



## CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS ATRAVÉS DA RADIAÇÃO ESPALHADA E ANÁLISE MULTIVARIADA

Danielle Santos de Almeida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2015

CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS ATRAVÉS DA RADIAÇÃO  
ESPALHADA E ANÁLISE MULTIVARIADA

Danielle Santos de Almeida

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

---

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

---

Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

---

Prof. Davi Ferreira de Oliveira, D.Sc.

---

Prof. Claudio de Carvalho Conti, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
FEVEREIRO DE 2015

Almeida, Danielle Santos de

Caraterização de Óleos Vegetais Através da Radiação Espalhada e Análise Multivariada / Danielle Santos de Almeida. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015

XV, 91 p.: il.; 29,7 cm

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 74-79.

1. Espalhamento de Raios X. 2. Óleos Vegetais. 3. Ácidos Graxos. 4. Análise Multivariada. 5. Análise de Cluster. 6. Análise Por Componentes Principais (PCA). I. Lopes, Ricardo Tadeu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

Aos meus pais e irmão Diego  
Ao meu sobrinho João Vitor  
Ao meu amado Thiago Milhomem

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Ricardo Tadeu Lopes que depositou em mim a confiança de realizar este trabalho em parceria com o Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) me dando total liberdade durante todo o processo de pesquisa e me apoiando em meu desenvolvimento acadêmico.

Ao professor Marcelino José dos Anjos por toda a confiança desde a iniciação científica até o meu ingresso no mestrado, por todo apoio que me deu e dá nestes anos, por acreditar e acima de tudo confiar na minha capacidade muito obrigada pelos conselhos, broncas e amizade.

Ao meu irmão Diego que apesar das brigas sempre me apoiou e incentivou a correr atrás dos sonhos, que sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis: “Seja legal com seus irmãos. Eles são a melhor ponte com o seu passado e possivelmente quem vai sempre mesmo te apoiar no futuro”.

Ao meu pai que mesmo longe sempre me deu forças e me incentivou nesse sonho louco de ser física. A minha mãe que embora não esteja por aqui sempre foi à força motriz de vencer nesse mundo e mostrar que nenhum de seus milhares de sacrifícios foi em vão.

A minha Tia Beth e sua família que desde sempre me acolheu e me fez parte desta família maravilhosa não há palavras que possam descrever o imenso carinho que tenho por todos.

Aos amigos e professores que fiz durante essa jornada, Davi Oliveira obrigada pela paciência e boas risadas, Catarine Canellas por suas palavras doces, carinho e por renovar nossa fé na bondade humana, Amanda nossa nutricionista e amiga querida sempre presente pra compartilhar os bons momentos.

O meu muito obrigado mais que especial aos amigos do LIETA que sem a ajuda e bons momentos no laboratório nada disso teria sido possível, Ramon quase um irmão sempre presente e disposto a ajudar em tudo aquilo que estivesse ao seu alcance, Francis Sanches sempre solicita ajudando também em tudo que pudesse a Raysa Nardes sempre trazendo alegria e boas risadas tornando nossas tardes mais alegres, ao Hugo e Hamilton que também se fizeram presentes na hora do “aperto”.

Aos amigos da graduação que me apoiam me dão forças para seguir sempre em frente, Glaucia Gouvêa, Analu Custodio, Carla Oliveira, Felipe Rocha, Ricardo Sales,

David Marques, Andrea Mantuano, Gabriela Sena, Eduardo Coelho, Meigga Juliane, Gustavo Vicente e tantos outros que sempre farão parte da minha vida.

A minha grande amiga Larissa Santos que sem seu total apoio e compreensão nada disso poderia ter se tornado realidade, meu muito obrigado por tudo.

Ao Programa de Engenharia Nuclear que permitiu que tudo isso se concretizasse aos amigos da secretaria do PEN sempre dispostos a ajudar, Lili, Jô, Reginaldo e Washington.

Ao meu amado Thiago Milhomem, não há palavras para agradecer toda a força, todo carinho e paciência que sempre teve e tem comigo, por toda a compreensão nos momentos mais difíceis, por todo incentivo nessa busca por conhecimento, por me fazer ter cada dia mais vontade de querer sempre o melhor, meu muito obrigado por trazer a tona tudo de melhor que há em mim.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc)

## CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS ATRAVÉS DA RADIAÇÃO ESPALHADA E ANÁLISE MULTIVARIADA

Danielle Santos de Almeida

Fevereiro/2015

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Programa: Engenharia Nuclear

A utilização de técnicas de espalhamentos de raios X para caracterização de materiais tem se mostrado promissora permitindo a classificação e caracterização de diversos tipos de amostras. Neste trabalho foi utilizada a razão entre os picos de espalhamento Rayleigh e Compton (R/C), o perfil de espalhamento dividido em 11 regiões e quatro parâmetros químicos para caracterização e classificação de amostras de óleos vegetais usando a técnicas de análise multivariada e agrupamento hierárquico. As amostras estudadas foram caracterizadas quimicamente através dos índices de iodo, acidez, saponificação e peróxido. Para obtenção do espectro de espalhamento foi utilizado um tubo de raios X com anodo de prata operando em 40 kV e 50  $\mu$ A. Foi possível realizar a separação dos óleos estudados em dois grandes grupos: um grupo contendo todos os óleos e outro apenas com azeites. Através do PCA foram obtidos 2 componentes que explicam mais de 80% da variância dos dados. Com a análise de componentes principais foi possível mostrar que a utilização do espectro de espalhamento associado aos parâmetros: densidade e índice de peróxido foi possível obter uma relação para caracterização de óleos vegetais.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.).

## CHARACTERIZATION OF VEGETABLE OILS THROUGH SCATTERED RADIATION AND MULTIVARIATED ANALYSIS

Danielle Santos de Almeida

February/2015

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes

Department: Nuclear Engineering

The usage of X-Ray scattering techniques for materials characterization have proved to be a promising methodology, as they allow the classification and characterization of different kinds of samples. In this work it was used the Rayleigh/Compton scattering ratio, the scattering profile divided into 11 regions of interest and four chemical parameters in order to characterize and classify the vegetable oil samples using multivariate analysis and hierarchical grouping techniques. The examined samples have been chemically characterized based on their indexes of iodine, acidity, saponification and peroxide. In order to obtain the scattering spectrum, was used an X-Ray tube with silver anode, operating at 40 kV and 50  $\mu$ A. Here, it was possible to sort the analyzed oils in two large groups: one comprising all oils and another one comprising exclusively olive oils. The PCA allowed the identification of 2 components, answering for over 80% of the data variance. Thanks to the analysis of the main components, it was possible to demonstrate that the usage of the scattering spectrum associated with the density and peroxide index allow for the obtainment of a relation capable of characterizing vegetable oils.

## SUMÁRIO

<b>I</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>II</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
	II.1 Caracterização de Óleos vegetais .....	4
	II.2 Espalhamento de Raios X na Caracterização de Materiais .....	6
	II.3 Métodos Quimiométricos – Análise Multivariada .....	8
<b>III</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	11
	III.1 Produção de Raios X .....	11
	III.2 Espectro de Emissão de Raios X .....	12
	III.3 Interações dos Raios X com a Matéria .....	13
	III.3.1 Coeficiente de Absorção de Massa .....	13
	III.3.2 Efeito Fotoelétrico .....	15
	III.3.3 Espalhamento Compton .....	16
	III.3.4 Espalhamento Rayleigh .....	18
	III.3.5 Razão entre os Espalhamentos Compton e Rayleigh ....	21
	III.4 Óleos Vegetais .....	24
	III.4.1 Ácidos Graxos .....	25
	III.4.2 Caracterização Química de Óleos .....	26
	III.4.2.1 Acidez – Rancidez Hidrolítica .....	26
	III.4.2.2 Índice de Iodo .....	27
	III.4.2.3 Índice de Peróxido – Rancidez Oxidativa .....	28
	III.4.2.4 Índice de Saponificação .....	29
	III.4.2.5 Densidade .....	30
<b>IV</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
	IV.1 Amostras Analisadas .....	33
	IV.2 O Arranjo Experimental .....	33
	IV.2.1 O Sistema Fonte-detector .....	33
	IV.2.2 O Detector .....	35
	IV.2.3 Tubo de Raios X .....	37
	IV.2.4 Os Colimadores .....	38
	IV.2.5 Filtragem do Espectro Contínuo .....	39
	IV.2.6 Condições Experimentais .....	40

IV.3.	Procedimento Experimental .....	40
IV.3.1	Obtenção do Espectro de Espalhamento .....	40
IV.3.2	Análise de Óleos e Gorduras .....	42
IV.3.2.1	Índice de Acidez .....	42
IV.3.2.2	Índice de Iodo .....	43
IV.3.2.3	Índice de Peróxido .....	44
IV.3.2.4	Índice de Saponificação .....	45
IV.3.2.5	Densidade .....	47
IV.4	Análise Estatística dos Dados .....	47
IV.4.1.	Análise de Agrupamento Hierárquico .....	48
IV.4.2	Análise por Componentes Principais .....	48
<b>V</b>	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	51
V.1	Índice de Acidez .....	51
V.2	Índice de Iodo .....	53
V.3	Índice de Peróxido .....	54
V.4	Índice de Saponificação .....	56
V.5	Densidade .....	57
V.6	Espalhamento de Raios X .....	59
V.7	Análise Estatística dos Dados .....	61
V.7.1	Análise de Agrupamento Hierárquico .....	61
V.7.2	Análise por Componentes Principais .....	63
V.7.2.1	Análise de Componentes – Azeites .....	63
V.7.2.2	Análise de Componentes – Óleos .....	65
V.7.2.3	Análise de Componentes – Óleos e Azeites ....	69
<b>VI</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	72
VI.1	Conclusões .....	72
VI.2	Sugestões .....	73
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	74
	<b>ANEXO A</b> .....	80
	<b>ANEXO B</b> .....	83
	<b>ANEXO C</b> .....	88

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Representação esquemática de um tubo de raios X .....	12
Figura 3.2 -	Espectro de distribuição em energia de raios X .....	13
Figura 3.3 -	Diagrama de fotopicos para diferentes ângulos de espalhamento dos fótons .....	16
Figura 3.4 -	Diagrama esquemático do espalhamento Compton .....	17
Figura 3.5 -	Seção de choque diferencial para o espalhamento em função do ângulo de espalhamento .....	18
Figura 3.6 -	Diagrama esquemático do espalhamento Rayleigh .....	20
Figura 3.7(a) -	Fator de forma $F(q,Z)$ para o átomo de Oxigênio .....	21
Figura 3.7(b)-	Seção de choque diferencial elástica para o átomo de Oxigênio .....	21
Figura 3.8 -	Representação da estrutura molecular de um ácido graxo saturado .....	25
Figura 3.9 -	Representação da estrutura molecular de um ácido graxo insaturado .....	26
Figura 4.1 –	Representação esquemática do arranjo experimental .....	34
Figura 4.2 -	Arranjo experimental, vista frontal .....	34
Figura 4.3 -	Detector XR-100CR da Amptek com sua fonte de alimentação	36
Figura 4.4 -	Interface do programa ADMCA – controle do detector .....	36
Figura 4.5 -	Tubo de raios X Mini-X da Amptek .....	37
Figura 4.6 -	Interface do programa Mini-X – controle do tubo .....	38
Figura 4.7 -	Colimadores utilizados no detector e tubo de raios X, a) Colimador utilizado no tubo de raios com filtro de $TiO_2$ X, b) Colimador utilizado no detector .....	38
Figura 4.8 -	Representação do cone de emissão dos raios X sem a colimação .....	39
Figura 4.9 –	Representação dos picos de espalhamentos Compton e Rayleigh a baixo ângulo em uma amostra de água destilada. ...	41
Figura 4.10 –	Representação dos picos de espalhamentos Compton e Rayleigh .....	41

	Titulação para determinação do índice de acidez: (a) amostra,	
	(b) amostra com solução de álcool-éter e indicador	
Figura 4.11 -	fenolftaleína, (c) titulação com solução de NaOH e (d) ponto	43
	de viragem com coloração rosácea persistindo por 30	
	segundos .....	
	Titulação para determinação do índice de iodo: (a) amostra	
	com solução Wijs, (b) amostra com água e solução de KI, (c)	
Figura 4.12 -	amostra sendo titulada com tiosulfato de sódio, (d) adição do	44
	amido a amostra e (e) titulação com tiosulfato de sódio até o	
	total desaparecimento da coloração .....	
	Titulação para determinação do índice de peróxido: (a)	
	amostra de óleo com solução de ácido acético-clorofórmio, (b)	
Figura 4.13 -	amostra após adição de solução saturada de KI, (c) amostra	45
	após adição de água, (d) amostra sendo titulada com	
	tiosulfato de sódio, (e) adição de amido e (f) titulação com	
	tiosulfato até total desaparecimento da cor. ....	
	Titulação para determinação do índice de saponificação: (a)	
	amostra de óleo solução alcóolica de hidróxido de potássio a	
Figura 4.14 -	4%, (b) amostra levada a aquecimento até total saponificação,	46
	(c) amostra após adição de fenolftaleína e (d) titulação com	
	acido clorídrico até total desaparecimento da cor .....	
Figura 4.15 -	Medida da massa para determinação da densidade .....	48
Figura 5.1 –	Índice de acidez em óleos vegetais .....	51
Figura 5.2 –	Índice de acidez em azeites .....	52
Figura 5.3 –	Índice de iodo em óleos vegetais .....	53
Figura 5.4 –	Índice de iodo em azeites .....	54
Figura 5.5 -	Índice de peróxido em óleos vegetais .....	55
Figura 5.6 –	Índice de peróxido em azeites .....	55
Tabela 5.7 –	Índice de saponificação em óleos vegetais .....	56
Figura 5.8 –	Índice de saponificação em azeites .....	57
Figura 5.9 –	Densidade em óleos vegetais .....	58
Figura 5.10 –	Densidade em azeites .....	58
Figura 5.11 –	Espectro de espalhamento de raios X em uma amostra de óleo.	59

Figura 5.12 –	Espectro de espalhamento de raios X e as regiões de interesse.	60
Figura 5.13 –	Dendrograma índices de acidez, iodo, peróxido, densidade e razão entre os espalhamentos Rayleigh e Compton .....	62
Figura 5.14 -	Gráfico das Componentes Principais – Azeite .....	64
Figura 5.15 –	Gráfico dos scores- Azeite .....	65
Figura 5.16 –	Gráfico das Componentes Principais – Óleos .....	67
Figura 5.17 –	Gráfico dos scores- Óleos .....	68
Figura 5.18 –	Gráfico das Componentes Principais - Óleos.e Azeites .....	70
Figura 5.19 –	Gráfico dos scores- Óleos e Azeites .....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Principais vegetais oleaginosos e seu conteúdo de óleo ..	24
Tabela 3.2 -	Características físico-químicas de óleos refinados .....	31
Tabela 3.3 -	Características físico-químicas de azeites de oliva .....	32
Tabela 4.1 -	Principais características fonte-detector .....	35
Tabela 4.2 -	Principais características do detector .....	35
Tabela 4.3-	Principais características do tubo de raios X .....	37
Tabela 4.4 -	Condições experimentais .....	40
Tabela 4.5-	Materiais e reagentes utilizados na determinação do índice de acidez .....	42
Tabela 4.6 -	Materiais e reagentes utilizados na determinação do índice de iodo .....	43
Tabela 4.7 -	Materiais e reagentes utilizados na determinação do índice de peróxido .....	44
Tabela 4.8 -	Materiais e reagentes utilizados na determinação do índice de saponificação .....	46
Tabela 4.9 -	Materiais utilizados na determinação da densidade .....	47
Tabela 5.1 -	Teste KMO e Bartelett em Azeites .....	63
Tabela 5.2 -	Matriz de Componente - Azeites .....	63
Tabela 5.3 -	Teste KMO e Bartelett em Óleos .....	66
Tabela 5.4 -	Matriz de Componente - Óleos .....	66
Tabela 5.5 -	Teste KMO e Bartelett em Óleos e Azeites .....	69
Tabela 5.6 -	Matriz de Componente - Óleos e Azeites .....	69
Tabela A.1 -	Óleos e azeites utilizados .....	80
Tabela B.1 -	Índice médio de acidez (mg KOH/g) .....	83
Tabela B.2 -	Índice médio de iodo (g I <sub>2</sub> /100g) .....	84
Tabela B.3 -	Índice médio de peróxido (meqO <sub>2</sub> /kg) .....	85
Tabela B.4 -	Índice médio de saponificação (mg KOH/g) .....	86
Tabela B.5 -	Densidade média (g/cm <sup>3</sup> ) .....	87
Tabela C.1-	Regiões de interesse em amostras de óleos (contagens) ..	88
Tabela C.2-	Regiões de interesse em amostras de azeites (contagens)	90

## LISTA DE ABREVIações

<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>AOCS</b>	American Oil Chemist's Society
<b>CNNPA</b>	Comissão Nacional de Normas e Padrões Para Alimentos
<b>CZT</b>	Telureto de Cádmio e Zinco
<b>HCA</b>	Análise Hierárquica de Agrupamento
<b>KMO</b>	Medida Kaiser-Meyer-Olkin
<b>NIR</b>	Espectroscopia no Infravermelho Próximo
<b>PCA</b>	Análise por Componentes Principais
<b>PLS</b>	Mínimos Quadrados Parciais
<b>RMSEP</b>	Erro Médio Quadrático de Predição

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas. São extraídos na maioria das vezes das sementes ou grãos destes vegetais conhecidos como oleaginosos, onde uma boa parte é utilizada em produtos alimentícios fazendo assim parte da dieta humana. Os óleos destinados ao consumo humano são submetidos a um processo de refino cuja finalidade é melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade pela remoção de alguns componentes como: ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos (MORETTO, 1998).

Óleos e azeites são caracterizados por métodos físico-químicos que juntamente com o tipo de extração e tratamento que recebem os classificam em extra virgens, virgens e refinados (AUED-PIMENTEL *et al.*, 2009). O extra virgem (extração a frio) possui uma qualidade superior tendo em vista que quando o óleo é submetido a uma temperatura mais alta ocorrem reações de hidrólise e degradação térmica dos triacilglicerídeos, aumentando a acidez do produto (maior teor de ácidos graxos livres) (RAMALHO, 2013). Diversos trabalhos realizados no Brasil e no mundo tais como CHRISTY *et al.* (2004), LORENZO *et al.* (2002) e PAPADOUPOLOS *et al.* (2002) que ressaltam a alta incidência de adulterações em óleos vegetais através da mistura de outros óleos de baixo custo e qualidade inferior, com destaque para os azeites de oliva e óleos de alto valor comercial.

Diversas técnicas analíticas são empregadas também com o objetivo de separar e classificar óleos vegetais quanto a sua composição. BORTOLETO (2005) propôs a utilização do espectro espalhamentos Compton e Rayleigh para caracterização de diversas amostras compostas essencialmente de elementos leves, entre elas óleos e azeites, utilizando como ferramenta estatística a Análise por Componentes Principais (PCA).

Técnicas analíticas utilizando espectroscopia de raios x são muito utilizadas para caracterização de amostras biológicas e materiais, pois em geral não há necessidade de uma preparação especial das amostras que serão analisadas, sendo geralmente também técnicas de baixo custo operacional. São baseadas na detecção e medida dos raios X após a interação com a amostra.

Devido ao seu caráter ondulatório, os raios X podem penetrar em um material e percorrer grandes distâncias até que ocorra algum tipo de interação. Quando a amostra é irradiada por um feixe de raios X, este pode sofrer absorção ou ser espalhado por elementos ou estruturas presentes na amostra, assim o feixe espalhado pode carregar informações referentes a características da amostra.

A radiação espalhada resulta em dois picos de espalhamento: um pico devido aos fótons espalhados inelasticamente, que é conhecido como espalhamento Compton ou incoerente, e um pico mais estreito devido a fótons espalhados elasticamente pelo material, que é conhecido como espalhamento Rayleigh ou coerente.

O espalhamento Compton e o espalhamento Rayleigh apresentam uma relação direta com a composição elementar do material espalhador. Assim, a razão entre o espalhamento Rayleigh e Compton pode ser útil na avaliação do número atômico do material. Para uma determinada energia podemos descrever o coeficiente de atenuação de massa em função do número atômico efetivo ( $Z_{\text{eff}}$ ). As informações sobre o coeficiente de atenuação em massa de uma amostra são de grande importância em diversos campos da ciência aplicada tais como: diagnósticos nucleares, proteção radiológica, medicina nuclear, dosimetria de radiações, técnicas analíticas de medidas nucleares e atômicas (PEREIRA, 2011).

Associado à espectroscopia de raios X a análise multivariada tem sido descrita na literatura como uma boa ferramenta estatística para a análise dos espectros obtidos. A Análise por Componentes Principais é descrita como uma técnica capaz de agrupar os elementos estudados segundo as características obtidas pelos estudos: CALZA *et al.*, (2007) agrupou fragmentos de tangas de cerâmica devido ao seu perfil fluorescência, SANTOS (2014) conseguiu agrupar elementos em função das concentrações, obtidas pela análise multielementar por fluorescência de raios X, presentes em amostras de folhas de espirradeira.

Este trabalho tem como objetivo principal caracterizar amostras de óleos, e azeites normalmente presentes no mercado, utilizando um Sistema Portátil de Raios X de baixa potência (4,0 W), através da radiação espalhada, parâmetros químicos e Análise Multivariada.

Os objetivos específicos são:

- a) Medir os índices de iodo, acidez, peróxido e saponificação para caracterização química dos óleos e azeites;
- b) Obtenção dos espectros de espalhamento de raios X para todas as amostras de óleo e azeite a fim de caracterizá-las;
- c) Utilizar a análise multivariada tendo como parâmetros o espalhamento de raios X e os índices de iodo, acidez, peróxido, saponificação e densidade para classificação das amostras.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica relativa à caracterização de óleos vegetais, à utilização de espalhamento de raios X na caracterização de materiais e ao emprego da análise multivariada nos mais variados diversos estudos.

#### II.1. Caracterização de óleos vegetais

Diversos estudos têm como objetivo a classificação e a autenticação de óleos vegetais através das medições de alguns parâmetros (como acidez, índice de iodo, índice de saponificação, índice de peróxido, refração e viscosidade) ou da determinação de alguns constituintes. Estas medições são geralmente feitas através de métodos químicos analíticos que exigem tempo e material para sua realização, assim diversas metodologias vem sendo propostas tais como a cromatografia gasosa (CERT *et al.*, 2000), a espectrometria de ressonância magnética nuclear (SACCO *et al.*, 2000), a espectrometria de massa (LORENZO *et al.*, 2002) e a espectrometria no infravermelho próximo (PEREIRA *et al.*, 2007). Para a análise dos dados obtidos são utilizadas ferramentas quimiométricas, análise multivariada, dentre as quais podemos citar a análise hierárquica de agrupamento (HCA) e a análise de componentes principais (PCA).

BARTHUS *et al.* (2001) determinaram o índice de iodo em 24 amostras de óleos vegetais usando a espectrometria Raman e PLS e compararam os seus resultados com os métodos de referência adotados pela AOCS. O modelo foi construído e três variáveis latentes foram suficientes para validá-lo empregando, como técnica a validação cruzada. Eles concluíram que o método proposto foi eficaz, visto que seus resultados foram concordantes com os do método de referência, fornecendo um coeficiente de correlação de 0,996.

OSAWA *et al.* (2006) fizeram um estudo comparativo do uso da titulação potenciométrica e da titulação com indicador na determinação de ácidos graxos livres (ou seja, do índice de acidez, expressos em por cento de ácido oléico) em óleos vegetais refinados brutos e degomados e em gorduras extraídas de rações para animais. Os autores verificaram que, em geral, os resultados obtidos com ambas as titulações se

equiparam, entretanto, foi observado que o coeficiente de variação obtido na titulação potenciométrica de óleos brutos (0,6 a 2,6%) não foi concordante com aqueles obtidos pela titulação com o indicador (0,3 a 105,8%). Uma explicação para essa diferença está na dificuldade da visualização do ponto final da titulação com indicador devido à presença de pigmentos nestas amostras.

Um método para determinação de acidez e índice de peróxido em diferentes tipos de óleos vegetais usando a espectroscopia NIR combinada a técnicas quimiométricas de classificação (HCA) e calibração multivariada (PLS) foi proposto por ARMENTA *et al.* (2007). Um primeiro grupo de amostras de óleo foi utilizado para construção dos modelos de calibração, validação e predição e algumas amostras desse grupo foram separadas para testar a robustez dos modelos em função da variabilidade. Um segundo grupo foi usado para aplicar a metodologia desenvolvida. O HCA distribuiu 11 conjuntos correspondentes aos dois grupos. Os resultados mostraram que as amostras do segundo grupo não foram claramente diferenciadas. Os modelos PLS construídos forneceram um erro médio quadrático de predição (RMSEP) de 0,034% (grupo I) e 0,037% (grupo II) para acidez e 1,87 (grupo I) e 0,79 (grupo II) para o índice de peróxido.

Um dos mais importantes parâmetros utilizados na caracterização de óleos e azeites é o índice de acidez. É através dele que é possível classificar a qualidade e preço de azeites virgens e extra virgens (DANKOWSKA *et al.*, 2013). De acordo com International Olive Council, o azeite extra virgem é o óleo obtido do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos e em condições particulares de temperatura sem a utilização de nenhum processo químico, enquanto que azeites virgens e refinados utilizam processos químicos de extração e refino. Assim a prática de adulteração de azeites extra virgens para comercialização vem se tornado comum, levando diversos pesquisadores a buscarem formas de identificar adição de azeites e óleos de baixa qualidade em azeites extra virgens.

PAPADOPOULOS *et al.* (2002) com a utilização da quimiluminescência fraca estudaram a possibilidade de distinguir azeites extra virgem de azeites adulterados com óleos vegetais mais baratos. Foi possível demonstrar que a quimiluminescência fraca de azeites extra virgens tem uma diferença significativa em intensidade quando comparada à das misturas de azeites e óleos, sendo possível a discriminação proposta no estudo.

CHRSTY *et al.* (2004) classificaram e quantificaram a adulteração em azeites de oliva por cinco tipos de óleos vegetais (soja, girassol, milho, noz e avelã) empregando a espectrometria NIR e técnicas quimiométricas (PLS e PCA). Os espectros produzidos foram pré-processados e os modelos PLS foram construídos para prever os óleos vegetais adulterantes presentes nas amostras de azeites. Os resultados mostraram que os modelos PLS construídos forneceram erros relativos percentuais baixos na predição para os óleos utilizados. Os modelos PCA, com três componentes principais, explicaram 99% da variância dos dados distribuindo as amostras adulteradas nos cinco grupos distintos esperados.

POULLI *et al.* (2005) utilizaram a luminescência total e a espectroscopia de fluorescência síncrona combinada com a análise multivariada dos dados para diferenciar e classificar azeites de oliva extra virgens de azeites refinados. Houve máxima diferenciação entre o azeite refinado e o azeite extra virgem no espectro entre 429-545nm, sendo o índice de acidez a única diferença entre estes dois tipos de azeites. Com a utilização de agrupamento hierárquico de cluster houve a formação de três distintos clusters. O cluster “A” contendo 39 amostras de azeites virgens, o cluster “B” contendo 15 amostras de azeites refinados e duas amostras de azeites virgens e o cluster “C” contendo 17 amostras de azeites refinados.

DANKOWSKA *et al.* (2013), com a utilização da espectroscopia de fluorescência síncrona e com o algoritmo de projeção combinados com a análise linear de discriminante, realizaram a discriminação dos diferentes tipos de azeites. Eles realizaram a classificação dos azeites utilizando a análise por componentes principais, conseguindo assim demonstrar que é possível a classificação e discriminação de azeites pelos métodos utilizados.

## **II.2 Espalhamento de raios X na caracterização de materiais**

Estudos sobre espalhamento de raios X permitem obter informações detalhadas sobre a correlação eletrônica do material espalhador e sobre a densidade eletrônica do material analisado. A razão entre espalhamento Compton e o espalhamento Rayleigh apresenta uma relação direta com a composição elementar do material espalhado. DUVAUCHELLE (1999) demonstrou que a relação entre os espalhamentos Compton e

Rayleigh permitia o cálculo do número atômico efetivo de qualquer material independente da densidade e da atenuação dentro da amostra.

CESAREO *et al.* (2002) realizou medidas da razão R/C para obter uma imagem tomográfica do espalhamento e comparar com a tomografia por transmissão. O aparato experimental consistia de um tubo de raios X com anodo de W excitando a linha  $K_{\alpha}$  de um alvo secundário de Sn. Um detector CZT formava uma geometria de espalhamento de  $90^{\circ}$  com a amostra. Os resultados mostraram que a imagem gerada pela razão entre os picos R/C fornece mais informações sobre a amostra que a imagem gerada pelo pico Rayleigh e pelo pico Compton separadamente. Os resultados comparados com a imagem da tomografia de transmissão mostraram a viabilidade técnica.

IÇELLI *et al.* (2006) realizou estudos experimentais da razão R/C em amostras de número atômico na faixa de  $26 < Z < 82$  com raios gama de 59,5 keV em ângulos de espalhamento de  $55^{\circ}$  e  $115^{\circ}$ . Os elementos analisados foram Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Ta, Au, e Pb. Os resultados mostraram uma relação quadrática entre a razão R/C e o número atômico dos elementos medidos.

SINGH *et al.* (2006) determinou o número atômico efetivo de materiais compósitos de composição conhecida como o latão, o bronze, o material de solda, de perspex e de baquelite. O espalhamento dos raios gama de 279 keV foi estudado usando um detector semicondutor de alta resolução de HPGe (alta pureza) colocado a  $50^{\circ}$  em relação ao feixe incidente. A experiência foi realizada em vários elementos com número atômico  $13 \leq Z \leq 79$ . A relação entre os picos de espalhamento Compton e Rayleigh corrigidos para a eficiência foto-pico do detector de raios gama e absorção de fótons no alvo e no ar foi representada graficamente como uma função do número atômico. A partir desta curva de ajuste, os respectivos números atômicos efetivos dos materiais compósitos foram determinados. Os valores de medição do número atômico efetivo foram comparados com os valores obtidos por cálculos teóricos e foram considerados satisfatórios.

ANTONIASSI *et al.* (2010) utilizaram o espalhamento elástico e inelástico em tecidos mamários normais e neoplásicos, malignos e benignos, com o objetivo de determinar densidades eletrônicas, número atômico efetivo e largura a meia altura do pico de espalhamento inelástico destes tecidos. Os resultados obtidos mostraram que a razão R/C é diferente para cada tipo de tecido, indicando que é possível usar esta informação para caracterizar e diferenciar os tecidos mamários.

PEREIRA *et al.* (2011) propôs uma metodologia de correção do coeficiente de atenuação de amostras de tecidos biológicos usando a razão entre os espalhamentos Compton e Rayleigh. Ele aplicou a técnica proposta em amostras de próstata humana, amostras certificadas de leite em pó, fígado bovino, feno em pó e em amostras que simulavam o tecido humano adiposo, mamário e pulmonar. Os resultados obtidos pelo método de espalhamento foram comparados com os valores gerados pelo XCOM e com medidas experimentais de transmissão da radiação. Os resultados apresentaram erro percentual médio menor que 5% para fótons de 17,74 keV e 59,54 keV mostrando a viabilidade técnica.

TURSUCU *et al.* (2013) determinaram o número atômico efetivo de amostras de elementos terras raras através do espalhamento gama de fótons que foram detectados por um detector semiconductor HPGe de alta resolução, posicionado a  $167^\circ$  do feixe incidente. Sendo o experimento realizado em vários elementos com o raio atômico  $4 < Z < 82$ . O pico de eficiência, a absorção na amostra e no ar foram corrigidos. Obtendo-se os picos de espalhamento Compton e Rayleigh foram calculadas as áreas sob as curvas e em seguida obtidas os números atômicos efetivos para as amostras. Os valores obtidos a partir da área sob os picos de espalhamento ficaram muito próximos dos valores calculados pela teoria.

CONTI *et al.* (2014) propuseram uma maneira de construir uma relação entre o espalhamento Compton e o espalhamento Rayleigh com a curva do coeficiente de atenuação de massa usando o código de simulação Monte Carlo MCNP5. Ao comparar os valores calculados com os valores encontrados na literatura para o coeficiente de atenuação de massa para algumas amostras conhecidas os valores mostraram-se dentro dos 15%.

### **II.3 Métodos Quimiométricos - Análise Multivariada**

Neste tópico serão apresentados estudos onde foram empregados a análise estatística multivariada no tratamento dos dados obtidos experimentalmente.

A análise multivariada é empregada quando muitas variáveis são observadas e se faz necessário à redução dessa quantidade, assim o principal objetivo desta análise é reduzir o número grande de variáveis observadas em um número reduzido de fatores. Ao resumir os dados a análise multivariada obtém dimensões latentes que descrevem os

dados em um número menor de conceitos do que as variáveis individuais originais (HAIR *et al.*, 2006).

BORTOLETO *et al.* (2005), com um equipamento convencional de fluorescência de raios X, descrevem uma técnica baseada no estudo dos raios X espalhados para classificação de complexas matrizes orgânicas de diferentes óleos vegetais. Os espectros resultantes foram processados através da análise por componentes principais, sendo possível o agrupamento dos óleos segundo a sua origem em grupos distintos. Foi feita também a distinção dos azeites comum, virgem e extra virgem.

PEREIRA *et al.* (2006) propuseram o desenvolvimento de uma metodologia para quantificar a presença de Ca, Fe, K, Mg, Mn e Zn em amostras de chás utilizando espectroscopia de raios X e calibração multivariada. Através do PCA foi possível a separação em dois grupos onde em um grupo estavam os chás que possuíam frutas em sua composição e no outro grupo os chás que não tinham frutas em sua composição.

SOEIRO *et al.* (2010) analisaram três diferentes marcas de farinhas de trigo especial e de milho enriquecidas com ferro e ácido fólico. Foram determinadas experimentalmente a quantidade destes componentes em cada uma das amostras e foram determinados também a umidade, cinzas, proteínas lipídeos e carboidratos. Utilizando a análise por componentes principais foram obtidos quatro componentes que explicavam 96% da variância total. No gráfico as farinhas de trigo foram caracterizadas por maior quantidade de proteínas, umidade e cinzas, por outro lado, as farinhas de milho apresentaram maior concentração de ferro, lipídeos e carboidratos. Assim o PCA mostrou que as farinhas que apresentaram maior teor de umidade, também continham menor teor de ácido fólico.

LOPES *et al.* (2010) utilizaram o PCA na identificação de padrões existentes na composição de cinco modelos de canetas azuis por espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados mostraram que depois de derivação dos espectros foi possível reduzir de 3528 variáveis para dois componentes principais, que concentrou 72% da informação e que foi o suficiente para observar e identificar um agrupamento das amostras em função da marca de cada uma.

SANTOS (2014) realizou análise multielementar de folhas da planta *Nerium oleander L.* usando fluorescência de raios X por dispersão em energia. aplicando a análise de PCA nos dados obtidos conseguiu identificar dois fatores: ressuspensão do solo e emissão veicular e industrial, observando que no fator ressuspensão do solo

agruparam-se os elementos Cl, K, Cu, Ca e S enquanto no fator emissão veicular e industrial agruparam-se os elementos Fe, Zn, Rb e Sr.

## CAPÍTULO III

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### III.1 - Produção de Raios X

Raios X é a denominação dada à radiação eletromagnética de alta energia que tem origem na eletrosfera ou no freamento de partículas carregadas no campo elétrico atômico ou dos elétrons (EISBERG; RESNICK, 1988).

Para produção de raios X, normalmente, se utiliza tubos de raios X (Figura 3.1) onde elétrons são emitidos por um catodo que é um filamento formado por um metal com alto ponto de fusão. Uma corrente de alguns ampères circula pelo filamento, e eleva a sua temperatura de forma a permitir que elétrons num estado excitado nos orbitais mais externos do átomo possam ser liberados numa taxa que aumenta com a corrente. Quando é aplicada uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo; os elétrons provenientes do catodo são acelerados devido à presença do campo elétrico criado na direção do anodo. Assim, quando os elétrons chegam ao anodo podem interagir com o material do anodo por dois processos distintos:

- a) interagir com o campo Coulombiano produzido pelo núcleo positivo dos elementos que formam o material do anodo. Neste caso podem ser freados e como consequência do eletromagnetismo (toda partícula livre acelerada ou desacelerada tem que emitir radiação eletromagnética) perdem energia de forma contínua chamada de energia de bremsstrahlung.
- b) interagir com os elétrons orbitais fornecendo energia suficiente para retirá-los do átomo e como consequência elétrons de orbitais mais externos migraram para a posição dos elétrons retirados. Deste modo, ocorrerá a emissão de raios X característicos associado ao elementos que formam o anodo. Estes tipo de interação produz um espectro bem definido e discreto que é chamado de espectro característico do anodo do tubo de raios X.

Deste modo pode-se dizer que o espectro de raios X é a composição de um espectro contínuo e um espectro discreto

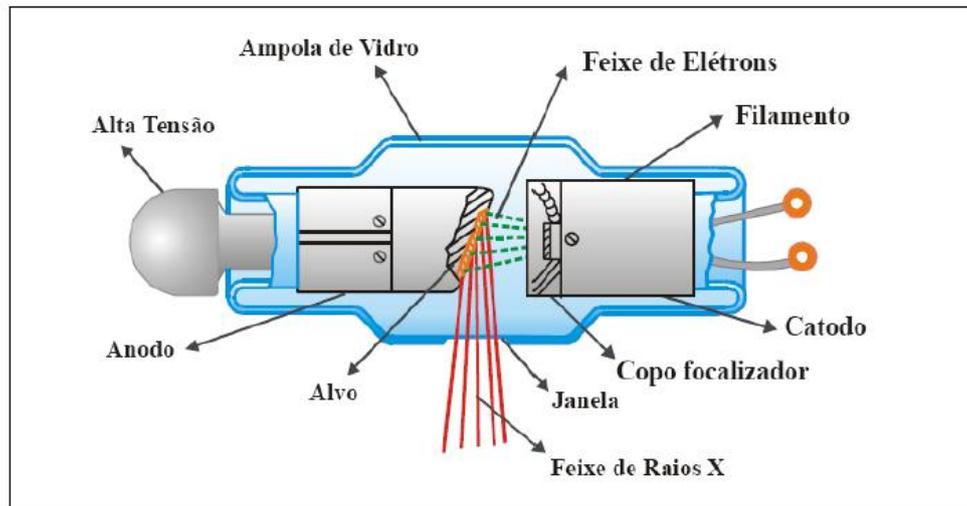


Figura 3.1 – Representação esquemática de um tubo de raios X (TAUHATA, 2003).

### III.2 Espectro de Emissão de Raios X

Quando partículas carregadas, principalmente elétrons, interagem com o campo elétrico de um núcleo de número atômico elevado ou com a eletrosfera, elas reduzem a energia cinética, mudando de direção e emitindo a diferença de energia sob a forma de ondas eletromagnéticas, denominadas raios X de freamento ou Bremsstrahlung.

A energia dos raios X de freamento depende da energia da partícula incidente. Esse processo de produção dos raios X depende da energia e da intensidade da interação da partícula incidente com o núcleo e de seu ângulo saída. A energia da radiação produzida pode variar de zero até um valor máximo, sendo seu espectro em energia contínuo.

Durante a produção de raios X há também a produção de raios X característicos referentes ao material com a qual a radiação está interagindo. Esses raios X recebem essa denominação, pois os fótons emitidos são monoenergéticos e carregam informações da estrutura eletrônica do elemento químico, assim a sua energia e intensidade permite a identificação do elemento de origem.

Os raios X característicos são dependentes dos níveis de energia da eletrosfera e seu espectro de distribuição em energia é discreto. Assim, o espectro em energia de raios X aparece com distribuições contínuas referente aos raios X de freamento e picos destacados referentes aos raios X característicos, como podem ser vistos na Figura 3.2.

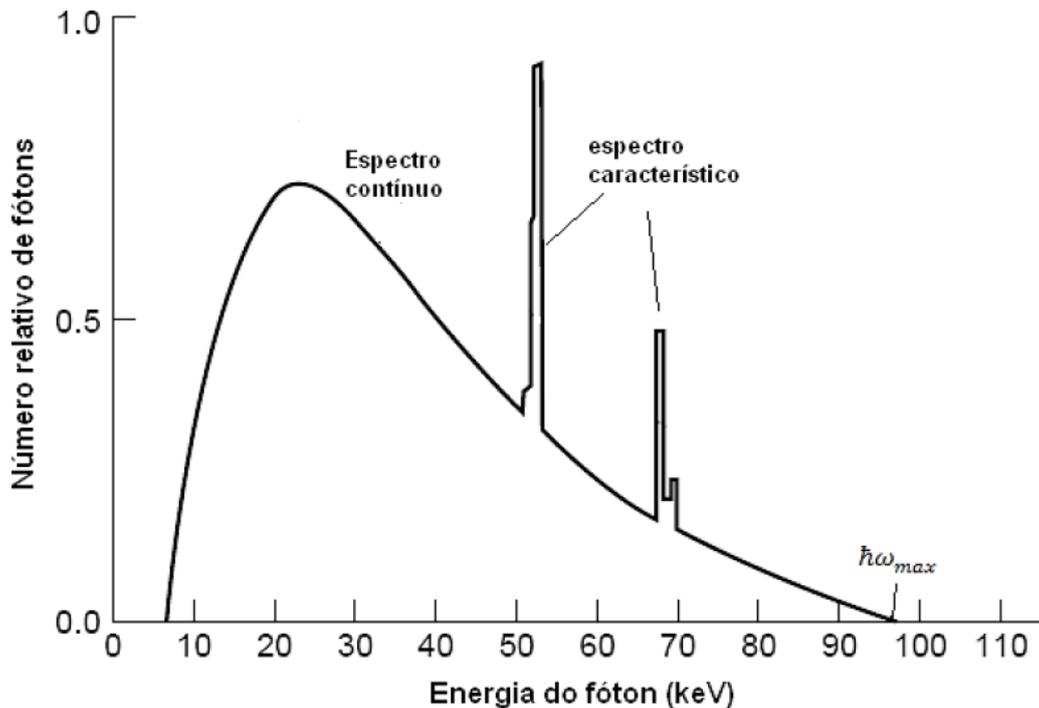


Figura 3.2 – Espectro de distribuição em energia de raios X.

### III.3 - Interações dos Raios X com a Matéria

Devido ao seu caráter ondulatório os raios X podem penetrar em um material e percorrer grandes distâncias até que ocorra algum tipo de interação.

O poder de penetração dos raios X vai depender da seção de choque para cada tipo de interação, que pode absorver ou espalhar a radiação incidente. Quando a matéria é atravessada pela radiação eletromagnética o número de fótons emergentes é diferente do número de fótons incidente essa diferença é devido à interação da radiação com a matéria que se dá basicamente de três formas: efeito fotoelétrico, espalhamento Compton (inelástico) e espalhamento Rayleigh (elástico), todos com diferentes probabilidades. A probabilidade destes três tipos de interações ocorrerem vai depender da energia dos raios X e do número atômico ( $Z$ ) do material absorvedor.

#### III.3.1 – Coeficiente de Absorção de Massa

Quando um feixe de raios X atravessa um determinado material, alguns de seus fótons interagem com átomos deste material. A taxa de fótons transmitidos quando esse

feixe de fótons, com intensidade  $I_0$  e energia  $E$ , atravessa esse material puro de espessura  $x$  é dada pela equação 3.1 (CESAREO *et al.*, 1992):

$$\frac{dI}{dx} = -I_0 \rho \mu(E) \quad (3.1)$$

Onde:

$\mu(E)$  é o coeficiente de atenuação linear ;

$\rho$  é a massa específica do material.

Integrando entre 0 e  $x$ , tem se a equação 3.2:

$$I = I_0 e^{-\mu x \rho} \quad (3.2)$$

Assim a constante de proporcionalidade  $\mu$  é chamada de coeficiente de atenuação linear, sendo dependente apenas da energia incidente e variando com o seu inverso. O coeficiente de atenuação linear indica o número de ocorrências de um determinado processo por unidade de comprimento.

Os fatores que determinam o grau de atenuação de um feixe de radiação quando ele passa através da matéria são: a energia da radiação, a densidade do meio, o número atômico dos elementos químicos que constituem o meio e a quantidade de elétrons por grama do meio. Quanto maior for à energia da radiação, menor será a atenuação. O aumento da densidade, do número atômico ou da quantidade de elétrons por grama do meio aumenta a absorção.

O coeficiente de absorção de massa é representado por três processos diferentes de interação dos raios X com o material, equação 3.3:

$$\mu_{\rho}(E) = \tau_{\rho}(E) + \sigma_{\rho}^e + \sigma_{\rho}^i \quad (3.3)$$

Onde:

$\tau_{\rho}(E)$  é o coeficiente de absorção de massa fotoelétrica,

$\sigma_{\rho}^e(E)$  é o coeficiente de absorção de massa para o espalhamento elástico e

$\sigma_{\rho}^i(E)$  é o coeficiente de absorção de massa para o espalhamento inelástico.

### III.3.2 - Efeito Fotoelétrico

O efeito fotoelétrico é caracterizado pela transferência total da energia da radiação X ou gama (que desaparece) a um único elétron orbital que é ejetado com uma energia cinética  $E_e$  representada pela equação 3.4 (KNOLL, 1989):

$$E_e = \hbar\nu - B_e \quad (3.4)$$

Onde:

$\hbar$  é a constante de Planck,

$\nu$  é a frequência da radiação e

$B_e$  é a energia de ligação do elétron orbital, ou seja, é a quantidade de trabalho necessário para liberar os elétrons da sua camada original.

A interação é com o átomo como um todo e não pode ocorrer com elétrons livres. O buraco que é criado na camada eletrônica, como resultado da emissão do fotoelétron, é rapidamente preenchido através de um rearranjo eletrônico. Neste processo, a energia de ligação é liberada na forma de raios X característicos ou de elétrons Auger.

A direção de saída do fotoelétron em relação à incidência do fóton varia com a energia. Para altas energias (acima de 3MeV), a probabilidade de o elétron sair na direção e sentido do fóton é alta. Para baixas energias (abaixo de 20 keV), a maior probabilidade é de sair com ângulo de 70°. Isto ocorre devido à ação dos campos elétricos e magnéticos que, variando na direção do fóton, exercem forças sobre o elétron na direção de 90° e se compõe com o momento angular do elétron.

A probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico está relacionada com a seção de choque de interação fotoelétrica ( $\tau$ ) que para energias  $\hbar\nu < 100$  keV é aproximadamente (ATTIX, 1986):

$$\tau \propto \frac{Z^4}{(\hbar\nu)^3} \quad (3.5)$$

### III.3.3 - Espalhamento Compton

Em 1923, Compton mostrou que um feixe de raios X de comprimento  $\lambda_0$  bem definido ao incidir sobre átomos de Carbono os fótons sofriam espalhamento de modo a possuírem duas componentes após a interação com o alvo. Uma das componentes possuía o mesmo comprimento de onda,  $\lambda_0$ , do fóton incidente e a outra um comprimento de onda um pouco maior,  $\lambda_1$ . Compton descobriu que a diferença entre os comprimentos de onda,  $\Delta\lambda$ , das radiações espalhadas variava com o ângulo de espalhamento e crescia rapidamente para grandes ângulos de espalhamento como demonstra a Figura 3.3.

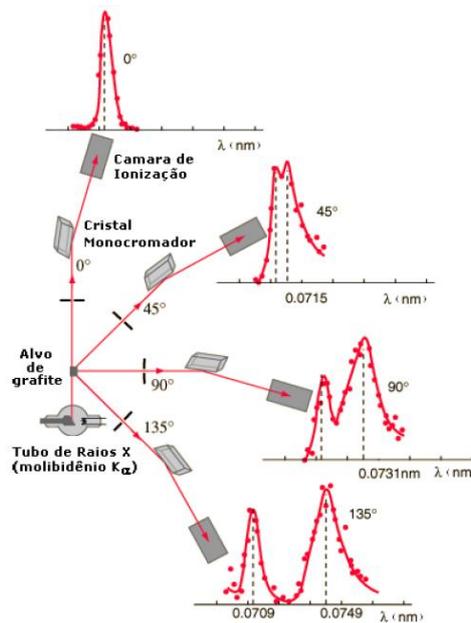


Figura 3.3 - Diagrama de fotopicos em comprimento de onda para diferentes ângulos de espalhamento dos fótons (JENKINS *et al.*, 1981).

O efeito Compton é um processo de interação onde estão envolvidos um fóton e um elétron livre ou pouco ligado ao átomo. O fóton incidente dá origem a um novo fóton, uma vez que a energia do fóton incidente é transferida para o elétron com o qual interage, o fóton espalhado deve, então, ter energia menor, ou seja, comprimento de onda maior, que a do fóton incidente, Figura 3.4. O comprimento de onda do fóton espalhado somente pode ser compreendido utilizando-se o modelo relativístico para uma onda eletromagnética. No entanto, na interação, os fótons são considerados como pacotes localizados de energia  $e$ , quanticamente, podem ser considerados como partículas de energia  $E$ , e momento  $q$ .

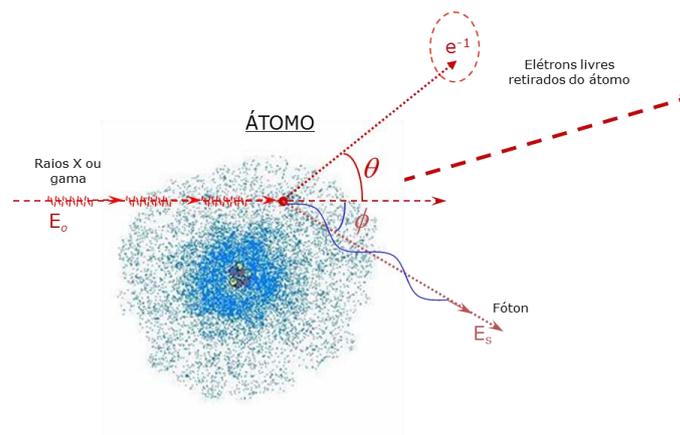


Figura 3.4 - Diagrama esquemático do espalhamento Compton.

A energia do fóton espalhado vai depender somente de seu ângulo,  $\theta$ , de espalhamento. Esta energia será sempre menor que a energia incidente, com exceção do fóton espalhado a zero grau, o qual terá a mesma energia do fóton incidente.

Aplicando os conceitos de conservação de momento e energia, é possível calcular a energia do fóton espalhado em um determinado ângulo através da equação 3.6:

$$E_e = \frac{E'}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \quad (3.6)$$

Onde:

$$\alpha = \frac{E}{m_0 c^2}$$

$m_0$  é a massa de repouso do elétron,

$c$  é a velocidade da luz,

$E_e$  é a energia do fóton incidente,

$E'$  é a energia do fóton espalhado e

$\theta$  é o ângulo de espalhamento.

A seção de choque diferencial por elétron do efeito Compton para uma radiação incidente não polarizada, é dada pela seção de choque de Klein-Nishina, equação 3.7 (COOPER, 2004):

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{r_0}{2} \left[ \frac{1 + \cos^2 \theta}{(1 + \alpha(1 - \cos \theta))^2} \cdot \left( 1 + \frac{\alpha^2 (1 - \cos \theta)^2}{(1 + \cos^2 \theta)(1 + \alpha(1 - \cos \theta))} \right) \right] \quad (3.7)$$

Onde:

$r_0$  é o raio clássico do elétron e

$\alpha$  é a razão entre a energia do fóton incidente e a energia de repouso do elétron.

A equação 3.7 sugere que o número de fótons espalhados por unidade de ângulo sólido varia com a energia do fóton incidente. Isto pode ser visto na Figura 3.5 que mostra o comportamento da seção de choque diferencial por elétron para energias incidentes que variam de 0,5 a 1 MeV. Para baixas energias, limite clássico, a seção de choque é simétrica em torno de  $90^\circ$ , indicando igual probabilidade dos fótons serem espalhados para frente ou para trás após uma colisão com o elétron. Porém, para energias acima de 200 keV, a seção de choque torna-se fortemente assimétrica.

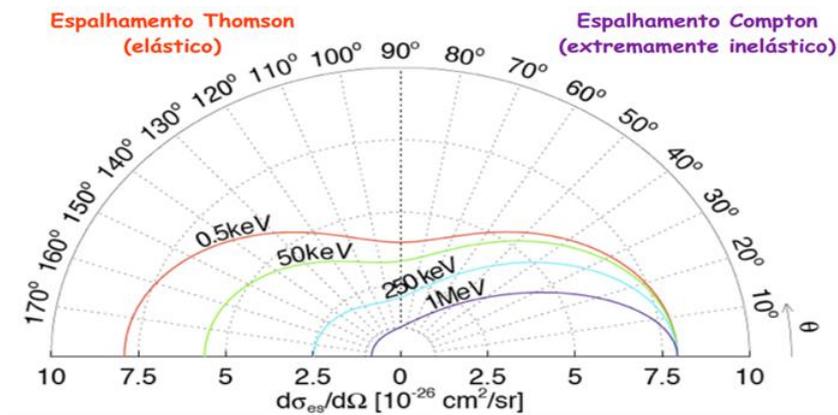


Figura 3.5 - Seção de choque diferencial para o espalhamento em função do ângulo de espalhamento.

### III.3.4 - Espalhamento Rayleigh

Ao espalhamento elástico por elétrons atômicos para fótons de baixa energia é dado o nome de Espalhamento Rayleigh. O espalhamento de elétrons ligados ao átomo é feito corrigindo-se a seção de choque de Thomson, onde a radiação eletromagnética é

espalhada por um elétron em repouso, fracamente ligado, livre de qualquer campo externo durante o espalhamento, sujeito a ação do campo da radiação (CESAREO *et al.*, 1992).

O campo elétrico oscilante associado ao feixe de raios X que incide sobre um elétron obriga este átomo a oscilar em torno da sua posição de equilíbrio. Como toda partícula carregada acelerada emite radiação, o elétron submetido a um campo elétrico oscilante emite uma onda eletromagnética que possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente.

O espalhamento elástico é dado em termos de uma amplitude de espalhamento  $A$  e de uma seção de choque diferencial como mostra a equação 3.8:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{elástico} = |A|^2 \quad (3.8)$$

Sendo o espalhamento Thomson o caso onde o espalhamento elástico ocorre por um elétron livre ou pouco ligado tornando mais fácil a visualização da geometria de espalhamento como função do ângulo de espalhamento  $\theta$ , que é definido pelo ângulo formado entre os vetores propagação do fóton incidente e espalhado. As amplitudes para o espalhamento Thomson são escritas pelas equações 3.9 e 3.10:

$$A_{\parallel}^{Th} = -r_0 \cos \theta \quad (3.9)$$

$$A_{\perp}^{Th} = -r_0 \quad (3.10)$$

Se o feixe de raios X é não polarizado existe igual probabilidade de qualquer orientação incidente e a seção de choque de espalhamento Thomson é a metade da soma entre a probabilidade perpendicular e paralela dada pela equação 3.11:

$$\frac{d\sigma^e}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.11)$$

O espalhamento Rayleigh é um processo em que os fótons com energia  $E_0$  interagem com elétrons orbitais do átomo e são espalhados elasticamente, com a mesma energia  $E_0$ , sem ionizar ou excitar o átomo, Figura 3.6. A intensidade da radiação espalhada pelo átomo é determinada somando-se as amplitudes da radiação espalhada,

coerentemente, por cada elétron atômico do átomo. Cada elétron contribui, individualmente, independente da seção de choque. O Espalhamento Rayleigh ocorre predominantemente em baixas energias e para materiais com elevado número atômicos.

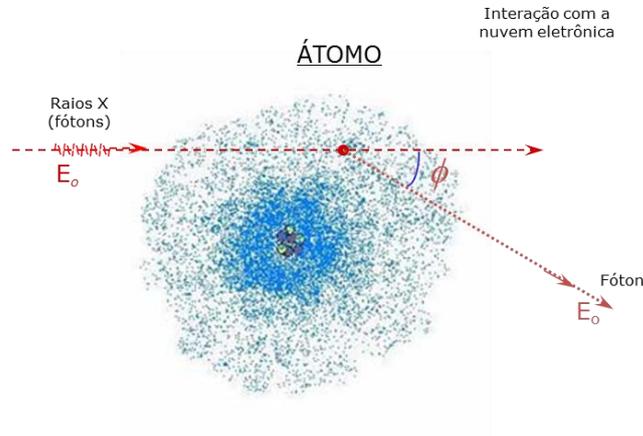


Figura 3.6 - Diagrama esquemático do espalhamento Rayleigh.

Considerando a possibilidade de interferência da radiação espalhada, a seção de choque para espalhamento Rayleigh é calculada pela correção do espalhamento Thomson através do fator de forma, equação 3.12:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{elástico} = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) \cdot [F(q, Z)]^2 \quad (3.12)$$

Onde:

$F(q, Z)$  é o fator de forma,

$r_0$  é o raio clássico do elétron ( $2,818 \times 10^{-13}$  cm),

$q$  é o momento transferido dado pela equação 3.13:

$$q = \frac{E(eV) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{12398} \quad (3.13)$$

A função  $F(q, Z)$  é a transformada de Fourier da distribuição espacial das cargas do átomo a qual pode ser decomposta na soma dos fatores individuais de cada camada eletrônica do átomo (HUBBELL *et al.*, 1975). O fator de forma  $F(q, Z)$  está apresentado

na Figura (3.7a) para o átomo de Oxigênio ( $Z=8$ ). A forma da seção de choque diferencial  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{elástico}}$  está representada na Figura (3.7b) para o mesmo átomo.

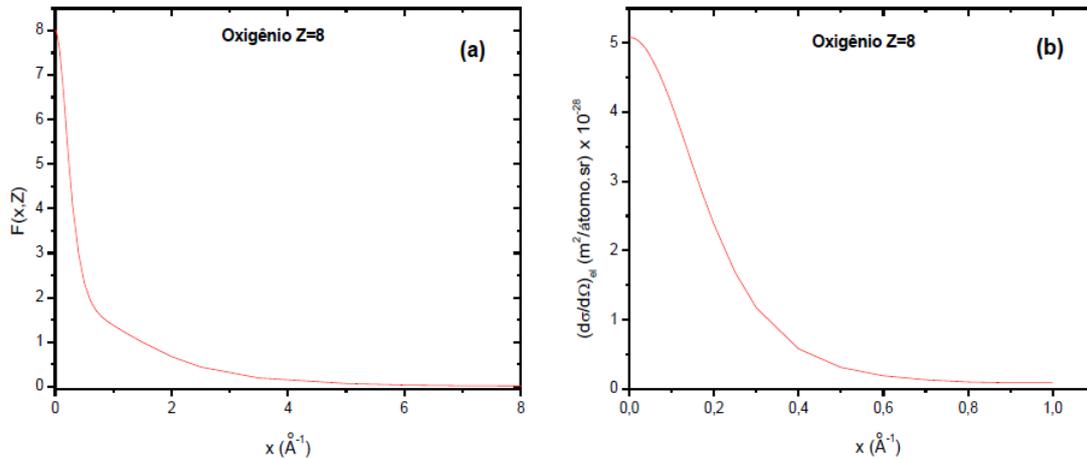


Figura 3.7 - (a) Fator de forma  $F(q,Z)$  e (b) seção de choque diferencial elástica para o átomo de Oxigênio.

A partir da Figura 3.7 pode-se notar que para baixos valores de momento transferido  $q$ , isto é  $q \rightarrow 0$ ,  $F(q,Z) \rightarrow Z$  (interferência construtiva). Para altos valores de  $q$  ( $q \rightarrow \infty$ ),  $F(q,Z) \rightarrow 0$  (interferência destrutiva).

### III.3.5 – Razão entre os Espalhamentos Compton e Rayleigh

Uma das aplicações mais difundidas atualmente é utilizar a razão espalhamento Rayleigh-espalhamento Compton para caracterizar materiais e determinar o número atômico efetivo de uma substância ou composto (SINGH *et al.*, 2006, PEREIRA *et al.*, 2011, CONTI *et al.*, 2014).

Quando um feixe de raios X ou raios gama interage com um corpo de prova, o número de fótons espalhados para o detector depende do número  $N_0$  de fótons incidentes e do volume  $V$  da interação da amostra (DONATIVI *et al.*, 2007),

O número de fótons espalhados que chega ao detector é descrito pela equação clássica de Thomson (espalhamento Rayleigh) e pela equação de Klein-Nishina (espalhamento Compton), este último depende do ângulo incidente e da energia  $E_0$  do feixe, enquanto o primeiro depende apenas do ângulo de espalhamento. Além disso, outros parâmetros, como a dimensão do detector, a forma ou a natureza do objeto,

também influenciam no número de fótons espalhados em direção ao detector (DUVAUCHALLE *et al.*, 1999).

O número de fótons que sofrem espalhamento Rayleigh  $N_R$  é dado por:

$$N_R = e^{-\mu(E_0).L_i} \cdot \left[ \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R \cdot \Delta\Omega \cdot \Delta L \cdot N_0 \cdot n_{at} \right] \cdot e^{-\mu(E_0).L_f} \quad (3.14)$$

Enquanto o número de fótons espalhados pela interação Compton  $N_C$  é:

$$N_C = e^{-\mu(E_0).L_i} \cdot \left[ \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C \cdot \Delta\Omega \cdot \Delta L \cdot N_0 \cdot n_{at} \right] \cdot e^{-\mu(E').L_f} \quad (3.15)$$

Onde:

$L_i$  e  $L_f$  são as distâncias através da amostra percorridas pelos os feixes incidentes e o feixe,

$\Delta L$  é o comprimento na direção do feixe incidente,

$\Delta\Omega$  é o ângulo sólido visto pelo detector,

$E_0$  é a energia do fóton incidente,

$E'$  é a energia do fóton após a interação Compton e

$n_{at}$  é o número de átomos por unidade de volume, dado por:

$$n_{at} = \frac{N_A \rho}{A} \quad (3.16)$$

Onde:

$N_A$  é o número do Avogadro,

$A$  é a massa atômica e

$\rho$  é a densidade da amostra.

Sendo assim, a razão entre o número de fótons que sofrem espalhamento Rayleigh e o número de fótons que sofrem espalhamento Compton pode ser descrita pela equação 3.17:

$$\frac{N_R}{N_C} \approx \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_C} \quad (3.17)$$

Para fótons de baixa energia, os termos de absorção da radiação podem, numa primeira aproximação, serem considerados iguais.

As seções de choque diferenciais Rayleigh e Compton podem ser descritas em termos da seção de choque diferencial Thompson e da seção de choque diferencial de Klein-Nishina corrigidas para o elétron ligado:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Rayleigh} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Thomson} \cdot F^2(x, Z) \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Compton} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{K-N} \cdot S(x, Z) \quad (3.19)$$

Substituindo as seções de choque diferenciais Rayleigh e Compton na razão entre os picos de espalhamento  $N_R/N_C$ :

$$\frac{N_R}{N_C} \approx \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Thomson} \cdot F^2(q, Z)}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{K-N} \cdot S(q, Z)} \quad (3.20)$$

O fator de forma  $F(q, Z)$  e a função de espalhamento incoerente  $S(q, Z)$  são funções do momento transferido  $q$  e do número atômico  $Z$ . Para cada valor de momento transferido  $q$ , a razão entre  $N_R/N_C$  depende somente do número atômico de uma amostra simples. Para uma amostra composta podemos associar a razão com o número atômico efetivo  $Z_{\text{eff}}$ .

Trabalhos experimentais encontrados na literatura mostram que a razão entre os espalhamentos Rayleigh e Compton (R/C) são funções quadráticas ou funções lineares do número atômico efetivo da amostra.

### III.4 - Óleos Vegetais

O óleo vegetal é uma gordura obtida de plantas, é extraído na maioria das vezes das sementes ou grãos destes vegetais conhecidos como oleaginosos. Os óleos destinados ao consumo humano são submetidos a processos de refino cuja finalidade é melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade por remoção de alguns componentes como ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos (MORETTO *et al.*, 1998).

Algumas sementes, polpas de frutos e germens de alguns cereais são as fontes mais importantes de óleos. A Tabela 3.1 apresenta os principais vegetais oleaginosos utilizados como fonte de óleos e seu respectivo conteúdo de óleo.

Tabela 3.1 - Principais vegetais oleaginosos e seu conteúdo de óleo.

Vegetais Oleaginosos	Conteúdo de Óleo (%)
Coco	65-68
Palma	45-50
Amendoim	45-50
Canola	40-45
Girassol	35-45
Oliva	15-35
Algodão	18-20
Soja	18-20
Milho	3,1-5,7

Apesar de óleos e gorduras serem formados por triglicerídeos e de usarmos, no nosso dia-a-dia, como sinônimos, essas duas substâncias apresentam propriedades bem diferentes à temperatura ambiente. O Conselho Nacional de Normas e Padrões para alimentos (CNNPA, resolução nº 20/77) define a temperatura de 20 °C como o limite

inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo desta temperatura.

A maior parte dos componentes dos óleos encontra-se sob a forma de triacilgliceróis. Os óleos vegetais são ricos em ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados, ao contrário das gorduras de origem animal, que são ricas em ácidos graxos saturados.

### III.4.1 - Ácidos Graxos

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com longas cadeias hidrocarbônicas. A maioria dos ácidos graxos de ocorrência natural não é ramificada e contém um número par de átomos de carbonos.

A existência ou não de duplas ligações na cadeia determina o grau de saturação do ácido graxo.

Podem ser classificados como:

- a) Ácidos Graxos Saturados
- b) Ácidos Graxos Insaturados
  - Monoinsaturados
  - Poliinsaturados

Ácidos graxos saturados são compostos por ligações simples, Figura 3.8, entre carbonos, e em geral são sólidos a temperatura ambiente. São mais facilmente encontrados em gorduras de origem animal, embora também sejam encontrados em óleos vegetais, porém em uma quantidade muito menor.

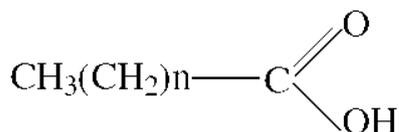


Figura 3.8 - Representação da estrutura molecular de um ácido graxo saturado.

Ácidos graxos insaturados podem possuir uma, ou mais ligações duplas, Figura 3.9, entre carbonos. Quando possuir apenas uma ligação dupla ele é dito

monoinsaturado já quando possuir mais de uma ligação dupla é dito poliinsaturado. São mais abundantes em óleos de origem vegetal e sua utilização se destaca pelo fato de trazer mais benefícios ao organismo e a saúde do que o ácido graxo saturado.

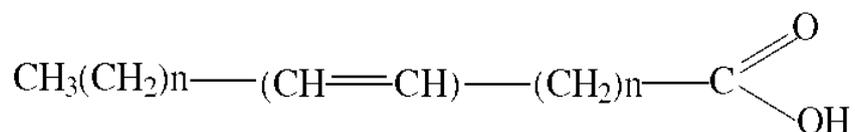


Figura 3.9 - Representação da estrutura molecular de um ácido graxo insaturado.

### III.4.2. Caracterização Química de Óleos

As determinações feitas na análise de óleos e gorduras são geralmente as dos chamados índices, que são expressões de suas propriedades físicas ou químicas, e não as porcentagens dos seus constituintes. Assim são determinados os índices de acidez, iodo, saponificação e peróxido. São estes índices que juntamente com as reações características servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras, sendo o resultado da análise baseado neste conjunto de dados (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

#### III.4.2.1 Acidez – Rancidez Hidrolítica

A decomposição de gorduras através da lipase é acelerada por luz e calor, com a formação de ácidos graxos livres que causam um sabor e odor desagradável, principalmente em gorduras como manteiga, que possui grande quantidade de ácidos graxos de baixo peso molecular. Porém, em gorduras com ácidos graxos não voláteis, o sabor e odor característico não aparecem juntamente com a deterioração. Sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres, neste caso é muito importante a medida quantitativa dos ácidos graxos livres para determinar o grau de deterioração.

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. O índice de acidez é definido como o número em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável em óleos brutos e refinados, vegetais e animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de álcali-

padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como ácidos graxos obtidos dos lipídios.

A determinação de ácidos graxos livres é dada pela porcentagem (em peso) de ácidos graxos livres, em relação a um ácido graxo específico geralmente o ácido oléico (PM = 282 g) ou outro ácido graxo predominante na amostra. O procedimento está baseado na dissolução a quente da gordura em solvente e previamente neutralizado, seguido de titulação com uma solução padrão de NaOH, na presença de fenolftaleína como indicador.

Realizado o procedimento de titulação é obtido o volume da solução de hidróxido de sódio utilizada, o valor da acidez é calculado através da equação 3.21:

$$I_a = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (3.21)$$

Onde:

V é o volume da solução, em mL, de hidróxido de sódio gasto na titulação,

f é o fator da solução de hidróxido de sódio (f=1)

P é massa, em gramas, da amostra e

I<sub>a</sub> é o índice de acidez em massa (mg) de KOH absorvido por massa em 1 g de óleo.

### III.4.2.2 - Índice de Iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Sob determinadas condições, o índice de iodo pode ser qualitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos. O índice de iodo, portanto, proporciona uma medida do grau de insaturação das gorduras extraídas por éter. Por esta razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior o seu índice de iodo. Existem diversos métodos para determinação do índice de iodo em uma amostra sendo o mais utilizado o método de Wijs que é aplicável em todos os óleos e gorduras normais que não tenham ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo.

Este índice é baseado no fato de que o iodo e outros halogênios se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. O índice de iodo pelo método Wijs pode ser obtido segundo a equação 3.22:

$$I_i = \frac{(V_b - V_a) \cdot M \cdot 12,69}{P} \quad (3.22)$$

Onde:

M é a molaridade da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em mol/L,

V<sub>b</sub> é o volume do tiosulfato de sódio, em mL, gasto na titulação do branco,

V<sub>a</sub> é o volume do tiosulfato de sódio, em mL, gasto na titulação da amostra,

P é a massa em gramas da amostra e

I<sub>i</sub> é o índice de iodo em massa (g) de I<sub>2</sub> absorvido em massa de 100g de óleo.

Gorduras menos insaturadas, com baixo índice de iodo, são sólidas a temperatura ambiente, ou inversamente, óleos que são mais insaturados, com maior índice de iodo, são líquidos. Outro ponto interessante é que, quanto maior a insaturação e, conseqüentemente, maior índice de iodo, maior será também a possibilidade de rancidez por oxidação.

### III.4.2.3 - Índice de Peróxido – Rancidez Oxidativa

Este tipo de deterioração é a mais importante, porque todos os tipos de gorduras possuem triacilgliceróis insaturados. A deterioração oxidativa tem como consequência à destruição das vitaminas lipossolúveis e dos ácidos graxos essenciais, além da formação de subprodutos com sabor e odor fortes e desagradáveis.

Vários testes têm sido desenvolvidos para indicar a rancidez oxidativa em gorduras. Os estágios da rancidez podem ser detectados por esses testes antes que se perceba a deterioração organolepticamente.

O índice de peróxido é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Como os peróxidos são os primeiros compostos formados quando uma gordura deteriora toda gordura oxidada dá resultado positivo nos testes de peróxido. O índice de peróxido de uma gordura é facilmente determinado dissolvendo-

se uma massa de gordura em uma solução de ácido acético-clorofórmio, adicionando-se iodeto de potássio e titulando o iodo liberado (o  $I^-$  é oxidado a  $I^2$  pelo peróxido da amostra) com solução padrão de tiosulfato de sódio, usando amido como indicador.

Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. O índice de peróxido é obtido utilizando-se a equação 3.23.

$$I_p = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{P} \quad (3.23)$$

Onde:

$V_a$  é volume em mL da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra,

$V_b$  é volume em mL da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco,

$N$  é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio, ( $N=0,1$ )

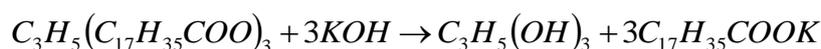
$f$  é o fator da solução de tiosulfato de sódio ( $f=1,018$ ),

$P$  é a massa em gramas da amostra e

$I_p$  é o índice de peróxido em **meqO<sub>2</sub>** por 1,0 kg de óleo.

#### III.4.2.4 - Índice de Saponificação

O índice de saponificação de um óleo ou gordura é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos resultantes da hidrólise completa de 1 g de amostra. Durante a saponificação, é formado sabão de acordo com a reação:



ESTEARINA + HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO  $\rightarrow$  GLICEROL + ESTEARATO DE POTÁSSIO

O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Os ésteres de ácidos graxos de baixo peso molecular requerem mais álcalis para saponificação, portanto, o índice de saponificação

é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis. Isto acontece porque, num mesmo peso de amostra, a quantidade de grupos carboxílicos será maior em triacilgliceróis com ácidos graxos de baixo peso molecular, e, conseqüentemente, o consumo de KOH será maior (maior I.S) e vice versa.

O índice de saponificação é obtido utilizando-se a equação 3.24. É preparada uma determinação em branco e o procedimento é desenvolvido da mesma maneira que a amostra:

$$I_s = \frac{28,06 \cdot f \cdot (V_b - V_a)}{P} \quad (3.24)$$

Onde:

$V_a$  é o volume de ácido clorídrico, em mL, gasto na titulação da amostra,

$V_b$  é o volume de ácido clorídrico, em mL, gasto na titulação do branco,

$f$  é o fator da solução de HCl 0,5 M ( $f=1$ ),

$P$  é a massa em gramas da amostra e

$I_s$  é o índice de saponificação em massa (mg) de KOH por 1,0 g de óleo.

### III.4.2.5 Densidade

A massa específica ou densidade de uma substância é definida como a razão entre sua massa ( $m$ ) e o seu volume ( $V$ ). A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades, é expressa em quilograma por metro cúbico ( $\text{kg/m}^3$ ), contudo, é comumente utilizada a medida de gramas por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ) e gramas por mililitro ( $\text{g/ml}$ ). Diferentemente de grandezas como massa ou comprimento, chamamos a densidade de grandeza derivada, porque é definida através de outras grandezas físicas. Como é característica de cada substância, a densidade tem um importante papel nas indústrias de alimentos, por exemplo, é possível, através dela, verificarmos se houve adulteração nos produtos com a adição de água ou outras substâncias (presença de contaminantes).

A densidade de líquidos pode ser determinada por medidas da massa do líquido que ocupa um volume conhecido e por métodos de flutuação baseados nos princípios de Arquimedes, equação 3.25:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.25)$$

Onde:

m é a massa da esfera quando imersa na amostra,

V é o volume da esfera e

$\rho$  é a densidade da amostra em g/cm<sup>3</sup>.

As Tabelas 3.2 e 3.3 mostram as características físico-químicas e os tipos de ácidos graxos que compõem os principais óleos e azeites comercializados no Brasil.

Tabela 3.2 - Características físico-químicas de óleos refinados.

Parâmetros físico-químicos	Coco	Canola	Girassol	Milho	Soja
Índice de Peróxido meqO <sub>2</sub> /kg	<10	<10	<10	<10	<10
Índice de Iodo (I <sub>2</sub> /100g)	6,3–10,6	105-126	118-141	103-135	124-139
Acidez (mg KOH/g)	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	248-265	182–193	188–194	188-194	189-195
Densidade Relativa (40°C/20°C)	0,908- 0,921	0,914- 0,920	0,918- 0,923	0,917- 0,925	0,919- 0,925

Tabela 3.3 - Características físico-químicas de azeites de oliva

Parâmetros físico-químicos	Extra Virgem	Virgem	Refinado
Índice de Peróxido meqO <sub>2</sub> /kg	20	20	10
Índice de Iodo (I <sub>2</sub> g/100g)	75-94	75-94	75-94
Acidez (mg KOH/g)	6,6	6,6	0,6
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	184-196	184-196	184-196
Densidade Relativa (40°C/20°C)	0,910-0,916	0,910-0,916	0,910-0,916

## **CAPÍTULO IV**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentados os materiais e toda a metodologia para a preparação e análise das amostras.

#### **IV.1 – Amostras Analisadas**

Neste trabalho analisou-se o perfil de espalhamento de amostras de óleos e azeites comestíveis. Como parâmetros químicos foram analisados os seguintes índices: acidez, iodo, peróxido e saponificação. No Brasil para fins alimentícios os óleos vegetais devem obedecer a Resolução RDC nº 270, da ANVISA, que determina que óleos vegetais, incluindo azeites de oliva e gorduras vegetais, obedeçam aos requisitos de composição estabelecidos em normas do Codex Alimentarius - FAO/OMS.

Foram analisadas 54 amostras de óleos (29 óleos e 25 azeites) com diferentes características obtidas em estabelecimentos comerciais do Rio de Janeiro (tabela 1 do anexo A). Todos os óleos e azeites assim que chegaram ao laboratório foram protegidos da luz ambiente, (os frascos em embalagem transparentes foram fracionados em recipientes menores envolvidos em papel alumínio) e mantidos sob refrigeração ( $\approx 4,0$  °C) num refrigerador doméstico.

Para realização das análises as amostras foram retiradas previamente do refrigerador para que pudessem atingir a temperatura ambiente ( $\approx 22$  °C), não havendo necessidade de preparação prévia das amostras.

#### **IV.2 - O Arranjo Experimental para obtenção do perfil de espalhamento**

##### **IV.2.1 - O Sistema Fonte-detector**

O arranjo experimental é constituído por um detector Si-PIN e um tubo de raios X de baixa potência (4,0 W). O tubo de raios X é fixado em um suporte de alumínio que o mantém numa geometria fixa enquanto que o detector é fixado numa plataforma móvel de maneira que o ângulo entre os feixes incidente e o espalhado seja variável (Figura 4.1).

A amostra a ser analisada foi colocada em um porta amostra, em frente ao tubo de raios X (Figura 4.2) de modo que os feixes provenientes do tubo atinjam a amostra e os raios X espalhados sejam detectados. A amostra foi colocada em um tubo plástico com diâmetro interno de aproximadamente 6,0 mm e fixada no porta amostra. O feixe de raios X incidente e o espalhado visto pelo detector possuem divergências no centro da amostra maiores do que seu diâmetro o que garante que os raios X espalhados pela amostra sejam detectados.

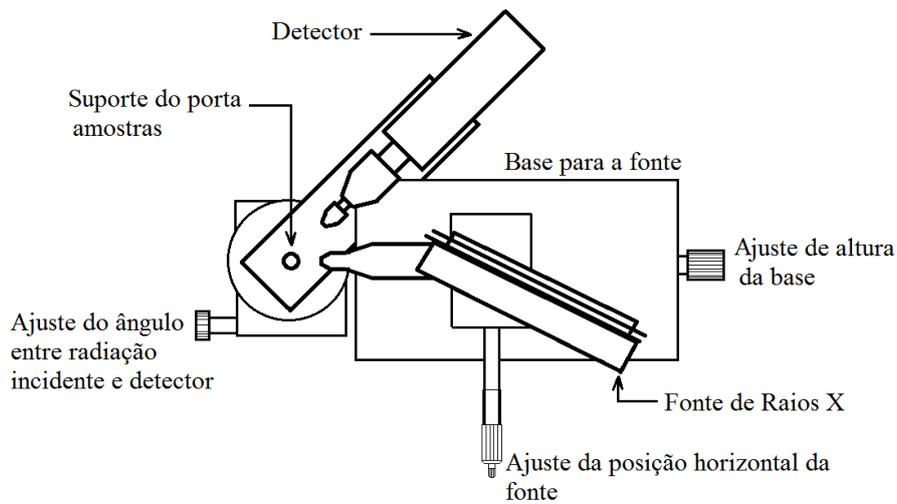


Figura 4.1 – Representação esquemática do arranjo experimental.

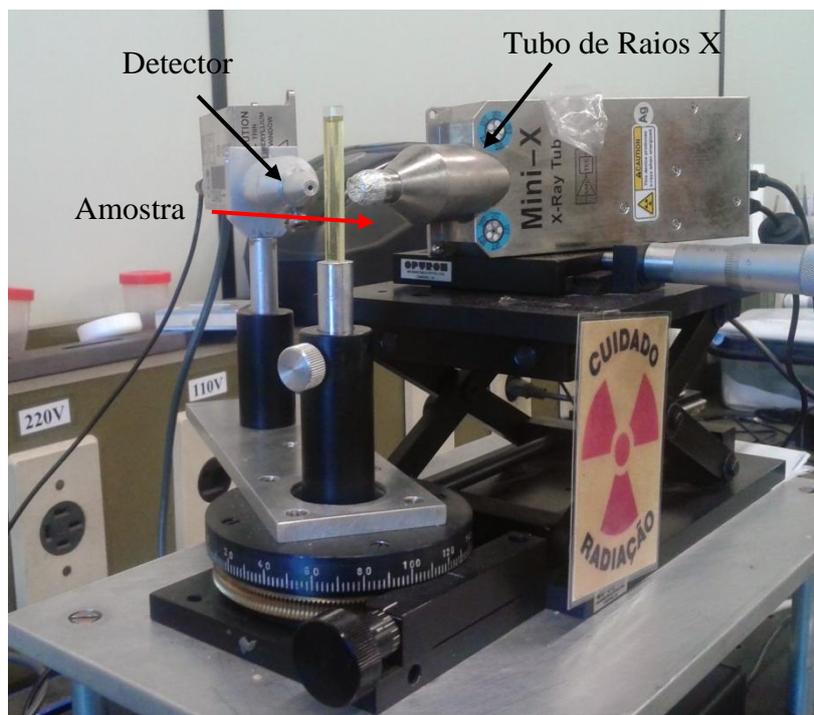


Figura 4.2 - Arranjo experimental, vista frontal.

A Tabela 4.1 mostra as principais características do sistema fonte-detector.

Tabela 4.1 - Principais características fonte-detector.

<b>Elemento</b>	<b>Característica</b>
Detector	Si-PIN X-Ray Detector
Tubo de Raios X	Mini-X de baixa potência (4W)
Ângulo de espalhamento	118° em relação ao centro da amostra
Distância do centro da amostra ao detector	62,5 mm
Diâmetro do porta amostra	6,13 mm

#### **IV.2.2 - O Detector**

O detector utilizado no sistema experimental foi um SiPIN, fabricado pela Amptek com resfriamento termoeletrônico e monitor de temperatura. A Tabela 4.2 apresenta as principais características do detector.

Tabela 4.2 - Principais características do detector.

<b>Elemento</b>	<b>Característica</b>
Fabricante	Amptek
Modelo	XR-100CR
Série	012526
Janela de Berílio	12,5 $\mu\text{m}$
FWHM 5,9 keV	145 eV
Dimensões do detector	7,6 x 4,4 x 2,9 cm

Acoplado ao detector existe uma eletrônica associada representada no módulo PX5 (Fabricado pela Amptek, série 1734) que é responsável pela alimentação do detector, amplificação do sinal proveniente do detector e formatação (processador digital de pulsos). Além disso, o módulo PX5 possui internamente uma interface que atua como um multicanal. A Figura 4.3 mostra o detector e o módulo PX5.



Figura 4.3 - Detector XR-100CR da Amptek com sua fonte de alimentação.

A comunicação com o usuário é feita através da interface ADMCA mostrada na Figura 4.4. A interface é o programa de operação e controle do detector para coleta de espectros de energia. Através deste programa é possível controlar vários parâmetros associados à aquisição de dados (tempo de medida, amplificação, quantidade de canais, constante de tempo, pólo zero e outros).

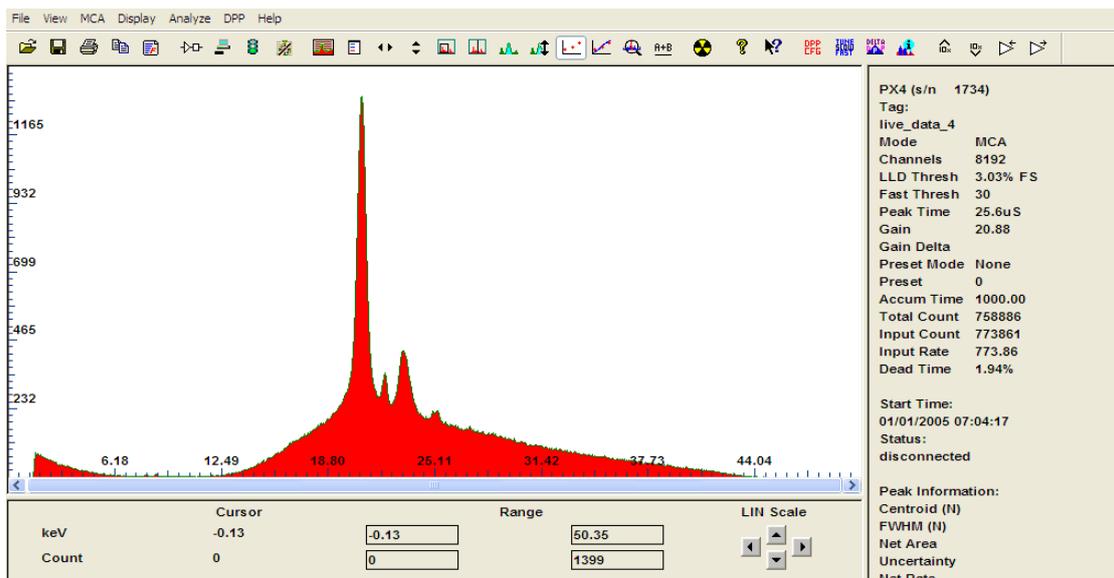


Figura 4.4 - Interface do programa ADMCA – controle do detector.

### IV.2.3 - Tubo de Raios X

O arranjo experimental possui também um tubo de raios X compacto modelo MINI-X da Amptek (Figura 4.5). Este tubo de raios X já possui a fonte de alta tensão acoplada ao próprio tubo e pode ser controlado por uma interface de computador. A Tabela 4.3 apresenta as principais características do tubo de raios X.



Figura 4.5 - Tubo de raios X Mini-X da Amptek.

Tabela 4.3- Principais características do tubo de raios X.

<b>Elemento</b>	<b>Característica</b>
Fabricante	Amptek
Modelo	Mini-X
Série	MX15422
Alvo	Prata (Ag)
Espessura do alvo	0,75 $\mu\text{m}$ ( $\pm 0,1 \mu\text{m}$ )
Tensão do tubo	10-50 kV
Corrente do tubo	5-200 $\mu\text{A}$
Janela	Berílio (Be)
Espessura da janela	127 $\mu\text{m}$
Potência máxima	4 W

O controle do tubo de raios X é feito através da Interface Mini-X (Figura 4.6) que é um programa que permite definir valores para a diferença de potencial e corrente aplicado, além disso, o programa permite ter controle sobre a potência e a temperatura do tubo de raios X.

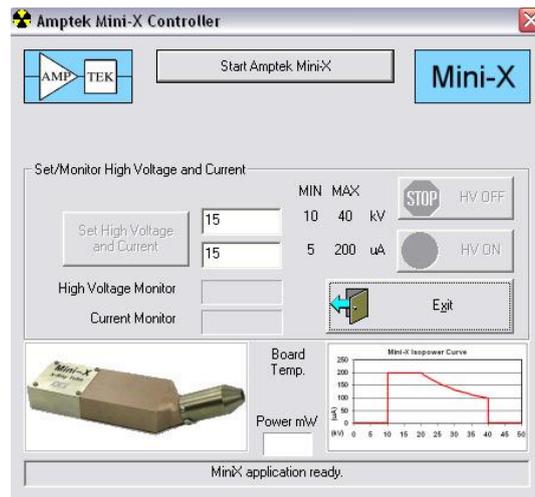


Figura 4.6 - Interface do programa Mini-X – controle do tubo.

#### IV.2.4 - Os Colimadores

A utilização de colimação se faz necessária para evitar efeitos indesejados, tais como, espalhamento múltiplo e a produção de linhas de raios X característicos de materiais do próprio arranjo experimental ou próximo dele. Além disso, define uma região de interseção entre o feixe incidente e o feixe que vai para o detector (feixe emergente).

São utilizados colimadores de alumínio, Figura 4.7, para o tubo de raios X e para o detector.



Figura 4.7 – Colimadores utilizados no tubo de raios X e detector, a) Colimador utilizado no tubo de raios X com filtro de TiO<sub>2</sub>, b) Colimador utilizado no detector.

Como o tubo de raios X tem uma saída de feixe em cone de  $120^\circ$  (Figura 4.8) a radiação poderá excitar outros corpos em torno da amostra estudada e emitir fluorescência, que poderá ser registrada também pelo detector. Com a colimação do tubo de raios X haverá menos chances de a radiação espalhada por elementos do próprio arranjo experimental ser detectada. Desta forma o sistema deve estar com um bom alinhamento para que seja evitado qualquer tipo de espalhamento proveniente do material do arranjo durante a utilização da técnica.

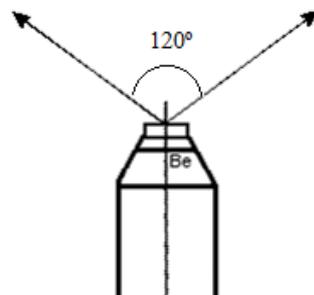


Figura 4.8 - Representação do cone de emissão dos raios X sem a colimação.

#### IV.2.5 - Filtragem do Espectro Contínuo

Para melhorar a qualidade do espectro de raios X é necessário filtrar o espectro contínuo. A escolha de um material para filtrar o espectro é feita com base em sua descontinuidade K, na curva de absorção de massa e na disponibilidade do material, de modo a conseguir espectros quase monoenergéticos no maior intervalo de energia possível. O filtro deve possuir as seguintes características:

- Limpar o espectro num grande intervalo de energia;
- Não diminuir, excessivamente, a intensidade do feixe de raios X;
- Não contribuir com a linha de raios X característicos na região de interesse do espectro;
- Deve ser de fácil preparação e manuseio.

O Ti é um material que apresenta ótimas características como filtro na faixa de energia.

#### IV.2.6 Condições Experimentais

A Tabela 4.4 apresenta a diferença de potencial, corrente, tempo de aquisição, colimadores e filtros utilizados nas condições experimentais.

Tabela 4.4 - Condições experimentais.

<b>Especificações</b>	<b>Valores</b>
Diferença de Potencial (kV)	40
Corrente ( $\mu\text{A}$ )	50
Tempo (s)	1000
Diâmetro do Colimador raios X (mm) / Comprimento (mm)	3,00/32,0
Diâmetro do Colimador detector (mm) / Comprimento (mm)	6,30/16,0
Filtro	TiO <sub>2</sub> , folha de alumínio de 15 $\mu\text{m}$ de espessura

### IV.3 - Procedimento Experimental

#### IV.3.1 - Obtenção do Espectro de Espalhamento

Para determinação da melhor condição experimental foram obtidos os espectros de espalhamentos Rayleigh e Compton do tubo de raios X, em uma amostra de água destilada, em diferentes condições experimentais, variando-se o ângulo de espalhamento, a tensão e a corrente.

Na condição de espalhamento para baixos ângulos há sobreposição dos picos de espalhamentos Rayleigh e Compton (Figura 4.9), não permitindo a distinção destes picos.

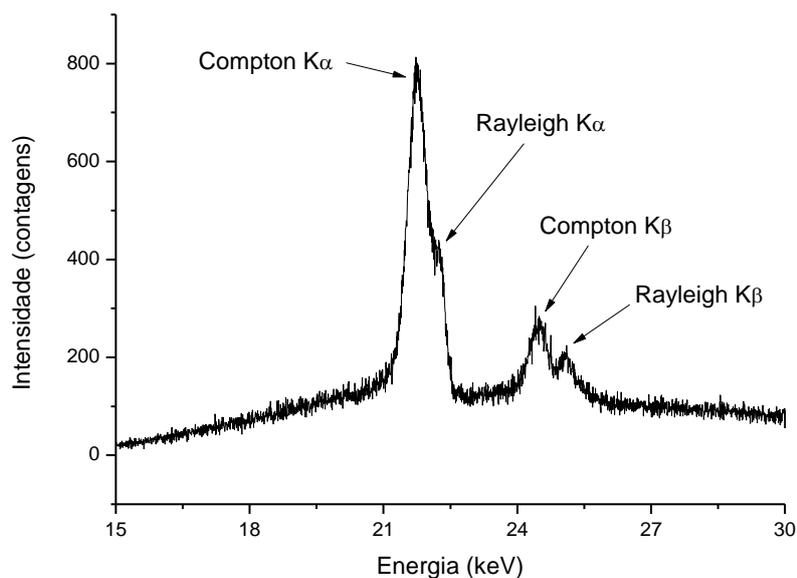


Figura 4.9 – Representação dos picos de espalhamentos Compton e Rayleigh a baixo ângulo em uma amostra de água destilada.

Com o aumento do ângulo de espalhamento houve uma separação dos picos de espalhamentos Compton e Rayleigh. A utilização de uma geometria com o ângulo de 118° para o pico de espalhamento Compton permitiu a obtenção dos picos de espalhamentos Compton e Rayleigh bem definidos e separados conforme mostra a Figura 4.10.

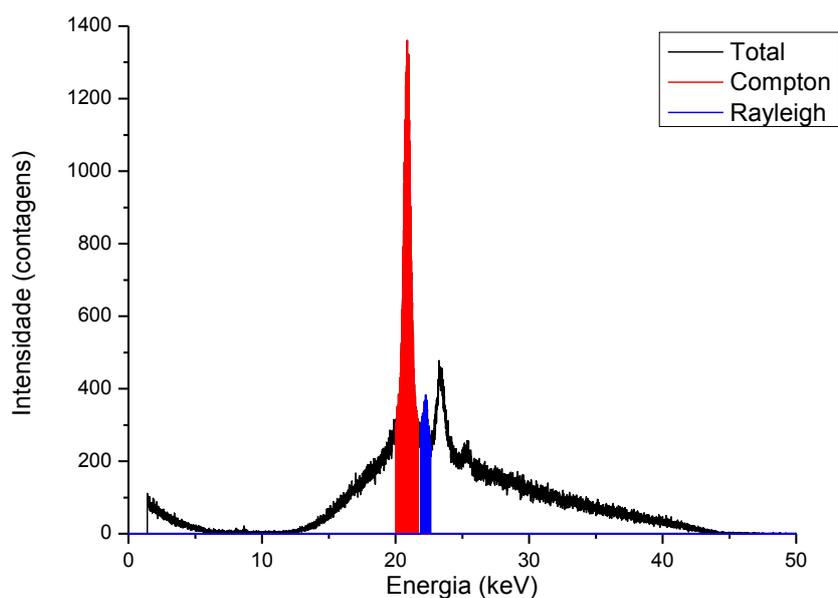


Figura 4.10 – Representação dos picos de espalhamentos Compton e Rayleigh.

O programa AXIL (*Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Square Fitting*) foi usado neste trabalho para calcular as áreas líquidas sob os fotopicos gerados pelos espalhamentos Rayleigh e Compton.

### IV.3.2 Análise de Óleos e Gorduras

Para determinação dos índices de acidez, iodo, peróxido e saponificação deste trabalho foram utilizados os protocolos de análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz.

#### IV.3.2.1 – Índice de Acidez

Para determinação da acidez foram utilizados os materiais e reagentes descritos na Tabela 4.5. Foi utilizada a equação 3.21 do item III.4.2.1 para o cálculo do índice de acidez.

Tabela 4.5– Materiais e reagentes utilizados na determinação do índice de acidez

<b>Elemento</b>	<b>Fabricante/Característica</b>
Balança analítica	Bel Engineering
Proveta	25 mL
Becker	50 mL
Bureta	10 mL
Agitador magnético	Fisatom
Solução éter-álcool	2:1
Solução indicadora fenolftaleína	1%
Solução de hidróxido de sódio (NaOH)	0,1M

A Figura 4.11 mostra os diferentes estágios da titulação para obtenção do índice de acidez são adicionados a solução de álcool-éter na amostra de óleo e o indicador fenolftaleína, em seguida à titulação é realizada com adição da solução de NaOH e finalmente o ponto de viragem é observado, onde há o surgimento de uma coloração rosácea que persiste por 30 segundo.

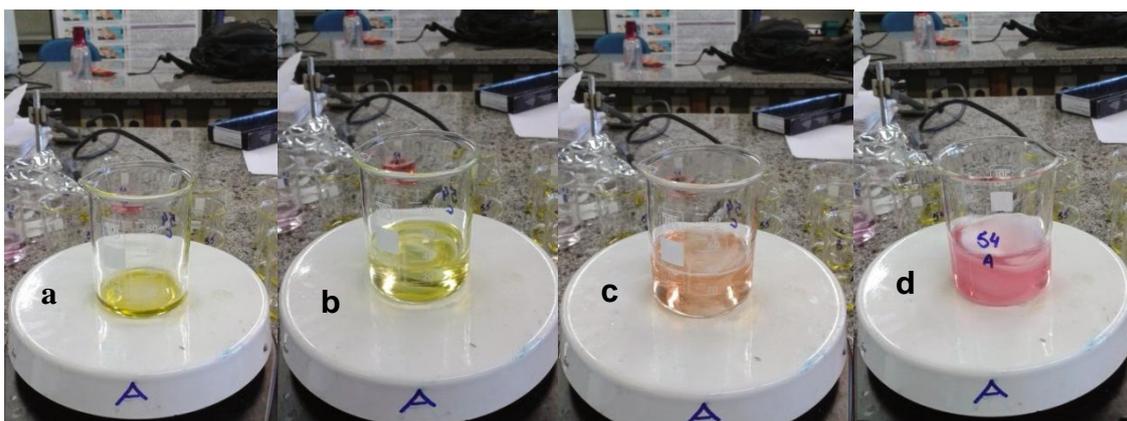


Figura 4.11 - Titulação para determinação do índice de acidez: (a) amostra, (b) amostra com solução de álcool-éter e indicador fenolftaleína, (c) titulação com solução de NaOH e (d) ponto de viragem com coloração rosácea persistindo por 30 segundos.

#### IV.3.2.2 – Índice de Iodo

Para determinação do índice de iodo foram utilizados os materiais e reagentes descritos na Tabela 4.8. Foi utilizada a equação 3.22 do item III.4.2.2 para o cálculo do índice de iodo.

Tabela 4.6 – Materiais e reagentes utilizados na determinação do índice de iodo.

<b>Elemento</b>	<b>Fabricante/Característica</b>
Balança analítica	Bel Engineering
Agitador magnético	Fisatom
Estufa	Para manter ao abrigo da luz
Erleynmeyer	250 mL
Proveta	50 mL
Pipetas volumétricas	10 e 20 mL
Bureta	10 mL
Solução Wijs	-
Ciclohexano	-
Solução de tiosulfato de sódio	0,1 M
Solução de iodeto de potássio	15%
Solução indicadora de amido	1%

A Figura 4.12 mostra os diferentes estágios da titulação para obtenção do índice de iodo. É adicionada à amostra a solução Wijs e colocada em repouso ao abrigo da luz

por 30 minutos e em seguida são acrescentadas água e solução KI. A titulação é realizada com adição de tiosulfato de sódio até que o ponto de viragem é observado, onde há o surgimento de uma coloração amarela. É então adicionada a solução indicadora de amido com a obtenção de uma coloração escura prosseguindo a titulação até o total desaparecimento da coloração devido à adição do tiosulfato.



Figura 4.12 - Titulação para determinação do índice de iodo: (a) amostra com solução Wijs, (b) amostra com água e solução de KI, (c) amostra sendo titulada com tiosulfato de sódio, (d) adição do amido a amostra e (e) titulação com tiosulfato de sódio até o total desaparecimento da coloração.

#### IV.3.2.3 – Índice de Peróxido

Para determinação do índice de peróxido foram utilizados os materiais e reagentes descritos na Tabela 4.7. Foi utilizada a equação 3.23 do item III.4.2.3 para o cálculo do índice de peróxido.

Tabela 4.7 – Materiais e reagentes utilizados na determinação do índice de peróxido.

<b>Elemento</b>	<b>Fabricante/Característica</b>
Balança analítica	Bel Engineering
Agitador magnético	Fisatom
Estufa	Para manter ao abrigo da luz
Erleynmeyer	125 mL
Proveta	50 mL
Pipetas volumétricas	1 mL
Bureta	10 mL
Ácido acético-clorofórmio	3:2
Solução de tiosulfato de sódio	0,1 M
Solução indicadora de amido	1%

A Figura 4.13 mostra os diferentes estágios da titulação para obtenção do índice de peróxido. São adicionados à amostra as soluções de ácido acético-clorofórmio e KI e colocada em repouso ao abrigo da luz durante cinco minutos. Em seguida é adicionada água e a titulação com tiosulfato de sódio é realizada até que o ponto de viragem é observado, onde há o surgimento de uma coloração amarela clara. É então adicionada a solução indicadora de amido e a titulação é realizada até o total desaparecimento da cor devido à adição do tiosulfato de sódio.

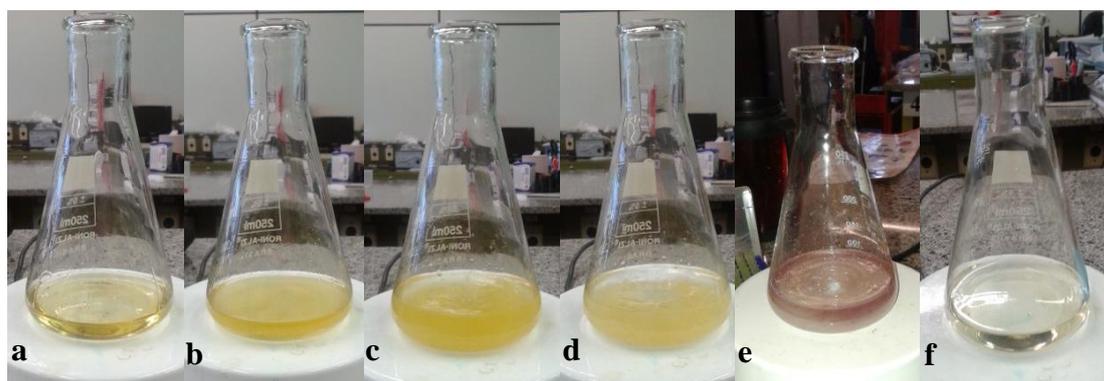


Figura 4.13 - Titulação para determinação do índice de peróxido: (a) amostra de óleo com solução de ácido acético-clorofórmio, (b) amostra após adição de solução saturada de KI, (c) amostra após adição de água, (d) amostra sendo titulada com tiosulfato de sódio, (e) adição de amido e (f) titulação com tiosulfato até total desaparecimento da cor.

#### IV.3.2.4 – Índice de Saponificação

Para determinação do índice de saponificação foram utilizados os materiais e reagentes descritos na tabela 4.8. Foi utilizada a equação 3.24 do item III.4.2.4 para o cálculo do índice de saponificação.

A Figura 4.14 mostra os diferentes estágios da titulação para obtenção do índice de saponificação. A amostra juntamente com a solução alcoólica de hidróxido de potássio é levada a aquecimento até a total saponificação, em seguida, após o resfriamento é adicionado à fenolftaleína e a titulação com o ácido clorídrico é realizada até o total desaparecimento da cor.

Na Figura 4.14 pode-se observar que ocorre uma mudança de coloração da solução bastante evidente saindo de uma coloração rosácea (Figura 4.14c) para uma

coloração quase transparente (Figura 4.14d). Este resultado ocorre devido à titulação com o ácido clorídrico.

Tabela 4.8 – Materiais e reagentes utilizados na determinação do índice de saponificação.

<b>Elemento</b>	<b>Característica</b>
Balança analítica	Bel Engineering
Chapa aquecedora	CLC
Destilador	Purificar a amostra com solução alcoólica de hidróxido de potássio
Estufa	Para manter ao abrigo da luz
Erleynmeyer	250 mL
Proveta	50 mL
Pipetas volumétricas	1 mL
Bureta	10 mL
Ácido clorídrico	0,5 M
Solução alcoólica de hidróxido de potássio	4%
Solução indicadora fenolftaleína	1%

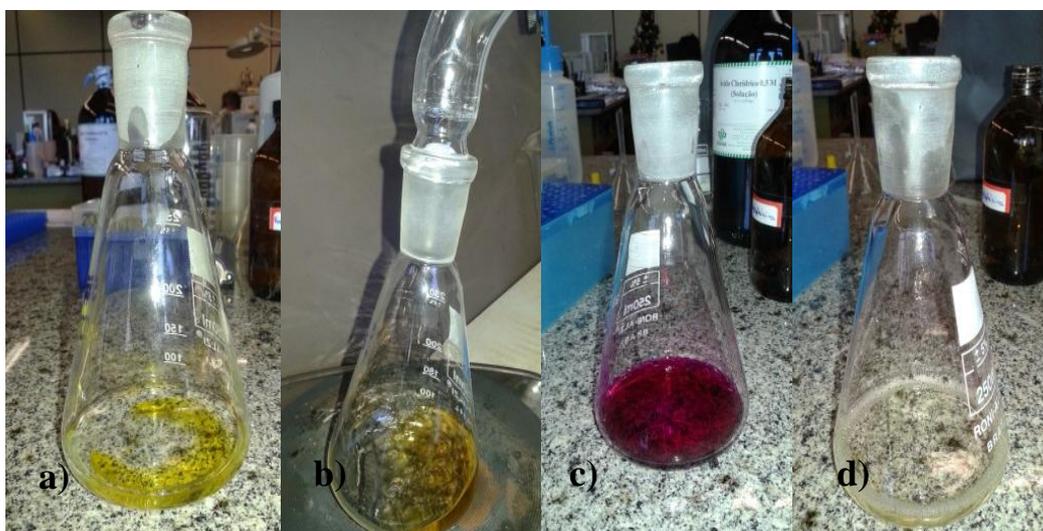


Figura 4.14 - Titulação para determinação do índice de saponificação: (a) amostra de óleo solução alcóolica de hidróxido de potássio a 4%, (b) amostra levada a aquecimento até total saponificação, (c) amostra após adição de fenolftaleína e (d) titulação com ácido clorídrico até total desaparecimento da cor.

#### IV.3.2.5 – Densidade

Para determinação da densidade foram utilizados os materiais descritos na Tabela 4.9. Foi utilizada a equação 3.25 do item III.4.2.5 para o cálculo da densidade

Tabela 4.9 – Materiais utilizados na determinação da densidade.

Elemento	Fabricante/Característica
Balança analítica	Bel Engineering
Esfera metálica	1,274 cm <sup>3</sup>

A Figura 4.15 mostra o procedimento para determinação da densidade. A amostra é colocada em um recipiente numa balança analítica, em seguida a balança é zerada e uma esfera de volume conhecido presa em um suporte, que se encontra dentro da balança, é imersa na amostra. Utilizando-se o princípio de Arquimedes, a densidade da amostra é obtida através da razão entre a massa de óleo deslocada e o volume deslocado, sendo este igual ao volume da esfera.



Figura 4.15 - Medida da massa para determinação da densidade.

#### IV.4 -Análise Estatística dos Dados

As análises multivariadas de agrupamento hierárquico e por componentes principais (PCA – Principal Component Analysis) foram realizadas através do software SPSS Statistic 20.0 for Windows.

#### IV.4.1 – Análise de Agrupamento Hierárquico

A técnica de agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A suposição básica de sua interpretação é a seguinte: quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. Os dendrogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação de gráficos convencionais não é possível.

Existem muitas maneiras de procurar agrupamentos no espaço n-dimensional. A maneira matematicamente mais simples consiste em agrupar os pares de pontos onde estão mais próximos, usando a distância euclidiana, e substituí-los por um novo ponto localizado na metade da distância entre eles. Este procedimento, quando repetido até que todos os pontos sejam agrupados em um só ponto, leva a construção do dendrograma, onde, no eixo horizontal são colocadas as amostras e, no eixo vertical, o índice de similaridade  $s_{ij}$ , entre os pontos  $i$  e  $j$ , calculado segundo a seguinte expressão:

$$s_{ij} = 1 - \frac{d_{ij}}{d_{máx}} \quad (3.26)$$

Onde:  $d_{ij}$  é a distância entre os pontos  $i$  e  $j$  e  $d_{máx}$  é a distância máxima entre qualquer par de pontos.

Os dendrogramas, portanto, consistem em diagramas que representam a similaridade entre pares de amostras (ou grupos de amostras) numa escala que vai de um (identidade) a zero (nenhuma similaridade).

#### IV.4.2 - Análise por Componentes Principais (PCA)

Quando o interesse é verificar como os grupos se relacionam, ou seja, o quanto eles são semelhantes segundo variáveis definidas, destaca-se o PCA, ferramenta do próprio SPSS (TRUGILHO, 1995). Nesta análise, através de um gráfico cartesiano

(dados bidimensionais organizados na forma de matriz) onde as linhas podem ser as amostras e as colunas as variáveis ou vice-versa, é possível “localizar” a variável no espaço e distanciá-la ou não de outras dependendo do seu grau de semelhança com estas. Isto é feito da seguinte forma: Um ponto no gráfico cartesiano é representado por valores das coordenadas  $m$  e  $n$ . Pode-se dizer que o ponto devidamente localizado no espaço é uma amostra (ou grupo) e os valores de cada uma das coordenadas corresponde aos valores das variáveis medidas ou as características de cada amostra (indivíduo) (MOITA NETO e MOITA, 1998). As componentes principais são ortogonais entre si e cada uma delas traz uma informação diferente da outra. Desta forma, através do PCA é possível identificar amostras anômalas (diferentes dentro dos grupos das quais fazem parte) chamadas de *outliers*, classificar e selecionar variáveis importantes para cada grupo. Basicamente o PCA consiste em reescrever as variáveis originais em novas variáveis através de uma transformação de coordenadas a partir de matrizes.

Os dados consistem em  $n$  variáveis executadas sobre  $m$  amostras, de modo que a matriz de dados  $D$  é formada por  $m \times n$  elementos ( $m$  linhas correspondentes as amostras e  $n$  colunas correspondentes as variáveis):

$$D = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1j} & \dots & d_{1n} \\ d_{21} & & & \vdots & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots & & \vdots \\ d_{i1} & \dots & \dots & d_{ij} & \dots & \vdots \\ \vdots & & & \vdots & & \vdots \\ d_{m1} & \dots & \dots & \dots & \dots & d_{mn} \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

A  $j$ -ésima variável é representada por um vetor coluna. O  $i$ -ésimo objeto, ou seja, uma amostra qualquer, é representado por um vetor linha chamado vetor resposta e pode ser descrito como um ponto no espaço  $n$ -dimensional.

A tabela gerada antes do gráfico das componentes principais (**Component Plot**) com título “**Component Matrix**” extraída diretamente do SPSS representa o grau de correlação múltipla de cada variável na *componente principal 1 (PC1)* e na *componente principal 2 (PC2)*. Esta tabela mostra a correlação de cada elemento com a *componente principal 1* e a *componente principal 2*. Os valores para as correlações entre componentes e elementos variam de  $-1$  a  $+1$ . Os sinais negativos e positivos

representam a parte negativa e positiva de cada eixo (componente). Usualmente, acima de 0,500 tem-se uma correlação alta entre a variável, neste caso, o elemento e a componente em questão (1 ou 2).

As variáveis em questão geram, através de combinações lineares, n componentes principais ortogonais que são obtidas em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 (PC1) contém mais informações estatísticas que a componente principal 2 (PC2) e assim por diante.

Usualmente, utilizam-se as duas primeiras componentes principais porque geralmente estas detêm aproximadamente 80% das informações relevantes. Para interpretar estas tabelas, deve-se identificar as variáveis originais com maior “peso” na combinação linear das componentes principais mais importantes.

## CAPITULO V

### APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na análise química dos óleos, espalhamento de raios X e análise multivariada.

#### V.1 – Índice de Acidez

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os valores obtidos para o índice de acidez. Os limites de acidez estabelecidos pela legislação brasileira são de 0,6 mg KOH/g, 4,0 mg KOH/g e de 6,0 mg KOH/g para óleos refinados, extra virgens e azeites, respectivamente, determinados nas Tabelas 3.2 e 3.3 do capítulo III.

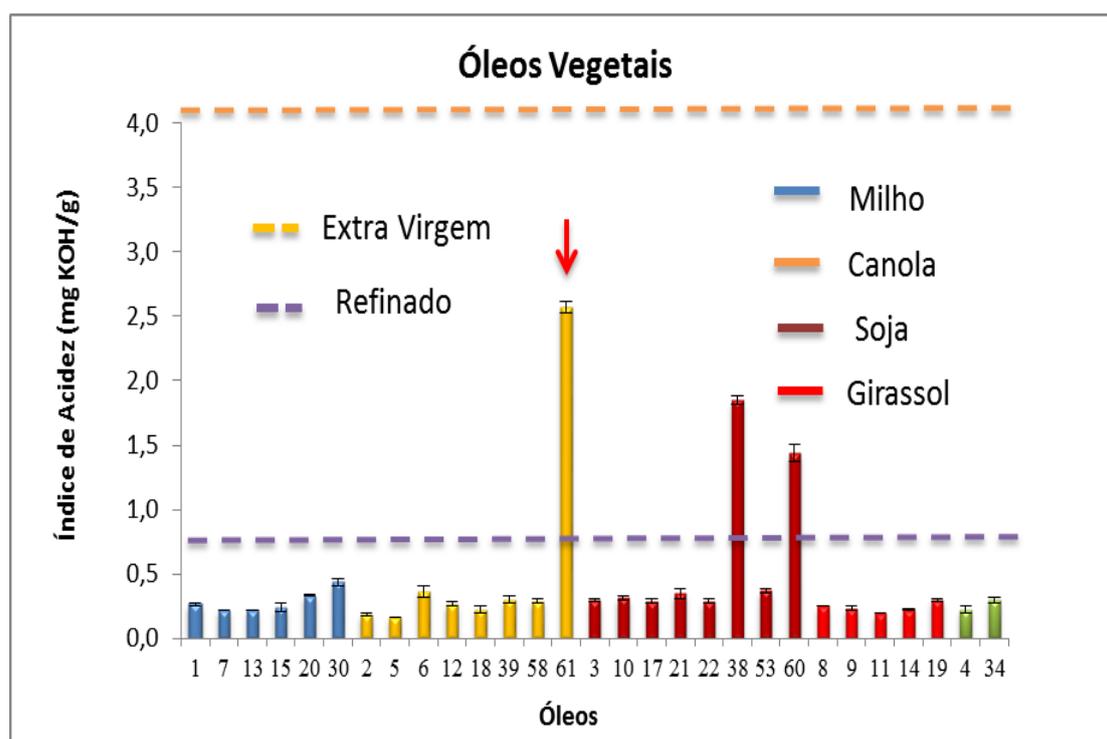


Figura 5.1 – Índice de acidez em óleos vegetais.

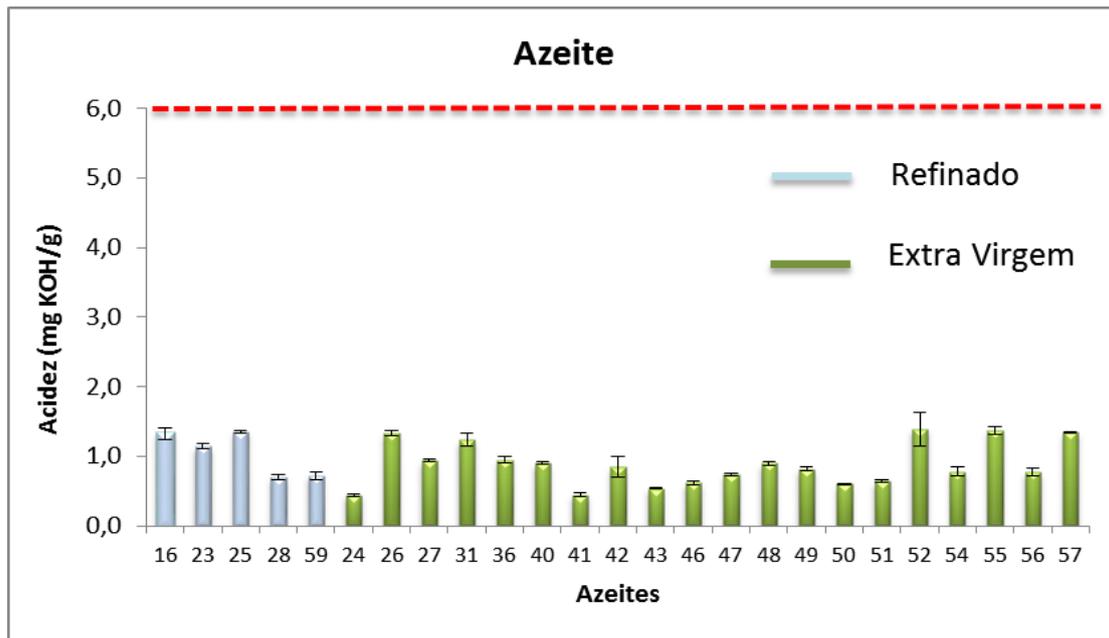


Figura 5.2 – Índice de acidez em azeites.

Na análise do índice de acidez das amostras, todos os óleos (exceto o óleo 61) apresentaram valores compreendidos dentro dos limites estabelecidos pelas normas do Codex Alimentarius.

Os resultados se mostram coerentes, pois o índice de acidez é um indicador da decomposição dos óleos que mostra a formação de ácidos graxos livres. Este tipo de decomposição é acelerado pela luz e calor. Como os óleos adquiridos foram guardados em recipientes envolvidos com papel alumínio, os protegendo da luz e armazenados em refrigerador,  $-4^{\circ}\text{C}$ , os efeitos da degradação pela luz e calor foram reduzidos.

O óleo 61 na Figura 5.1 é um óleo de canola e foi submetido a um processo de fritura ( $180\text{-}190^{\circ}\text{C}$ ). Este óleo após o resfriamento até a temperatura ambiente foi coado, armazenado em um recipiente a proteção da luz e ficou armazenado em refrigerado até a realização das análises química e de espalhamento de raios X. Pode-se observar que o valor de acidez foi bastante elevado ( $2,57 \pm 0,04$ ) mg KOH/g, aproximadamente 4 vezes o limite estabelecido pela norma do Codex Alimentarius (0,6 mg KOH/g). Este resultado mostra que houve grande degradação deste óleo devido ao estresse térmico.

O processo de fritura provoca alterações físico-químicas nos óleos, como a oxidação e a hidrólise, podendo levar a produção de compostos tóxicos como peróxidos, aldeídos, cetonas, radicais livres e outros ácidos graxos prejudiciais à saúde, bem como alterações de sabor, cor e odor (ARAÚJO, 2004).

Todas as amostras de azeites analisadas apresentaram valores médios de índice de acidez abaixo dos valores estabelecidos. Os índices de acidez baixos apresentados, indicam que os azeites são provenientes de uma matéria prima de boa qualidade.

## V.2 – Índice de Iodo

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram os valores obtidos experimentalmente para os óleos vegetais e para os azeites.

O índice de iodo determinado experimentalmente para todos os óleos de: canola e azeites apresentaram valores superiores aos limites estabelecidos pela Norma Codex Alimentarius determinados nas Tabelas 3.2 e 3.3 do Capítulo III. Além disso, no caso das amostras de óleos de soja, apenas uma amostra (amostras 60) apresentou valor dentro dos limites estabelecidos. Por outro lado, os valores obtidos para os óleos de milho (seis amostras); metade apresentou valores dentro dos limites (amostras 7, 15 e 20) e a outra metade apresentou valores superiores (amostras 1, 13 e 30). O índice de iodo para todas as amostras de óleos de girassol ficou dentro dos limites estabelecido. O óleo de coco (amostra 34) apresentou índice de iodo (10,9 g I<sub>2</sub>/100 g) muito próximo do limite superior estabelecido na Norma Codex Alimentarius (6,3 – 10,6 g I<sub>2</sub>/100 g).

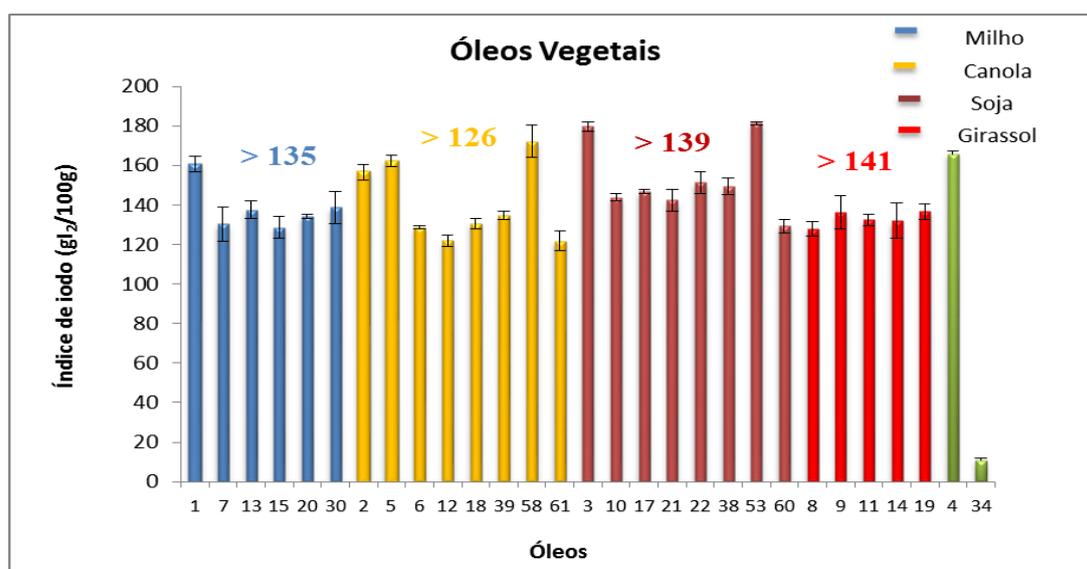


Figura 5.3 – Índice de iodo em óleos vegetais.

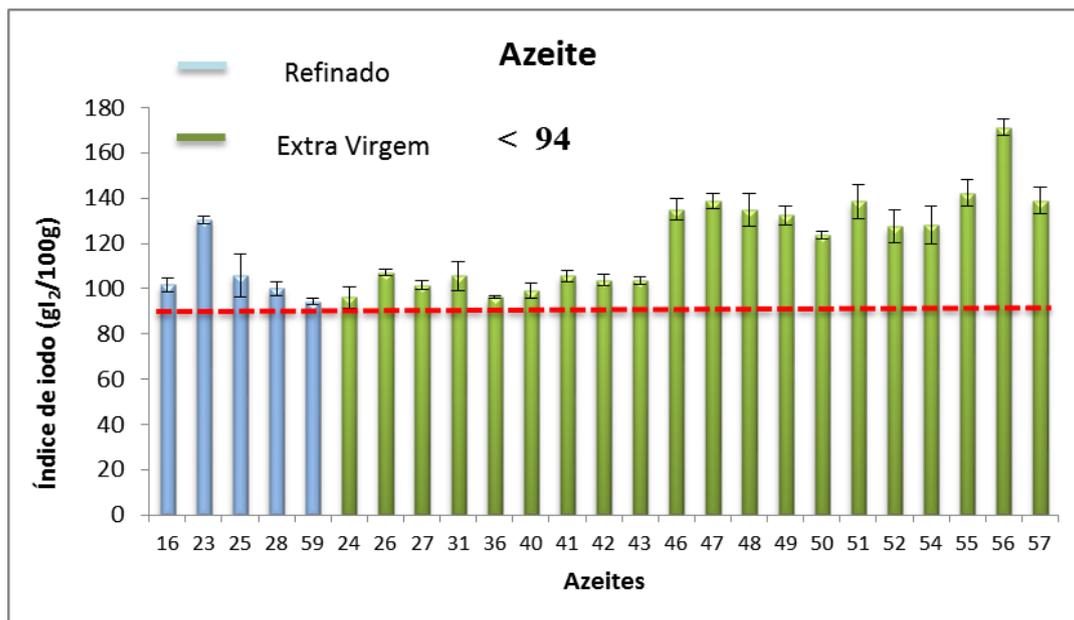


Figura 5.4 – Índice de iodo em azeites.

Quanto maior o número de duplas ligações (insaturações) maior será o índice de iodo da amostra analisada. Porém a existência de ligações triplas pode elevar o volume de reagente gasto na titulação fazendo com que os valores medidos, para duplas ligações, sejam maiores que os reais dado o maior consumo de reagente, o que acarreta também flutuações nos valores do índice de iodo.

### V.3 – Índice de Peróxido

Nas Figuras 5.5 e 5.6 são representados os valores obtidos experimentalmente para os índices de peróxido. Para os óleos refinados o limite é de 10 meqO<sub>2</sub>/kg, para os óleos extra virgens o limite é 15 meqO<sub>2</sub>/kg, enquanto que para os azeites o valor limite definido é de 20. meqO<sub>2</sub>/kg.

Todas as amostras analisadas experimentalmente forneceram valores abaixo dos estabelecidos pela legislação (exceto as amostra 58 e 61). Porém é interessante ressaltar que o valor encontrado para o óleo de canola que foi submetido à fritura (amostra 61) foi de  $10,52 \pm 0,60$  meqO<sub>2</sub>/kg enquanto que as amostras de óleo de canola utilizadas neste estudo forneceram valores que variaram de  $1,25 \pm 0,10$  meqO<sub>2</sub>/kg a  $2,76 \pm 0,06$  meqO<sub>2</sub>/kg, o que mostra claramente oxidação do óleo com formação de peróxidos quando submetido ao estresse térmico.

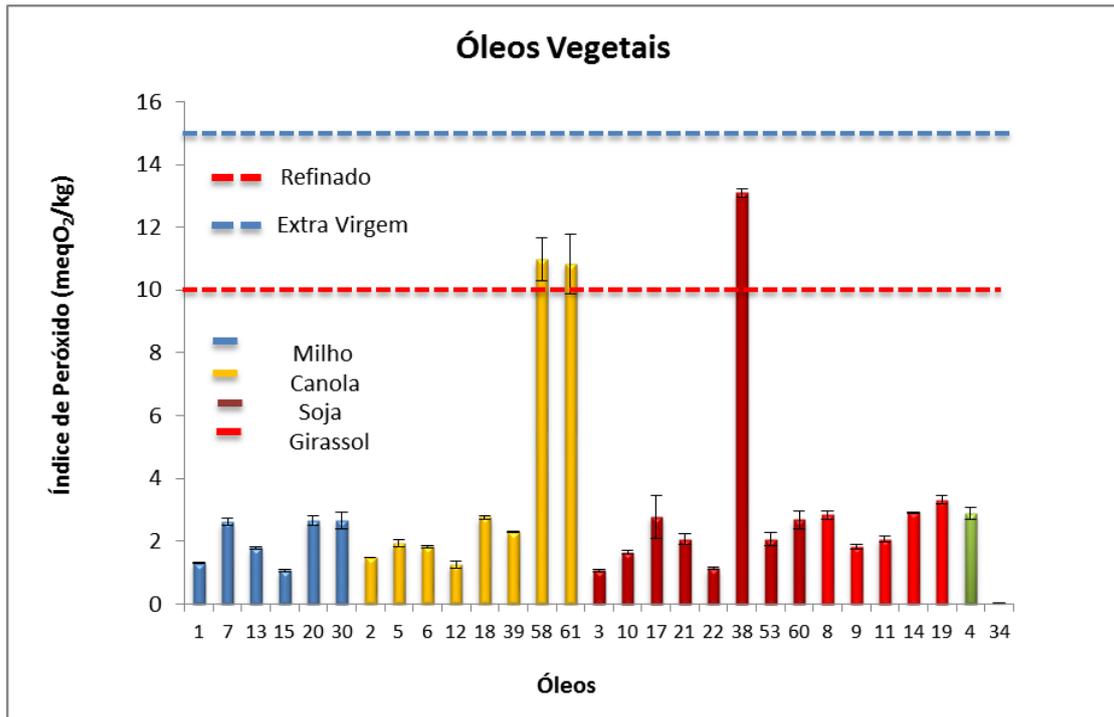


Figura 5.5 – Índice de peróxido em óleos vegetais.

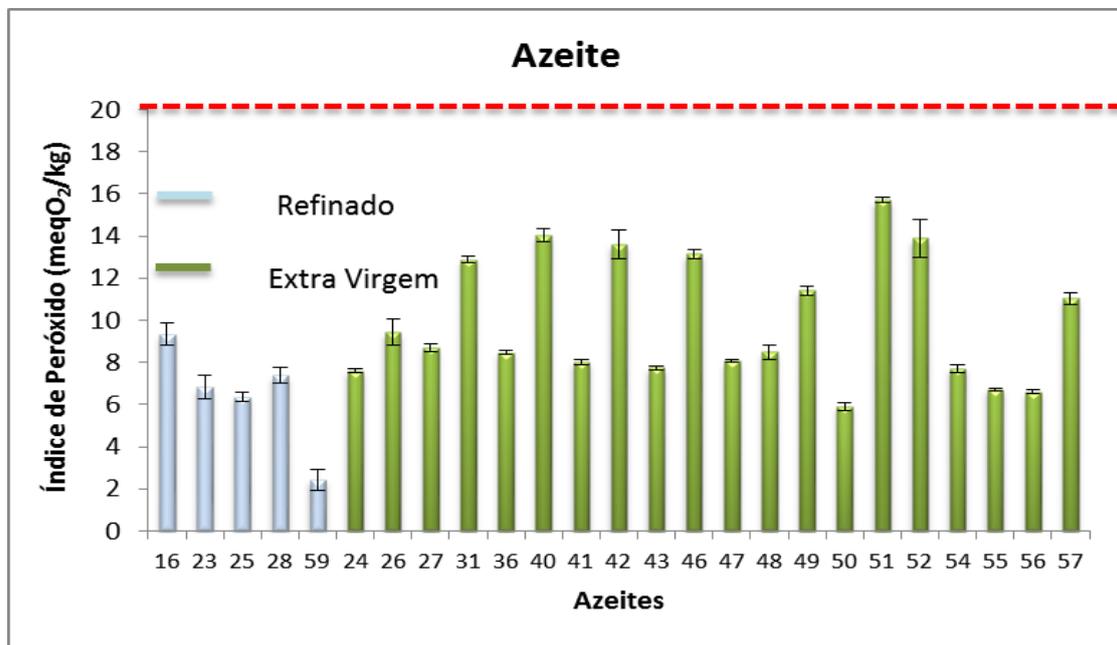


Figura 5.6 – Índice de peróxido em azeites.

O óleo 58, que é um óleo composto de canola e soja, apresentou um valor de  $10,98 \pm 0,69$  meqO<sub>2</sub>/kg, um valor bastante elevado quando comparado com os valores encontrados para os óleos de canola e de soja analisados separadamente. O valor

encontrado pode estar relacionado com o tipo de vegetal de onde foi extraído o óleo canola, pois o óleo de canola presente na amostra 58 é o único óleo de canola utilizado neste trabalho que é transgênico, o que de alguma maneira pode influenciar a qualidade deste óleo, tornando-o mais suscetível a oxidação.

#### V.4 – Índice de Saponificação

As Figuras 5.7 e 5.8 representam os valores obtidos experimentalmente para os índices de saponificação.

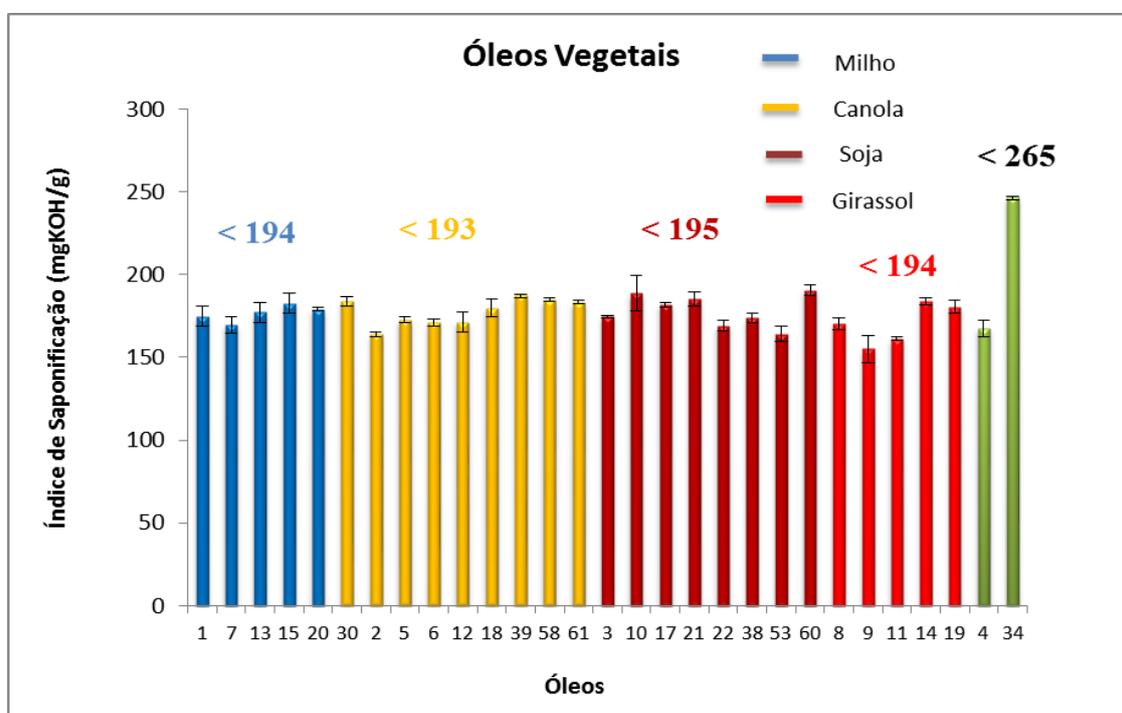


Figura 5.7 – Índice de saponificação em óleos vegetais.

O índice de saponificação dos óleos e dos azeites apresentou valores inferiores aos limites estabelecidos pela Norma Codex Alimentarius determinados nas Tabelas 3.2 e 3.3 do Capítulo III, exceto para os óleos 39 e 61 cujos valores estão de acordo com o estabelecido em norma.

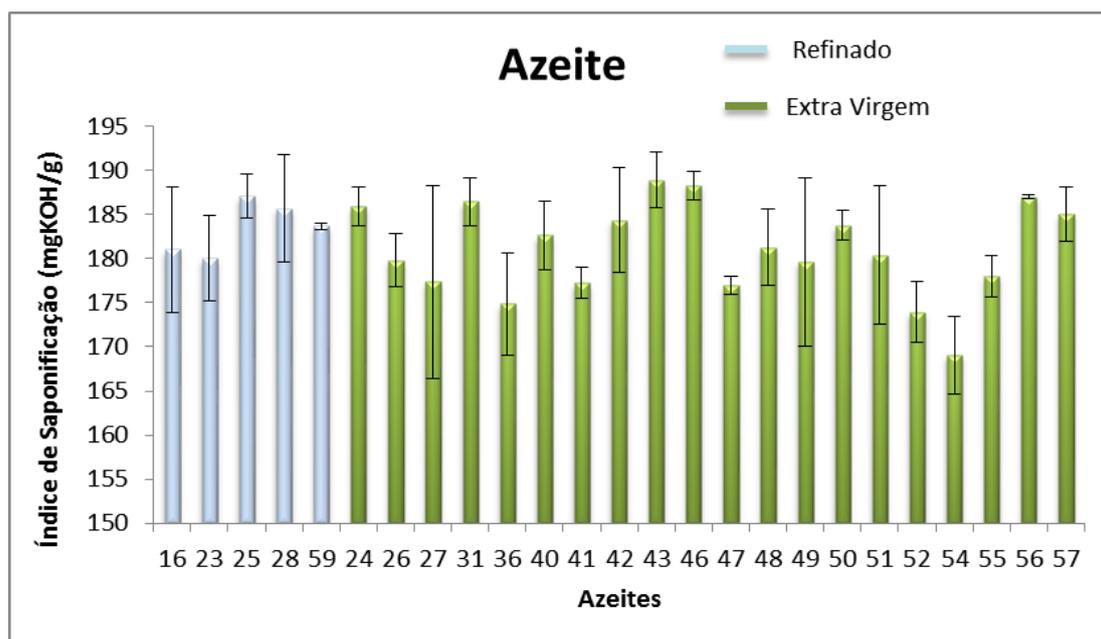


Figura 5.8 – Índice de saponificação em azeites.

O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Os ésteres de baixo peso molecular requerem mais álcali para a saponificação, portanto o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxo presentes nos triacilgliceróis. De acordo com os resultados mostrados na Tabela B.4 no anexo B, as amostras de óleos e azeite apresentaram valores de Índice de saponificação muito próximos entre si, porém abaixo da faixa estabelecida pela Norma. Estes resultados mostram uma indicação que os óleos e azeites analisados contêm uma composição predominante em ácidos graxos de alto peso molecular. Índices de saponificação mais baixos que o limite mínimo estabelecido em Norma também foram obtidos por MELLO *et al.*, (2012) e CARDOSO *et al.*(2010).

## V.5 – Densidade

Nas Figuras 5.9 e 5.10 são representados os valores obtidos experimentalmente para a densidade. Óleos refinados e extra virgens possuem um valor máximo de densidade de 0,926 g/cm<sup>3</sup> enquanto que os azeites possuem densidade máxima de 0,916 g/cm<sup>3</sup> determinados pela legislação nas Tabelas 3.2 e 3.3 do Capítulo III.

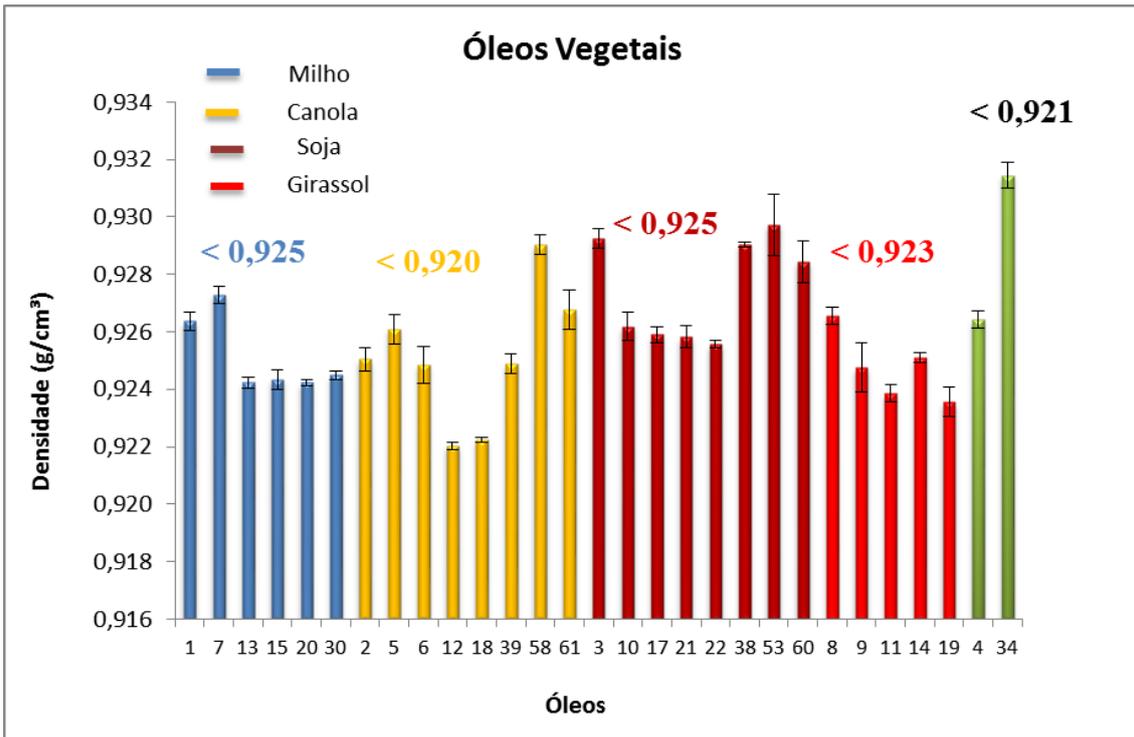


Figura 5.9 – Densidade em óleos vegetais.

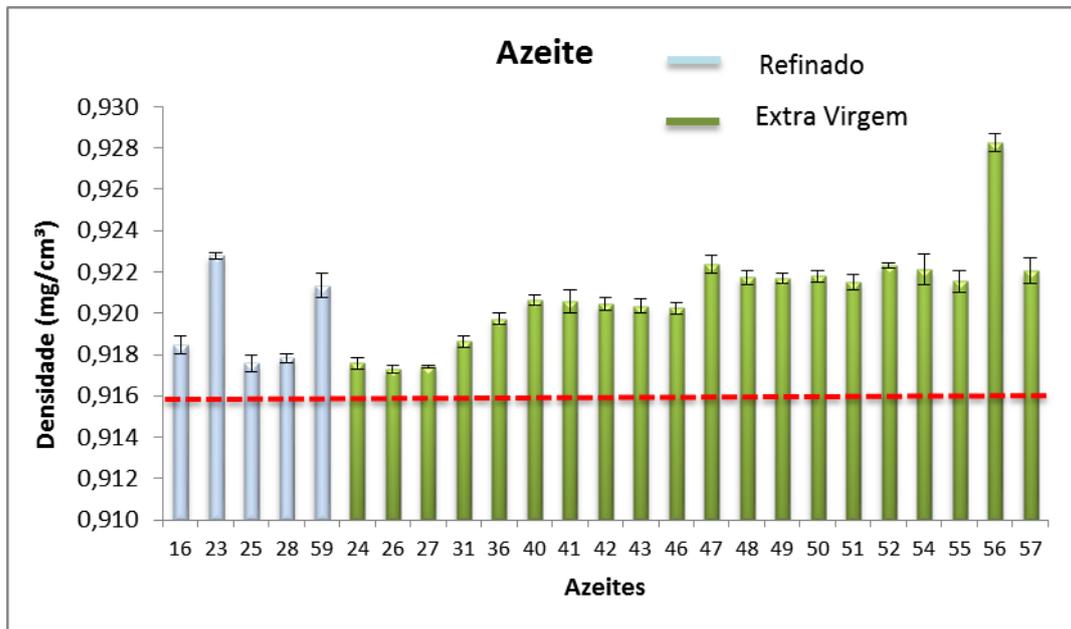


Figura 5.10 – Densidade em azeites.

Todas as amostras de óleo de canola apresentaram valores acima dos limites estabelecidos. Dos seis óleos de milho quatro (13, 15, 20 e 30) apresentaram valores dentro dos estabelecidos. Para os oito óleos de soja estudados metade (17, 21, 22 e 60)

ficaram dentro dos limites estabelecidos pela norma. Das cinco amostras de óleo de girassol apenas duas (14 e 19) ficaram dentro dos limites.

As densidades obtidas experimentalmente neste trabalho foram medidas em uma temperatura média de 24°C. A densidade de óleos e gorduras no estado líquido varia com diversos parâmetros físicos. A densidade varia inversamente com a temperatura, varia diretamente com o peso molecular médio dos ácidos graxos presentes e com o grau de insaturação destes ácidos graxos.

## V.6 Espalhamento de Raios X

O ângulo para o pico de espalhamento Compton foi determinado experimentalmente a partir da equação 3.6. O valor encontrado para o ângulo de espalhamento foi de aproximadamente 118°.

A Figura 5.11 mostra um espectro de espalhamento em uma amostra de óleo. Para o cálculo das áreas de espalhamento Compton e Rayleigh foi utilizado o programa AXIL. Pode-se observar a presença e a separação bem definida dos picos de espalhamento elástico e do espalhamento Compton

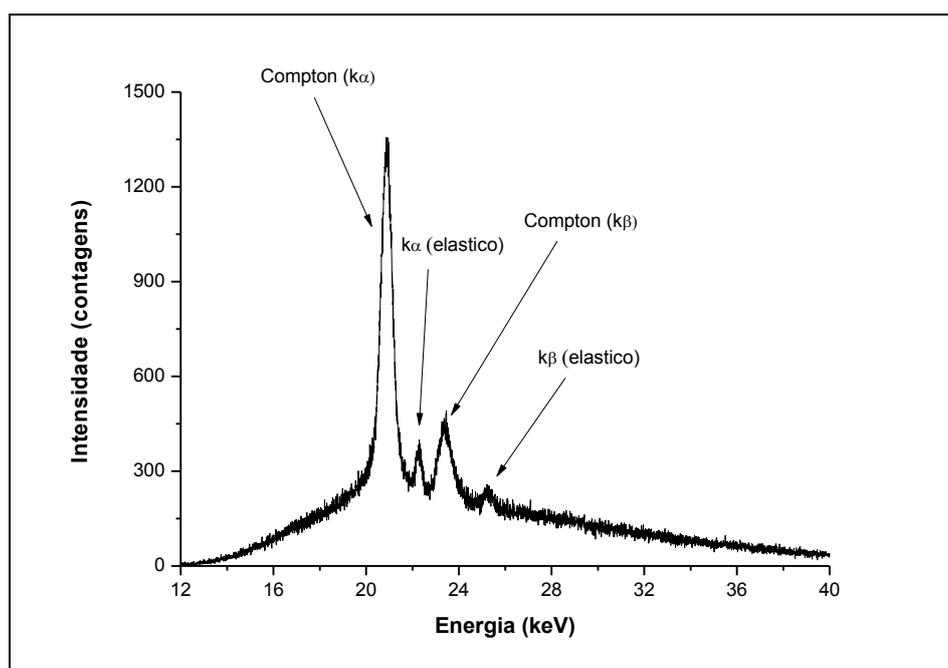


Figura 5.11 – Espectro de espalhamento de raios X em uma amostra de óleo.

O Software utilizado para realização da Análise por Componentes Principais possui restrições quanto aos limites mínimo e máximo de variáveis para efetuar a análise de PCA. Desta maneira foram selecionadas 11 regiões com informações referentes ao perfil de espalhamento da radiação em cada amostra. A região 1 foi determinada por apresentar os elementos zinco e cobre em todas as amostras. As regiões 4 e 6 são referentes aos picos de espalhamento Compton  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  respectivamente, enquanto que as regiões 5 e 7 correspondem aos picos de espalhamento Rayleigh  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ . As demais regiões foram selecionadas de maneira que apresentassem a mesma quantidade de canais sendo as regiões 2 e 3 escolhidas por apresentarem um aumento gradativo das contagens em relação ao aumento da energia da radiação espalhada enquanto que as regiões 8, 9 10 e 11 por mostrarem uma redução significativa das contagens em relação ao aumento da energia dos fótons espalhados.

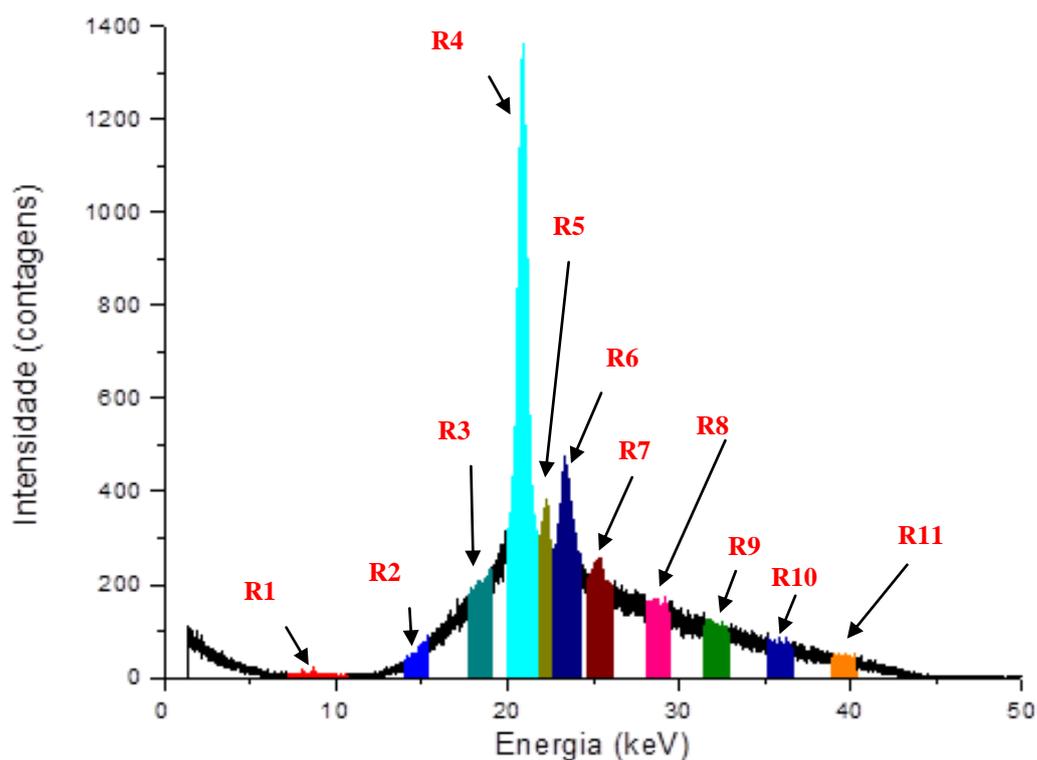


Figura 5.12 – Espectro de espalhamento de raios X e as regiões de interesse.

Os valores obtidos para as 11 áreas discriminadas nos espectros de espalhamento das amostras de óleos e azeites analisadas são mostradas anexo C.

## V.7 - Análise Estatística dos Dados

As análises de agrupamento hierárquico e por componentes principais (PCA – Principal Component Analysis) foram realizadas através do software SPSS Statistic 2.0 for Windows.

### V.7.1 – Análise de Agrupamento Hierárquico

A Figura 5.13 mostra o dendrograma obtido a partir da análise multivariada dos dados obtidos para os índices de acidez, iodo, peróxido, densidade e razão entre o espalhamento Compton e Rayleigh. Não foram utilizados os valores obtidos para saponificação, pois o índice de saponificação não serve para identificar o óleo, já que muitos óleos possuem esses índices muito semelhantes. Essa determinação é útil para verificação de peso molecular médio da gordura e da adulteração por outros óleos com índice de saponificação bem diferentes (CECCHI, 2003).

Na análise por agrupamentos hierárquicos, Figura 5.18, foi possível a separação em dois grandes grupos, um onde a maioria era de óleos e outro de azeites. No meio entre a separação dos dois grupos é possível observar o óleo 34 (óleo de coco), que em todas as suas características é particularmente diferente de todos os óleos estudados.

Os óleos foram agrupados segundo a similaridade do índice de peróxido na figura 5.20 pode-se observar que os óleos que se encontram no primeiro grupo o valor do índice de peróxido varia de 0,98 meqO<sub>2</sub>/kg a 3,61 meqO<sub>2</sub>/kg, enquanto que os azeites foram agrupados no segundo grupo, onde o índice de peróxido tinha valores superiores a 3,61 meqO<sub>2</sub>/kg.

O óleo 61, óleo de canola saturado foi agrupado no segundo grupo, pois este ao sofrer estresse térmico teve suas características alteradas e seu índice de peróxido aumentado o que fez com que este óleo não se enquadrasse mais no grupo dos óleos.

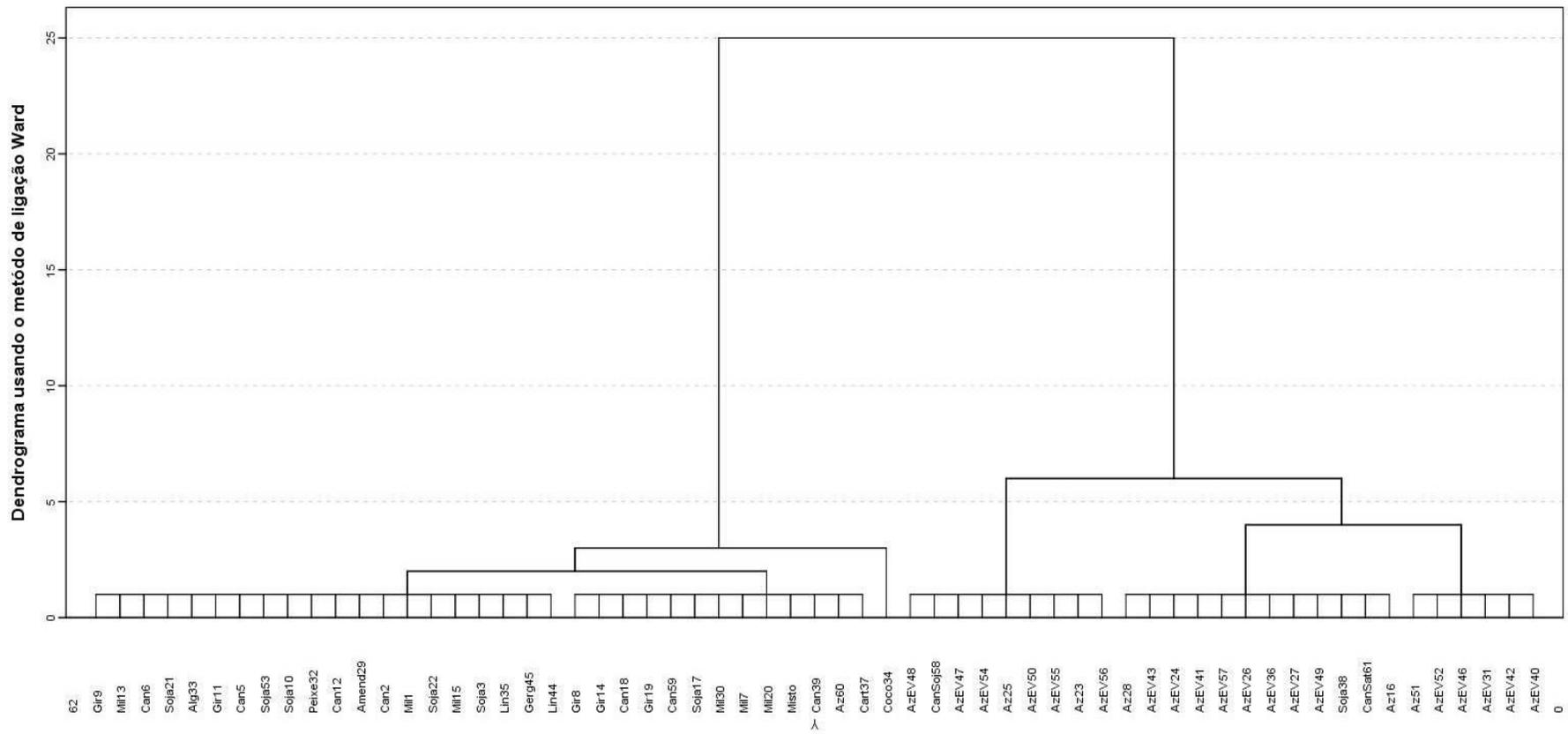


Figura 5.13 – Dendrograma índices de acidez, iodo, peróxido, densidade e razão entre o espalhamento Rayleigh e Compton.

## 7.2 – Análise de Componentes Principais (PCA)

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos para análise por componentes principais

### V.7.2.1 – Análise de Componentes dos Azeites

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os testes KMO e Bartlett e a matriz de componentes extraídas do SPSS para os azeites.

Tabela 5.1 – Teste KMO e Bartlett em Azeites

Medida Kaiser-Meyer-Olkin de adequação de amostragem	0,769
Teste de esfericidade de Bartlett's- Sig.	0,000

Tabela 5.2 – Matriz de Componente - Azeites

	Matriz de Componentes <sup>a)</sup>		
	Componentes		Comunalidade
	1	2	
Reg_2	0,835		0,697
Reg_3	0,959		0,920
Reg_4	0,979		0,967
Reg_5	0,954		0,910
Reg_6	0,963		0,937
Reg_7	0,971		0,945
Reg_8	0,945		0,913
Reg_9	0,912		0,842
Reg_10	0,764		0,667
Iodo		0,943	0,891
Densidade		0,943	0,890
Autovalores	7,670	1,908	
Variância Explicada (%)	69,730	17,348	
Variância Acumulada (%)	69,730	87,077	

Método de extração: Análise de Componente principal.

Método de rotação: Varimax com normalização de Kaiser.

a. Rotação convergida em 3 iterações.

Pela análise do teste de KMO e Bartlett os dados são adequados à análise fatorial (KMO>0,6 e Bartlett <0,05). Entretanto, ao se analisar a comunalidade dos dados as

variáveis Reg\_1, R\_11, R/C, índices de acidez, peróxido e saponificação, estão abaixo do valor aceitável (0,500), o que indica que elas apresentam uma correlação linear bastante baixa e por isso estas variáveis foram excluídos para realização da análise de PCA (FIGUEIREDO-FILHO, 2010).

A Figura 5.14 mostra a relação das cargas dos componentes 1 e 2 (loading). Pode-se observar dois agrupamentos: Um formado pelas regiões de espalhamento e o outro pelo índice de iodo e a densidade. A componente 1 explica aproximadamente 70 % das variância associada às regiões de espalhamento e a componente 2 explica aproximadamente 17 % das variâncias associada ao índice de iodo e a densidade. Pode-se associar ao componente 1 a influência do espalhamento da radiação nos diferentes tipos de azeites. Por outro lado, a componente 2 está associada à densidade que é um parâmetro físico associado ao peso molecular do azeite e o número de instaurações. Além disso, esta componente também está associada a um parâmetro químico que o índice de iodo associado às instaurações.

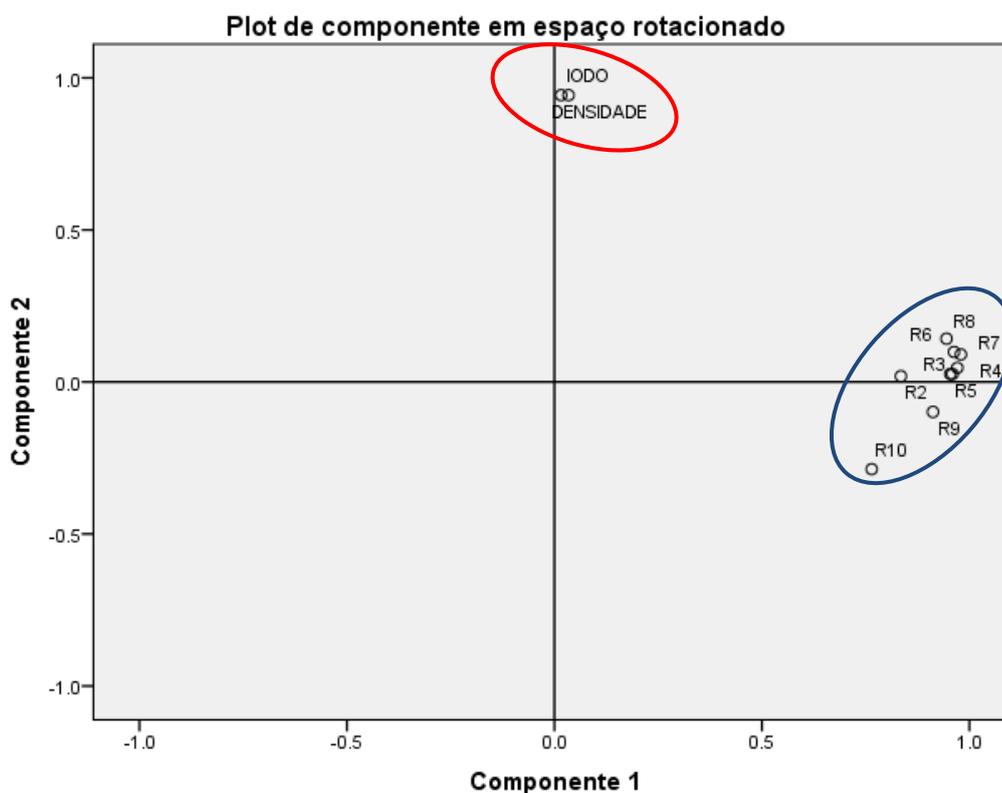


Figura 5.14 – Gráfico das Componentes Principais - Azeite.

Na Figura 5.15 é apresentado o gráfico de “scores” que representa a contribuição de cada azeite nas componentes 1 e 2. Pode-se observar que grande parte dos azeites (88 %) concentram-se na região selecionada em azul e com uma maior contribuição na componente 1 (regiões de espalhamento). Os pontos em vermelho no interior da região em azul são os azeites refinados (não são extra virgens). Pode-se observar que existe uma tendência desses tipos de azeites sofrerem a contribuição apenas da parte positiva da componente 1 ( associação direta das regiões de espalhamento). Por outro lado, os azeites extra virgens apresentaram uma certa simetria, em relação a origem dos eixos cartesianos, tanto para a componente 1 quanto para a componente 2. Não foi possível observar claramente uma separação entre os azeites extra virgens e os refinados. Os azeites marcados na figura 5.15 ( AzEV47, AzEV52 e AzEV56) podem ser considerados como “outliers” e não apresentaram comportamento semelhante aos outros azeites quanto aos parâmetros químicos e físicos.

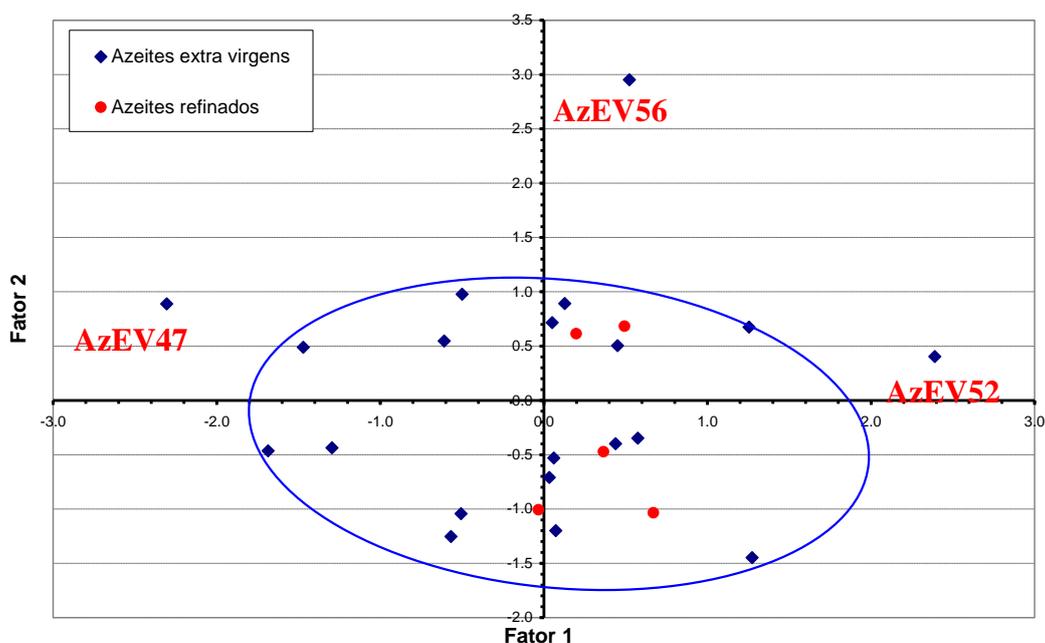


Figura 5.15 – Gráfico dos scores- Azeite.

### V.7.2.2 – Análise de Componentes dos Óleos

As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os testes KMO e Bartlett e a matriz de componentes extraídas do SPSS para os óleos.

Tabela 5.3 – Teste KMO e Bartlett em Óleos

Medida Kaiser-Meyer-Olkin de adequação de amostragem	0,899
Teste de esfericidade de Bartlett's- Sig.	0,000

Tabela 5.4 – Matriz de Componente - Óleos

<b>Matriz de Componentes <sup>a)</sup></b>			
	<b>Componentes</b>		<b>Comunalidade</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	
Reg_2	0,779		0,646
Reg_3	0,934		0,873
Reg_4	0,979		0,965
Reg_5	0,928		0,942
Reg_6	0,956		0,945
Reg_7	0,945		0,911
Reg_8	0,903		0,848
Reg_9	0,900		0,873
Reg_10	0,887		0,789
Reg_11	859		0,743
Saponificação	0,026	-0,933	0,854
Iodo	-0,240	0,913	0,871
Autovalores	8,466	1,794	
Variância Explicada (%)	70,548	14,948	
Variância Acumulada (%)	70,548	85,496	

Método de extração: Análise de Componente principal.

Método de rotação: Varimax com normalização de Kaiser.

a. Rotação convergida em 3 iterações.

Pela análise do teste de KMO e Bartlett a comunalidade dos dados das variáveis Reg\_1, R/C, índices de acidez, peróxido e densidade estão abaixo do valor aceitável (0,500) e por isso estas variáveis foram excluídos para realização da análise de PCA.

A Figura 5.16 mostra a relação das cargas dos componentes 1 e 2 (loading). Pode ser observada a formação de três agrupamentos. Um formado pela região de espalhamento, outro formado pelo índice de saponificação e um terceiro formado pelo índice de iodo. A componente 1 explica 70% das variâncias associadas às regiões de espalhamento e a componente 2 explica aproximadamente 15% das variâncias associadas aos índices de iodo e saponificação. Como no caso dos azeites, aqui a

componente 1 também sofre a influência do espalhamento da radiação nos diferentes tipos de óleos. Enquanto a componente 2 está relacionada aos parâmetros químicos: saponificação e índice de iodo. Pode-se observar que as variáveis saponificação e iodo encontram-se em lados opostos na componente 2. A saponificação é representada pela coordenada positiva da componente 2 e o índice de iodo pela coordenada negativa da componente 2. O índice de iodo está relacionado diretamente ao grau de insaturação dos óleos. Por outro lado a saponificação está associada ao peso molecular.

A literatura (MELLO *et al*, 2012) mostra que o grau de insaturação de um óleo esta relacionado inversamente ao seu peso molecular. Assim, o resultado apresentado pelo PCA relacionado à componente 2 está ligado diretamente à relação entre o grau de insaturação e o peso molecular dos óleos.

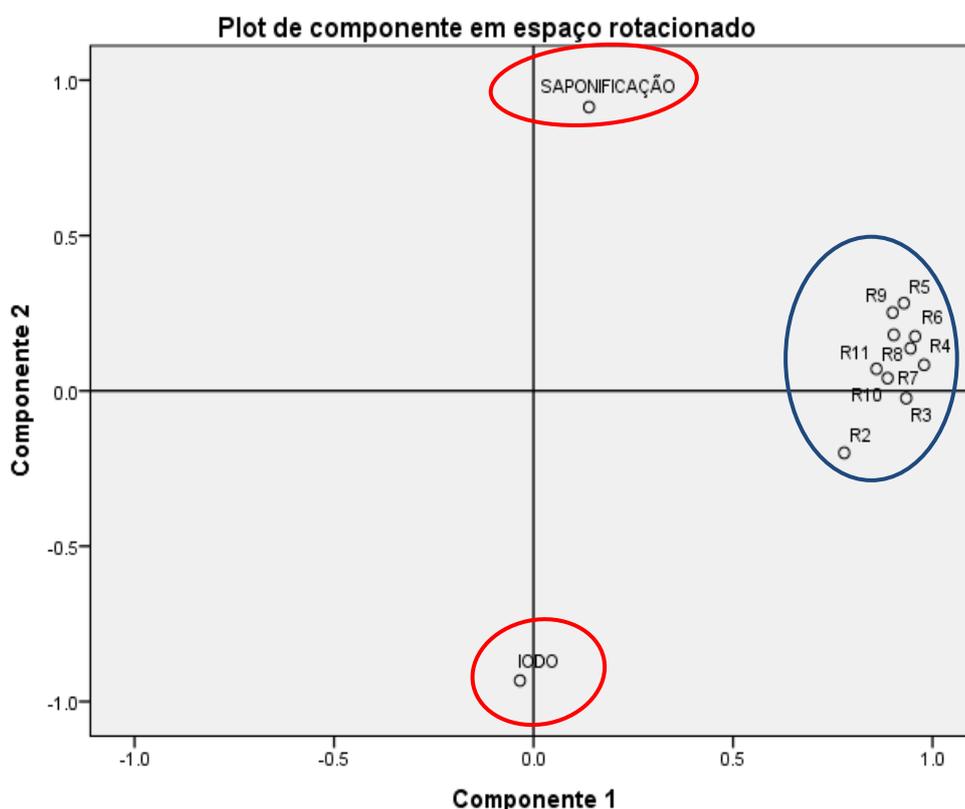


Figura 5.16 – Gráfico das Componentes Principais - Óleos.

Na Figura 5.17 é apresentado o gráfico de “scores” que representa a contribuição de cada óleo nas componentes 1 e 2. Pode-se observar que grande parte dos óleos concentram-se na região selecionada em azul (90%) e com uma maior contribuição na componente 1 (regiões de espalhamento). É possível observar certa simetria em relação

a origem dos eixos cartesianos para a componente 1. Por outro lado, três óleos (Coco34, Misto4 e Soja60) não apresentaram comportamento semelhante aos demais óleos, entretanto não podem ser considerados “outliers” uma vez que estes óleos se diferenciam dos demais óleos estudados.

O óleo Misto (4) se diferencia dos demais óleos em sua composição, pois diferente dos óleos estudados o óleo misto tem em sua composição os óleos de canola, milho e girassol. O óleo de soja (60) é diferenciado dos demais óleos em sua forma de extração pois trata-se de um óleo extra virgem que tem sua extração realizada a frio e apenas por processos mecânicos além disso é um óleo orgânico, ou seja sua matéria prima é cultivada sem aditivos químicos e pesticidas. Por outro lado o óleo de coco (34) apresenta diferenças significativas nos parâmetros físico-químicos que caracterizam óleos e azeites. Desta maneira o óleo de coco por apresentar características muito diferente dos demais óleos foi utilizado como um parâmetro para observar se haveria diferenciação na análise dos fatores. Assim foi possível observar a separação desses óleos (Coco34, Misto4 e Soja60) dos outros óleos da amostragem (pontos dentro da região azul na figura 5.17) na análise de fatores usando a análise multivariada.

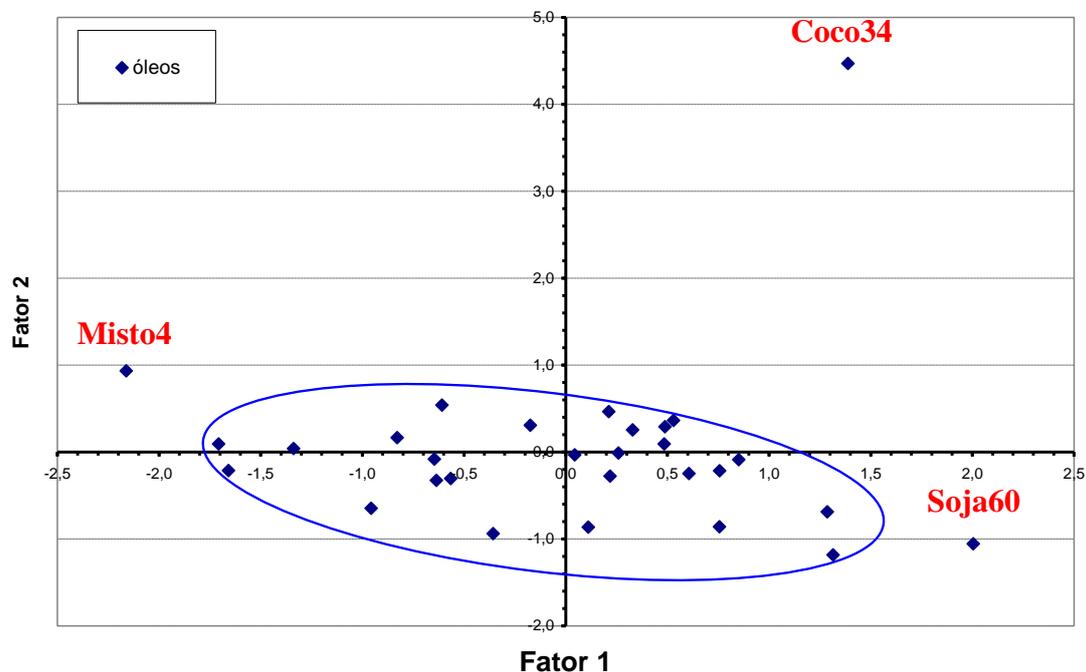


Figura 5.17 – Gráfico dos scores- Óleos.

### V.7.2.3 – Análise de Componentes dos Óleos e Azeites

As Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam os testes KMO e Bartlett e a matriz de componentes extraídas do SPSS para os óleos e azeites.

Tabela 5.5 – Teste KMO e Bartlett em Óleos e Azeites

Medida Kaiser-Meyer-Olkin de adequação de amostragem	0,907
Teste de esfericidade de Bartlett's- Sig.	0,000

Tabela 5.6 – Matriz de Componente – Óleos e Azeites

	Matriz de Componentes <sup>a)</sup>		
	Componentes		Comunalidade
	1	2	
Tipo de Óleo		0,889	0,879
Reg_2	0,733		0,647
Reg_3	0,928		0,880
Reg_4	0,963		0,958
Reg_5	0,956		0,915
Reg_6	0,966		0,935
Reg_7	0,959		0,929
Reg_8	0,934		0,874
Reg_9	0,909		0,845
Reg_10	0,847		0,719
Reg_11	0,803		0,645
Peróxido		-0,780	0,703
Densidade		0,889	0,729
Autovalores	8,401	2,257	
Variância Explicada (%)	64,623	17,359	
Variância Acumulada (%)	64,623	81,982	

Método de extração: Análise de Componente principal.

Método de rotação: Varimax com normalização de Kaiser.

- a. Rotação convergida em 3 interações.

Pela análise do teste de KMO e Bartlett a comunalidade dos dados das variáveis Reg\_1, R/C, índices de acidez, densidade e saponificação estão abaixo do valor aceitável (0,500) e por isso estas variáveis foram excluídos para realização da análise de PCA

A Figura 5.18 mostra a relação das cargas dos componentes 1 e 2 (loading). Pode ser observada, como no caso dos óleos, a formação de três agrupamentos. Um formado pela região de espalhamento, outro formado pelo índice de peróxido junto com o tipo de óleo e um terceiro formado apenas pela densidade. A componente 1 explica aproximadamente 65% das variâncias associadas às regiões de espalhamento e a componente 2 explica 17% das variâncias associadas ao índice de peróxido, densidade e tipo de óleo (óleo e azeite). A densidade é representada pela coordenada positiva do componente 2 e os índices de peróxido e tipo de óleo pela coordenada negativa do componente 2. O índice de peróxido está relacionado à deterioração e apresenta valores diferentes em óleos e azeites. A formação de peróxidos ocorre devido à reação do oxigênio nas duplas ligações. Deste modo na reação de peroxidação há a formação de ácidos graxos o que reduz o peso molecular do óleo. Por outro lado a densidade está diretamente relacionada ao peso molecular dos óleos e azeites. Assim a densidade está inversamente relacionada ao índice de peróxido.

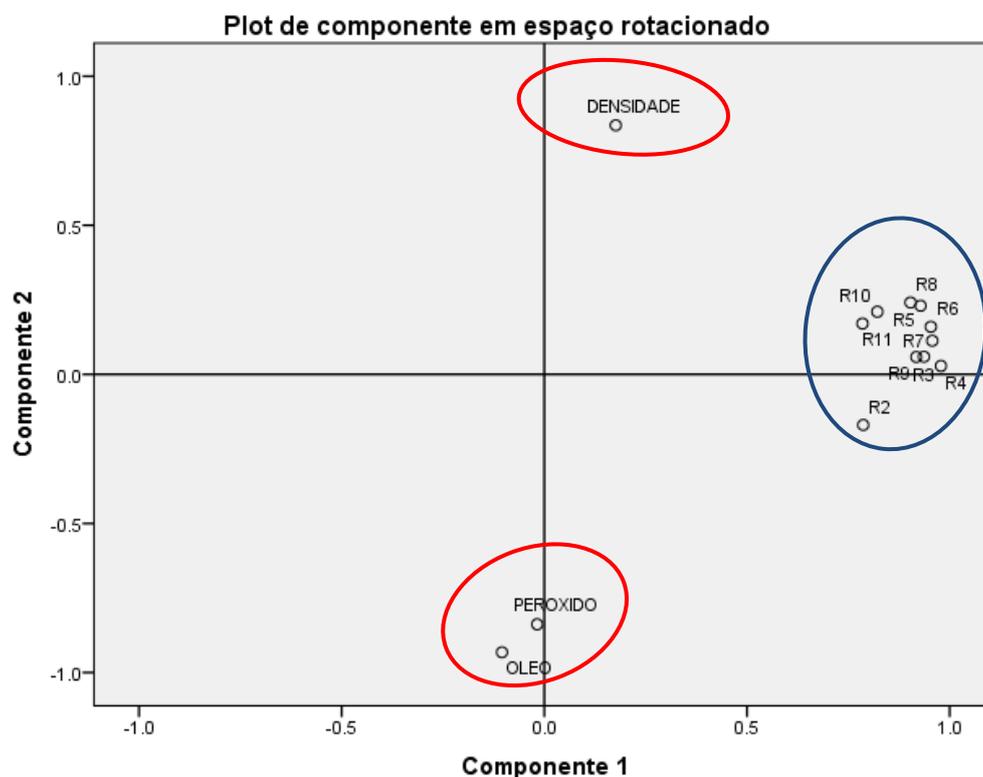


Figura 5.18 – Gráfico das Componentes Principais - Óleos e Azeites.

Na Figura 5.19 é apresentado o gráfico de “scores” que representa a contribuição de cada óleo nas componentes 1 e 2. Pode-se observar a formação de dois grupos: um selecionado pela região azul onde concentram-se os óleos (48%) e outro grupo selecionado pela região vermelha onde concentram-se os azeites (39%). Os óleos e azeites distribuem-se simetricamente em relação a componente 1 (regiões de espalhamento). Por outro lado há uma separação dos grupos pela componente 2 que está relacionada aos parâmetros físico-químicos. O grupo formado pelos óleos apresentam contribuição na coordenadas positivas da componente 2, enquanto que os azeites apresentam contribuição na coordenadas negativas da componente 2. Deste modo foi possível observar a separação entre óleos e azeites. Na região onde agruparam-se os azeites os pontos verdes representam os azeites refinados. Os azeites refinados mostram uma tendência a apresentarem contribuição apenas nas coordenadas positivas da componente 1. Os óleos apresentaram certa simetria em relação as contribuições da componente 1. Na Figura 5.19 os azeites (AzEV47, AzEV52 e AzEV56) podem ser considerados “outliers” pois não apresentam comportamento semelhante aos demais azeites do estudo, porém os óleos (Soja60, Coco34 e Misto4) não podem ser considerados “outliers” uma vez que estes óleos possuem características próprias e diferenciada dos demais óleos.

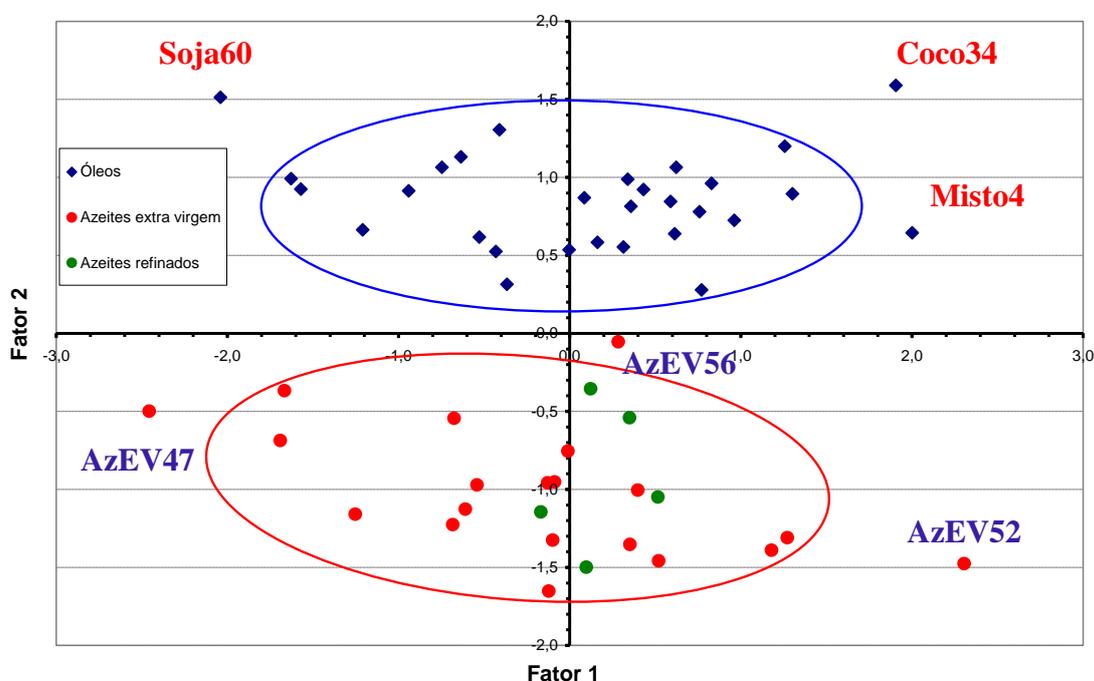


Figura 5.19 – Gráfico dos scores- Óleos e Azeites.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões e sugestões a respeito do trabalho realizado.

### VI. 1 – Conclusões

- a) A caracterização físico-química dos óleos através da análise dos índices de acidez, iodo, saponificação, peróxido e densidade foram capazes de mostrar que as amostras estudadas encontravam-se dentro dos limites estabelecidos pelas normas do Codex Alimentarius. O índice de acidez e peróxido foi capaz de mostrar alterações em uma amostra submetida ao estresse térmico uma vez que a utilização do óleo em fritura causa alterações significativas nestes índices que indicam a degradação do óleo.
- b) A utilização de uma geometria, com ângulo de espalhamento de  $125^\circ$  permitiu obtenção dos perfis de espalhamento para todas as amostras analisadas. Além disso, os picos de espalhamentos Compton e Rayleigh ficaram bem definidos e separados. A partir dos espectros de espalhamento foram selecionadas 11 regiões de interesse, dentre elas os próprios picos de espalhamentos Compton e Rayleigh, para a realização da Análise de Componentes Principais e Agrupamento Hierárquico.
- c) Através da Análise de Agrupamento Hierárquico foi possível a separação dos óleos em dois grandes grupos: um grupo composto por óleos vegetais e outro grupo composto por azeites, foi possível observar que o agrupamento se deu por similaridade do valor do índice de peróxido. O óleo submetido ao estresse térmico uma vez que teve suas características alteradas não foi agrupado junto com os óleos vegetais e sim junto dos azeites devido o seu valor elevado do índice de peróxido.
- d) Na análise das amostras estudadas de óleos e azeites usando o PCA foi possível separar os óleos dos azeites. Foi possível observar a formação de dois fatores responsáveis por essa separação: o Fator 1 associado às regiões de espalhamento

da radiação e o Fator 2 associado aos parâmetros físico-químicos. No Fator 1 foi observado o agrupamento das variáveis referentes ao perfil de espalhamento dos raios X no processo de interação com as amostras de óleos (regiões selecionadas nos espectros de espalhamentos). Por outro lado, o agrupamento das variáveis relacionado ao Fator 2 foi associado ao índice de peróxido e a densidade dos óleos e azeites.

## **VI.2 – Sugestões**

- 1) Avançar na análise dos óleos e azeites utilizando uma técnica multivariada preditiva uma vez que o PCA investiga apenas as relações entre as variáveis estudadas. Assim, é possível utilizar a técnica dos mínimos quadrados parciais (PLS) para criar modelos preditivos multivariados a partir dos parâmetros calculados e indicados pelo PCA. É relatada, na literatura, a utilização do PLS para análise de espectros obtidos por Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), como estes espectros são similares aos obtidos pela Espectroscopia de Raios X, portanto esta é uma técnica de análise multivariada que mostra ser bastante útil a proposta deste trabalho.
- 2) Utilizar a mesma metodologia proposta neste trabalho na caracterização de outros materiais como o petróleo que possui uma estrutura similar aos óleos utilizados neste estudo (cadeia de carbono e hidrogênio). Assim, usando o PCA em conjunto com o PLS pode ser possível a caracterização das amostras separando-as em grupos segundo sua similaridade.

## REFERÊNCIAS

- ANTONIASSI, M., CONCEIÇÃO, A. L. C., POLETTI, M. E., 2010, "Characterization of breast tissues using Compton scattering". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v.19, n.1-3, pp.375-378.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde, Resolução de Diretoria Colegiada, RDC Nº. 270, de 22 de Setembro de 2005, Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>> Acesso em: 30 outubro, 2013, 17:15:00.
- ARAÚJO, M. A., 2004, *Química de alimentos: Teoria e prática*, UFV, 3ª Ed.
- ARMENTA, S., GARRIGUES, S., de la GUARDIA, M., 2007, "Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry". *Analytica Chimica Acta*, v.596, pp.330-337.
- ATTIX, F. H., 1986, *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. Madison: John Wiley & Sons.
- AUED-PIMENTEL, S., KUMAGA, E., E., KUS, M., M., *et al.*, 2009, "Ácidos Graxos Trans em Óleos Vegetais Refinados Poli-insaturados Comercializados no Estado de São Paulo, Brasil", *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, vol.28, n.3, pp 646-651.
- AZEVEDO-MELEIRO, C.H. de; GONCALVES, L.A.G., 2005, "Teores de ácidos graxos trans em gorduras hidrogenadas comerciais brasileiras". *Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra*, EDUR, v. 24, n. 1-2, pp. 75-81, Seropédica, Brasil.
- BARTHUS, R. C., POPPI, R. J., 2001, "Determination of the total unsaturation in vegetable oils by Fourier transform Raman spectroscopy and multivariate calibration". *Vibrational Spectroscopy*, v.29, pp.99-105.

- BORTOLETO, G.G., PATACA, L.C.M., BUENO, M.I.M.S., 2005, “A new application of X-ray scattering using principal component analysis - classification of vegetable oils”. *Analytica Chimica Acta*, v.539, pp. 283-287.
- BORTOLETO, G. G., 2007, *Desenvolvimento de Métodos Analíticos Usando Espectrometria de Raios X e Quimiometria*, Tese de D.Sc, UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2005, *Métodos Físico-Químicos Para Análise de alimentos*. 4ª ed. Brasília, ANVISA/MS, pp.1018.
- CALZA, C., ANJOS M. J., BUENO, M. M. S., *et al.*, 2007, “EDXRF analysis of Marajoara pubic covers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 263, pp. 245-248.
- CARDOSO, L. G. V., BARCELOS, M. F. P., OLIVEIRA, A. F. PEREIRA, J. A. R., *et al.*, 2010, “Características físico-químicas e perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas no Sul de Minas Gerais”, *Semina: Ciênc. Agrárias*, v. 31, n. 1, pp. 127-136.
- CECCHI, H. M., 2003, *Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimento*, 2ª Ed., Campinas, São Paulo, Unicamp.
- CERT, A.; W. MOREDA; M. C. PEREZ CAMINOS., 2000, “Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils”. *Journal of Chromatography A*, v. 881, pp. 131-148.
- CESAREO, R., HANSON, A. L., GIGANTE, G. E., *et al.*, 1992, “Interaction of keV photons with matter and new applications”, *Physics reports*, v. 213, pp. 117-178.
- CESAREO, R., BALOGUN, F. BRUNETTI, A. *et al.*, 2001, “90° Compton and Rayleigh measurements and imaging” *Radiation Physics and Chemistry*, v.61, pp. 339-342.

- COMPTON, A. H. A., 1923, “Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements.”, *Physical Review*, v. 21, n. 05, pp. 483-502.
- CONTI, C. C., ANJOS, M. J., SALGADO, C. M., 2014, “Determination of the mass attenuation coefficients for X-ray fluorescence measurements correction by the Rayleigh to Compton scattering ratio”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 335, pp.61-65.
- CHRISTY, A. A.; KASEMSUMRAN S, Du Y, OZAKI Y., 2004, “The detection and quantification of adulteration in olive oil by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics.”, *Analytical Sciences*, v.20, pp.935-940.
- DANKOWSKA, A., MAŁECKA, M. KOWALEWSKI, W., 2013, “Discrimination of edible olive oils by means of synchronous fluorescence spectroscopy with multivariate data analysis”, *Grasas e Aceites*, v. 64(4), pp. 425-431.
- DONATIVI, M., QURATA, S., CESAREO, R., *et al.*, 2007, “Rayleigh to Compton ratio with monochromatic radiation from an X-ray tube (preliminar results)”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 264, pp. 189-193.
- DUVAUCHELLE, P., PEIX, G., BABOT, D., 1999, “Effective atomic number in the Rayleigh to Compton scattering ratio.”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Material and Atoms*, v.155, n.3, pp.221-228.
- EISBERG, R. E RESNIK, R., 1988, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 7ª ed., Rio de Janeiro, Campus.
- FIGUEIREDO, D., SILVA, J., 2010, “Visão além do alcance: uma introdução à análise fatorial”, *Opinião Pública*, v.16, pp.160-185

- HUBBELL, J. H., VEIGELE, J. Wm, BRIGGS, E. A., *et al.*, 1975, “Atomic form factors, incoherent scattering functions cross sections”. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.28, n.3, pp. 471-538.
- IÇELLI, O., 2006, “Practical method for experimental effective atomic number in the coherent to Compton scattering ratio”. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, v.101, pp. 151-158.
- JENKIS, R., GOULD, R. W, GEDECKE, D., 1981, *Quantitative X-rays spectrometry*, New York, Marcel Dekker.
- KNOLL, G. F., 1989, *Radiation Detection and Measurement*. 2<sup>a</sup>ed., New York: Cambridge University.
- LEVINE, D. M., BERENSON, M. L., STEPHAN, D., 1998, *Estatística: Teoria e Aplicações usando Microsoft EXCEL*, 1 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- LOPES, R. E. C., SANTOS, I. P., SOARES, F. L. F., *et al.*, 2010, “Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução a quimiometria”, *XV Encontro Nacional de Ensino de Química (XV ENEQ)* – Brasília, DF, Brasil.
- LORENZO, I. M.; PÉREZ P. J. L., LAESPADA, F., M., E, *et al.*, 2002, “Detection of adulterants in olive oil by headspace-mass spectrometry”, *Journal of Chromatography. A*, v.945, pp.221-230.
- MELLO, L. D.; PINHEIRO, M. F., 2012, “Aspectos de azeites de oliva e de folhas de oliveira”. *Alim. Nutr.*, v. 23, n. 4 , pp. 537-548.
- MOITA NETO, J. M., MOITA, G. C., 1998, “Uma introdução á análise exploratória de dados multivariados”, *Química Nova*, v. 21, n. 4, pp. 467–469.
- MONTEIRO, M. J. R., 2003, *Espalhamento Thomson Multipassagem no Tokamak Nova-UNICAMP*, Dissertação de M.Sc, Unicamp, Campinas, São Paulo, Brasil.

- MORETTO, E., FETT, R., 1998, *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, São Paulo, Varela.
- O'BRIEN, R. D., FARR, W. E., WAN, P. J., 2000, *Introduction to fats and oils technology.*, 2° ed, Amer Oil Chemists Society, Louisiana.
- OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. Ap. G., 2006, “Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis”. *Química Nova*, v.29, pp.593-599.
- PAPADOPOULOS, A., TRIANTIS, T., TZIKIS, C. H., *et al.*, 2002, “Investigation of the adulteration of extra virgin olive oils with seed oils using their weak chemiluminescence”, *Analytica Chimica Acta*, v. 464, pp. 135-140.
- PEREIRA, F. M. V., PEREIRA-FILHO, E. R., BUENO, M. I. M. S, *et al.*, 2006, “Development of a Methodology for Calcium, Iron, Potassium, Magnesium, Manganese and Zinc Quantification in Teas Using X-ray Spectroscopy and Multivariate Calibration”, *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v.54, pp. 5723-5730.
- PEREIRA, A. F. C.; PONTES, M. J. C., NETO F. F. G., *et al.*, 2007, “NIR spectrometric determination of quality parameters in vegetable oils using iPLS and variable selection”. *Food Research International*, v. 4, pp. 341-348.
- PEREIRA, M. O., 2011, *Metodologia de obtenção do coeficiente de atenuação de massa em matrizes biológica*, Tese de D.sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- POULLI, K.I, MOUSDIS, G. A., GEORGIU, C. A., 2005, “Classification of edible and lampante virgin olive oil based on synchronous fluorescence and total luminescence spectroscopy”, *Analytica Chimica Acta*, v. 542, pp. 151-156.

- RAMALHO, H. F.; SUARES, P. A. Z., 2013, “A química dos Óleos e Gorduras Processos de Extração e Refino” *Revista Virtual de Química*, Brasília, v.5(1), pp.5-15.
- SACCO, A.; BRESCIA, M., A., LIUZZI, V., *et al.*, 2000, “Characterization of italian olive oils based on analytical and nuclear magnetic resonance determinations”, *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.77, pp.619-625.
- SANTOS, R. S., 2014, *Análise Multielementar em folhas de Nerium oleander L. usando fluorescência de raios X por dispersão em energia*. Dissertação de M.Sc. UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SINGH, M. P., SANDHU, B. S., SINGH, B., 2006, “Determination of Effective Atomic Number using Rayleigh to Compton Scattering of Gamma Rays”. *Asian Journal of Chemistry*, v. 18(5), pp. 3275-3278.
- SOEIRO, B. T., BOEN, T. R., PEREIRA-FILHO, E. R., *et al.*, 2010, “Investigação da qualidade de farinhas enriquecidas utilizando Análise por Componentes Principais”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 30(3), pp. 618-624.
- TAUHATA, L., SALATI, I. P. A., DI PRINZIO, R., DI PRINZIO, A. R., 2003, *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*, Rio de Janeiro, CNEN.
- TRUGILHO, P. F., 1995, *Aplicações de algumas técnicas multivariadas na avaliação da qualidade da madeira e carvão vegetal de Eucalyptus*. Tese de D.SC., UFV, Viçosa, M.G., Brasil.
- TURSUCU, A., DEMIR, D., ONDER, P., 2013, “Effective Atomic Number Determination of Rare Earth Oxides with Scattering Intensity Ratio”, *Science and Technology of Nuclear Installations*, v. 2013, pp.1-6.

## ANEXO A

Tabela A.1 – Óleos e azeites utilizados

Tipos de Óleos		Fabricante	Fabricação	Validade	Lote
1	Milho (T)	Liza – Cargill agrícolas S.A	12/2013	12/2014	L12C
2	Canola	Liza – Cargill agrícolas S.A	12/2013	12/2014	L12C
3	Soja (T)	Liza – Cargill agrícolas S.A	12/2013	06/2014	L12R
4	Misto	Liza – Cargill agrícolas S.A(canola, milho e girassol)	10/2013	10/2014	L10C
5	Canola	Purileve Cargill agrícolas S.A	11/2013	11/2014	L11MK
6	Canola	Salada – Bunge Alimentos S.A	11/2013	08/2014	L1113GPR151511
7	Milho	Salada – Bunge Alimentos S.A	11/2013	08/2014	L1113GPR149058
8	Girassol	Salada – Bunge Alimentos S.A	11/2013	08/2014	L1113GPR149296
9	Girassol	Liza – Cargill agrícolas S.A	10/2013	10/2014	L10C
10	Soja	Qualitá - Bunge Alimentos S.A	09/2013	06/2014	RNDCC139373
11	Girassol	Qualitá - Bunge Alimentos S.A	09/2013	06/2014	L0913GPR139343
12	Canola	Qualitá - Bunge Alimentos S.A	10/2013	07/2014	L10GPR144234
13	Milho	Qualitá - Bunge Alimentos S.A	10/2013	07/2014	L1013GPR146024
14	Girassol	Suavit – Cocamar	11/2013	11/2014	L18
15	Milho	Mazola - Cargill agrícolas S.A	11/2013	11/2014	L115
16	Azeite	Gallo Extra Vir. Cargill agrícolas S.A	04/2013	10/2014	L31200K097
17	Soja	Sinhá – Caramuru Alimentos S.A	11/2013	08/2014	L00090K3ITD13
18	Canola	Sinhá – Caramuru Alimentos S.A	10/2013	07/2014	L0045J3ITD11

Tabela A.1 – Óleos e azeites utilizados – Continuação

	Tipos de Óleos	Fabricante	Fabricação	Validade	Lote
19	Girassol	Sinhá – Caramuru Alimentos S.A	10/2013	07/2014	L00304J3ITB21
20	Milho (T)	Sinhá – Caramuru Alimentos S.A	10/2013	07/2014	L00339J3ITB51
21	Soja (T)	Corcovado – Adm. Do Brasil	12/2013	06/2014	LCG1216
22	Soja	Leve – Imcopa	-	05/2014	C4813
23	Azeite	Quinta d’Aldeia - Sales Azeites e Óleos	12/2013	12/2016	Lot.09
24	Azeite	O-Live Ext. Vir.- Olivos del Sur – S.A	09/2013	09/2015	OC13268
25	Azeite	Gallo Ext. Vir. - Cargill agrícolas S.A	07/2013	01/2015	L320557966
26	Azeite	Pramesa Ext. Vir. - Antares Brasil	12/2013	12/2016	2A06M3
27	Azeite	Serrata Ext. Vir. - Manuel Serra S.A	07/2013	07/2016	L763
28	Azeite	Borges - Sertrading Ltda.	01/2013	04/2015	L1026633
30	Milho (T)	Granfino S.A	01/2014	01/2015	L032
31	Azeite	Riserva d’Oro Ext. Vir. – Farchion Olü S.p.A	07/2013	07/2015	L11319171
34	Coco	Ext. Vir. Mundo dos Óleos	12/2013	12/2015	N004
36	Azeite	Ext. Vir. - Pазze.Indústria de Alimentos Ltda.	07/2013	07/2013	441311
38	Soja	Ext. Vir -Pазze.Indústria de Alimentos Ltda.	07/2013	08/2014	400861
39	Canola	Suavit – Cocamar Ltda.	12/2013	12/2014	L16
40	Azeite	Mykonos Ext. Vir. – Alea S.A	09/2013	09/2013	L2090913
41	Azeite	Olisur S.A Ext. Vir – Santiago	05/2013	05/2015	SP13136
42	Azeite	Native Ext. Vir. – Valle Grane S.A	12/2013	12/2015	BOR2141

Tabela A.1 – Óleos e azeites utilizados – Continuação

Tipos de Óleos		Fabricante	Fabricação	Validade	Lote
43	Azeite	Nova Olinda Ext. Vir. – Olisur S.A	11/2013	11/2015	NC13317
46	Azeite	Terra enigma Ext. Virg. – Agrícola Don Rafael Ltda	07/2012	07/2014	LR3A/B2
47	Azeite	Cardeal Ext. Virg.– Sevilla, Fabr. Sovena	07/2013	07/2014	L-1834750
48	Azeite	Herdade do Esporão – Esporão Azeites	10/2013	10/2015	L13274
49	Azeite	Quinta do Crastro - Quinta do Crastro	03/2013	12/2015	AQCS-012
50	Azeite	Gallo Ext. Virg. Victor Guedes Ind. Com. S.A	09/2013	03/2015	LZ260K8494
51	Azeite	Toureiro – Indústria Granfino S. A	04/2014	04/2016	358
52	Azeite	Ext. Virg.- Kroger – Ohio/USA		03/2016	L1TC25
53	Soja	Vila Velha –. Louis Dreyfus Commodities Brasil S.A	05/2014	02/2015	64
54	Azeite	Giuseppe Cremonini - Ext. Virg.- Giuseppe Cremonini	01/2014	01/2016	00814
55	Azeite	Portucale - Ext. Virg.- Vineves S.A	01/2014	01/2016	105
56	Azeite	Borgel - Ext. Virg.- De Rossetti Ltda	02/2014	02/2016	BR/PAZUCAR2014
57	Azeite	Pia do Urso - Ext. Virg.– Fabr. Pia do Urso.	2013	12/2016	11
58	Canola (T)	Soya – Bunge Alimentos S.A	06/2014	05/2015	L0614
59	Azeite	Andorinha – Sovena Portugal Consumer Goods S.A	03/2014	05/2015	L3028723
60	Soja (T)	Organic Triângulo	07/2014	07/2015	050113
61	Óleo Saturado	Óleo de canola utilizado em fritura	-	-	-

## ANEXO B

Tabela B.1 – Índice médio de acidez (mgKOH/g)

<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>
<b>1</b>	0,259 ± 0,013	<b>22</b>	0,289 ± 0,019	<b>50</b>	0,599 ± 0,012
<b>2</b>	0,187 ± 0,014	<b>23</b>	1,144 ± 0,034	<b>51</b>	0,638 ± 0,018
<b>3</b>	0,295 ± 0,015	<b>24</b>	0,440 ± 0,016	<b>52</b>	1,388 ± 0,237
<b>4</b>	0,223 ± 0,028	<b>25</b>	1,355 ± 0,019	<b>53</b>	0,369 ± 0,018
<b>5</b>	0,166 ± 0,000	<b>26</b>	1,329 ± 0,043	<b>54</b>	0,779 ± 0,063
<b>6</b>	0,365 ± 0,048	<b>27</b>	0,934 ± 0,019	<b>55</b>	1,374 ± 0,058
<b>7</b>	0,222 ± 0,001	<b>28</b>	0,698 ± 0,029	<b>56</b>	0,772 ± 0,054
<b>8</b>	0,251 ± 0,001	<b>30</b>	0,436 ± 0,031	<b>57</b>	1,342 ± 0,003
<b>9</b>	0,233 ± 0,016	<b>31</b>	1,234 ± 0,094	<b>58</b>	0,289 ± 0,017
<b>10</b>	0,315 ± 0,016	<b>34</b>	0,297 ± 0,020	<b>59</b>	0,717 ± 0,052
<b>11</b>	0,196 ± 0,001	<b>36</b>	0,945 ± 0,049	<b>60</b>	1,438 ± 0,070
<b>12</b>	0,267 ± 0,016	<b>38</b>	1,848 ± 0,040	<b>61</b>	2,575 ± 0,044
<b>13</b>	0,222 ± 0,001	<b>39</b>	0,298 ± 0,030		
<b>14</b>	0,224 ± 0,003	<b>40</b>	0,903 ± 0,026		
<b>15</b>	0,239 ± 0,032	<b>41</b>	0,444 ± 0,029		
<b>16</b>	1,329 ± 0,085	<b>42</b>	0,846 ± 0,149		
<b>17</b>	0,286 ± 0,016	<b>43</b>	0,536 ± 0,015		
<b>18</b>	0,222 ± 0,029	<b>46</b>	0,615 ± 0,024		
<b>19</b>	0,296 ± 0,016	<b>47</b>	0,739 ± 0,013		
<b>20</b>	0,332 ± 0,004	<b>48</b>	0,896 ± 0,028		
<b>21</b>	0,346 ± 0,037	<b>49</b>	0,817 ± 0,023		

Tabela B.2 – Índice médio de iodo (g I<sub>2</sub>/100g)

<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>
<b>1</b>	160,65 ± 4,01	<b>22</b>	151,39 ± 5,43	<b>50</b>	123,64 ± 1,78
<b>2</b>	156,61 ± 3,93	<b>23</b>	130,52 ± 1,63	<b>51</b>	138,50 ± 7,38
<b>3</b>	179,63 ± 2,27	<b>24</b>	96,16 ± 4,65	<b>52</b>	127,38 ± 7,23
<b>4</b>	165,77 ± 1,35	<b>25</b>	105,89 ± 9,39	<b>53</b>	181,23 ± 0,77
<b>5</b>	162,20 ± 2,70	<b>26</b>	106,93 ± 1,44	<b>54</b>	128,13 ± 8,44
<b>6</b>	128,54 ± 0,74	<b>27</b>	101,58 ± 1,94	<b>55</b>	142,29 ± 5,80
<b>7</b>	130,27 ± 8,55	<b>28</b>	100,01 ± 3,07	<b>56</b>	171,31 ± 3,59
<b>8</b>	127,95 ± 3,53	<b>30</b>	138,69 ± 8,07	<b>57</b>	138,82 ± 5,97
<b>9</b>	135,29 ± 8,35	<b>31</b>	105,51 ± 6,53	<b>58</b>	172,20 ± 8,34
<b>10</b>	143,77 ± 1,81	<b>34</b>	10,88 ± 0,94	<b>59</b>	94,09 ± 1,37
<b>11</b>	132,44 ± 2,87	<b>36</b>	96,08 ± 0,49	<b>60</b>	129,22 ± 4,81
<b>12</b>	121,86 ± 3,11	<b>38</b>	149,31 ± 4,11	<b>61</b>	121,82 ± 4,81
<b>13</b>	137,58 ± 4,35	<b>39</b>	134,71 ± 2,26		
<b>14</b>	131,91 ± 8,87	<b>40</b>	99,04 ± 3,27		
<b>15</b>	128,68 ± 5,65	<b>41</b>	105,52 ± 2,36		
<b>16</b>	101,70 ± 3,16	<b>42</b>	103,76 ± 2,52		
<b>17</b>	146,70 ± 1,18	<b>43</b>	103,61 ± 1,64		
<b>18</b>	130,54 ± 2,57	<b>46</b>	135,01 ± 4,77		
<b>19</b>	136,61 ± 3,92	<b>47</b>	138,57 ± 3,43		
<b>20</b>	134,21 ± 1,21	<b>48</b>	134,59 ± 7,27		
<b>21</b>	142,56 ± 5,51	<b>49</b>	132,29 ± 4,12		

Tabela B.3 – Índice médio de peróxido (meqO<sub>2</sub>/Kg)

<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>
<b>1</b>	1,29 ± 0,02	<b>22</b>	1,13 ± 0,03	<b>50</b>	5,91 ± 0,20
<b>2</b>	1,48 ± 0,01	<b>23</b>	6,82 ± 0,57	<b>51</b>	15,70 ± 0,12
<b>3</b>	1,05 ± 0,04	<b>24</b>	7,60 ± 0,12	<b>52</b>	13,90 ± 0,90
<b>4</b>	2,87 ± 0,19	<b>25</b>	6,35 ± 0,22	<b>53</b>	2,07 ± 0,20
<b>5</b>	1,93 ± 0,10	<b>26</b>	9,44 ± 0,60	<b>54</b>	7,71 ± 0,16
<b>6</b>	1,81 ± 0,04	<b>27</b>	8,71 ± 0,18	<b>55</b>	6,73 ± 0,06
<b>7</b>	2,61 ± 0,12	<b>28</b>	7,39 ± 0,38	<b>56</b>	6,61 ± 0,09
<b>8</b>	2,84 ± 0,13	<b>30</b>	2,67 ± 0,27	<b>57</b>	11,03 ± 0,26
<b>9</b>	1,81 ± 0,07	<b>31</b>	12,87 ± 0,15	<b>58</b>	10,98 ± 0,69
<b>10</b>	1,65 ± 0,06	<b>34</b>	0,03 ± 0,00	<b>59</b>	2,43 ± 0,49
<b>11</b>	2,07 ± 0,09	<b>36</b>	8,46 ± 0,11	<b>60</b>	2,69 ± 0,29
<b>12</b>	1,25 ± 0,10	<b>38</b>	13,10 ± 0,13	<b>61</b>	10,84 ± 0,95
<b>13</b>	1,80 ± 0,03	<b>39</b>	2,29 ± 0,03		
<b>14</b>	2,91 ± 0,02	<b>40</b>	14,04 ± 0,33		
<b>15</b>	1,06 ± 0,03	<b>41</b>	8,03 ± 0,13		
<b>16</b>	9,35 ± 0,55	<b>42</b>	13,61 ± 0,70		
<b>17</b>	2,78 ± 0,68	<b>43</b>	7,73 ± 0,07		
<b>18</b>	2,76 ± 0,06	<b>46</b>	13,14 ± 0,24		
<b>19</b>	3,32 ± 0,14	<b>47</b>	8,07 ± 0,04		
<b>20</b>	2,65 ± 0,16	<b>48</b>	8,48 ± 0,33		
<b>21</b>	2,06 ± 0,17	<b>49</b>	11,40 ± 0,19		

Tabela B.4 – Índice médio de saponificação (mgKOH/g)

<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>
<b>1</b>	174,63 ± 6,09	<b>22</b>	169,04 ± 3,11	<b>50</b>	183,78 ± 1,64
<b>2</b>	164,04 ± 1,46	<b>23</b>	179,99 ± 4,85	<b>51</b>	180,41 ± 7,85
<b>3</b>	174,66 ± 0,85	<b>24</b>	185,93 ± 2,16	<b>52</b>	173,94 ± 3,49
<b>4</b>	167,53 ± 5,16	<b>25</b>	187,09 ± 2,47	<b>53</b>	164,04 ± 4,49
<b>5</b>	172,67 ± 1,72	<b>26</b>	179,78 ± 3,00	<b>54</b>	169,08 ± 4,38
<b>6</b>	171,24 ± 2,15	<b>27</b>	177,37 ± 10,90	<b>55</b>	178,02 ± 2,30
<b>7</b>	169,81 ± 5,01	<b>28</b>	185,68 ± 6,14	<b>56</b>	186,99 ± 0,20
<b>8</b>	170,29 ± 3,77	<b>30</b>	183,93 ± 2,85	<b>57</b>	185,07 ± 3,09
<b>9</b>	155,09 ± 8,36	<b>31</b>	186,46 ± 2,76	<b>58</b>	184,79 ± 0,90
<b>10</b>	188,67 ± 10,68	<b>34</b>	245,14 ± 0,90	<b>59</b>	183,66 ± 0,36
<b>11</b>	161,32 ± 1,28	<b>36</b>	174,87 ± 5,82	<b>60</b>	187,32 ± 3,36
<b>12</b>	171,29 ± 5,77	<b>38</b>	176,78 ± 2,99	<b>61</b>	183,44 ± 1,10
<b>13</b>	177,11 ± 6,11	<b>39</b>	187,12 ± 1,07		
<b>14</b>	183,85 ± 2,44	<b>40</b>	182,63 ± 3,93		
<b>15</b>	182,73 ± 6,20	<b>41</b>	177,22 ± 1,75		
<b>16</b>	181,03 ± 7,12	<b>42</b>	184,33 ± 5,92		
<b>17</b>	181,67 ± 1,72	<b>43</b>	188,87 ± 3,15		
<b>18</b>	179,80 ± 5,17	<b>46</b>	188,27 ± 1,57		
<b>19</b>	180,57 ± 4,11	<b>47</b>	176,95 ± 0,99		
<b>20</b>	179,04 ± 1,12	<b>48</b>	181,30 ± 4,26		
<b>21</b>	185,30 ± 4,45	<b>49</b>	179,67 ± 9,55		

Tabela B.5 – Densidade média (g/cm<sup>3</sup>)

<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>	<b>Óleo</b>	<b>Experimental</b>
<b>1</b>	0,9263 ± 0,0003	<b>22</b>	0,9256 ± 0,0001	<b>50</b>	0,9218 ± 0,0011
<b>2</b>	0,9250 ± 0,0004	<b>23</b>	0,9228 ± 0,0002	<b>51</b>	0,9215 ± 0,0004
<b>3</b>	0,9292 ± 0,0003	<b>24</b>	0,9176 ± 0,0003	<b>52</b>	0,9223 ± 0,0001
<b>4</b>	0,9264 ± 0,0003	<b>25</b>	0,9178 ± 0,0004	<b>53</b>	0,9297 ± 0,0001
<b>5</b>	0,9260 ± 0,0005	<b>26</b>	0,9173 ± 0,0002	<b>54</b>	0,9221 ± 0,0007
<b>6</b>	0,9248 ± 0,0006	<b>27</b>	0,9174 ± 0,0001	<b>55</b>	0,9216 ± 0,0005
<b>7</b>	0,9273 ± 0,0003	<b>28</b>	0,9178 ± 0,0002	<b>56</b>	0,9282 ± 0,0004
<b>8</b>	0,9265 ± 0,0003	<b>30</b>	0,9245 ± 0,0001	<b>57</b>	0,9220 ± 0,0006
<b>9</b>	0,9247 ± 0,0009	<b>31</b>	0,9186 ± 0,0003	<b>58</b>	0,9290 ± 0,0003
<b>10</b>	0,9262 ± 0,0005	<b>34</b>	0,9314 ± 0,0004	<b>59</b>	0,9213 ± 0,0006
<b>11</b>	0,9239 ± 0,0003	<b>36</b>	0,9197 ± 0,0003	<b>60</b>	0,9254 ± 0,0007
<b>12</b>	0,9220 ± 0,0001	<b>38</b>	0,9290 ± 0,0001	<b>61</b>	0,9267 ± 0,0007
<b>13</b>	0,9242 ± 0,0002	<b>39</b>	0,9249 ± 0,0003		
<b>14</b>	0,9251 ± 0,0002	<b>40</b>	0,9206 ± 0,0002		
<b>15</b>	0,9243 ± 0,0003	<b>41</b>	0,9206 ± 0,0005		
<b>16</b>	0,9184 ± 0,0004	<b>42</b>	0,9204 ± 0,0003		
<b>17</b>	0,9259 ± 0,0003	<b>43</b>	0,9203 ± 0,0003		
<b>18</b>	0,9222 ± 0,0001	<b>46</b>	0,9202 ± 0,0002		
<b>19</b>	0,9235 ± 0,0005	<b>47</b>	0,9223 ± 0,0004		
<b>20</b>	0,9242 ± 0,0001	<b>48</b>	0,9217 ± 0,0003		
<b>21</b>	0,9258 ± 0,0004	<b>49</b>	0,9217 ± 0,0002		

## ANEXO C

Tabela C.1- Regiões médias de interesse em amostras de óleos (contagens)

Óleos	Regiões											R/C
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	
Can2	2003	8584	46276	164574	32997	76883	44327	28575	19591	12558	7116	0,0427
Can5	2004	8716	46303	166008	33485	77556	44758	29118	19873	12884	7127	0,0424
Can6	1997	8692	46323	165480	33266	77270	44587	29111	19949	12625	7133	0,0409
Can12	1918	8537	45378	161955	32446	75969	43621	28147	19541	12534	6968	0,0404
Can18	1935	8568	45687	164143	32980	76511	44244	28705	19829	12568	7078	0,0428
Can39	1973	8589	45954	164649	33264	76931	44425	28752	19847	12608	7088	0,0439
CanSat61	1884	8524	45950	164233	32969	76330	44126	28553	19611	12464	6960	0,0459
CanSoja58	1904	8568	45674	163285	32760	76295	43861	28616	19737	12512	7009	0,0414
Coco34	1996	8664	46534	166858	33863	78313	45064	29322	20217	12819	7192	0,0440
Gir8	1936	8573	46041	164418	33119	76826	44314	28877	19786	12596	7172	0,0387
Gir9	1980	8520	45692	162457	32807	75937	43792	28309	19522	12461	7012	0,0419
Gir14	1948	8538	46606	165040	33209	77332	44301	28861	19738	12675	7133	0,0423
Gir19	2015	8610	45866	163072	32679	76043	43839	28615	19484	12606	7028	0,0412
Mill	1935	8788	46474	164755	33056	77569	44509	28626	19762	12674	7145	0,0428
Mil7	1970	8662	46299	165440	33255	77286	44295	28841	19915	12859	7080	0,0389

Tabela C.1- Regiões médias de interesse em amostras de óleos (contagens) - Continuação

Óleos	Regiões											R/C
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	
Mil13	1923	8778	46102	164314	33106	76804	44040	28593	19766	12517	7160	0,0427
Mil15	1938	8573	46219	164404	33051	76783	44505	28814	19729	12740	7152	0,0473
Mil20	2006	8624	46342	164870	33188	76909	44520	28813	19911	12618	7111	0,0433
Mil30	1950	8733	45949	164073	33096	76695	43991	28476	19737	12596	7141	0,0431
Misto4	1998	8807	46703	167308	33548	78032	45105	29042	20078	12820	7278	0,0413
Soja3A	1974	8636	45987	163531	32886	76106	43657	28649	19656	12630	6978	0,0438
Soja10	1805	8562	45757	162894	32750	75950	43661	28491	19509	12568	7040	0,0461
Soja17	2018	8450	45470	161718	32601	75644	43388	28058	19436	12334	6956	0,0404
Soja21	2008	8491	46089	165289	33237	77083	44515	28926	19904	12700	7179	0,0433
Soja22	8444	45739	163516	32857	76623	43899	28456	19581	12440	7097	7097	0,0402
Soja38	1991	8662	46114	165192	33302	77180	44406	28875	19833	12623	7153	0,0417
Soja53	1897	8655	46467	166588	33252	77451	44911	29248	20034	12774	7079	0,0434
Soja60	1860	8270	44936	161190	32509	75603	43427	28199	19428	12306	6938	0,0419

Tabela C.2- Regiões médias de interesse em amostras de azeites (contagens).

Azeites	Regiões											R/C
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	
Az23	1946	8582	46000	164306	33049	76826	44273	28691	19805	12606	7099	0,0420
Az25	1998	8628	46330	164556	33191	76811	44315	28669	19642	12664	7084	0,0455
Az28	1971	8584	45869	163926	32756	76030	43933	28579	19795	12487	7021	0,0426
Az51	1889	8641	45777	164233	32643	76898	44166	28542	19687	12603	6996	0,0434
Az59	1907	8579	45745	164372	32965	77024	44284	28586	19806	12565	7038	0,0422
AzEV16	1973	8522	45628	162354	32488	75946	43832	28300	19702	12574	7017	0,0433
AzEV24	1986	8738	46405	165728	33217	77104	44621	28661	19894	12755	7243	0,0423
AzEV26	1977	8634	45582	163314	32863	76129	44061	28503	19710	12659	7003	0,0425
AzEV27	1900	8577	45651	162225	32447	75754	43505	28365	19687	12568	7005	0,0430
AzEV31	1942	8688	45992	163820	32967	76321	44026	28534	19673	12403	6900	0,0416
AzEV36	1946	8570	45886	163672	32908	76384	43908	28637	19677	12532	7057	0,0457
AzEV40	1981	8555	46012	164602	33088	76836	44341	28672	19796	12518	7045	0,0410
AzEV41	1885	8632	46281	165092	33054	76574	44217	28628	19833	12561	7022	0,0439
AzEV42	1905	8449	45021	161761	32347	75418	43511	28149	19558	12445	7054	0,0387
AzEV43	1863	8487	44916	160654	32394	74959	43184	27996	19435	12415	7047	0,0407

Tabela C.2- Regiões médias de interesse em amostras de azeites (contagens) - Continuação

Azeites	Regiões											R/C
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	
AzEV46	1957	8653	46271	165395	33004	76753	44242	28615	19699	12472	7157	0,0380
AzEV47	1850	8464	44855	159684	31950	74624	42913	27957	19161	12385	6873	0,0394
AzEV48	1878	8705	45873	163874	32855	76521	43879	28531	19640	12491	6977	0,0429
AzEV49	1915	8797	46539	166122	33088	77350	44568	28828	19951	12536	7105	0,0404
AzEV50	1880	8376	45313	161329	32160	75457	43578	28233	19450	12378	6908	0,0388
AzEV52	1963	8756	46999	168493	33597	78185	45000	29051	20160	12783	7175	0,0417
AzEV54	1852	8500	45409	162229	32517	75769	43867	28552	19652	12497	7095	0,0423
AzEV55	1918	8699	45914	163872	32943	76318	43946	28712	19554	12519	7062	0,0413
AzEV56	1933	8608	46017	164844	33180	76669	44295	28758	19822	12531	7019	0,0410
AzEV57	1875	8540	45772	163705	32607	76510	43948	28307	19491	12421	7024	0,0412