, considerando-se que a aquisição de cada espectro dura menos que 1 segundo.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABAIDE, E. R. et al. Yield, composition, and antioxidant activity of avocado pulp oil extracted by pressurized fluids. **Food and Bioproducts Processing**, v. 102, p. 289–298, 2017.
- ALIMENTARIUS, C. Codex standard for named vegetable oils (Codex Stan 210-1999). p. 1–13, 2015.
- ALLINGER, N. L. et al. **Química Orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].
- APARICIO, R.; APARICIO-RUÍZ, R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 881, n. 1–2, p. 93–104, 2000.
- AUED-PIMENTEL, S. et al. Determinação da diferença entre o valor real e o teórico do triglicerídeo ECN 42 para a detecção de adulteração em azeites de oliva comercializados no Brasil. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 31–34, 2008.
- AYERZA, R.; COATES, W. Protein content, oil content and fatty acid profiles as potential criteria to determine the origin of commercially grown chia (*Salvia hispanica* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 2, p. 1366–1371, 2011.
- BASRI, K. N. et al. Classification and quantification of palm oil adulteration via portable NIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 335–342, 2017.
- BERTACCHINI, L. et al. **The Impact of Chemometrics on Food Traceability**. 1. ed. [s.l.] Copyright © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved., 2013. v. 28
- BRASIL. Resolução nº 18, de 30 de abril de 1999. p. 2, 1999.
- BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84–99, 1985.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis, 3rd ed.** [s.l.: s.n.]. v. 393
- CARDOSO, B. R. et al. Brazil nuts: Nutritional composition, health benefits and safety aspects. **Food Research International**, 2017.

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

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481–487, 2007.

DANEZIS, G. P. et al. Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 123–132, 2016.

FAO, A. AND C. P. D. **Codex Standards for Fats and Oils from Vegetable Sources Codex Standard for Named Vegetable Oils**. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/004/y2774e/y2774e04.htm>>. Acesso em: 12 set. 2017.

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

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas: Editora Unicamp, 2015.

GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 58, n. 5, p. 767–782, 2003.

GIOIELLI, L. A. Óleos E Gorduras Vegetais: Composição E Tecnologia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 5, n. 2, p. 211–232, 1996.

GREDILLA, A. et al. Non-destructive Spectroscopy combined with chemometrics as a tool for Green Chemical Analysis of environmental samples: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 30–39, 2016.

GUIL-GUERRERO, J. L. et al. Fatty acid profiles and sn-2 fatty acid distribution of  $\gamma$ -linolenic acid-rich *Borago* species. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, n. December, p. 74–80, 2018.

GUNSTONE, F. **The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses**. Boca Raton: [s.n.].

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

HERNÁNDEZ-SANTOS, B. et al. Effect of oil extraction assisted by ultrasound on the

physicochemical properties and fatty acid profile of pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo*). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 429–436, 2016.

HIRASHIMA, K. et al. Encapsulated specialty oils commercialized in São Paulo state , Brazil : evaluation of identity ( fatty acid profile ) and compliance of fatty acids and Vitamin E contents with nutrition labeling. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 107–115, 2013.

JOVIĆ, O. Durbin-Watson partial least-squares regression applied to MIR data on adulteration with edible oils of different origins. **Food Chemistry**, v. 213, p. 791–798, 2016.

KNOTHE, G. Avocado and olive oil methyl esters. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 143–148, 2013.

LEE, J. H. et al. Specific PCR assays to determine bovine, porcine, fish and plant origin of gelatin capsules of dietary supplements. **Food Chemistry**, v. 211, p. 253–259, 2016.

LI, Y. et al. Detection of olive oil adulteration with waste cooking oil via Raman spectroscopy combined with iPLS and SiPLS. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2017.

LOHUMI, S. et al. A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. **Trends in Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 85–98, 2015.

LUTZ, A. Óleos E Gorduras. **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**, p. 589–625, 2008.

MA, H. L. et al. Rapid authentication of starch adulterations in ultrafine granular powder of Shanyao by near infrared spectroscopy coupled with chemometric methods. **Food Chemistry**, v. 215, p. 108–115, 2017.

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

MALIK, A. K.; KUMAR, R.; HEENA. Spectroscopy: Types. **The Encyclopedia of Food and Health**, v. 5, p. 64–72, 2016.



MARÇO, P. H. et al. Investigation of the pH effect and UV radiation on kinetic degradation of anthocyanin mixtures extracted from Hibiscus acetosella. **Food Chemistry**, v. 125, p. 1020–1027, 2011.

MARKETANDMARKET. **Probiotic Ingredients Market by Function (Regular, Preventative, Therapy), Application (Food & Beverage, Dietary Supplements, & Animal Feed), End Use (Human & Animal Probiotics), Ingredient (Bacteria & Yeast), and by Region - Global Trends & Forec.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/probiotic-market-advanced-technologies-and-global-market-69.html>>.

MARKETANDMARKET. **Nutraceutical Ingredients Market by Type (Pre & Probiotic, Protein, Mineral, Vitamin, Carotenoid, Fiber, and Phytochemical), Application (Food, Dietary Supplement, and Animal Nutrition), Form, Health Benefit, and Region - Global Forecast to 2022.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/nutraceutical-ingredient-market-1319.html>>.

MARTÍNEZ, M. L. et al. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction: Study of processing parameters. **LWT - Food Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 78–82, 2012.

MERCY, O. A. et al. Analysis of phenolic compounds, phytosterols, lignans and stilbenoids in garlic and ginger oil by GC. **Journal of Food Chemistry and Nutrition**, v. 2, n. 1, p. 1–10, 2014.

OBISESAN, K. A. et al. HPLC-UV and HPLC-CAD chromatographic data fusion for the authentication of the geographical origin of palm oil. **Talanta**, v. 170, n. February, p. 413–418, 2017.

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

PEDRESCHI, R. et al. Impact of postharvest ripening strategies on “Hass” avocado fatty acid profiles. **South African Journal of Botany**, v. 103, p. 32–35, 2016.

PERINI, J. Â. DE L. et al. Ácidos graxos poli-insaturados n-3 e n-6: Metabolismo em mamíferos e resposta imune. **Revista de Nutricao**, v. 23, n. 6, p. 1075–1086, 2010.

POPP, J.; TUCHIN, V. V. **Monograph. NIR Spectroscopy. A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes.** Disponível em: <<http://docplayer.net/2469744-Monograph-nir-spectroscopy-a-guide-to-near-infrared-spectroscopic-analysis-of-industrial-manufacturing-processes.html>>. Acesso em: 17 ago. 2017.

POREP, J. U.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. On-line application of near infrared (NIR) spectroscopy in food production. **Trends in Food Science & Technology**, v. 46, n. 2, p. 211–230, 2015.

POTOČNIK, T. et al. Fatty acid composition and  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic ratio characterisation of pumpkin seed oil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 53, p. 85–90, 2016.

RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; ALLENDORF, M. E. Use of FTIR for rapid authentication and detection of adulteration of food. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 2, p. 467–483, 2011.

RUIZ-SAMBLÁS, C. et al. Quantification of blending of olive oils and edible vegetable oils by triacylglycerol fingerprint gas chromatography and chemometric tools. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 910, p. 71–77, 2012.

SANTOS, O. V. et al. Yield, nutritional quality, and thermal-oxidative stability of Brazil nut oil (*Bertolletia excelsa* H.B.K) obtained by supercritical extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 499–504, 2013.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, jul. 1964.

SAVORANI, F.; TOMASI, G.; ENGELSEN, S. B. icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 202, n. 2, p. 190–202, 2010.

SILVA, S. A. DA et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons content and fatty acids profile in coconut, safflower, evening primrose and linseed oils. **Food Chemistry**, n. November, p. 0–1, 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.**

6ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos da Química Analítica**. 8ª ed. [s.l.] Thomson Learning Ltda, 2006.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica - Volume 2**. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

SOTELO, F. F. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo: simulação de uma unidade de destilação atmosférica**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.

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 I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

STUPER-SZABLEWSKA, K. et al. The fatty acid profile in different wheat cultivars depending on the level of contamination with microscopic fungi. **Food Chemistry**, v. 153, p. 216–223, 2014.

TAN, J. et al. Synchronous front-face fluorescence spectroscopy for authentication of the adulteration of edible vegetable oil with refined used frying oil. **Food Chemistry**, v. 217, p. 274–280, 2017.

TOMASI, G.; SAVORANI, F.; ENGELSEN, S. B. Icoshift: An effective tool for the alignment of chromatographic data. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 43, p. 7832–7840, 2011.

VALDERRAMA, L. et al. UV-Vis spectrum fingerprinting and chemometric method in the evaluation of extra virgin olive oil adulteration and fraud. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, v. 5, n. 2, p. 32, 2014.

VAZ, J. D. S. et al. Ácidos Graxos Como Marcadores Biológicos Da Ingestão De Gorduras. **Revista de Nutricao**, v. 19, n. 4, p. 489–500, 2006.

VIAVI. **MicroNIR Spectrometers**. Disponível em: <<https://www.viavisolutions.com/en-us/osp/products/micronir-spectrometers>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

VISANI, V. et al. Screening analysis of garlic-oil capsules by infrared spectroscopy and chemometrics. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 480–484, 2017.

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

APÊNDICE A - Composição de ácidos graxos em porcentagem das amostras analisadas.

Amostras	Ácidos graxos															
	14:0	16:0	16:1 $\Delta^9$	17:0	18:0	18:1 $\Delta^9$	18:2 $\Delta^{9,12}$	18:2 $\Delta^{9,12}$ trans	18:3 $\Delta^{9,12,15}$	18:3 $\Delta^{6,9,12}$	20:0	20:1 $\Delta^{11}$	20:4	22:0	22:1 $\Delta^{13}$	22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$
1 Abacate*	ND	10.02	ND	ND	3.61	50.25	28.49	0.98	1.61	ND	0.90	1.06	ND	1.97	ND	ND
2 Alho*	ND	11.46	ND	ND	4.12	25.23	51.92	1.45	4.65	0.31	0.39	ND	0.47	ND	ND	ND
3 BorrAGEM*	ND	8.15	ND	ND	3.95	27.93	50.25	0.66	ND	5.34	0.26	1.53	0.53	ND	0.87	ND
4 Cártamo e vit E	ND	6.77	ND	ND	2.84	15.12	74.33	0.61	ND	ND	0.34	ND	ND	ND	ND	ND
5 Cártamo e vit E*	ND	9.61	ND	ND	4.07	32.28	48.82	1.16	3.09	ND	0.37	ND	0.61	ND	ND	ND
6 Cártamo, chia e vit E	ND	7.68	ND	ND	2.92	14.63	65.89	0.73	7.61	ND	0.38	ND	ND	0.16	ND	ND
7 coco extravirgem, chia e vit E	4.53	10.16	ND	ND	3.53	30.35	35.72	0.87	1.91	0.09	0.30	ND	ND	0.35	ND	ND
8 Chia	ND	7.57	ND	ND	2.84	5.93	20.74	0.81	61.84	ND	0.27	ND	ND	ND	ND	ND
9 Coco extravirgem	20.49	10.51	ND	ND	3.29	13.09	2.37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10 Castanha do Pará	ND	13.85	ND	ND	11.15	28.88	45.10	0.78	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	ND
11 Girassol	ND	5.36	ND	ND	3.71	41.78	47.59	ND	ND	ND	0.27	ND	ND	0.81	ND	ND
12 Girassol	ND	11.66	ND	ND	4.33	25.69	51.22	1.41	4.85	ND	0.37	ND	ND	0.46	ND	ND
13 Girassol	ND	5.28	ND	ND	3.45	46.49	42.87	0.60	ND	ND	0.26	ND	ND	0.78	ND	ND
14 Groselha negra	ND	6.81	ND	ND	1.57	12.15	49.62	0.68	13.25	12.83	2.19	0.90	ND	ND	ND	ND
15 Gérmen de trigo	ND	18.59	ND	ND	0.58	12.60	59.19	1.18	6.56	ND	ND	1.31	ND	ND	ND	ND
16 Linhaça*	ND	6.69	0.48	ND	5.06	31.17	18.13	0.82	36.99	ND	0.35	ND	0.31	ND	ND	ND
17 Oliva	ND	13.33	0.79	ND	2.29	66.49	14.23	2.08	0.44	ND	0.35	ND	ND	ND	ND	ND
18 Salmão	5.26	17.66	6.66	0.42	3.88	23.82	8.75	3.35	2.08	ND	0.44	2.21	ND	ND	ND	10.52
19 Peixes de águas profundas e frias	8.65	21.44	10.22	0.46	4.07	13.35	2.01	3.38	0.69	ND	ND	0.86	ND	ND	0.99	12.17
20 Fígado de bacalhau	4.60	13.18	12.02	0.43	2.68	20.04	2.48	0.48	0.74	ND	ND	17.92	ND	ND	1.00	14.69

## APÊNDICE A – Composição de ácidos graxos em porcentagem das amostras analisadas (Continuação).

Amostras	Ácidos graxos																
	14:0	16:0	16:1 $\Delta^9$	17:0	18:0	18:1 $\Delta^9$	18:2 $\Delta^{9,12}$	18:2 trans	18:3 $\Delta^{9,12,15}$	18:3 $\Delta^{6,9,12}$	20:0	20:1 $\Delta^{11}$	20:4	22:0	22:1 $\Delta^{13}$	22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$	
21 Prímula*	ND	9.27	ND	ND	3.30	16.65	62.89	1.01	2.46	3.75	0.35	ND	0.32	ND	ND	ND	
22 Peixe, linhaça, borragem e vit E	2.81	15.05	3.28	0.31	4.43	27.32	26.01	2.20	2.23	3.41	0.22	1.41	0.31	ND	0.60	3.80	
23 Semente de abóbora*	ND	12.88	ND	ND	6.27	27.22	52.08	0.61	0.54	ND	0.41	ND	ND	ND	ND	ND	
24 Sucupira	ND	6.19	ND	ND	4.53	22.46	14.16	0.71	51.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
25 Semente de uva	ND	7.88	ND	ND	4.14	31.99	52.19	0.86	2.10	ND	0.30	ND	0.54	ND	ND	ND	
Referências	Coco <sup>1</sup>	16.8-21.0	7.5-10.2	ND	ND	2.0-4.0	5.0-10.0	1.0-2.5	-	ND-0.2	-	ND-0.2	ND-0.2	-	ND	ND	-
	Semente de uva <sup>1</sup>	ND-0.3	5.5-11.0	ND-1.2	ND-0.2	3.0-6.5	12.0-28.0	58.0-78.0	-	ND-1.0	-	ND-1.0	ND-0.3	-	ND-0.5	ND-0.3	-
	Cártamo <sup>1</sup>	ND-0.2	2.5-7.0	ND-0.2	ND-0.1	1.9-2.9	8.4-21.3	67.8-83.2	-	ND-0.1	-	0.2-0.4	0.1-0.3	-	ND-1.0	ND-1.8	-
	Cártamo (rico em ácido oleico) <sup>1</sup>	ND-0.2	3.6-6.0	ND-0.2	ND-0.1	1.5-2.4	70.0-83.7	9.0-19.9	-	ND-1.2	-	0.3-0.6	0.1-0.5	-	ND-0.4	ND-0.3	-
	Soja <sup>1</sup>	ND-0.2	8.0-13.5	ND-0.2	ND-0.1	2.0-5.4	17-30	48.0-59.0	-	4.5-11.0	-	0.1-0.6	ND-0.5	-	ND-0.7	ND-0.3	-
	Girassol <sup>1</sup>	ND-0.2	5.0-7.6	ND-0.3	ND-0.2	2.7-6.5	14.0-39.4	48.3-74.0	-	ND-0.3	-	0.1-0.5	ND-0.3	-	0.3-1.5	ND-0.3	-
	Girassol (rico em ácido oleico) <sup>1</sup>	ND-0.1	2.6-5.0	ND-0.1	ND-0.1	2.9-6.2	75-90.7	2.1-17	-	ND-0.3	-	0.2-0.5	0.1-0.5	-	0.5-1.6	ND-0.3	-
	Linhaça <sup>2</sup>	-	5.7-7.0	-	-	3.0-4.0	20.0-20.3	17.0-17.3	-	52.0-54.0	-	ND-0.1	-	-	-	-	-
	Primula <sup>2</sup>	-	6.0-10.0	-	-	1.5-3.5	5.0-12.0	65.0-80.0	-	0.2	8.0-14.0	0.3	0.2	-	0.1	-	-
Borragem <sup>2</sup>	0.1	9.4-11.9	0.4	-	2.6-5.0	14.6-21.3	36.5-40.1	-	0.2	17.1-25.4	0.2	2.9-4.1	-	-	1.8-2.8	-	

## APÊNDICE A – Composição de ácidos graxos em porcentagem das amostras analisadas (Continuação).

Amostras	Ácidos graxos															
	14:0	16:0	16:1 $\Delta^9$	17:0	18:0	18:1 $\Delta^9$	18:2 $\Delta^{9,12}$	18:2 trans	18:3 $\Delta^{9,12,15}$	18:3 $\Delta^{6,9,12}$	20:0	20:1 $\Delta^{11}$	20:4	22:0	22:1 $\Delta^{13}$	22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$
Groselha negra <sup>2</sup>	0.1	6.0-8.0	ND-0.2	-	1.0-2.0	9.0- 13.0	45.0-50.0	-	14.0- 20.0	12.0- 15.0	0.2	0.9-1.0	-	0.1	-	-
Chia <sup>3</sup>	-	6.4-7.7	-	-	2.4-3.7	6.6-9.1	16.9-22.5	-	56.9- 64.7	-	-	-	-	-	-	-
Gérmen de trigo <sup>4</sup>	0.28	13.06	0.45	0.61	2.76	11.97	55.22	1.19	4.96	-	0.66	1.02	0.08	1.75	0.37	-
Oliva <sup>5</sup>	-	14.5	1.7	-	2.8	64.6	15.3	-	0.6	-	0.5	-	-	-	-	-
Abacate <sup>5</sup>	-	16.6	7.0	-	0.7	58.6	10.1	-	0.7	-	-	0.2	-	-	-	-
Semente de abóbora <sup>6,7</sup>	-	11.45- 18.07	-	-	5.63- 8.97	34.3- 35.02	38.0-46.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Castanha do Pará <sup>8,9</sup>	0.565- 0.07	14.04- 16.74	0.016- 0.43	ND- 0.14	9.97- 10.63	28.52- 34.55	36.04- 40.15	-	0.085- 0.11	-	ND-0.17	ND-0.09	-	-	0.436	0.108
Alho <sup>10</sup>	-	11.0	-	-	5.0	9.0	65.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ND: Não detectável. \*Amostras adulteradas. Referências: <sup>1</sup>(FAO, 1999) <sup>2</sup>(HIRASHIMA et al., 2013) <sup>3</sup>(AYERZA; COATES, 2011) <sup>4</sup>(STUPER-SZABLEWSKA et al., 2014) <sup>5</sup>(KNOTHE, 2013) <sup>6</sup>(POTOČNIK et al., 2016) <sup>7</sup>(HERNÁNDEZ-SANTOS et al., 2016) <sup>8</sup>(SANTOS et al., 2013) <sup>9</sup>(CARDOSO et al., 2017) <sup>10</sup>(MERCY et al., 2014)  
Fonte: Autoria própria.

## APÊNDICE B – Composição de ácidos graxos em g/100 g de óleo das amostras analisadas.

Amostras	Ácidos graxos															
	14:0	16:0	16:1 $\Delta^9$	17:0	18:0	18:1 $\Delta^9$	18:2 $\Delta^{9,12}$	18:2 trans	18:3 $\Delta^{9,12,15}$	18:3 $\Delta^{6,9,12}$	20:0	20:1 $\Delta^{11}$	20:4	22:0	22:1 $\Delta^{13}$	22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$
1 Abacate	ND	10,02	ND	ND	3,61	50,25	28,49	0,98	1,61	ND	0,90	1,06	ND	1,97	ND	ND
2 Alho	ND	11,46	ND	ND	4,12	25,23	51,92	1,45	4,65	0,31	0,39	ND	0,47	ND	ND	ND
3 Borragem	ND	8,15	ND	ND	3,95	27,93	50,25	0,66	ND	5,34	0,26	1,53	0,53	ND	0,87	ND
4 Cártamo e vit E	ND	6,77	ND	ND	2,84	15,12	74,33	0,61	ND	ND	0,34	ND	ND	ND	ND	ND
5 Cártamo e vit E	ND	9,61	ND	ND	4,07	32,28	48,82	1,16	3,09	ND	0,37	ND	0,61	ND	ND	ND
6 Cártamo, chia e vit E	ND	7,68	ND	ND	2,92	14,63	65,89	0,73	7,61	ND	0,38	ND	0,00	0,16	ND	ND
7 Cártamo, coco extravirgem, chia e vit E	4,53	10,16	ND	ND	3,53	30,35	35,72	0,87	1,91	0,09	0,30	ND	ND	0,35	ND	ND
8 Chia	ND	7,57	ND	ND	2,84	5,93	20,74	0,81	61,84	ND	0,27	ND	ND	0,00	ND	ND
9 Coco extravirgem	20,49	10,51	ND	ND	3,29	13,09	2,37	0,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,00	ND	ND
10 Castanha do Pará	ND	13,85	ND	ND	11,15	28,88	45,10	0,78	ND	ND	0,25	ND	ND	0,00	ND	ND
11 Girassol	ND	5,36	ND	ND	3,71	41,78	47,59	0,00	ND	ND	0,27	ND	ND	0,81	ND	ND
12 Girassol	ND	11,66	ND	ND	4,33	25,69	51,22	1,41	4,85	ND	0,37	ND	ND	0,46	ND	ND
13 Girassol	ND	5,28	ND	ND	3,45	46,49	42,87	0,60	ND	ND	0,26	ND	ND	0,78	ND	ND
14 Groselha negra	ND	6,81	ND	ND	1,57	12,15	49,62	0,68	13,25	12,83	2,19	0,90	ND	ND	ND	ND
15 Gérmen de trigo	ND	18,59	ND	ND	0,58	12,60	59,19	1,18	6,56	ND	ND	1,31	ND	ND	ND	ND
16 Linhaça	ND	6,69	0,48	ND	5,06	31,17	18,13	0,82	36,99	ND	0,35	ND	0,31	ND	ND	ND
17 Oliva	ND	13,33	0,79	ND	2,29	66,49	14,23	2,08	0,44	ND	0,35	ND	ND	ND	ND	ND
18 Salmão	5,26	17,66	6,66	0,42	3,88	23,82	8,75	3,35	2,08	ND	0,44	2,21	ND	ND	ND	10,52
19 Peixes de águas profundas e frias	8,65	21,44	10,22	0,46	4,07	13,35	2,01	3,38	0,69	ND	ND	0,86	ND	ND	0,99	12,17

ND: Não. detectável



## APÊNDICE B – Composição de ácidos graxos em g/100 g de óleo das amostras analisadas (Continuação).

Amostras	Ácidos graxos															
	14:0	16:0	16:1 $\Delta^9$	17:0	18:0	18:1 $\Delta^9$	18:2 $\Delta^{9,12}$	18:2 trans	18:3 $\Delta^{9,12,15}$	18:3 $\Delta^{6,9,12}$	20:0	20:1 $\Delta^{11}$	20:4	22:0	22:1 $\Delta^{13}$	22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$
20 Fígado de bacalhau	4,60	13,18	12,02	0,43	2,68	20,04	2,48	0,48	0,74	ND	ND	17,92	ND	ND	1,00	14,69
21 Prímula	0,00	9,27	ND	ND	3,30	16,65	62,89	1,01	2,46	3,75	0,35	ND	0,32	ND	ND	ND
22 Peixe, linhaça, borragem e vit E	2,81	15,05	3,28	0,31	4,32	27,32	26,01	2,20	2,23	3,41	0,22	1,41	0,31	ND	0,60	3,80
23 Semente de abóbora	ND	12,88	ND	ND	6,27	27,22	52,08	0,61	0,54	ND	0,41	ND	ND	ND	ND	ND
24 Sucupira	ND	6,19	ND	ND	4,53	22,46	14,16	0,71	51,95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
25 Semente de uva	ND	7,88	ND	ND	4,14	31,99	52,19	0,86	2,10	ND	0,30	ND	0,54	ND	ND	ND

ND: Não detectável.