

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO  
INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER  
COMO FERRAMENTA PARA O ESTUDO DA ADULTERAÇÃO  
DOS ÓLEOS DE CHIA E MACADÂMIA.**

**LARISSA PAES MACIEL**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES/RJ - 2016

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO  
INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER  
COMO FERRAMENTA PARA O ESTUDO DA ADULTERAÇÃO  
DOS ÓLEOS DE CHIA E MACADÂMIA.**

**Larissa Paes Maciel**

Monografia apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da  
Universidade Estadual do Norte  
Fluminense Darcy Ribeiro, como  
parte das exigências para obtenção do  
título de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Cibele Maria Stivanin de Almeida

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ

DEZEMBRO DE 2016

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO  
INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER  
COMO FERRAMENTA PARA O ESTUDO DA ADULTERAÇÃO  
DOS ÓLEOS DE CHIA E MACADÂMIA.**

**Larissa Paes Maciel**

Monografia apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da  
Universidade Estadual do Norte  
Fluminense Darcy Ribeiro, como  
parte das exigências para obtenção do  
título de Licenciado em Química.

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr<sup>a</sup> Maria Raquel Garcia Veja – UENF**

---

**M.Sc. Camila Ramos de Oliveira Nunes – UENF/IFF**

---

**Prof<sup>a</sup>. Cibele Maria Stivanin de Almeida – UENF  
(Orientadora)**

“Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam, e a provas das coisas que se não veem.”

(Hebreus 11:1)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu amado Deus, por ter me proporcionado essa incrível oportunidade e maravilhosa experiência, por cuidar de mim e me guiar nessa árdua caminhada, e principalmente pela grande vitória.

A minha irmã, Fabrícia, por todo o incentivo que me deu, desde sempre. Você mais do que qualquer outra pessoa entende a importância dessa conquista para mim. Ao meu esposo, Adailson, por sua grande paciência e por toda a ajuda que me deu nos momentos de tristeza e saudades da família. E principalmente, a minha mãe e melhor amiga, Célia, por todo amor e por estar sempre rogando à Deus ao meu favor, não teria conseguido sem suas orações! Dedico esse trabalho à todos vocês, porque sem o incentivo, paciência e amor seria impossível terminar essa jornada!

Aos meus maravilhosos amigos: Keila, Ana Carolina, Rodrigo e Izabela. Até mesmo aos que infelizmente não convivi tanto tempo quanto gostaria: Mariana, Gilliaster, Luíza, Larissa e Raquel. Obrigada à todos pela compreensão, paciência, ajuda, força, confiança, e principalmente pela amizade e pelos ótimos momentos que passamos juntos. Sentirei saudades!

A minha incrível orientadora Cibele Maria Stivinin de Almeida pela confiança que depositou em mim e pela amizade estabelecida durante nosso convívio, por toda a calma que me transmitiu, assim como seus conhecimentos e experiências, e principalmente, por sua grande ajuda, paciência e bondade.

Aos poucos mestres e aos vários professores pelo exemplo profissional e pessoal, e por seus conhecimentos cada qual a sua maneira.

Ao programa de bolsas de iniciação a docência que contribuiu significativamente para o meu crescimento e amadurecimento profissional, pessoal, social e acadêmico.

## SUMÁRIO

<b>1. Objetivos.....</b>	<b>15</b>
<b>2. Introdução .....</b>	<b>15</b>
<b>3. Óleos comestíveis .....</b>	<b>17</b>
3.1. O que há por traz da venda dos óleos funcionais .....	22
3.2. Fraude e adulteração de produtos alimentícios.....	27
<b>4. Espectroscopia do infravermelho .....</b>	<b>29</b>
4.1. Aspectos gerais .....	29
4.2. Aplicação da técnica na detecção das fraudes em amostras de óleos comestíveis.....	34
<b>5. Materiais e métodos .....</b>	<b>35</b>
5.1. Reagentes e soluções .....	35
5.2. Amostragem e preparo das amostras contaminadas .....	36
5.3. Instrumentação e metodologias utilizadas .....	38
<b>6. Resultados e discussões .....</b>	<b>40</b>
6.1. Aspectos qualitativos .....	40
6.2. Emprego da técnica como ferramenta de controle de qualidade em termos de adição de outro óleo como adulterante .....	45
<b>7. Conclusão .....</b>	<b>50</b>
<b>8. Referências .....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Semente de Chia. ....	16
<b>Figura 2:</b> Semente de Macadâmia. ....	17
<b>Figura 3:</b> Ciclo do Biodiesel. ....	18
<b>Figura 4:</b> Óleo de Macadâmia. ....	20
<b>Figura 5:</b> Óleo de Chia. ....	21
<b>Figura 6:</b> Estrutura molecular dos principais ácido graxos dos óleos vegetais. ....	22
<b>Figura 7:</b> Esquema de um espectrômetro Dispersivo. ....	31
<b>Figura 8:</b> Esquema de um espectrômetro de Transformada de Fourier. ....	31
<b>Figura 9:</b> Esquema de correlação que pode ser utilizada para interpretação de espectros obtidos por espectrômetros de infravermelho. ....	33
<b>Figura 10:</b> Prensa hidráulica utilizada para extração do óleo de chia. ....	37
<b>Figura 11:</b> Óleo de Chia em Cápsulas. ....	37
<b>Figura 12:</b> Etapas de contaminação das amostras. A) Aparado com as 12 amostras contaminadas e B) Aparelho utilizado para homogeneizar as amostras contaminadas. ....	38
<b>Figura 13:</b> Etapas da confecção da pastilha de KBr. A) Maceração do KBr; B) KBr já macerado e colocação nas peças para prensagem. ....	39
<b>Figura 14:</b> Etapas da confecção da pastilha de KBr. A) Aparado sendo prensado à 8 toneladas e B) Pastilha de KBr pronta para receber a gota de amostra. ....	39
<b>Figura 15:</b> Etapas de análise das amostras. A) Micropipeta de volume variável utilizada (Digipet - Hexis Científica) e B) Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier utilizado, modelo IRAffinity -1 (Shimadzu, Japão). ....	40
<b>Figura 16:</b> Espectros de transmitância dos óleos vegetais comestíveis. Azul: S-01; Cinza: S-02; Preto: C-01; Vermelho: C-02; Verde: M-01. ....	43
<b>Figura 17:</b> Espectros de transmitância dos óleos vegetais comestíveis. Azul: Óleo da semente prensada; Verde: C-01; Vermelho: C-02. ....	44

<b>Figura 18:</b> Espectros de transmitância de M-01 e S-01 e de suas contaminações sucessivas: 25% de óleo de soja; 50% de óleo de soja; 75% de óleo de soja. ....	46
<b>Figura 19:</b> Espectros de transmitância de M-01 e S-02 e suas sucessivas contaminações: 25% de óleo de soja; 50% de óleo de soja; 75% de óleo de soja. ....	47
<b>Figura 20:</b> Espectros de transmitância de C-01 e S-01 e de suas sucessivas contaminações: 25% de óleo de soja; 50% de óleo de soja; 75% de óleo de soja. ....	48
<b>Figura 21:</b> Espectros de transmitância de C-01 e S-02 e de suas sucessivas contaminações: 25% de óleo de soja; 50% de óleo de soja; 75% de óleo de soja. ....	49



## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Informações sobre os óleos comerciais utilizados no trabalho. ....	36
<b>Tabela 2:</b> Principais frequências de absorção dos óleos vegetais. ....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS

AcGs	Ácidos Graxos
AVC	Trombose Cerebral
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
CV	Validação Cruzada
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos
HDL	Lipoproteína de Alta Intensidade
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
IV	Infravermelho
KBr	Brometo de Potássio
LDL	Lipoproteína de Baixa Intensidade
PCA	Análise de Componente Principal
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
PLSDA	Análise Discriminante de Mínimos Quadrados Parciais
RDP	Desvio de Previsão Residual
RMSEEP	Raiz Quadrada Média do Erro da Estimativa
RMSEP	Raiz Quadrada Média do Erro de Previsão
RTA	Refletância Total Atenuada
SIMCA	Modelagem Flexível Independente por Analogia de Classe
SVM	Máquinas de Vetores de Suporte
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta

## RESUMO

Maciel, Larissa Paes; Almeida, Cibele Maria Stivanin de. **Avaliação da técnica de espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier como ferramenta para o estudo da adulteração dos óleos de chia e macadâmia.** Campos dos Goytacazes, 2016. p. 55. Monografia – Laboratório de Ciências Químicas, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

É crescente a oferta por óleos vegetais comestíveis tidos como funcionais no mercado e lojas especializadas. O marketing por trás de uma vida saudável aumentou a procura por produtos que garantam benefícios. Em destaques estão os ômega ( $\omega$ ), ácidos graxos essenciais como o  $\omega_3$ ,  $\omega_6$  e  $\omega_9$  (linolênico, linoléico, oléico, respectivamente). Da semente da chia é extraído o óleo rico em  $\omega_3$ ,  $\omega_6$  e  $\omega_9$ . A noz macadâmia possui aproximadamente 70% de óleo por peso, sendo o ácido palmitoléico,  $\omega_7$ , o principal. Motivados pela expansão desse mercado, o controle de qualidade de óleos vem se tornando um assunto importante do ponto de vista comercial e da saúde dos consumidores, sendo de fundamental importância o constante aperfeiçoamento de técnicas analíticas simples, rápidas, de baixo custo, com um mínimo ou nenhuma preparação da amostra que atuem no controle da fraude/adulteração desse tipo de produto. Esses recursos são característicos de métodos espectroscópicos como o infravermelho. Este trabalho aplica a técnica para a fiscalização de óleos de chia e de macadâmia comerciais e suas possíveis contaminações com óleo de soja tal como os azeites de oliva. Foram adquiridos no mercado local uma amostra de chia em sementes de onde se extraiu cerca de 1 mL de óleo, amostras de óleos de macadâmia, chia e de soja, sendo esses últimos de marcas conhecidas e os mais baratos disponíveis ao consumidor. Os espectros de transmitância foram obtidos com um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. As medidas foram efetuadas em pastilhas de KBr de 0,59 mm de caminho óptico e as medidas foram feitas na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros finais foram resultado de 40 leituras da amostra. Foram obtidos espectros das amostras de cada óleo e de contaminações dos óleos funcionais com 25%, 50% e 75% de óleo de soja (contaminadas com um óleo mais barato e outro de “marca”) resultando em 12 amostras contaminadas. Os resultados obtidos apontam para diferenças significativas nos perfis químicos dos óleos de soja, chia e macadâmia na região de impressão digital de 1200 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Nas amostras contaminadas é possível visualizar a modificação do perfil químico em função da porcentagem de óleo de soja

adicionado. Esses resultados indicam que a técnica pode ser uma ferramenta para a fiscalização/coibição de fraude/adulteração de diferentes tipos de óleos vegetais comestíveis.

**Palavras-chave:** Óleos vegetais comestíveis; Ômega; Fraude; Adulteração; Espectroscopia do Infravermelho.

## ABSTRACT

Maciel, Larissa Paes; Almeida, Cibele Maria Stivanin de. **Fourier transform infrared spectroscopy evaluation as a tool for the study of adulteration of chia and macadamia oils.** Campos dos Goytacazes, 2016. p. 55. Monograph – Laboratório de Ciências Químicas, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

There is a growing supply of edible vegetable oils that have been found to be functional in the market and specialized stores. Bringing marketing to a healthy life has increased the demand for products that will reap benefits. One of the highlights is omega ( $\omega$ ), essential fatty acids such as  $\omega$ 3,  $\omega$ 6 and  $\omega$ 9 (linolenic, linoleic, oleic, respectively). From the chia seed oil is extracted rich in  $\omega$ 3,  $\omega$ 6 and  $\omega$ 9. Macadamia nut has approximately 70% oil by weight, with palmitolenic acid,  $\omega$ 7 being the main one. Motivated by the expansion of this market, the quality control of oils has become an important issue from the commercial point of view and consumer health, being of fundamental importance the constant improvement of simple, fast, low cost analytical techniques with a minimum Or any sample preparation that acts to control the fraud / adulteration of this type of product. These features are characteristic of spectroscopic methods such as infrared. This work applies the technique for the inspection of commercial chia and macadamia oils and their possible contaminations with soybean oil such as olive oils. A sample of chia in seeds from which about 1 mL of oil was extracted, samples of macadamia, chia, and soybean oils were purchased at the local market, the latter of which are known brands and the cheapest ones available to the consumer. The transmittance spectra were obtained with a Fourier transform infrared spectrometer. Measurements were made on KBr pellets of 0.59 mm optical path and measurements were made in the range of 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Final spectra were the result of 40 sample readings. Spectra of the samples of each oil and contaminations of the functional oils with 25%, 50% and 75% of soybean oil (contaminated with cheaper oil and another of "tag") were obtained, resulting in 12 contaminated samples. The results obtained point to significant differences in the chemical profiles of soybean, chia and macadamia oils in the 1200 to 700  $\text{cm}^{-1}$  fingerprint region. In the contaminated samples it is possible to visualize the modification of the chemical profile as a function of the percentage of soybean oil added. These results indicate that the technique can be a tool for the fiscalization/ control of fraud adulteration of different types of edible vegetable oils.

**Key-words:** Edible vegetable oils; Omega; Fraud; Adulteration; Infrared Spectroscopy.

## 1. Objetivos

O alto valor comercial dos óleos de chia e macadâmia, superior até mesmo ao de alguns azeites de oliva extra-virgem, tornam esses dois produtos extremamente atrativos e porque não, suscetíveis a algum tipo de fraude. A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas citadas na literatura que pode ser utilizada para testes de adulteração nesse tipo de produto, como será visto no decorrer do trabalho.

O objetivo deste trabalho, então, é avaliar o potencial dessa técnica analítica em estudos de fraudes e adulteração em óleos de chia e macadâmia comerciais. Para tanto, amostras desses dois óleos serão contaminadas com óleo de soja e os perfis espectrais serão comparados. Neste trabalho são aplicados os conhecimentos adquiridos em sala de aula na disciplina de Métodos Físicos de Análise, aproximando os conteúdos relativos à formação profissional a um problema real.

## 2. Introdução

Em agosto de 2016 a Associação Brasileira de Defesa do Consumidor (Proteste), mostrou que de 20 marcas de azeite de oliva oferecidas no mercado, 11 apresentaram problemas: em quatro foram encontrados óleos vegetais adicionados, o que é ilegal e não pode ser considerado azeite; e sete não são o que dizem ser, o que os tornam, inclusive, arriscados para o consumo. A adulteração deste tipo de produto foi a grande motivação deste trabalho. O que o consumidor está levando para casa é realmente um produto puro? É possível confiar apenas nas informações descritas nos rótulos dos produtos?

O azeite é um dos óleos campeões no quesito fraude/adulteração por ser um produto de alto valor no mercado, ser consumido principalmente como temperos de saladas, como opção aos outros óleos vegetais comestíveis (soja, canola e etc) ou por pessoas com hábitos de vida mais “saudáveis”. Seguindo essa linha de pensamento, o consumo de produtos naturais funcionais movimentou US\$ 35 bilhões no Brasil, em 2014. Apesar dos alimentos e bebidas tradicionais terem um crescimento de 68%, os naturais, orgânicos e funcionais aumentaram 98% no mesmo período. [1] Versões comerciais dos óleos de chia e macadâmia estão disponíveis ao consumidor a um preço médio de R\$45,00 por 250 mL.

A chia está sendo considerada a “*The New Golden Seed for the 21st Century*”.

Uma semente ancestral composta por fibra insolúvel, altas concentrações dos ácidos graxos, ômega( $\omega$ ),  $\omega 3$  e  $\omega 6$ , alto teor de proteínas, aminoácidos, substâncias antioxidantes e minerais. Ganhou espaço, o coração e o estômago principalmente das mulheres que são conquistadas por anúncios milagrosos como os que seguem:

**“Chia: a semente que emagrece e reduz gordura**

*Ela manda a fome embora e é capaz de controlar a glicemia e baixar o colesterol”* [2]

**“Chia é a semente que elimina gordura**

*A chia existe nas versões em grãos, farinha e óleo. Ela tem efeito superior ao da linhaça no papel de combater a fome e desintoxicar o organismo.”* [3]

**“Óleo de chia auxilia no emagrecimento”** [4]



**Figura 1:** Semente de Chia.

Fonte: Imagens Google.

Outra semente que vem ganhando espaço neste mercado é a noz macadâmia. E os apelos seguem a mesma linha:

**“MACADÂMIA ENGORDA? Veja 37 Principais Benefícios e Malefícios**

*Tudo sobre os Benefícios e Malefícios da Macadâmia”* [5]





**Figura 2:** Semente de Macadâmnia

Fonte: Imagens Google.

### 3. Óleos comestíveis

As três maiores classes de produtos alimentícios são constituídas por óleos e gorduras, proteínas e carboidratos, muito conhecidos pela grande capacidade de extração e pelas várias propriedades. Os óleos e gorduras são substâncias lipofílicas bastante utilizadas por todos os organismos vivos, podendo ser de origem animal ou vegetal.

A indústria de oleaginosas contempla um grande número de mercados, dos quais os mais importantes são: produção e comércio de grãos; produção de rações e produção de óleos vegetais. [6]

A produção mundial de óleos vegetais aumentou grandemente entre os anos de 1974 e 2007, passando de 25,7 milhões de toneladas para 123,1 milhões de toneladas. O óleo de palma, soja e canola são os óleos mais consumidos no mundo todo.

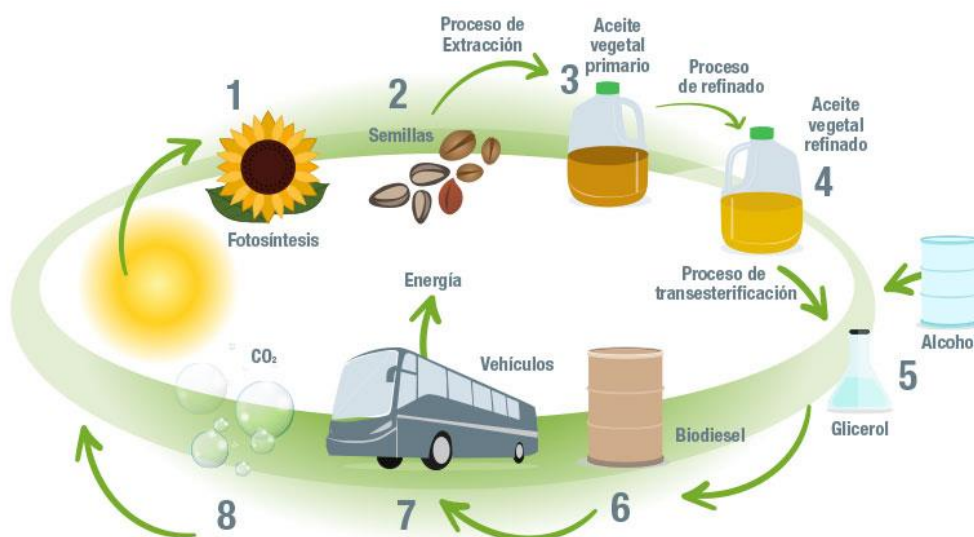
Segundo dados do departamento de agricultura dos Estados Unidos (*United States Department of Agriculture - USDA*) de 2007, foram consumidos 107 milhões de toneladas de óleos vegetais no mundo, sendo 85,77 milhões de toneladas para fins alimentares e 21,38 milhões para fins industriais. No Brasil, mais de 84% são utilizados para fins alimentícios e 16% para fins industriais.

O óleo de soja é o mais consumido, tanto na indústria quanto em alimentos. Depois do óleo de soja, os mais consumidos foram os de algodão, palma e palmiste que juntos totalizaram 3,72 milhões de toneladas.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de soja, devido ao elevado preço dos grãos no mercado internacional. Em 2005, o Irã, a Índia, a China e a Holanda foram

os principais destinos do óleo de soja brasileiro correspondendo respectivamente a 765 mil toneladas, 433 mil toneladas, 8,033 milhões de toneladas e 5,040 milhões de toneladas. [7]

Além do âmbito alimentício, os óleos tem sido aproveitados como fonte de energia destinada a diversas áreas, abrindo oportunidades sociais, econômicas e, principalmente, ambientais. Muitas das vezes são usados para a produção do biodiesel e é utilizado em muitos países, principalmente no Brasil. Para a obtenção do biodiesel, é necessário realizar um procedimento químico para separar a glicerina do óleo vegetal. Isso porque, a glicerina diminui a vida útil dos motores à diesel e, os motores atuais não estão aptos à realizar o processo de combustão com a presença dela. São utilizadas como matéria-prima na produção de biocombustível a palma, o nabo forrageiro, a mamona, a soja, o girassol, o babaçu, entre outros. [6][7]



**Figura 3:** Ciclo do Biodiesel.

Fonte: Imagens Google.

A macadâmia (*Macadamia integrifolia*) pertence à família Proteaceae, originária da Austrália. Pode ser consumida crua, assada, frita, caramelizada ou usada em produtos de confeitaria e coberturas de creme. É também utilizada como ingrediente em biscoitos e bolos. A sua utilidade na composição de loções hidratantes, eleva largamente o valor e o consumido pela a indústria cosmética e farmacêutica. [8][9]

A produção mundial de macadâmia é de aproximadamente 44.000 toneladas métricas, 86% dos quais vêm da Austrália, África do Sul, Quênia, Estados Unidos e Malawi. A Austrália é o maior produtor do mundo, com cerca de 14.100 toneladas métricas. [9]

A composição química da macadâmia pode variar consideravelmente, dependendo da maturação da semente, localização e condições de crescimento. Elas contêm o menor nível de antioxidante (polifenóis, tocoferóis) em comparação com nozes, pistache, amendoins, avelãs e amêndoas. [8][9]

As macadâmias constituem as sementes comestíveis com o maior teor de gorduras monoinsaturadas, entre as mais conhecidas são os ácidos oléico (40-65%), palmitoléico (18-22%), palmítico (7-24%) e linoléico (1,4-4,5%). A noz macadâmia compreende elevado teor de ácido oléico e é pobre em proteínas, em comparação com as sementes comuns, tais como amêndoas e castanha de caju. [8]

São uma boa fonte de proteína, contendo quantidades adequadas de todos os aminoácidos essenciais para as necessidades nutricionais de crianças e adultos. Contêm 9% de proteína, 9% de carboidratos e 2% de fibra dietética, bem como cálcio, magnésio, fósforo, potássio, sódio, selênio, ferro, tiamina, riboflavina e niacina. [8][9]

Estes minerais presentes na macadâmia favorece o consumo de tal produto, uma vez que dietas com um alto teor desses minerais combinada com uma ingestão de sódio baixa, ajuda na prevenção de doenças tais como doenças cardiovasculares, hipertensão, resistência à insulina e desmineralização óssea (perda dos minerais). [9]

A presença de fitoquímicos, que são compostos biologicamente ativos presentes em alimentos naturais, incluindo frutas, legumes, grãos, nozes e sementes, podem contribuir positivamente para a saúde humana, pois tem o potencial para prevenir ou retardar o aparecimento de doenças crônicas, tais como doenças cardiovasculares e diabetes, além de proteger os grãos de reações de oxidação durante o armazenamento e comercialização, estendendo assim a validade do produto. [10]

Tocoferóis, tocotrienóis, fitosteróis e esqualeno são compostos bioativos com propriedade antioxidantes, comumente encontrados no óleo de fígado de tubarão e na natureza, em quantidades razoáveis, na palma, trigo, óleos, farelo de germen, amaranto, arroz e também na macadâmia. Podem ser minimamente processados ou industrializados para a produção de óleo e farinha desengordurada e estão diretamente relacionados com a redução do colesterol. [9][10]



**Figura 4:** Óleo de Macadâmia.

Fonte: Imagens Google.

A chia (*Salvia hispanica*) é uma planta herbácea muito conhecida que pertence à família Lamiáceas. Sua origem vem do sul do México e do norte da Guatemala onde já era utilizada a mais de dois mil anos, quando era consumida pelos povos maias na América Central, superada apenas pelo milho e feijão. [11]

As sementes de chia contêm cerca de 5 à 6% de mucilagem, uma fibra dietética solúvel que consegue reter até 27 vezes o seu peso em água. A mucilagem pode ser usada na indústria alimentar como uma espuma estabilizante, um agente de suspensão, emulsionante, adesivo ou agente de ligação, como resultado da sua capacidade de retenção de água e da viscosidade. Portanto, a mucilagem das sementes de chia é uma nova fonte de polissacarídeos e pode potencialmente gerar um polímero interessante para revestimentos comestíveis. [12]

Ao longo dos anos, diferentes ingredientes foram usados para substituição de gordura em alimentos, tais como gomas ou fibras. A mucilagem da chia foi recentemente estudada como um possível substituto de gordura em produtos de padaria. A avaliação das suas propriedades e usos possíveis mostrou um alto valor nutricional, especialmente devido ao seu teor de fibras. A substituição de gordura vegetal pela mucilagem da chia não alterou significativamente a atividade de volume, simetria, uniformidade e umidade dos bolos. O estudo mostrou que a substituição de até 25g de mucilagem de chia/100 g de gordura é tecnologicamente viável em bolos, sem alterações significativas em suas características de qualidade. [11]

O óleo de chia contém a maior proporção de ácido linolênico a partir de qualquer fonte vegetal conhecida. Seus ácidos graxos poliinsaturados desempenham um papel importante na prevenção e tratamento de doenças.

Os benefícios nutricionais obtidos por consumir óleo de chia são principalmente atribuídos ao seu elevado teor de ácidos linolênico e linoléico, eles também mostram uma desvantagem tecnológica em termos de estabilidade do produto. Embora sejam substâncias naturalmente antioxidantes do óleo de chia, quando expostos aos fatores ambientais, tais como o ar, luz e temperatura, reações de oxidação produzem sabores indesejáveis, odores rançosos, descoloração e outras formas de deterioração, ou seja, a sua qualidade química pode ser alterada.

A capacidade antioxidante deste óleo é relativamente baixa porque os compostos fenólicos presentes na semente são principalmente hidrofílico na natureza. Embora pareça claro que tal composição de ácidos graxos é favorável de um ponto de vista nutricional, um maior teor de ácidos graxos poliinsaturados resulta em uma baixa estabilidade oxidativa e um tempo menor de validade do óleo, quando são expostos aos fatores do ambiente. Alguns antioxidantes naturais ou sintéticos podem aumentar o prazo de validade dos produtos alimentares ao retardar a oxidação lipídica através de diferentes mecanismos de ação. [13]



**Figura 5:** Óleo de Chia.

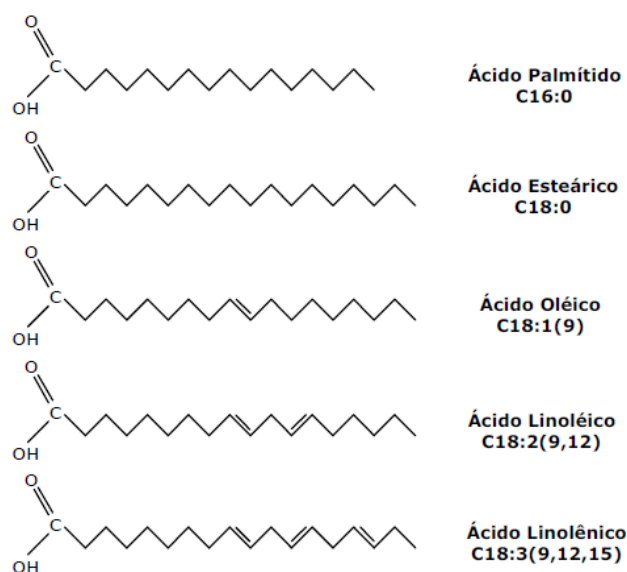
Fonte: Imagens Google.

### 3.1. O que há por traz da venda dos óleos funcionais

O óleo vegetal é uma gordura extraída de plantas. Os óleos destinados ao consumo são sujeitos a um processo de refino com o objetivo de melhorar sua aparência, sabor e odor. É extraído na maioria das vezes das sementes ou grãos.

São compostos majoritariamente por triglicerídeos, que são constituídos por três moléculas de ácidos graxos (AcGs) e uma molécula de glicerol. As unidades acilas são os principais componentes dos óleos vegetais, representando cerca de 95% da massa molecular dos triglicerídeos.

Os AcGs são ácidos monocarboxílicos de cadeia longa e linear, com número par de átomos de carbono, em virtude da sua formação biológica. Podem ser saturados ou insaturados, sendo os principais nos óleos vegetais. Os AcGs mais comuns são o palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0), entre os saturados, e oléico (C18:1(9)), linoléico (C18:2(9,12)) e linolênico (C18:3(9,12,15)), entre os insaturados. [6]



**Figura 6:** Estrutura molecular dos principais ácidos graxos dos óleos vegetais.

Fonte: NETO, 2008, p.4.

Nas áreas de bioquímica e nutrição, os ácidos graxos são um conjunto de famílias conhecidas como ômega ( $\omega$ ). A posição da primeira ligação dupla define a família. Os AcGs não são produzidos pelo organismo humano e por isso são considerados essenciais ao homem, sendo o ácido linoléico,  $\omega 6$ , e o ácido linolênico,  $\omega 3$ , os mais importantes. O ácido linolênico é encontrado em baixas concentrações em

quase todos os óleos vegetais, sendo o óleo de linhaça uma exceção com cerca de 60% (m/m) de  $\omega 3$ . [6]

Os ácidos linoléico e linolênico são indispensáveis para manter sob condições naturais, as membranas celulares, as funções cerebrais e a transmissão de impulsos nervosos. Esses ácidos graxos também colaboram com a transferência do oxigênio atmosférico para o plasma sanguíneo, da síntese da hemoglobina e da divisão celular. A deficiência dos ácidos graxos essenciais nos seres humanos, ocasionam alterações sobre a pele como descamações e ressecamentos.

Os  $\omega 3$  e  $\omega 6$  têm sido objeto de vários estudos nos últimos anos, os quais informaram muitas das suas funções no organismo humano. Esses estudos, também têm evidenciado a importância da ingestão, na fase gestacional, nos primeiros meses após o nascimento, na terceira idade e em diversas doenças especialmente as degenerativas.

Nos últimos anos tem-se definido, em muitos países, que a ingestão média de ácidos graxos resulta em relações  $\omega 6/\omega 3$ , estão de 10:1 a 20:1, sendo verificado registros de até 50:1. A necessidade de reduzir essa razão nas dietas atuais também tem sido proposta pelos resultados de alguns estudos clínicos realizados nas últimas décadas. Os motivos são: redução de 70% na taxa de mortalidade em pacientes com doença cardiovascular, quando a razão na dieta foi de 4:1; a diminuição nas inflamações resultante da artrite reumatóide, quando a razão na dieta encontrava-se entre 3 a 4:1; a diminuição dos sintomas decorrentes da asma, quando a razão na dieta foi ao redor de 5:1, sendo que em 10:1 os sintomas foram otimizados. Desta maneira, a razão entre a ingestão diária de alimentos contendo os ácidos graxos  $\omega 6$  e  $\omega 3$  adquire suma importância na nutrição humana, resultando em muitas recomendações que têm sido estabelecidas por autores e órgãos de saúde, em diversos países. [14]

Os benefícios dos vários ômega presentes na natureza proporcionam um organismo saudável e equilibrado. A maioria deles possui grandes semelhanças quanto às suas propriedades benéficas, já que estamos tratando de ácidos graxos essenciais, ou seja, gorduras boas. [6]

Estudos mostram que os ômega auxiliam na manutenção da pressão arterial e na diminuição da agregação plaquetária, reduzem os níveis de colesterol, triglicérides e LDL (colesterol ruim) e aumentam o HDL (colesterol bom), por ser rico em gorduras insaturadas e apresentar baixo índice de gorduras saturadas que são consideradas as maiores inimigas do coração, e ainda funcionam como antioxidantes, prevenindo

incidência de câncer e envelhecimento precoce. Além disso, são altamente emolientes, o que facilita o trânsito intestinal, sendo indicado para prisão de ventre ou intestino preguiçoso. Têm ação antiinflamatória e imunoestimulante.

O  $\omega 3$  é um ácido graxo poliinsaturado comumente encontrado em peixes, linho, sementes de abóbora, óleo de linhaça, canola e soja. Tem sido correlacionado com a prevenção das doenças coronarianas e câncer, com o desempenho escolar, melhor fluxo sanguíneo, além da prevenção de demência e mal de Alzheimer. Ele dificulta o desenvolvimento de diabetes, resistência à insulina, obesidade, hipo ou hipertireoidismo, combate a osteoporose, melhora o funcionamento das atividades do cérebro, como memória, raciocínio em adultos e crianças, além de evitar doenças autoimunes, como lúpus, rosácea etc.

O  $\omega 6$  é um ácido graxo poliinsaturado facilmente encontrado no óleo de milho, girassol, prímula, borragem, carnes, ovos e leite. Essencial para um crescimento e desenvolvimento saudável do organismo, ajuda na melhora dos sintomas pré-menstruais, na cicatrização, atenua queda de cabelo e pode aumentar a queima de gordura corporal. Mas ele só tem esses benefícios quando consumido em quantidade adequada e não em excesso, pois pode ser perigoso. A alimentação ocidental nos leva a ter altos consumos de  $\omega 6$ , o que leva a um desequilíbrio metabólico, podendo aumentar ainda mais os processos inflamatórios (diabetes, obesidade, etc). Para evitar isso, deve-se consumir doses maiores de  $\omega 3$  no dia-a-dia, equilibrando os efeitos desses dois nutrientes.

O ácido palmitoléico conhecido também como  $\omega 7$  é um ácido graxo monoinsaturados encontrado em animais, óleo das nozes macadâmia, nas bagas do espinheiro-do-mar ou espinheiro amarelo, e em cápsulas como suplemento alimentar. Auxilia na regeneração e nutrição da pele. Eficaz em casos de dermatite atópica, eczema, psoríase, mucosa gástrica, mucosa oral, "Síndrome da Boca Seca" (xerostomia), prurido, mucosa vaginal, inflamação do colo do útero, vulvite, etc. Pode reduzir o risco de diabetes tipo II, prevenir a formação de placa de aterosclerose, e diminuir os biomarcadores da inflamação persistente, como a proteína C reativa a qual está associada a enfarte e trombose cerebral (AVC). Funciona como molécula de sinalização (lipoxina), que se associa a uma eficaz gestão e armazenamento de energia. O ácido palmitoléico combate ainda a tensão arterial elevada, obesidade central e inflamação crônica.



O ácido oléico, também conhecido como  $\omega 9$  é facilmente encontrado no azeite de oliva extra virgem e no óleo de coco. Participa do nosso metabolismo, desempenhando papel fundamental na síntese dos hormônios e na regulação da produção de cortisol, um dos hormônios responsáveis pela acúmulo de gordura na região abdominal.

Assim, as constantes preocupações com a saúde faz com que as pessoas avaliem melhor o óleo que levam para casa. Óleos comestíveis como o de chia e macadâmia, ajudam as pessoas que querem e precisam manter uma alimentação saudável. [15][16]

Uma das principais vantagens do óleo de chia em relação às sementes é a concentração de  $\omega 3$ , apesar de ser muito calórico, e como toda gordura, pode causar ganho de peso se consumido em excesso. Cerca de 25 a 40% da semente de chia é composta por óleo, do qual, 63% é constituído pelo ácido graxo  $\omega 3$ . Outros ácidos graxos são identificados em grande quantidade no óleo de chia:  $\omega 6$  (21%) e  $\omega 9$  (7,2%). É pobre em fibras, proteínas e demais nutrientes encontrados em grande quantidade nas sementes. É rico em diversas substâncias antioxidantes, vitaminas do complexo B e minerais como fósforo, potássio, zinco, cobre e cálcio.

Quando misturadas em água, as sementes também têm a vantagem de formarem um gel no estômago, efeito que pode auxiliar no controle do apetite, além de conter o óleo que ainda não foi oxidado, o que pode ocorrer quando o mesmo fica exposto ao ar por muito tempo. [17][18]

Um estudo do Departamento de Alimentos e Nutrição da Unicamp, em Campinas (SP), revelou que, além das propriedades nutritivas, o consumo da semente ou do óleo da chia pode ajudar na prevenção de vários tipos de doenças, entre elas o câncer e o mal de Alzheimer. Segundo os pesquisadores, é a primeira pesquisa que descobriu na chia um poder antioxidante, prevenindo o envelhecimento precoce das células. O alimento ajuda também a reduzir a quantidade de açúcar no sangue, previne doenças cardiovasculares, e diabetes tipos I e II. Tanto o consumo da semente quanto do óleo de chia, mostrou um efeito anti-inflamatório e reduziu os níveis de colesterol em torno de 30% a 40% . [19]

Este óleo trás os benefícios do  $\omega 3$ , além do bom funcionamento do sistema nervoso, proteção cardiovascular, oferece proteção ao coração, regulação do intestino e facilita a perda de peso pois ele absorve até 12 vezes o próprio peso em água, o que faz com que ele crie uma capa de gel na água, que faz com que a sensação de satisfação seja maior, mesmo que você coma menos porções. [18]

Pode ser útil na luta contra o câncer de acordo com uma pesquisa relacionando o uso do  $\omega 3$  com a inibição do câncer, publicado no periódico científico *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*. O estudo animal notou que o óleo de chia pode diminuir o peso do tumor e a quantidade de células cancerígenas. Ainda, o óleo vegetal foi capaz de ativar a morte das células tumorais, reduzindo o tamanho e até mesmo a propagação do câncer para outras áreas do corpo.

O uso do óleo sobre o tecido realiza um efeito calmante sobre a pele, sendo assim muito útil para aliviar irritações e melhorar a hidratação. O  $\omega 3$  reduz parte dos efeitos oxidantes e inflamatórios dos radicais livres, melhorando o aparência geral da pele e prevenindo contra danos celulares que ocasionam o envelhecimento do tecido, incluindo as celulites.

Do mesmo modo que o azeite e o óleo de abacate, o óleo de chia pode ser empregado para tratar problemas do couro cabeludo, como a caspa, e também para estimular o desenvolvimento dos fios. Rica em zinco serve para construção de novos fios e também para revigorar o cabelo e prevenir a queda precoce. [17]

Além do mais, ele pode desintoxicar o organismo, por esse motivo que ele também é usado em dietas detox. Ainda, possui efeitos antidepressivos e melhora o humor. [18]

A noz macadâmia é conhecida como rainha das nozes, e apresenta 70% do seu peso em óleo. Cerca de 75% da composição do fruto é dada por óleos naturais. É possível extrair óleo de macadâmia por meio de prensagem a frio dos frutos moídos ou por extração via solvente. O óleo obtido é semelhante ao azeite de oliva em sua composição e é frequentemente descrito como "óleo bom", pois contém baixos níveis de gorduras saturadas e altos níveis de gordura monoinsaturadas. A sua principal característica é a presença do  $\omega 7$  e  $\omega 9$  em sua composição. Assim como as outras sementes, ela possui efeitos antioxidantes que desaceleram o envelhecimento e defendem o sistema cardiovascular.

Estudos mostram que seu consumo auxilia na redução das taxas de colesterol, de açúcar no sangue e favorece a fragmentação de gordura dos tecidos que envolvem o fígado e o coração, além de possuir destacada atividade no controle da pressão sanguínea, especialmente em pacientes com hipertensão moderada.

Conforme envelhecemos, a quantidade de  $\omega 7$  da pele diminui e, por essa razão, é interessante substituir o gel de limpeza de pele, pelo óleo de macadâmia, obtendo uma

pele (principalmente a do rosto) mais jovem e bonita. Também previne a formação de rugas e reduz inflamações em regiões acneicas e auxilia no tratamento de coceiras.

Além de seu uso nos cuidados da pele, opera no fortalecimento e regeneração dos cabelos ressecados e sem brilho, potencializando o brilho, lubrificando e hidratando. Também ajuda a proteger o couro cabeludo contra raios UV, vento, poluição, chapinha, secador e produtos químicos. Penetra nos poros capilares promovendo a diminuição do frizz, e repara a elasticidade natural da fibra capilar, evitando que os fios se quebrem e que pontas duplas surjam.

Atualmente, os óleos de chia e macadâmia são encontrados em lojas de produtos orgânicos *in natura* ou como ingrediente de barras de cereais, pães e outros itens. [20]

### **3.2. Fraude e adulteração de produtos alimentícios**

Pesquisas da Universidade de Michigan revelaram sete alimentos que foram adulterados com outros alimentos ou substâncias, tendo seus principais nutrientes retirados total ou parcialmente e quais os principais problemas a saúde que essas contaminações causam [21]:

- Os sucos de Laranja exportados pelo Brasil foram contaminados com fungicidas, tendo grandes chances desses produtos estar contaminado aqui também. O contaminante causa excesso de produção de enzimas hepáticas, prejudicando o funcionamento do fígado e do intestino;
- Os pesquisadores afirmam que o suco de Maçã pode ser contaminado com arsênio, que é tóxico; xarope de milho e adoçante sintético, que altera a glicemia, prejudicando os diabéticos;
- Pesquisas afirmam que um terço do Mel comercializado nos Estados Unidos está potencialmente contaminado com xarope de milho, glicose e frutose, que contribuem para o diabetes e obesidade. Além disso, as vitaminas, minerais e antioxidantes do mel são destruídas com a adição dessas substâncias;
- O pó de café pode vir misturado com milho, cevada, centeio, fubá e caramelo em grandes quantidades, retirando seu valor nutricional e contribuindo para a diabetes. Em alguns casos, foi encontrado até madeira e cascas de árvores, que podem desencadear reações alérgicas;

- O Açafrão é um dos temperos mais caros do mundo, e pode ser contaminado com amido, que pode prejudicar os celíacos; e gelatina, que contém corantes artificiais, podendo desencadear reações alérgicas. O açafrão é rico em antioxidantes, que são destruídos com essas adulterações;
- Nos Estados Unidos já foi encontrado água oxigenada e soda cáustica no Leite, por causa das falhas de origem que sofreram, causando oxidação das vitaminas A e E, além do risco altíssimo de contaminação do organismo, causando prejuízos às funções orgânicas do indivíduo, que pode desenvolver doenças gastrointestinais e até câncer;
- O Azeite pode ser adulterado com diversos tipos de óleos, perdendo  $\omega 3$  e todos os benefícios de ser uma gordura neutra, rica em flavonóides, que colaboram na longevidade.

Uma investigação aqui no Brasil, da Polícia Civil de Rio Verde, prendeu quatro pessoas que estavam envolvidas com a fraude de óleo vegetal. Uma empresa, há mais de dois anos, transportava óleo de soja para vários municípios do Estado de Goiás e até de outras regiões do país, em caminhões adaptados com um compartimento secreto, onde eram colocadas água e vaselina. Quando chegava ao destino a carga era conferida e passada pelo controle de qualidade, mas antes de descarregar a mercadoria, o óleo era misturado à água e à vaselina, sem que o comprador percebesse a fraude. A polícia acredita que a empresa fraudava 1/3 de cada carga transportada e que a quadrilha agia em outros estados do país. [22]

Por isso que o interesse do público em métodos de produção de alimentos e qualidade tem aumentado significativamente nos últimos anos. A demanda por grandes níveis de qualidade e segurança na produção de alimentos requer altos padrões de controle de qualidade que por sua vez, requer ferramentas analíticas adequadas para análise de alimentos durante e após a produção. Portanto, é de fundamental importância o constante aperfeiçoamento de técnicas analíticas que sejam simples, rápidas, de fácil manuseio e de baixo custo. [6][23]

O uso de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared, FTIR*) é constantemente utilizado em estudos de reconhecimento de padrões de óleos vegetais comestíveis e de outros alimentos, na análise de parâmetros físico-químicos de qualidade e no estudo de autenticidade e adulteração, desses alimentos. É um método rápido que diminui o tempo de análise e a utilização de

reagentes. Reduzindo, assim, o custo de analisar grande número de amostras. As principais desvantagens incluem a sua baixa sensibilidade a pequenos componentes e interpretação complexa dos dados espectrais. [6][24]

## 4. Espectroscopia do infravermelho

### 4.1. Aspectos gerais

A espectroscopia estuda a interação da radiação com a matéria baseada na medida de luz ou de outras formas de radiação eletromagnética. Essas radiações são geradas a partir do movimento de cargas elétricas aceleradas ou durante transições (eletrônicas, nucleares, vibracionais) entre dois níveis de energia quantizados.

Os métodos espectroscópicos de análise são baseados no quanto de radiação foi produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de estudo. Podem-se classificar os métodos espectroscópicos conforme a região do espectro eletromagnético. Os métodos espectroscópicos ópticos abrangem a radiação ultravioleta (UV), visível ou infravermelha.

Os espectroscopistas empregam as interações da radiação com a matéria para adquirir informações sobre a amostra. A amostra é normalmente instigada aplicando-se energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por uma reação química. Antes de estimular, o analito está principalmente em seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental. O estímulo faz com que um pouco das espécies químicas presentes no analito sofram uma transição para um estado de maior energia ou estado excitado. A informação sobre a composição da amostra vem da medição da radiação eletromagnética emitida quando esta retorna ao estado fundamental ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida resultante da excitação.

O espectro eletromagnético envolve uma faixa muito grande de energias (frequências) e, logo, de comprimentos de onda. As frequências utilizáveis estão na faixa de  $10^{19}$  Hz (raios  $\gamma$ ) a  $10^3$  Hz (ondas de rádio).

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) produz espectros de absorção (e/ou transmissão), fazendo um feixe de luz na região do infravermelho incidir sobre a substância e determinando as frequências absorvidas por ela. Nunca é demais enfatizar que se mede diretamente o quanto de cada comprimento de onda (ou frequência) da radiação eletromagnética incidente é absorvido (ou transmitido). [25]

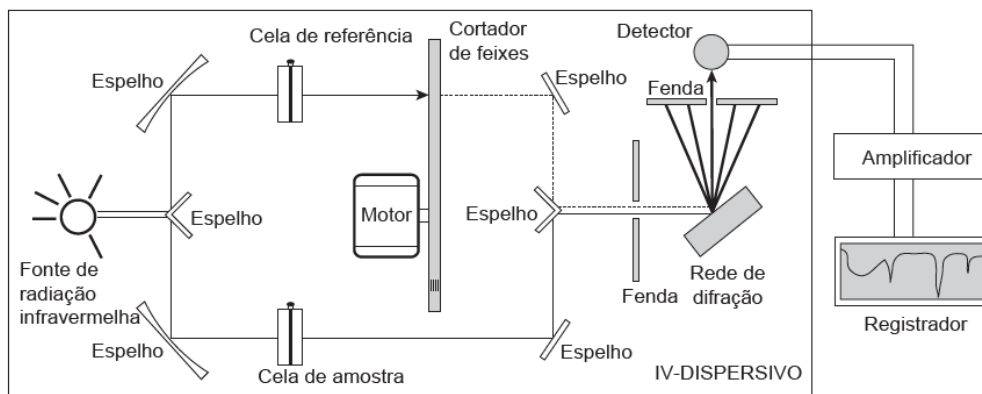
A espectroscopia no IV é uma técnica muito importante que pode ser utilizada para uma série de finalidades como, por exemplo, examinar uma gota de óleo; examinar gases na atmosfera dos planetas; determinar quantitativamente a concentração de substâncias em alimentos e medicamentos através da área dos picos; entre outros. Essa técnica tem sido muito utilizada na análise orgânica qualitativa, principalmente para síntese, transformações orgânicas e identificação da presença de determinados grupos funcionais de compostos e substâncias presentes na cena de um crime, por exemplo; e em linhas de produção, no controle de processos industriais nas áreas de química de produtos naturais. O uso desse método físico de análise trás uma série de vantagens, principalmente a diminuição no tempo de análise, redução significativa nas quantidades de amostra, não destruição da amostra e a ampliação da capacidade de caracterizar misturas complexas. [26] [27] [28]

Muitos instrumentos espectroscópicos utilizados na região de IV são compostos por cinco partes: uma fonte estável de energia radiante; um seletor de comprimento de onda que separa uma região limitada do espectro para a medida; um ou mais recipientes para a amostra; um detector de radiação, o qual converte a energia radiante para um sinal elétrico mensurável; e uma unidade de processamento e de leitura do sinal, usualmente composto por um circuito eletrônico e, nos instrumentos atuais, por um computador. O computador com o software apropriado gera um gráfico, interpretando os sinais emitidos pelo sensor. Dois tipos de espectrômetros são empregados na espectroscopia do IV: os do tipo dispersivo, que empregam monocromador baseado em rede de difração (não muito utilizado) e com transformada de Fourier, que empregam um interferômetro. [25]

Os instrumentos dispersivos são geralmente de feixe duplo, com registrador e rede de difração para dispersar a radiação. A célula pode estar localizada entre o monocromador e o detector de forma a evitar a fotodecomposição da amostra, se esta for exposta à potência total da fonte; a radiação infravermelha não é bastante energética para causar a fotodecomposição. O compartimento da célula pode estar localizada também, entre a fonte e o monocromador para evitar a emissão de radiação pelas amostras (Figura 7). [25][29]

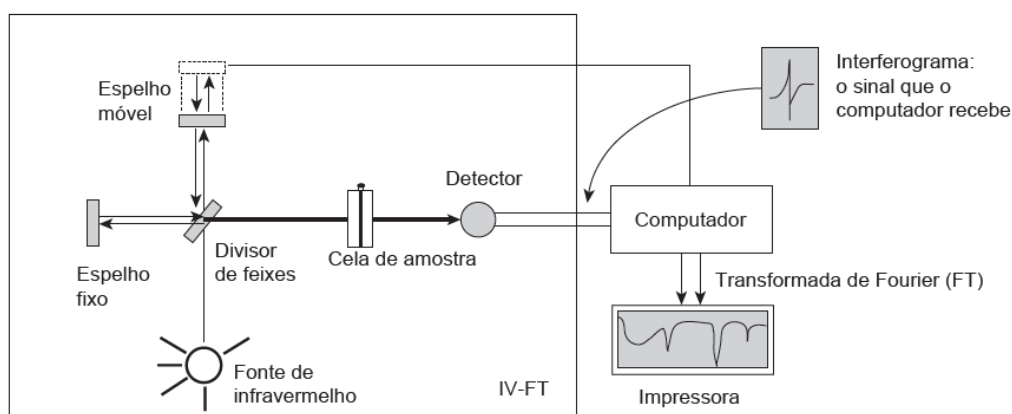
Os instrumentos com transformada de Fourier não evidenciam nenhum elemento dispersivo e todos os comprimentos de onda são detectados e medidos concomitantemente. Ao invés de um monocromador, se utiliza um interferômetro. É

utilizado um transdutor fotocondutivo. Para se adquirir a potência radiante em virtude do comprimento de onda, o interferômetro modula o sinal da fonte para que este possa ser decodificado por uma técnica matemática denominada transformada de Fourier. A maioria dos espectrômetros de bancada FTIR são do tipo de feixe único (Figura 8). [25]



**Figura 7:** Esquema de um espectrômetro Dispersivo.

Fonte: PAVIA, 2015, p. 24.



**Figura 8:** Esquema de um espectrômetro de Transformada de Fourier.

Fonte: PAVIA, 2015, p. 24.

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica rápida, que precisa de um pequeno preparo de amostras e seu instrumento é fácil de encontrar nos laboratórios. Além do mais, a espectroscopia FTIR é uma excelente ferramenta para análise quantitativa, pois as bandas de absorção no espectro estão diretamente proporcionais à concentração. [27]

Num espectro de infravermelho, as informações mais importantes são os grupos funcionais presentes nas moléculas. As absorções de cada tipo de ligação (NH, CH, OH,

CX, CO, CN, entre outros) são encontradas em certas regiões do infravermelho vibracional. Uma faixa de absorção pode ser determinada para cada tipo de ligação e qualquer absorção fora dessa faixa, se deve a outro tipo de ligação.

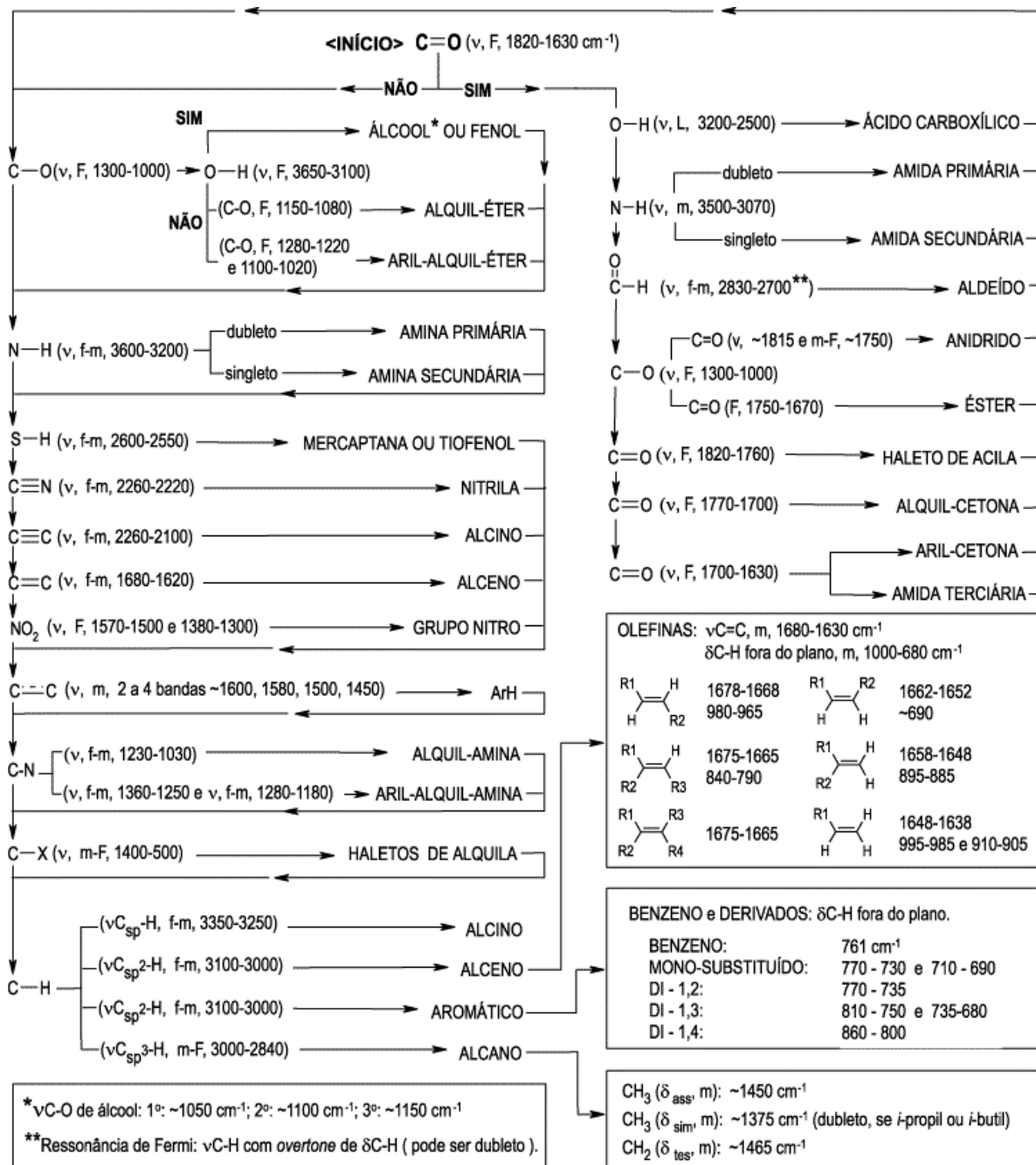
Qualquer absorção na faixa  $3000\text{ cm}^{-1}$ , por exemplo, deve-se normalmente à presença da ligação CH característico de anéis aromáticos; uma absorção na faixa  $1715\text{ cm}^{-1}$  se deve à presença da ligação C=O (grupo carbonila) na molécula. A Figura 9 esquematiza como as ligações estão distribuídas no infravermelho.

Para adquirir um espectro no infravermelho, deve-se inserir o composto em um recipiente de amostra ou cela. Vidros e plásticos não são os mais utilizados pois absorvem muito em quase toda a faixa do espectro, por isso, as celas são construídas de substância iônicas.

Existem alguns métodos para estabelecer os espectros infravermelhos de sólidos. Um deles é misturar a amostra sólida moída com brometo de potássio também moído e comprimir a mistura sob alta pressão, fundindo-os. A outra é a suspensão de Nujol, que é a junção do composto moído com o óleo mineral (Nujol) para criar uma suspensão da amostra espalhada no óleo. O melhor método para obter o espectro de um sólido é utilizar o acessório de Refletância Total Atenuada (RTA).

Para líquidos, o método usado consiste de uma gota do composto entre um par de placas polidas de brometo de potássio. Quando as placas são unidas devagar, um pequeno filme líquido é formado entre elas. O espectro obtido desse método é chamado espectro do líquido puro, por não usar nenhum solvente. Essas placas são muito quebradiças e solúveis em água, por isso, os compostos analisados não devem conter água. [30]





**Figura 9:** Esquema de correlação que pode ser utilizada para interpretação de espectros obtidos por espectrômetros de infravermelho.

Fonte: LOPES, 2004, p. 671.

#### **4.2. Aplicação da técnica na detecção das fraudes em amostras de óleos comestíveis**

A mudança nos hábitos alimentares e a procura de produtos, como por exemplo, os óleos de chia e macadâmia, devido aos benefícios que os ômega trazem a saúde, vem aumentando a cada dia; e conseqüentemente, o preço desses óleos são superiores em relação a maioria dos óleos vegetais comestíveis. A ambição e a ganância faz com que alguns vendedores adulterem os óleos mais “nobres” com óleos mais baratos, de baixa qualidade, semelhantes visualmente, e o lucro torna essa prática atrativa.

Abaixo são descritos três estudos onde foi utilizado métodos estatísticos associados à técnica de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier para quantificar propriedades físico-químicas, diferenciar e detectar adulteração em óleos vegetais, e seus principais resultados.

No primeiro estudo, o método estatístico chamado de quimiometria (PCA, HCA e PLSDA) associado à técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizado para diferenciar os óleos de milho, algodão, girassol e oliva, e detectar adulteração do azeite virgem com os óleos de girassol e milho. Através da comparação dos dados espectrais dos óleos comestíveis e dos aglomerados separados das amostras adulteradas, a técnica apresentada (FTIR-quimiometria) se demonstra potente em discriminar os óleos comestíveis e um método confiável para detectar adulteração do azeite virgem. [31]

No segundo, os métodos estatísticos de pré-processamento e quimiometria (PLS, RPD, RMSEP, RMSEE) associados à técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para avaliar e prever o índice de peróxido, o valor de iodo e de ácidos graxos livres de resíduos de gorduras animais e suas misturas binárias dos óleos de palma e canola.

O índice de iodo aumentou nas misturas assim que o peso de óleo de canola foi aumentando. A média foi de 61,56g/100g. A mistura oleosa em temperaturas mais baixas resultou em mais ácidos graxos insaturados, o que contribuiu para o valor de iodo alto. A média dos ácidos graxos livres foi de 4,22% e índice de peróxido foi de 2,44 meq kg<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>. Os resultados concordaram com os aumentos relativos da mistura de óleo de palma (saturado) e óleo de canola (insaturado). Os espectros consistiam principalmente de bandas largas, fazendo deste método o mais adequado para amostras não homogêneas e menos afetada pelas mudanças no ambiente de teste. Os resultados obtidos demonstraram que a espectroscopia FTIR pode ser usada para o monitoramento

em linha do índice de iodo, de ácidos graxos livres e o valor de peróxido simultaneamente no óleo de palma, do óleo de canola e suas misturas. [24]

No terceiro, os métodos estatísticos de pré-processamento e quimiometria (PCA, SIMCA, SVM, PLS e CV) associados à técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para testar a robustez dos modelos quimiométricos como uma função da variabilidade devido à natureza dos óleos de canola, girassol, milho e soja. Ocorreu ainda, medições das propriedades físico-químicas dos óleos vegetais comestíveis como densidade relativa e índice de refração.

Os espectros de FTIR dos óleos comestíveis foram muito semelhantes. As bandas mais intensas de absorção foram claramente observadas a  $1750\text{ cm}^{-1}$  proveniente do alongamento das vibrações C=O; a  $3020$ ,  $2930$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento CH e as vibrações de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . As bandas de absorção a  $1470$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas as vibração de flexão de CH e o alongamento do CO (típico de éster) foi responsável pelas bandas de absorção em  $1240$  e  $1170\text{ cm}^{-1}$ .

Os métodos quimiométricos foram capazes de proporcionar uma precisão de 100% na classificação de óleos comestíveis com base nos dados espectroscópicos FTIR usando a combinação de pré-processamento. Foram obtidas com o coeficiente de determinação de previsão, maior do que 0,98 e 0,99 para o índice de refração e densidade relativa, respectivamente, quando as técnicas quimiométricas foram utilizadas após pré-processamento para os dados de espectros FTIR. Portanto, esta metodologia pode ser aplicada para classificar óleos comestíveis com sucesso e pode também ser usada para quantificar o índice de refração e de densidade relativa. [23]

## **5. Materiais e métodos**

### **5.1. Reagentes e soluções**

Brometo de potássio - KBr - Pureza Bioextra 99,0% (Sigma - Aldrich Brasil Ltda) foi utilizado para a preparação das pastilhas.

Cerca de 10 gramas de KBr foram retiradas do frasco original e colocadas em vidro de relógio limpo (descontaminado com ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , e lavado com água destilada abundantemente), mantido em estufa a  $100^\circ\text{C}$  para evitar a umidade até o momento do preparo das pastilhas. O material foi transferido para um frasco de vidro de 30 mL, também descontaminado como o vidro de relógio e mantido na estufa, coberto com um papel alumínio para se evitar o contato com o ar, para ser transportado ao

laboratório onde fica alocado o equipamento de FTIR (sala 2 instrumental, prédio anexo ao CCT).

Acetona P.A. -  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  - (F. MAIA – Indústria e Comércio Ltda) foi empregada na limpeza de todas as peças utilizadas na preparação das pastilhas de KBr.

## 5.2. Amostragem e preparo das amostras contaminadas

As amostras de óleo de soja foram adquiridas em um supermercado local conhecido, sendo priorizada a compra de um óleo de marca conhecida, mais caro, e outro de marca própria do estabelecimento, mais barato. Os óleos de chia (duas amostras uma delas em cápsulas) e de macadâmia (uma amostra) foram adquiridas em lojas de produtos naturais. Foi adquirida no comércio local uma amostra de sementes de chia. Cerca de 10 gramas de sementes foram prensadas em uma prensa hidráulica P15 ST (Bonevau – SC, Brasil), (Figura 5), no Instituto Federal Fluminense *campus* Guarus, sendo retirados pouco mais de 1 mL de óleo. Este óleo foi usado como padrão para comparação com os óleos comerciais utilizados neste trabalho. Não foi conseguida uma amostra de macadâmia em sementes *in natura* para prensagem. No comércio só foram encontradas sementes com sal, temperadas, carameladas em embalagens para consumo como petisco, por exemplo.

Cabe ressaltar que não foram encontrados mais de um fabricante para esses óleos em outras lojas do ramo no comércio de Campos dos Goytacazes.

Por respeito ao fabricante todas as amostras receberam um código e, essa informação e demais pertinentes, estão descritas na Tabela 1. Todas as amostras foram mantidas à temperatura ambiente.

**Tabela 1:** Informações sobre os óleos comerciais utilizados no trabalho.

<b>Óleo</b>	<b>Código</b>	<b>Lote</b>	<b>Validade</b>
<b>Soja</b>	S-01	L05R	21/11/2016
<b>Soja</b>	S-02	L0516B	11/02/2017
<b>Macadâmia</b>	M-01	050511	03/2017
<b>Chia</b>	C-01	480691	04/2017
<b>Chia</b>	C-02	2812	11/2016



**Figura 10:** Prensa hidráulica utilizada para extração do óleo de chia.

Fonte: Autoria própria.

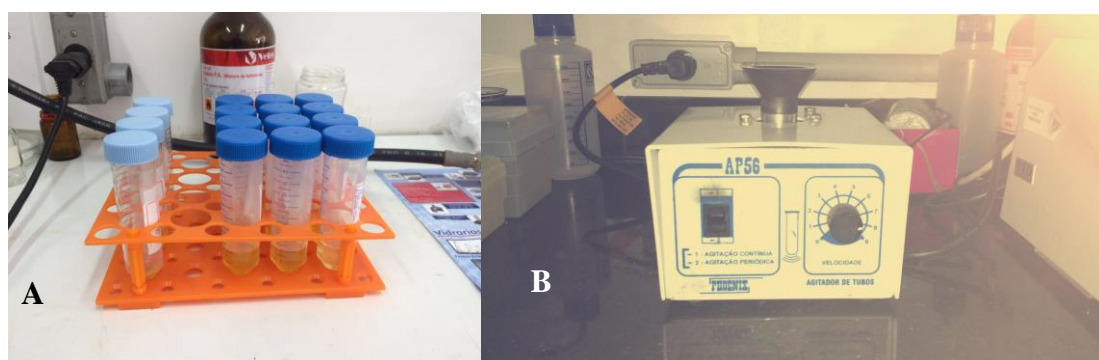


**Figura 11:** Óleo de Chia em Cápsulas.

Fonte: Imagens Google.

Foram pipetados 2,5; 5,0 e 7,5 mL dos óleos de chia e macadâmia, com o auxílio de uma micropipeta (Digipet - Hexis Científica) de volume variável (100 a 1000 mL) e ponteira de 1 mL de volume, e colocadas em um tubo de ensaio de polipropileno de 50 mL. Os volumes foram completados com 25%, 50% e 75% (v/v) de óleo de soja para

cada marca, somando 10mL, totalizando 12 amostras contaminadas. Para homogeneizar as amostras contaminadas foi utilizado o agitador de tubos AP56 (Phoenix). Dos 10 mL da amostra contaminada, foram coletados 20  $\mu$ L de cada amostra utilizando a ponteira e uma micropipeta (Digipet - Hexis Científica) de volume variável (5 a 50  $\mu$ L) e depositados sobre a pastilha de KBr para a análise das amostras de cada um dos óleos e das suas respectivas contaminações. Foi utilizado apenas o óleo de chia envasado para a contaminação, pois os óleos de chia em cápsula e prensado não tinham volume suficiente para a contaminação.



**Figura 12:** Etapas de contaminação das amostras. A) Aparado com as 12 amostras contaminadas e B) Aparelho utilizado para homogeneizar as amostras contaminadas.

Fonte: Autoria própria.

### 5.3. Instrumentação e metodologias utilizadas

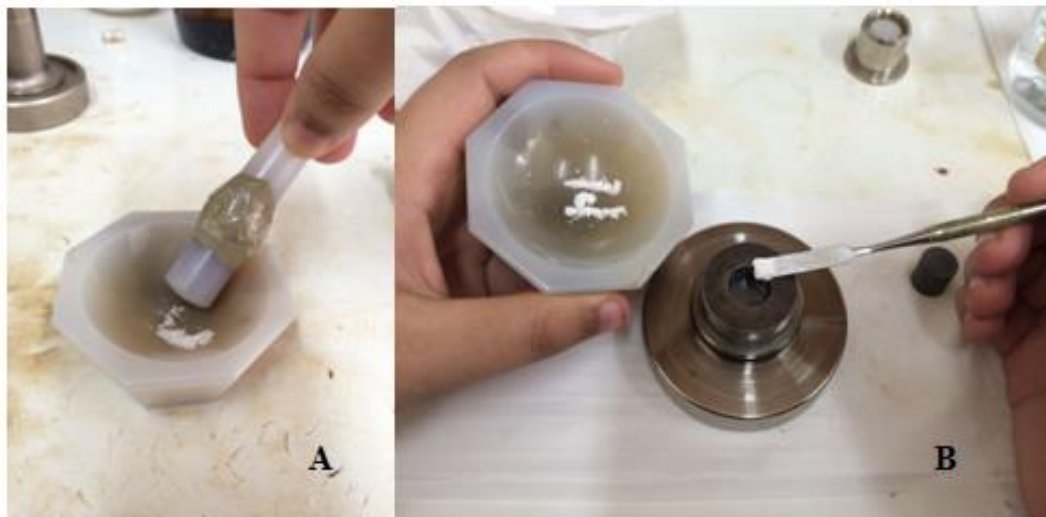
A temperatura do laboratório no anexo do CCT foi mantida a 23 °C pelo ar condicionado e durante o preparo das pastilhas ainda era ligado um desumidificador (ARSEC) para que fosse mantida baixa a umidade do ambiente.

Foi utilizado o almofariz e pistilo para triturar os grãos de KBr. Após triturado o KBr foi transferido para a prensa manual hidráulica de 12 toneladas (Shimadzu, Japão) e transformado em pastilhas ao ser prensado a 8 toneladas (Figura 6 e 7).

Foi feita a medição do branco da pastilha de KBr antes de cada análise. As medidas foram efetuadas em pastilhas de KBr de 0,59 mm de caminho óptico, sendo usadas duas pastilhas para cada amostra.

Os espectros de transmitância foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo IRAffinity -1 (Shimadzu, Japão) e tratados no software IRsolution. As medidas foram efetuadas na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>, com resolução nominal de  $4\text{ cm}^{-1}$ , resultando em espectros com 3551 pontos, sendo resultado da média de 40 leituras da amostra.



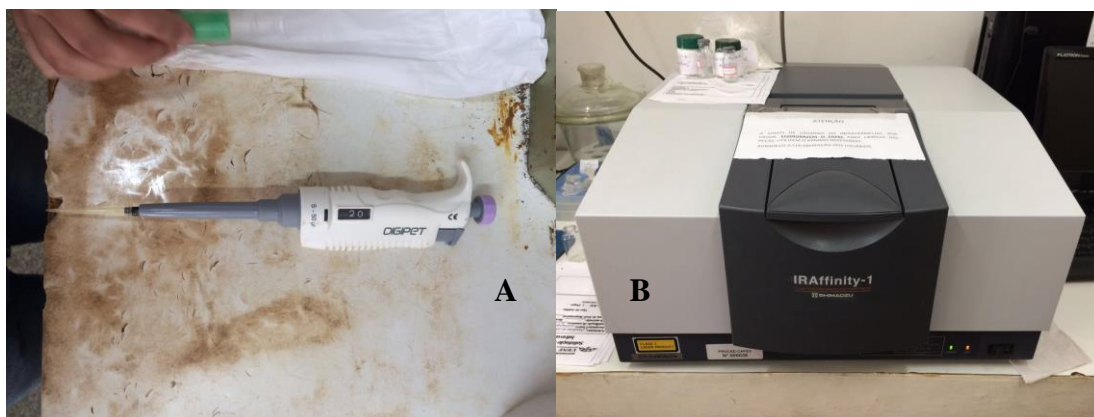
**Figura 13:** Etapas da confecção da pastilha de KBr. A) Maceração do KBr e B) KBr já macerado e colocação nas peças para prensagem.

Fonte: Autoria própria.



**Figura 14:** Etapas da confecção da pastilha de KBr. A) Aparado sendo prensado à 8 toneladas e B) Pastilha de KBr pronta para receber a gota de amostra.

Fonte: Autoria própria.



**Figura 15:** Etapas de análise das amostras. A) Micropipeta de volume variável utilizada (Digipet - Hexis Científica) e B) Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier utilizado, modelo IRAffinity -1 (Shimadzu, Japão).

Fonte: Autoria própria.

## 6. Resultados e discussões

### 6.1. Aspectos qualitativos

Abaixo estão representados os dados em forma de tabela. Para cada óleo, apresenta uma faixa para cada região, seguida da intensidade do pico, onde F significa intensidade forte, m significa intensidade média e f, intensidade fraca. Por exemplo, a faixa em  $3470\text{ cm}^{-1}$  do óleo S-01 apresenta intensidade média.

**Tabela 2:** Principais frequências de absorção dos óleos vegetais.

Óleos	S-01	S-02	M-01	C-01	C-02	
Região	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )					Grupo
<b>A</b>	3470-m	3472-m	3472-f	3470-m	3470-m	$\nu$ OH
<b>B</b>	3007-m	3009-F	3005-m	3011-F	3009-F	$\nu$ $\text{C}_{\text{sp}}^2$ -H
	2924-F	2924-F	2924-F	2926-F	2926-F	$\nu$ $\text{C}_{\text{sp}}^3$ -H
<b>C</b>	1746-F	1744-F	1746-F	1746-F	1746-F	$\nu$ C=O
	1651-f	1655-m	1657-f	1653-m	1653-m	$\nu$ C=C
<b>D</b>	1458-m	1456-F	1458-m	1458-F	1458-F	$\delta$ C-H
<b>E</b>	1236-m	1236-F	1236-m	1236-F	1236-m	$\nu$ C-O
<b>F</b>	721-m	723-m	723-m	719-m	719-m	$\nu$ $(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$



A Figura 16 mostra os espectros FTIR para os óleos comestíveis puros. É difícil diferenciar entre estes óleos por apenas um exame visual de todo o seu espectro. No entanto, uma investigação cuidadosa da região da impressão digital revelou que há diferenças visuais na intensidade de absorção. Os espectros FT-IR dos óleos vegetais apresentam uma série de bandas com diferentes intensidades e formas. Com base na intensidade de absorção em diferentes comprimento de onda, dividimos os espectros de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  em 6 Regiões.

**Região A** corresponde aos intervalos de 3200 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  e de 3650 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ . São bandas largas característicos de estiramentos OH. O primeiro intervalo característico de ácido carboxílico e o segundo, característico de álcool ou fenol. Os óleos vegetais não tem absorção nessa região do infravermelho, indicando então, a presença umidade.

**Região B** apresenta bandas finas e bem definidas. O intervalo de 3000 a 2840  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a estiramento de ligação  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  característico de alcano. O intervalo de 3100 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a estiramento de ligação  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  característico de alceno ou anel aromático. O intervalo de 3350 a 3250  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a estiramento de ligação  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$  característico de alcino. As bandas mais intensas de absorbância presentes do espectro, são claramente observadas entre 2856,7 a 3011,01  $\text{cm}^{-1}$  proveniente dos triglicerídeos encontrados em grande quantidade nos óleos vegetais. Absorção na região de 3010  $\text{cm}^{-1}$  representa um índice significativo do grau de insaturado e pode ser usado na identificação de falsificação de óleos vegetais. Dados experimentais mostram que o ácido oléico ( $\omega 9$ ) e linoléico ( $\omega 6$ ) absorvem na faixa de 3010 a 3006  $\text{cm}^{-1}$ , característico do óleo de chia, e o ácido palmítico ( $\omega 7$ ) absorve na faixa de 2920 a 2850  $\text{cm}^{-1}$ , característico do óleo de macadâmia.

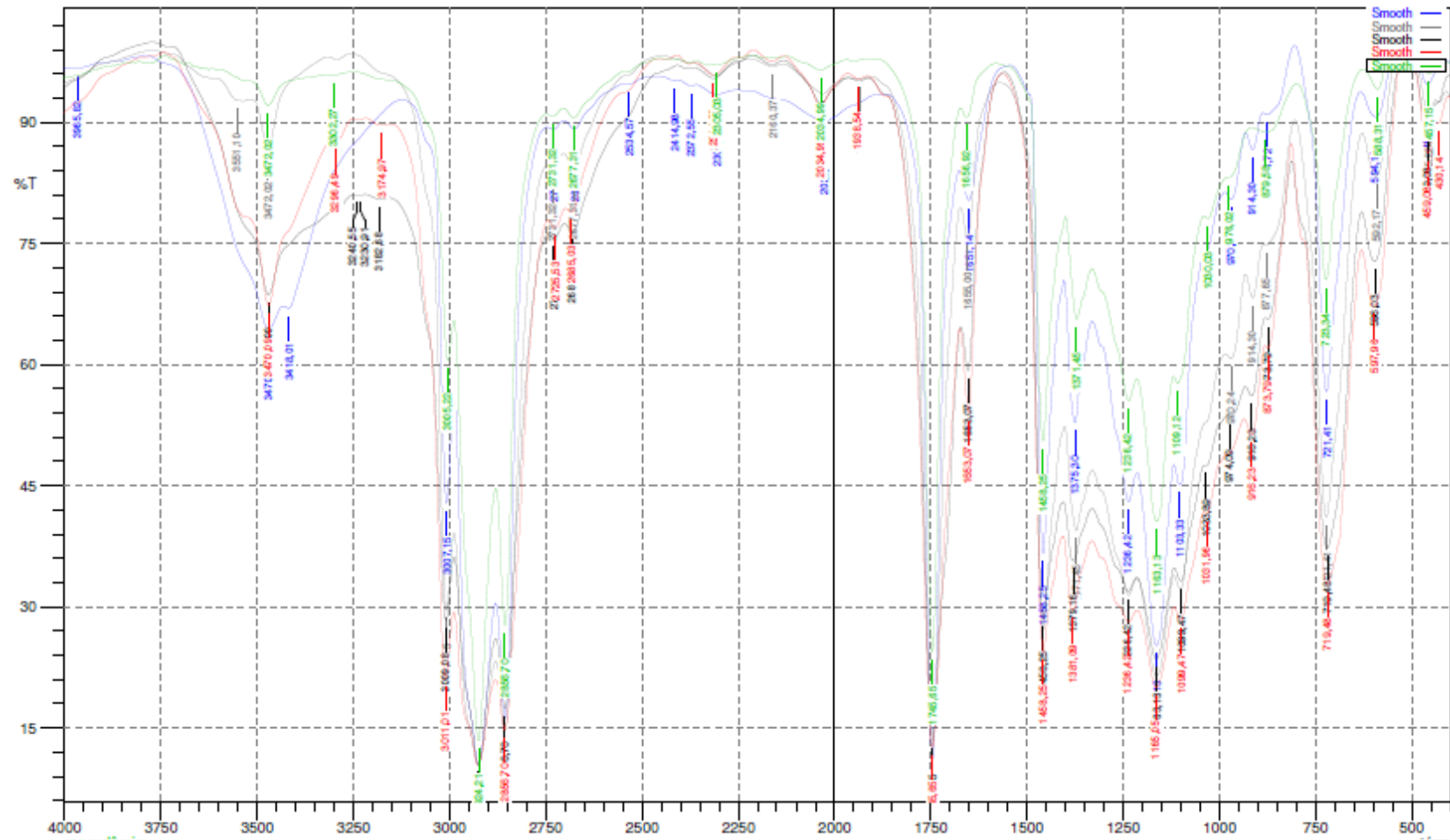
**Região C** corresponde ao intervalo 1820 a 1630  $\text{cm}^{-1}$  e apresenta bandas finas e definidas. A absorção em 1745 corresponde a estiramento da ligação  $\text{C=O}$ . Representa também o elevado teor em ácidos graxos saturados e cadeia curta de carboidratos. A absorção em 1653  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento da ligação  $\text{C=C}$  e pode estar correlacionado com o teor de ácidos graxos poliinsaturados. Nos espectros da macadâmia, que tem o ômega 7 (saturado), não observamos a presença da conjugação  $\text{C=C}$  (1653  $\text{cm}^{-1}$ ), (Figura x).

**Região D** corresponde ao intervalo de 1600 a 1390  $\text{cm}^{-1}$  e apresenta uma única banda espectral característica de deformações  $\delta$  de ligação CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. Esta banda pode ser usada para determinar a insaturação total.

**Região E** corresponde ao intervalo de 1390 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  característico de estiramento C-O, ambos de ácidos carboxílicos.

**Região F** corresponde ao intervalo de 1200 a 700  $\text{cm}^{-1}$  característico de (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> grupo para  $n \geq 4$ , compatível com as cadeias longas dos ômega.

Os espectros de FTIR dos óleos de chia prensada, envasada e em cápsula foram realizados para se observar alguma diferença em relação aos tipos de produtos. Conforme a Figura 17, não há diferença significativa entre as amostras, sendo assim, admitiu-se que o óleo comercial é um óleo sem adulterações por outros óleos e seguiu-se o estudo da contaminação proposta pelo trabalho. Diferenças nas intensidades das bandas no espectro podem estar atribuídas à concentração e a presença das substâncias no óleo, mas não significa qualidade inferior ou superior. Bandas mais finas, mais definidas, são características de compostos puros. Essa informação pode levar a interpretações errôneas a respeito de determinado produto. Um espectro, no caso desse trabalho, pode apresentar bandas finas e bem definidas por ter apenas um ácido graxo, por exemplo; bandas menos definidas podem estar relacionadas à presença de mais de um ácido graxo ou outro composto, que contribuiria para um aumento na concentração do produto final. Análises físico-químicas de densidade ou índice de refração podem dar informações sobre a concentração de determinada substância e podem contribuir na forma de interpretar esses espectros, mas não foram contempladas nesse trabalho por ser parte de outra monografia em andamento. Análises de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas seriam mais adequadas para identificar as substâncias presentes qualitativamente e quantitativamente, podendo inferir melhores informações sobre a qualidade dos produtos.



**Figura 16:** Espectros de transmitância dos óleos vegetais comestíveis. Azul: S-01; Cinza: S-02; Preto: C-01; Vermelho: C-02; Verde: M-01.

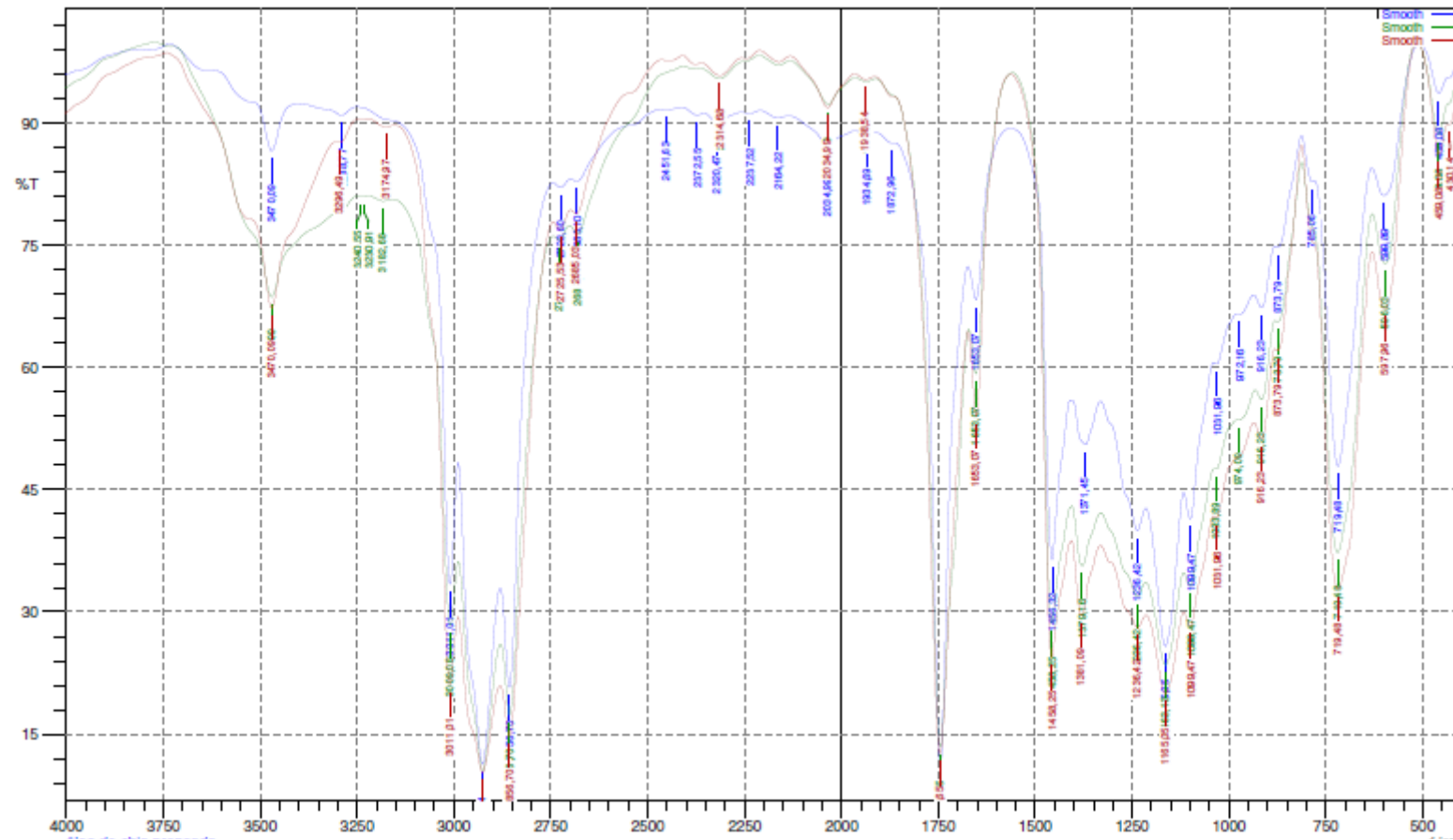


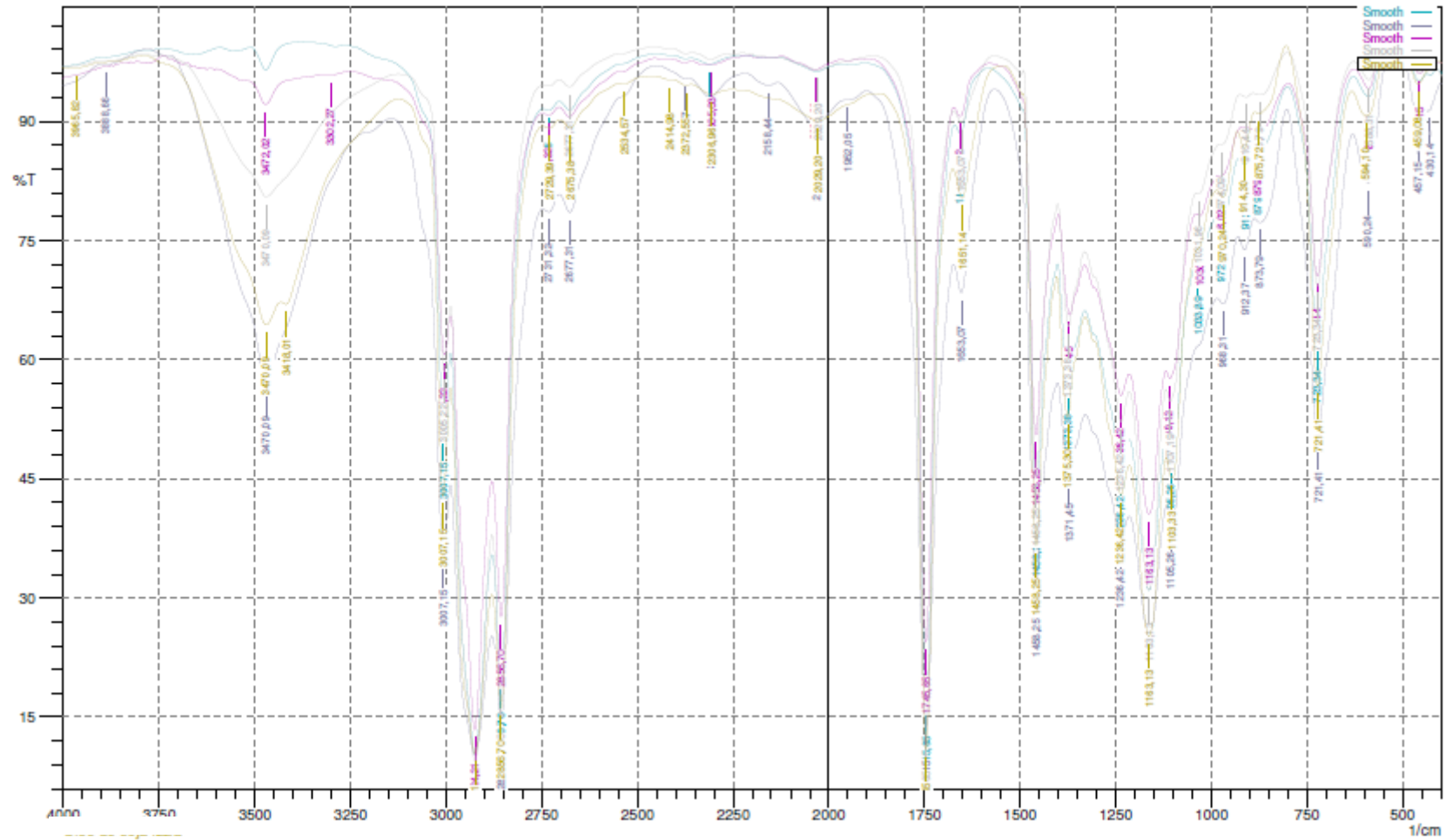
Figura 17: Espectros de transmitância dos óleos vegetais comestíveis. Azul: Óleo da semente prensada; Verde: C-01; Vermelho: C-02.

## **6.2. Emprego da técnica como ferramenta de controle de qualidade em termos de adição de outro óleo como adulterante**

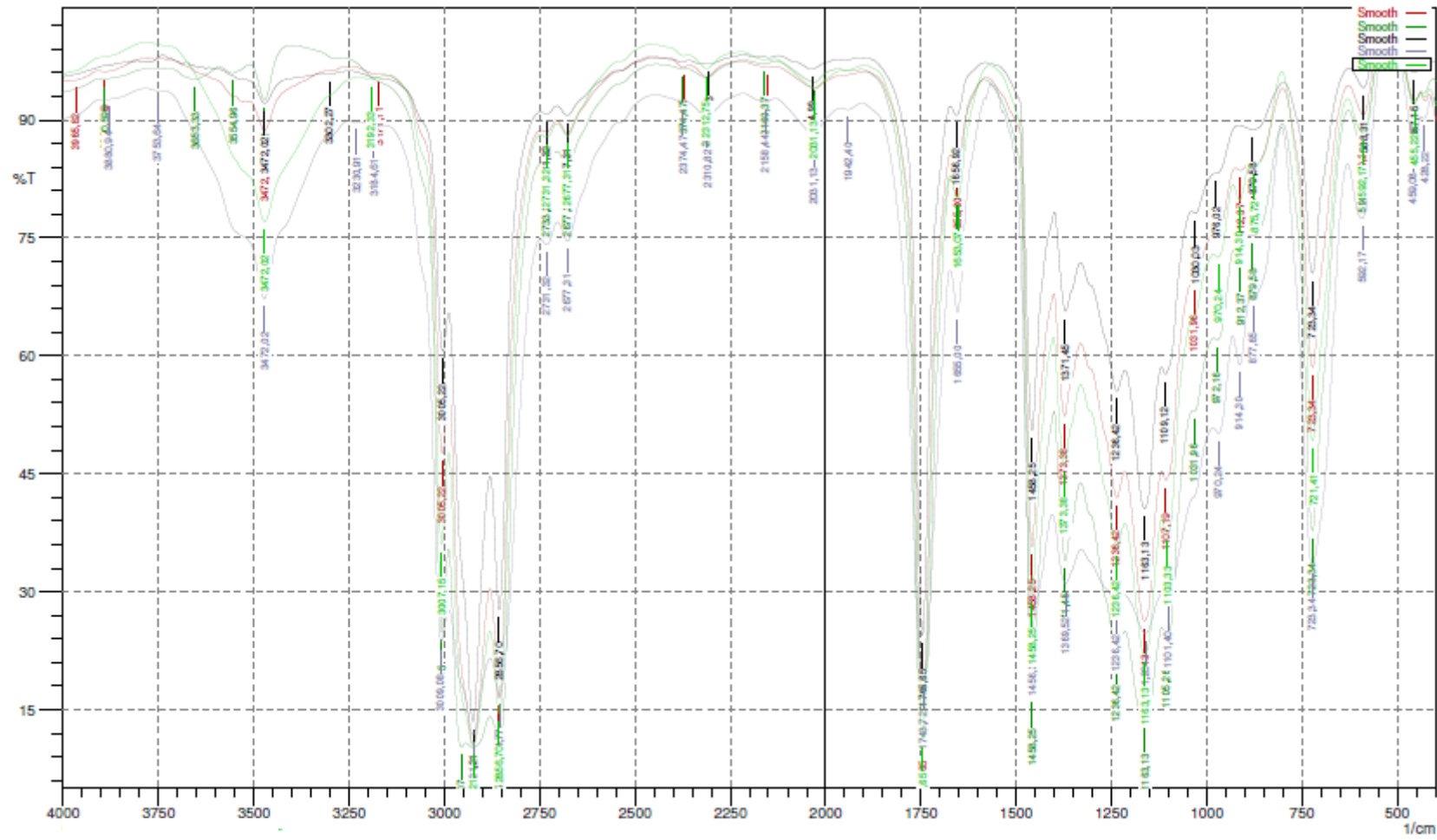
No estudo da adulteração os óleos de chia e macadâmia foram contaminados com óleo de soja. Foi escolhido um óleo de soja de “marca” conhecida e outro de marca própria de uma grande rede de supermercado, mais barato em relação ao primeiro. O perfil do óleo de soja de “marca” é muito semelhante ao óleo de macadâmia e o perfil do óleo de soja mais barato é próximo ao perfil do óleo de chia utilizado para ser contaminado, C-02, Figura 17. Inicialmente essas semelhanças e diferenças observadas foram tidas como um ponto positivo porque poderia facilitar a visualização da mudança de perfil dos óleos contaminados em relação à amostra original.

Ao observarmos os espectros dos óleos que sofreram contaminação com o S-01 podemos notar uma alteração gradativa de acordo com a proporção de óleo de soja na amostra M-01, Figura 18. Adicionando esse óleo ao C-01, Figura 20, essa alteração não é observada, somente a adulteração com 75% de óleo de soja se aproxima do perfil do contaminante, as contaminações com 25% e 50% ficam “invertidas”, mas ainda assim é possível notar diferenças no óleo puro em relação à adição de contaminante.

O perfil do espectro de M-01 contaminado com S-02 é gradativo, se tornando mais semelhante com o do óleo de soja ao aumentar a quantidade do mesmo, Figura 19. Esse comportamento não é mantido quando se utiliza S-02 como contaminante de C-01. Mas é curioso, pois os espectros dos óleos contaminados são bem diferentes das amostras originais, Figura 21.



**Figura 18:** Espectros de transmitância de M-01 e S-01 e de suas contaminações sucessivas: 25% de óleo de soja; 50% de óleo de soja; 75% de óleo de soja.



**Figura 19:** Espectros de transmitância de M-01 e S-02 e suas sucessivas contaminações: 25% de óleo de soja; 50% de óleo de soja; 75% de óleo de soja.

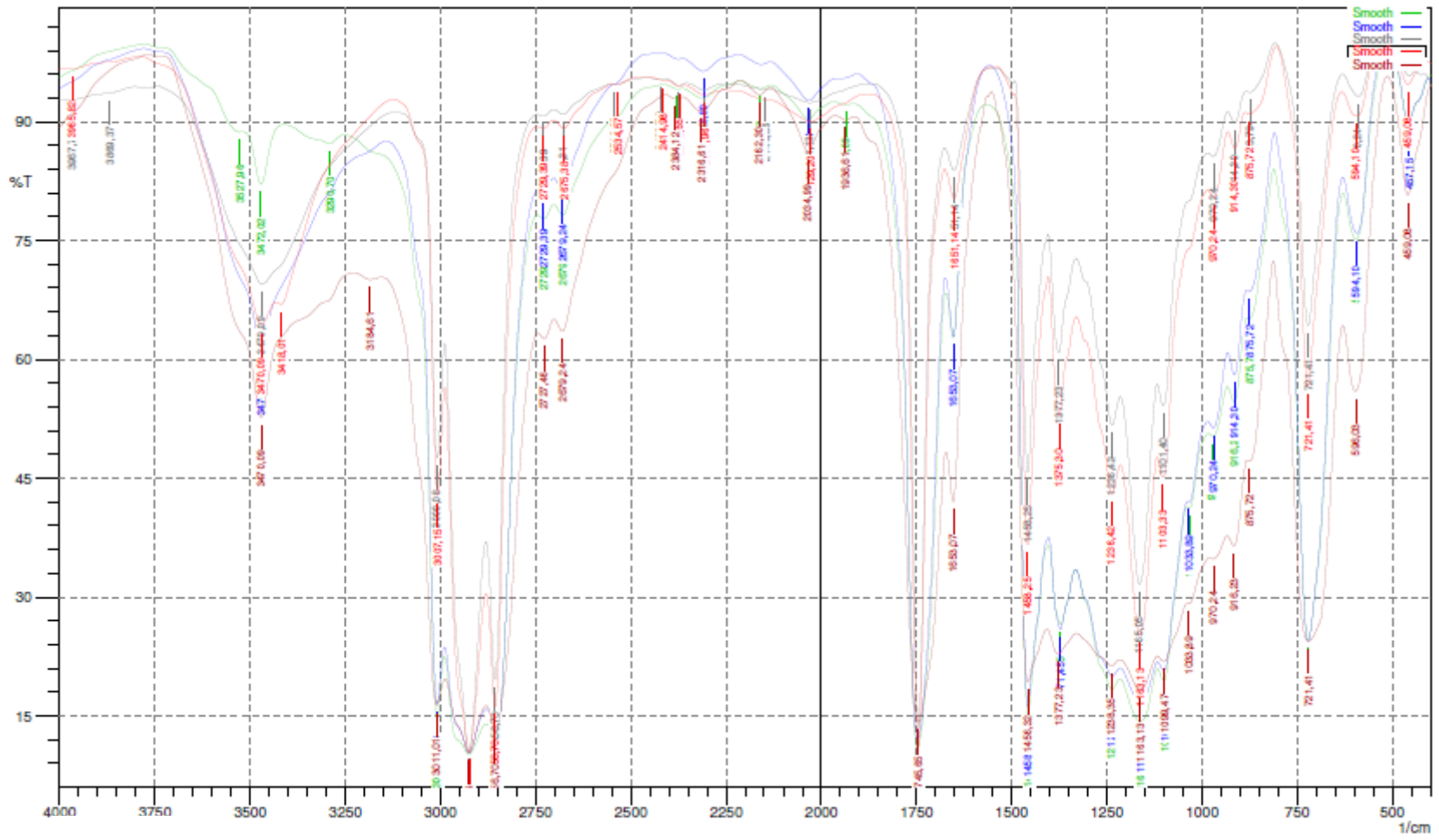


Figura 20: Espectros de transmitância de C-01 e S-01 e de suas sucessivas contaminações: 25% de óleo de soja; 50% de óleo de soja; 75% de óleo de soja.



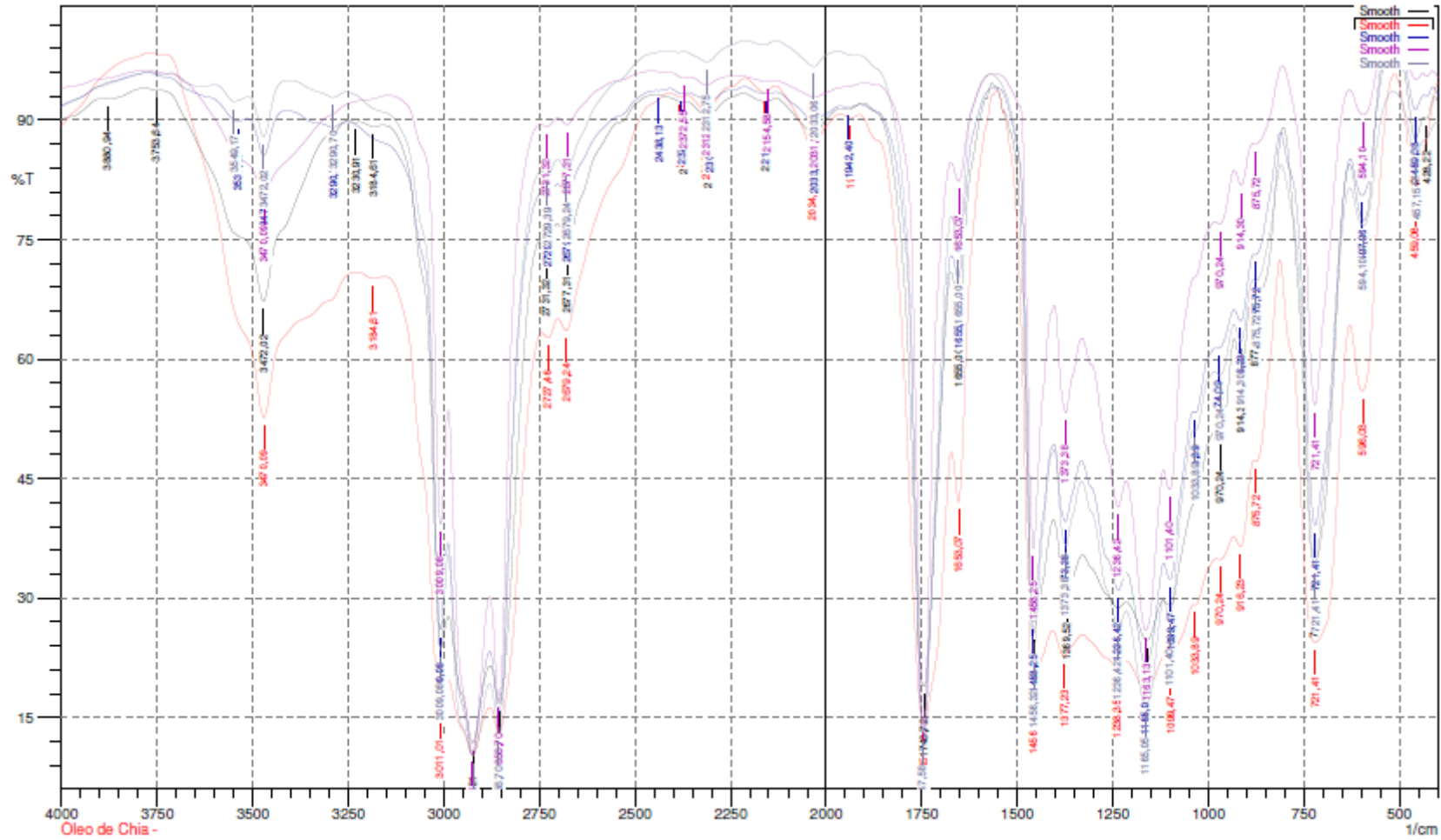


Figura 21: Espectros de transmitância de C-01 e S-02 e de suas sucessivas contaminações: 25% de óleo de soja; 50% de óleo de soja; 75% de óleo de soja.

## 7. Conclusão

Os óleos analisados em geral possuem características e composições semelhantes, isso faz com que quase todos possuam espectros bem parecidos em relação às regiões onde os picos se apresentam no espectro. Como tanto os óleos de chia, macadâmia e soja possuem ácidos graxos, fica difícil identificar de qual óleo se trata.

É difícil identificar a contaminação nestes óleos com apenas um exame visual de todo o seu espectro de forma superficial e isolada, mas ao compararmos os espectros da substância pura com os da mesma substância contaminada podemos notar que o espectro se apresenta de maneira diferente. Uma investigação cuidadosa da região da impressão digital revelou diferenças significativas na intensidade de absorção. É possível visualizar a modificação do perfil químico em função da porcentagem de óleo de soja adicionado.

Esta técnica por si só não é conclusiva, podendo ser utilizada como análise inicial em caso de investigação de adulteração e contaminação. O próximo passo são os cálculos quimiométricos que permitem identificar os óleos puros e contaminados, mesmo que as diferenças sejam sutis. Esses resultados indicam que essa técnica pode ser utilizada como indicativo de fraude/adulteração de diferentes tipos de óleos vegetais comestíveis.

## 8. Referências

- [1] **Consumo de produtos funcionais crescem no Brasil.** Jornal do Brasil. Disponível em: <http://www.jb.com.br/ciencia-e-tecnologia/noticias/2015/09/06/consumo-de-produtos-funcionais-crescem-no-brasil/>. Acesso em: 21 de novembro de 2016.
- [2] **Chia: a semente que emagrece e reduz gordura.** Minha Vida. Disponível em: <http://www.minhavidacom.br/alimentacao/tudo-sobre/16638-chia-a-semente-que-emagrece-e-reduz-gordura>. Acesso em: 25 de novembro de 2016.
- [3] **Chia é a semente que elimina gordura.** M de Mulher. Disponível em: <http://mdemulher.abril.com.br/dieta/chia-e-a-semente-que-elimina-gordura/>. Acesso em: 25 de novembro de 2016.
- [4] WALSICK, M. **Óleo de chia auxilia no emagrecimento.** Vila Mulher. Disponível em: <http://www.vilamulher.com.br/bem-estar/nutricao/oleo-de-chia-auxilia-no-emagrecimento-11-1-70-741.html>. Acesso em: 25 de novembro de 2016.
- [5] **Macadâmia engorda? Veja 37 principais benefícios e malefícios.** Dieta. Disponível em: <http://dieta.blog.br/macadamia-engorda-veja-30-principais-beneficios-e-maleficios>. Acesso em: 25 de novembro de 2016.
- [6] NETO, F. F. G. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos.** João Pessoa: UFPB, 2008. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- [7] NUNES, S. P. **Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil.** Deser – boletim eletrônico, Conjuntura Agrícola, Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais, nº 159, p. 2-8, Junho/07.
- [8] SINANOGLU, V. J.; KOKKOTOU, K.; FOTOKIS, C.; STRATI, I.; PROESTOS, C.; ZOUMPOULAKIS, P. **Monitoring the quality of  $\gamma$ -irradiated macadamia nuts**

**based on lipid profile analysis and Chemometrics. Traceability models of irradiated samples.** Food Research International, n° 60, p. 38-39, 2014.

[9] NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. **Macadamia oil extraction methods and uses for the defatted meal by product.** Trend in Food Science & Tecnology, n° 54, p. 148-150, 2016.

[10] WALL, M. M. **Functional lipid characteristics, oxidative stability, and antioxidant activity of macadamia nuts (*Macadamia integrifolia*) cultivars.** Food Chemistry, n° 121, p. 1103-1104, 2010.

[11] FELISBERTO, M. H. F.; WAHANIK, A. L.; RUFFI, C. R. G.; CLERICI, M. T. P. S.; CHANG, Y. K.; STEEL, C. J. **Use of chia (*Salvia hispanica L.*) mucilage gel to reduce fat in pound cakes.** LWT – Food, Science and Technology, n° 63, p. 1049-1050, 2015.

[12] DICK, M.; COSTA, T. M. H.; GOMMA, A.; SUBIRADE, M.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. **Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties.** Carbohydrate Polymers, n° 130, p. 198-199, 2015.

[13] BODOIRA, R. M.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D.; MARTÍNEZ, M. L. **Chia (*Salvia hispânica L.*) oil stability: Sudy of the effect of natural antioxidants.** LWT – Food, Science and Technology, n° 75, p. 107-108, 2017.

[14] MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. **Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos.** Campinas: Revista de Nutrição, n° 19, p. 761-767, 2006.

[15] **Ômega 7: Você já ouviu falar? Então conheça essa novidade e saiba de todos os seus benefícios.** Saúde Natural – A Cura Pela Natureza, 2014. Disponível em: <http://vitamaissaude.blogspot.com.br/2014/08/omega-7-voce-ja-ouviu-falar-entao.html>. Acesso em: 26 de agosto de 2016.

[16] GOMES, F. G. O. **Ômegas ajudam a manter a saúde do organismo em dia.** Minha Vida, 2011. Disponível em: <http://www.minhavidacom.br/alimentacao/materias/13163-omegas-ajudam-a-manter-a-saude-do-organismo-em-dia>. Acesso em: 26 de agosto de 2016.

[17] **7 Benefícios do Óleo de Chia – Para Que Serve e Dicas.** Mundo Boa Forma. Disponível em: <http://www.mundoboforma.com.br/7-beneficios-do-oleo-de-chia-para-que-serve-e-dicas/>. Acesso em: 14 de outubro de 2016.

[18] **Óleo de chia: Quais são os seus benefícios? Como consumi-lo?.** Óleo Para Tudo, 2016. Disponível em: <http://oleosparatudo.com/oleo-de-chia/>. Acesso em: 14 de outubro de 2016.

[19] **Unicamp testa chia e revela benefícios contra câncer, diabetes e Alzheimer.** G1, 2016. Disponível em: [http://g1.globo.com/sp/campinas-regiao/noticia/2016/09/unicamp-testa-chia-e-revela-beneficios-contracancer-diabetes-e-alzheimer.html?utm\\_source=facebook&utm\\_medium=social&utm\\_campaign=g1](http://g1.globo.com/sp/campinas-regiao/noticia/2016/09/unicamp-testa-chia-e-revela-beneficios-contracancer-diabetes-e-alzheimer.html?utm_source=facebook&utm_medium=social&utm_campaign=g1). Acesso em: 14 de outubro de 2016.

[20] **Óleo de Macadâmia. O Melhor do Mundo.** Disponível em: <http://omelhordanatureza.com.br/produto/oleo-de-macadamia-fonte-de-omega-7>. Acesso em: 26 de agosto de 2016.

[21] SANCHES, C. **Estudo Alerta Sobre os Riscos dos Alimentos Adulterados.** Vila Mulher. Disponível em: <http://www.vilamulher.com.br/bem-estar/nutricao/estudo-alerta-sobre-os-riscos-dos-alimentos-adulterados-11-1-70-599.html>. Acesso em: 05 de novembro de 2016.

- [22] GUIMARÃES, O. **Óleo Vegetal Adulterado**. DM Cotidiano. Disponível em: <http://www.dm.com.br/cotidiano/2016/01/oleo-vegetal-adulterado.html>. Acesso em 05 de novembro de 2016.
- [23] LUNA, A. S.; SILVA, A.P.; FERRÉ, J.; BOQUÉ, R. **Classification of edible oils and modeling os their physco-chemical properties by chemimetric methods using mid-IR spectroscopy**. Spectrochimica Acta Part, n° A 100, p. 109-114, 2013.
- [24] MBA, O.; ADEWALE, P.; DUMONT\*, M. J.; NGADI, M. **Application of near-infrared spectroscopy to characterize binaryblends of palm and canola oils**. Industrial Crops and Products, n° 61, p. 472-478, 2014.
- [25] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; WEST, . **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana. São Paulo: Thomson, p. 670-734, 2006.
- [26] LEITE, D. O.; PRADO, R. J. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 34, n° 2, p. 1-6, 2012.
- [27] SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. **Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte 1**. Química Nova, vol. 35, n° 1, p. 223-224, 2012.
- [28] LOPES, W. A.; FASCIO. M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Química Nova, vol. 27, n° 4, p. 670, 2004.
- [29] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Ed. 6ª. Porto Alegre : Bookman, p. 458-473, 2009.

[30] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Ed. 5ª. São Paulo: Cengage Learning, p. 17-26, 2015.

[31] OBEIDAT, S. M.; KHANFAR, M. S.; OBEIDAT, W. M. **Classification of edible oils and uncovering adulteration of virgin olive oil using FTIR with the aid of chemometrics**. Australian Journal of Basic Applied Sciences, nº 3, p. 2048-2053, 2009.