

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER
COMO FERRAMENTA DE CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEOS
VEGETAIS COMESTÍVEIS E ADULTERAÇÃO DO ÓLEO DE
LINHAÇA.**

KEILA LEMOS DE ALMEIDA NASCIMENTO

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 DE CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEOS
VEGETAIS COMESTÍVEIS E ADULTERAÇÃO DO ÓLEO DE
LINHAÇA.**

KEILA LEMOS DE ALMEIDA NASCIMENTO

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^a. 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
DO ÓLEO DE CHIA E MACADÂMIA.**

KEILA LEMOS DE ALMEIDA NASCIMENTO

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. Carlos Roberto Ribeiro Matos - UENF

M.Sc. Thayana Paranhos Portal – UENF

**Prof^a. Cibele Maria Stivanin de Almeida – UENF
(Orientadora)**

*“Feliz é o homem que acha sabedoria, e o homem
que adquire entendimento.”*

(Provérbios 3:13 NVI)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, autor da vida e doador da sabedoria, a minha mãe, Rozana Lemos, pelo apoio e incentivo, a minha orientadora, prof^ª Dr^ª Cibele Maria Stivanin de Almeida por toda ajuda e dedicação nesse trabalho, e aos meus colegas Larissa, Izabela e Rodrigo pelo companheirismo e apoio nessa jornada.

SUMÁRIO

1. Introdução e objetivos.....	13
2. Óleos comestíveis.....	14
2.1. O que há por traz da venda dos óleos funcionais.....	18
2.2. Fraude e adulteração de produtos alimentícios.....	18
3. Espectroscopia do infravermelho	
3.1. Aspectos gerais.....	19
3.2. Aplicação da técnica na detecção das fraudes em amostras de óleos comestíveis..	21
3.3. Análise do espectro de IR.....	22
4. Materiais e métodos	
4.1. Reagentes e soluções.....	25
4.2. Amostragem e preparo das amostras.....	25
4.3. Instrumentação e metodologias utilizadas.....	28
5. Resultados e discussões	
5.1. Aspectos qualitativos.....	30
5.2. Emprego da técnica como ferramenta de controle de qualidade.....	38
6. Conclusão.....	44
7. Referências.....	45
8. Apêndices.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas químicas dos principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja.	15
Figura 2 - Estrutura química da Vitamina E (α – Tocoferol)	16
Figura 3 - Estrutura química da vitamina A	16
Figura 4 - Estrutura química do ácido esteárico	17
Figura 5 - Respresentação do espectro eletromagnético.	20
Figura 6 - Exemplo de tabela de correlação que pode ser utilizada para interpretação de espectros obtidos por espectrômetros de infravermelho	23
Figura 7 - A) Prensa hidráulica utilizada para extração dos óleos de linhaça marrom e linhaça dourada. B) Óleos extraídos.	26
Figura 8 - Etapas da confecção da pastilha de KBr. A) Maceração do KBr; B) KBr já macerado e colocação nas peças para prensagem. C) Aparado sendo prensado à 8 toneladas e D) Pastilha de KBr pronta para receber a gota de amostra.	29
Figura 9 - A) Espectro de fundo reportado B) Obtido experimentalmente	30
Figura 10 - Espectro de absorbância dos óleos de soja (S-8), canola (C-08), milho (M-08) e girassol (G-08).	33
Figura 11 - Espectros de infravermelho médio com transformada de Fourier de óleos vegetais obtidos por Luna et al, 2013.	34
Figura 12 - Espectro dos óleos de linhaça: Verde: Linhaça L-10; azul: óleo da semente prensada SL-10.	36
Figura 13 - Espectro dos óleos de linhaça: Preto: óleo semente prensada SL-10; Vermelho: L-05; Verde: L-10; Azul: L-11.	37
Figura 14 - Espectro dos óleos: cinza: óleo misto MT-08; preto: óleo de canola C-08; vermelho: óleo de girassol G-08; verde: óleo de milho M-08.	40
Figura 15 - Espectro dos óleos: preto: L-10; cinza: S-08; Vermelho escuro: 25 % de S-08; Vermelho vivo: 50% de S-08; Azul: 75% de S-08.	42
Figura 16 - Cinza: S-13; Preto: L-05; Vermelho vivo: 25% de S-13; Vermelho escuro: 50% de S-13; Azul: 75% de S-13.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Informações sobre as amostras de óleos comestíveis utilizados no trabalho.	27
Tabela 2 - Frequência de absorção das maiores moléculas dos óleos vegetais.	32

LISTA DE ABREVIATURAS

FTIR - espectroscopia do infravermelho com Transformada de Fourier

IV ou IR – Infravermelho (do inglês *infrared*)

ACP - Análise dos Componentes Principais

PLSDA - Análise discriminante pelos Mínimos Quadrados Parciais

DA - análise discriminante

RESUMO

Nascimento, Keila Lemos de Almeida; Almeida, Cibele Maria Stivanin de. **Avaliação da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier como ferramenta de classificação de óleos vegetais comestíveis e adulteração do óleo de linhaça.** Campos dos Goytacazes, 2016. 58p. Monografia – Laboratório de Ciências Químicas, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

A autenticidade de óleos vegetais comestíveis tem se tornado um assunto muito importante, tanto do ponto de vista comercial, devido à evasão fiscal, como do prejuízo à saúde do consumidor. Óleos vegetais são ricos em ácidos graxos insaturados sendo mais indicados para uma dieta saudável. Dentre eles destacam-se os ácidos linolênico ($\omega 3$), linoléico ($\omega 6$) e o oléico ($\omega 9$). O consumo do óleo de linhaça, marrom ou dourada, tem se popularizado em razão dos apelos nutricionais divulgados pela mídia; é um dos óleos que apresenta cerca de 60% (m/m) de $\omega 3$ e as versões comerciais indicam ainda presença dos $\omega 6$ e 9. A expansão do consumo atrelado à falta de fiscalização torna esse produto um alvo forte para a falsificação/adulteração, tal como é evidenciado com os azeites de oliva. Assim, é necessário o desenvolvimento de novas metodologias analíticas que possibilitem análises simples, rápidas, baixo custo, com um mínimo ou nenhuma preparação da amostra. Esses recursos são característicos de métodos espectroscópicos como o infravermelho. Este trabalho aplica a técnica para a fiscalização de óleos de linhaça comerciais e suas possíveis contaminações com outros óleos mais baratos. Foram adquiridos no mercado local amostras de óleos de linhaça, marrom e dourada, óleo de soja, sendo óleos de marcas conhecidas e os mais baratos disponíveis ao consumidor. Amostras de sementes de linhaça dourada e linhaça marrom foram prensadas para a extração do óleo e comparação com as amostras comerciais. Os espectros de transmitância foram obtidos com um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. As medidas foram efetuadas em pastilhas de KBr de 0,59mm de caminho óptico e as medidas foram feitas na faixa de 4000-400 cm^{-1} , com resolução nominal de 4 cm^{-1} , resultando em espectros com 3551 pontos. Os espectros finais foram resultado de 40 leituras da amostra. Foram obtidos espectros individuais das amostras de cada um dos óleos e de contaminações dos óleos de linhaça com 25%, 50% e 75% de óleo de soja (contaminadas com um óleo mais barato e outro de “marca”) resultando em 18 amostras contaminadas. Os resultados obtidos não apontam para diferenças significativas nos perfis químicos dos óleos analisados de uma maneira geral. 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 espectroscopia de infravermelho pode ser uma ferramenta alternativa para a fiscalização/coibição de fraude/adulteração de diferentes tipos de óleos vegetais.

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

ABSTRACT

Nascimento, Keila Lemos de Almeida; Almeida, Cibele Maria Stivanin de. **Fourier transform infrared spectroscopy evaluation as classification tool edible vegetable oils and tampering of linseed oil.** Campos dos Goytacazes, 2016. 58p. Monograph – Laboratório de Ciências Químicas, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

The authenticity of edible vegetable oils has become a very important issue, both from a commercial point of view, due to tax evasion, as the damage to consumer health. Vegetable oils are rich in unsaturated fatty acids being most suitable for a healthy diet. Among them stand out from the linolenic acid (ω 3), linoleic (ω 6) and oleic (ω 9). The consumption of linseed oil, brown or gold, have become popular because of nutritional appeals disseminated by the media; It is one of the oils which has about 60% (m/m) ω 3 and the commercial versions also indicate the presence of ω 6 and 9. The expansion of consumption linked to the lack of control makes this product a strong target for counterfeiting/tampering, as evidenced with the olive oils. Thus, the development of new analytical methods are needed that allow simple, rapid analysis, low cost, with minimal or no sample preparation. These features are characteristic of spectroscopic methods such as infrared. This paper applies the technique for monitoring commercial linseed oils and their possible contamination with other cheaper oils. They were purchased in the local market samples of flaxseed oil, brown and golden, soybean oil, and oils known brands and the cheapest available to the consumer. Golden linseed and brown linseed samples were pressed for oil extraction and compared with commercial samples. The transmittance spectra were obtained with an infrared spectrometer with Fourier transform. The measurements were performed in KBr pellets of 0.59 mm optical path and the measurements were made in the range of 4000-400 cm^{-1} , with a nominal resolution of 4 cm^{-1} , resulting in spectra with 3551 points. The final spectra were the result of 40 sample readings. Were obtained individual spectra of samples of each of the oil and contamination of linseed oil with 25%, 50% and 75% soybean oil (contaminated with a cheaper oil and other "tag") resulting in 18 contaminated samples. The results point to significant differences in the chemical profile of soy and linseed oils in the fingerprint region 1200-600 cm^{-1} . In contaminated samples you can see the modification of the chemical profile depending on the percentage of soybean oil added.

These results indicate that IR spectroscopy can be an alternative tool for monitoring/fraud deterrence/ tampering of different types of vegetable oils.

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

1. Introdução e objetivos

Em uma rápida procura por sites de busca utilizando palavras-chave como “óleo de linhaça” tem-se uma enxurrada de informações sobre os benefícios da linhaça: rico em ácidos graxos essenciais tem ação preventiva promovendo o bem estar físico e reduzindo o desenvolvimento de doenças, atua no controle de sintomas da osteoporose e menopausa, controla o colesterol e previne contra doenças cardiovasculares, faz o intestino funcionar bem, deixa a pele mais saudável, fortalece cabelo, unhas, ossos, etc. Ou seja, um produto com muitas funções! Mas nada disso é mais “importante” que manchetes como estas:

“O óleo de linhaça é um poderoso aliado de quem pretende perder a barriguinha indesejável e, além disso, faz muito bem à sua saúde.”¹

“Emagreça com a cápsula de óleo da linhaça. Veja como desfrutar os benefícios da linhaça de uma maneira mais fácil e prepare-se para emagrecer 5 kg em um mês”²

Esse é o tipo de argumento que vende que chama a atenção do consumidor (ou consumidoras!) em busca de receitas mágicas e ações milagrosas para se livrar de indesejáveis cinco quilos. O mercado de produtos naturais tem ganhado força e expansão graças ao aumento da procura por produtos mais saudáveis, pela mudança de hábitos alimentares. O brasileiro está mais preocupado com a alimentação do que o restante do mundo. De acordo com o levantamento do instituto internacional de pesquisas, Euromonitor, os produtos naturais movimentaram US\$ 35 bilhões no Brasil, em 2014; a venda dos produtos naturais, orgânicos e funcionais aumentaram 98%, enquanto que os alimentos e bebidas tradicionais aumentaram em 68%, no mesmo período³.

Esse interesse público na qualidade dos alimentos e métodos de produção que tem aumentado significativamente nas últimas décadas, em parte é devido a mudanças nos hábitos alimentares, comportamento do consumidor e do aumento da industrialização e globalização das cadeias produtivas. A demanda por altos níveis de qualidade e segurança na produção de alimentos, obviamente, exige altos padrões de garantia de qualidade e controle de processo; satisfazer essa demanda, por sua vez

requer ferramentas analíticas adequadas para análise de alimentos antes, durante e após a produção.

Características desejáveis para tais ferramentas incluem o desenvolvimento e/ou aplicação de metodologias que sejam fáceis, rápidas, baratas, que tenham o mínimo ou nenhum preparo da amostra, que se possível, não destrua a amostra. Estas características são típicas de uma variedade de técnicas espectroscópicas como o infravermelho.

Assim o objetivo deste trabalho é estudar o perfil de alguns óleos vegetais comestíveis disponíveis no mercado ao consumidor utilizando a técnica de espectroscopia do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Adicionalmente a esta caracterização será feita uma contaminação dos óleos de linhaça com óleo de soja para avaliar possíveis mudanças no perfil químico que possa tornar a técnica um ferramenta auxiliar no controle de qualidade, fraude e adulteração do produto.

2. Óleos comestíveis

Os óleos vegetais são extraídos de plantas conhecidas como oleaginosas. A extração desses óleos é feita geralmente das suas sementes ou grãos⁴. O consumo de óleos vegetais tem aumentado bastante no mundo inteiro, substituindo parte do consumo de gorduras animais. Com o aumento do consumo também tem aumentado a produção desses óleos⁵. Grande parte da produção de grãos no Brasil é destinada a fabricação de óleos comestíveis, principalmente a soja e o milho⁴. A produção dos óleos vegetais no mundo aumentou em cerca de 400% entre os anos de 1975 e 2006. Só no Brasil há um consumo anual de aproximadamente 4 milhões de toneladas de óleo vegetal⁵. O grande aumento da venda desses óleos tornou muito importante o controle de qualidade dos mesmos, por isso é importante que haja técnicas que tornem esse controle possível⁴.

Existe uma grande variedade de óleos comestíveis. Esses óleos estão presentes na alimentação de quase todos independente da classe social, pois esse produto é oferecido de várias formas e preços de modo que atenda a necessidade de cada um. Porém a atual preocupação com a saúde faz as pessoas pensarem sobre qual o melhor óleo para ser usado na alimentação⁶.

O óleo de soja é o mais consumido no Brasil⁵. Só no ano de 2015 foram produzidas mais de 8 mil toneladas de óleo de soja, sendo 6500 toneladas para o consumo e o restante para exportação⁷. Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja são o linoleico (ácido octadeca-9,12-dienoico), oleico (ácido octadec-9-enóico), palmítico (ácido hexadecanoico) e linolênico (ácido octadeca-9Z,12Z,15Z-trienóico)⁴, (Figura 1). Ele se destaca por seu baixo preço, o que o torna mais acessível e aumenta seu consumo⁶.

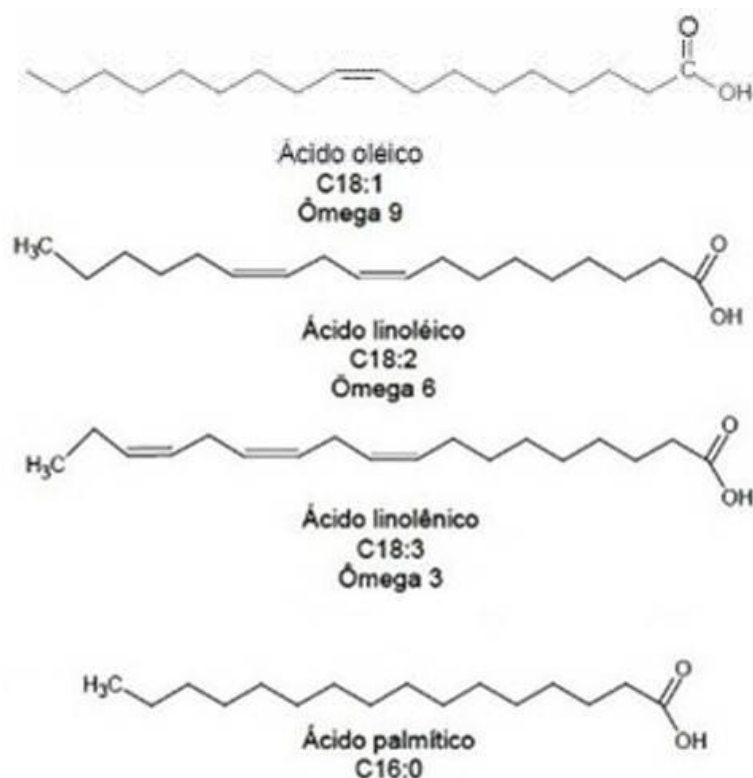


Figura 1: Estruturas químicas dos principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja⁸.

O óleo de milho é considerado um alimento saudável por dificultar a formação de gordura no sangue e diminuir o colesterol. Ele possui cor amarelo claro⁶. O milho é um dos cereais mais cultivados em todo o mundo. No Brasil ele é o cereal mais cultivado depois da soja⁴. Rico em ácidos graxos poli-insaturados, em vitamina E (Figura 2) e vitamina A ((2 E, 4E, 6E, 8E)-3,7 – dimetil-9-(2,6,6 – trimetilciclohex-1-enil) nona – 2,4,6,8-tetraen-1-ol) (Figura 3), sendo benéfico para a visão e para o

sistema imunológico⁹. Os principais ácidos graxos que o compõem são o oleico e o linoleico⁴.

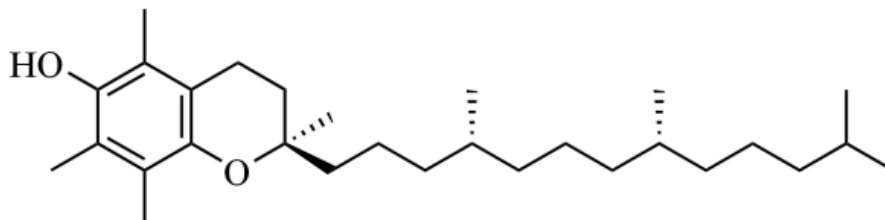


Figura 2: Estrutura química da Vitamina E (α – Tocoferol)¹⁰

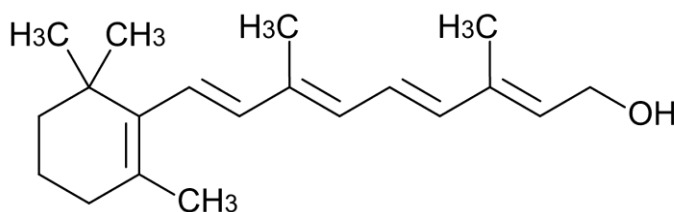


Figura 3: Estrutura química da vitamina A¹¹

O óleo de canola é conhecido desde os primeiros séculos. Ele era extraído de uma planta chamada colza, porém foi inserido na alimentação a partir da década de 70 quando passaram a desenvolver espécies dessa planta com uma quantidade aceitável de ácido erúico que é considerado prejudicial à saúde quando ingerido em alta quantidade. O nome Canola é uma abreviação de *Canadian Oil Low Acid*⁴. Este óleo é muito consumido no Canadá. Ele é rico em gorduras insaturadas, ajudando assim a equilibrar o colesterol⁶. É fonte de vitamina E e evita doenças⁹. Possui menor quantidade de gordura saturada em relação aos óleos de soja e milho⁴.

O óleo de girassol é extraído da sua semente e possui coloração amarelo dourado claro⁶. Possui alto índice de vitamina E, ômega-6 (ácido linoleico) e ômega-9 (ácido oleico)⁹. Sua baixa quantidade de ácidos graxos saturados o torna indicado para redução do colesterol⁶. É utilizado também como laxante e auxiliar na queima de gorduras. Por ser antioxidante ajuda a retardar o envelhecimento das células e dos tecidos do organismo e contribui para o fortalecimento do sistema imunológico⁹.

O óleo de algodão é extraído do caroço do algodão, possui um leve sabor de castanha e cor amarelada que varia de acordo com o grau de refinamento. Rico em vitamina E (Figura 2), é composto por ácidos graxos saturados e insaturados, principalmente o ácido linoleico (Figura 1)⁶.

A linhaça é a semente do linho, possui várias formas comerciais sendo uma delas, o óleo de linhaça produzido ao prensar sua semente¹². Seu óleo possui cor que varia do amarelo escuro ao marrom⁶. Os ácidos graxos mais encontrados no óleo de linhaça são: ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico (Figuras 1 e 4). O óleo de linhaça pode ser usado para diminuir os riscos de doenças cardiovasculares, prevenção do cancer e tratamento de inflamações¹². Auxilia na redução da pressão arterial, ajuda o emagrecimento, pois o ômega 3 leva ao aumento da produção de hormônios relacionados à saciedade, melhora a memória, auxilia no tratamento de depressão e prevenção de Alzheimer, reduz a ansiedade, irritabilidade e melhora a qualidade do sono¹³.

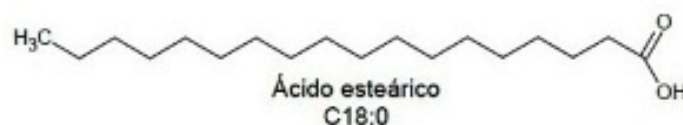


Figura 4: Estrutura química do ácido esteárico⁸.

Existe um grande debate sobre o uso dos óleos vegetais ou gorduras animais para cozinhar. Os óleos vegetais possuem propriedades que os tornam saudáveis. Eles são compostos por ésteres derivados do glicerol e possuem diversos ácidos graxos em sua estrutura. Esse alto teor de ácidos graxos insaturados faz com que os óleos vegetais sejam bons para ajudar no controle do colesterol. O aquecimento prolongado aumenta a viscosidade e acidez dos óleos. Sendo assim para utilizar para fritar ou cozinhar algo é aconselhável que se use gorduras animais como a manteiga e a banha. Mas se a escolha for entre óleos vegetais deve-se então optar por aquele que possuir menor quantidade de poli-insaturados. O mais indicado é o azeite¹⁴. Então, para não perder suas propriedades e benefícios para a saúde os óleos vegetais devem ser usados crus e devem preferencialmente ser prensados a frio e não refinados¹⁵.

2.1. O que há por traz da venda dos óleos funcionais

A cada dia vemos aumentar a preocupação das pessoas com a qualidade da alimentação, o que causa o aumento do consumo dos óleos vegetais¹⁵. Esses óleos são compostos por ácidos graxos de cadeia longa que podem ser saturados ou insaturados⁴. Os ácidos graxos possuem função importante no metabolismo humano, sendo capazes de diminuir o colesterol e os problemas cardiovasculares¹⁶. Nos óleos vegetais os ácidos graxos saturados mais comuns são o palmítico e o esteárico, e os insaturados são o oléico, linoléico e linolênico (Figura 1 e 4).

Os ácidos graxos são agrupados em famílias conhecidas como ômega, onde o carbono terminal é o carbono 1, então, a posição da primeira ligação dupla caracteriza a família. Sendo assim, se a ligação dupla está no carbono 6 esse ácido pertence a família ômega-6. Por exemplo, o ácido linoleico pertence à família ômega-6. Como os ácidos graxos das famílias ômega-6 e 3 não são produzidos pelo organismo humano, são considerados como ácidos graxos essenciais ao homem, sendo o ácido linoléico, ômega-6, e o ácido linolênico, ômega-3, os mais importantes e precisam ser adquiridos através da alimentação⁴. Eles são ácidos graxos poli-insaturados. Através deles são sintetizados ácidos graxos de cadeia longa que são importantes no corpo humano para manter as funções cerebrais e transmissão de impulsos nervosos, além de participar da transferência de oxigênio para o sangue e na divisão celular¹⁶.

A ingestão de alimentos que possuam ômega 6 e 3 é recomendada por órgãos de saúde¹⁶. Na maioria dos óleos vegetais o ácido linolênico ômega-3 é encontrado em baixas concentrações, mas não é o caso do óleo de linhaça onde o ômega-3 está presente com cerca de 60% (m/m)⁴. O óleo de linhaça é o óleo vegetal que possui maior concentração do ácido linolênico (ômega 3), sendo que os óleos de soja e canola também possuem quantidades significativas¹⁶. O ômega-3 associado ao ômega-6 pode ser usado na prevenção de muitas doenças¹².

2.2. Fraude e adulteração de produtos alimentícios

É muito importante para o consumidor saber se o produto que ele está adquirindo não sofreu adulteração¹⁷. A adulteração geralmente é feita substituindo

ingredientes de alto custo por outros mais baratos que possuam composição semelhante¹⁸, podendo assim afetar a qualidade dos alimentos.

A qualidade dos alimentos pode variar em função da sua origem, método de produção ou manufatura. A indústria precisa de um rigoroso controle da qualidade e obedecer a Regulamentações Nacionais ou Internacionais, no caso das exportações, o que acarreta uma variação nos preços dos produtos. Gorduras e óleos estão entre as mais antigas classes de produtos utilizados e consumidos pelo homem. Manteiga e margarina têm elevada concentração de ácidos graxos saturados, o que explica seu estado sólido. Já os óleos, como os de girassol e afins tem uma concentração de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados. A manteiga é 100% de origem animal (leite) e o azeite é 100% oliveira, é nisso que o consumidor confia na hora de escolher que produto levar¹⁹. Por isso é necessário que haja o controle de qualidade dos alimentos para assegurar ao consumidor que o produto possui a composição descrita em seu rótulo¹⁷.

A autenticidade e estado de conservação dos óleos vegetais comestíveis é uma questão importante, devido a possíveis danos à saúde dos consumidores. As propriedades benéficas e adversas para a saúde humana dependem do tipo de óleo e podem ser influenciados pelo estoque inadequado ou pela expiração do prazo de validade. Além disso, o preço varia de acordo com os custos das matérias-primas, processamento, refino, engarrafamento, transporte e armazenamento. Como resultado, produtos mais caros podem ser alvos de falsificações ou adulterações com óleos de menor valor comercial. Nesse contexto, as metodologias analíticas são grandes aliadas para avaliar a conformidade do produto²⁰.

3. Espectroscopia no infravermelho

3.1. Aspectos gerais

A maioria dos compostos que possuem ligações covalentes absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV), que é uma região do espectro que possui comprimentos de onda maiores que os da luz visível²¹.

A região do infravermelho vibracional compreende a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} em termos de número de onda que corresponde a comprimentos de onda que vão de 2,5 a 25 μm . A energia eletromagnética que as moléculas absorvem na região do IV

corresponde com as frequências vibracionais das ligações da molécula em questão. Ao absorver essa energia há um aumento na amplitude das vibrações da ligação covalente. Esse aumento que é registrado graficamente. O espectro no IV é capaz de diferenciar os tipos de ligação, assim como impressões digitais diferenciam seres humanos. Cada tipo de ligação é visto em uma faixa diferente do espectro²¹.

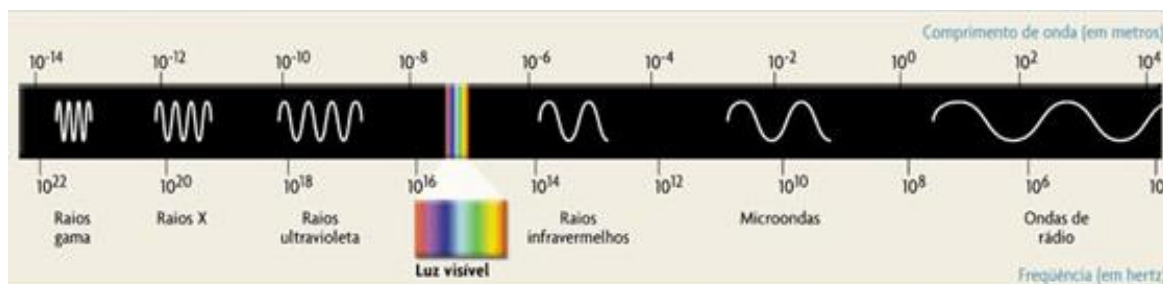


Figura 5: Representação do espectro eletromagnético²².

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito utilizada na química atualmente, podendo ser aplicada em trabalhos de rotina, controle de qualidade e elucidação de estruturas moleculares²³. O aparelho utilizado para obter o espectro de absorção é o espectrômetro de infravermelho ou espectrofotômetro²¹. Um dos primeiros espectrômetros foi construído para caracterização das frações de petróleo, porém esses primeiros aparelhos possuíam limitações em relação à amostragem de líquidos, compostos higroscópicos e de amostras instáveis. Até o final da década de 70 os equipamentos eram baseados em princípios dispersivos, a partir de então começaram a ser substituídos por equipamentos com princípios interferométricos, o que permitiu o nascimento da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR²³. O espectrômetro no infravermelho dispersivo produz um feixe de radiação no IV que é dividido em dois feixes através de espelhos. Um feixe passa pela amostra e o outro é tido como referência. Os feixes chegam ao monocromador e depois a uma rede de difração que varia o comprimento de onda da radiação que chega ao detector. O detector compara a intensidade dos feixes de referência e o que passou pela amostra, determinando quais frequências foram absorvidas pela amostra e o registrador registra o espectro. Já no espectrômetro interferométrico a energia no IV atravessa o divisor de feixes. Um feixe é refletido por um espelho fixo e o outro por um espelho móvel

gerando um interferograma que é um gráfico em relação à intensidade. Esses feixes atravessam a amostra e o sinal chega ao computador. As informações são tiradas por cálculos matemáticos, conhecidos como transformada de Fourier, feitos pelo computador e é formado o espectro típico do IV. Os espectros formados nos dois métodos são iguais, a diferença é que o método interferométrico, que é o caso do FTIR, dá um resultado muito mais rápido, onde o espectro pode ser visto em questão de segundos²¹.

Essa técnica possui vantagens como reduzido tempo de análise, requer apenas mínima ou nenhuma preparação da amostra, diminuição da quantidade de amostra e capacidade de caracterizar estruturas complexas^{24,25}. Pela espectroscopia é possível conhecer as estruturas moleculares que formam os materiais além determinar concentrações de determinada substância em medicamentos e alimentos, possibilitando assim seu uso no controle de qualidade desses produtos²⁶.

3.2. Preparação de amostras para a espectroscopia no infravermelho.

O preparo da amostra é bem simples. A amostra é posta em uma cela que não pode interferir na leitura, por isso vidros e plásticos não podem ser utilizados, pois eles absorvem em quase toda região do espectro. A cela deve ser feita com uma substância iônica. As mais utilizadas são o cloreto de sódio (NaCl) e o brometo de potássio (KBr). O cloreto de sódio tem a vantagem de ter o custo mais baixo, entretanto ao usar o cloreto de sódio a leitura só pode ser feita na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , a partir daí ele começa a absorver. Já o brometo de potássio possui um custo um pouco mais elevado, porém permite a leitura em toda região do IV²¹.

Para amostras líquidas coloca-se uma gota do composto orgânico entre duas placas do sal escolhido. A gota forma um fino filme líquido entre as placas. Em caso de amostras sólidas o composto pode ser prensado junto com o KBr e então é feita a leitura da placa formada no espectrômetro de IV²¹.

Antes das leituras das amostras faz-se uma leitura do branco ou um espectro de fundo, pois o feixe passa não apenas pela amostra, mas também pelo ar que contém vapor de água e dióxido de carbono. Esse espectro de fundo fica gravado na memória do

computador. Após a leitura da amostra o computador subtrai esse espectro de fundo e o que temos então é apenas o espectro referente à amostra²¹.

3.3. Análise do espectro de IV

O espectro infravermelho é um gráfico da intensidade de absorção x número de onda. As formas, frequências, e intensidades dos picos devem ser observadas cuidadosamente. Cada grupo funcional absorve em uma frequência específica. A leitura do espectro pode ser feita ao se consultar tabelas de correlação no IV²¹, tal como a Figura 6, que é facilmente encontrada na literatura. Ao observar as frequências características de cada material podemos descobrir as espécies moleculares ali presentes, suas concentrações e a forma em que estão ligadas entre si²⁶.

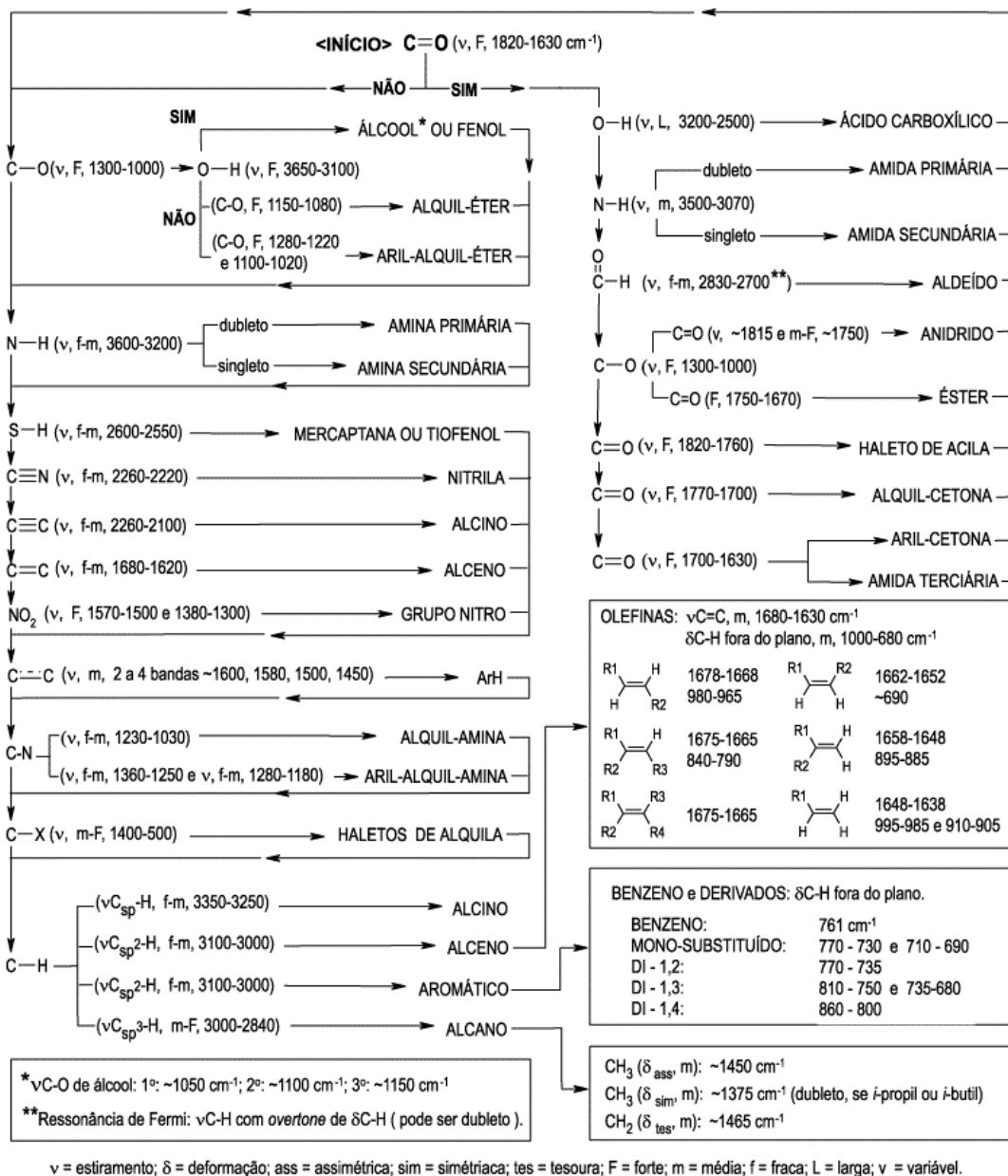


Figura 6: Exemplo de tabela de correlação que pode ser utilizada para interpretação de espectros obtidos por espectrômetros de infravermelho²⁴.

3.4. Aplicação da Espectroscopia no Infravermelho na detecção das fraudes em amostras de óleos comestíveis

É muito importante o desenvolvimento de técnicas de baixo custo que permitam identificar fraudes nos óleos vegetais. A FTIR é uma dessas técnicas que tem sido mais usada atualmente nas análises alimentares e tem se tornado uma importante ferramenta

analítica nas análises de óleos comestíveis¹⁷. Existem outras técnicas que poderiam ser usadas para detectar adulteração, entretanto seriam muito mais lentas e com custo mais elevado, como por exemplo, a cromatografia à líquido e à gás¹⁸.

A FTIR é útil, pois permite observar os grupos funcionais presentes na amostra. Essa observação é feita ao analisar cuidadosamente as bandas de absorção características de cada grupo funcional¹⁷. Os espectros de infravermelho mostram uma variação considerável entre óleos e de diferentes origens²⁵.

Em 1995, Dupuy, Huvenne & Legrand, aplicaram a FTIR para identificar a origem de óleos e gorduras sem qualquer separação química e conhecimento prévio sobre a sua composição. Com base na interpretação dos espectros foi possível separar as gorduras em duas classes: manteiga ou margarina. A intensidade das bandas e as concentrações relativas dos ácidos graxos saturados e triglicerídeos foram relacionadas com a sua origem. Com relação aos óleos os ésteres de ácidos graxos poliinsaturados permitiram a caracterização da origem das sementes de girassol em relação aos óleos de amendoim e azeite de oliva¹⁹.

Obeidat, Khanfar & Obeidat utilizaram a FTIR para classificar diferentes tipos de óleos comestíveis (milho, girassol, algodão) e azeite de oliva virgem e para identificação de adulteração do azeite com diferentes proporções em volume (25, 50, 75 %) de óleo de milho e girassol quantitativamente na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1} . Para melhor visualização dos dados os autores utilizaram diferentes técnicas quimiométricas como a Análise dos Componentes Principais (ACP), Análise de Agrupamento, e Análise discriminante pelos Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Square Discriminant Analysis – PLSDA)¹⁸. Luna et al. usando o infravermelho associado a outras técnicas quimiométricas pôde classificar os óleos de milho, girassol, soja e canola¹⁵.

Rohman & Che Man (2010) exploraram as frequências na região de impressão digital, especialmente em 1500-100 cm^{-1} para a quantificação e classificação de azeite de oliva e óleo de palma e a contaminação do azeite com o óleo de palma. Os autores também utilizaram ferramentas multivariadas para melhor interpretação dos resultados. A análise discriminante (Discriminant Analysis – DA), foi eficaz o suficiente para classificar amostras puras das amostras adulteradas¹⁷.

4. Materiais e métodos

4.1. 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, HNO₃, e lavado com água destilada abundantemente), mantido em estufa a 100°C para evitar a umidade até o momento do preparo das pastilhas. O material foi transferido para um frasco de vidro de 30mL, 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, prédio anexo ao CCT).

Foi empregada acetona P.A. na limpeza de todas as peças utilizadas na preparação das pastilhas de KBr.

4.2. Amostragem e preparo das amostras contaminadas

Todos os óleos foram comprados nos mercados ou lojas de produtos naturais do município de Campos dos Goytacazes. Para validação da técnica foram utilizadas 28 amostras de óleos diferentes, sendo 1 de óleo de algodão, 1 de óleo de misto (girassol, canola e milho), 1 de óleo de linhaça dourada, 3 de óleo de linhaça, 3 de óleo de milho, 6 de óleo de girassol, 7 de óleo de soja e 6 de óleo de canola, Tabela 1. As amostras foram conservadas em temperatura ambiente livres da exposição ao sol desde a compra até a análise. Foram compradas no comércio local amostras de sementes de linhaça da mesma marca de um dos óleos. Cerca de 10 gramas de sementes de linhaça marrom e dourada foram prensadas em uma prensa hidráulica P15 ST (Bonevau – SC, Brasil), Figura 7A, no Instituto Federal Fluminense *campus* Guarus, sendo retirados pouco mais de 1mL de óleo (Figura 7B). Este óleo foi usado como padrão para comparação com os óleos de linhaça comerciais utilizados neste trabalho.



Figura 7: A) Prensa hidráulica utilizada para extração dos óleos de linhaça marrom e linhaça dourada. B) Óleos extraídos.

Dentre as amostras de óleo de soja foram escolhidas duas marcas, sendo uma com preço mais acessível que a outra para fazer as contaminações nos óleos de linhaça. Cada óleo de linhaça sofreu adulteração com os óleos de soja escolhidos. As amostras contaminadas foram preparadas com proporções de 25, 50 e 75% do óleo de soja, somando um total de 18 amostras contaminadas com o auxílio de uma micropipeta (Digipet- Hexis Científica) de volume variável (100 à 1000 μL) e ponteira de 1 mL de volume, em um tubo de polipropileno de 50 mL. Agitou-se vigorosamente com o agitador de tubos AP56 (Phoenix) para garantir a homogeneização completa das amostras. Foram coletados 20 μL de cada amostra utilizando a ponteira e uma micropipeta (Digipet- Hexis Científica) de volume variável (5 à 50 μL) e depositados sobre a pastilha de KBr e sobre essa quantidade da amostra foi colocado outra pastilha de KBr para a análise das amostras de cada um dos óleos e das suas respectivas contaminações.

Tabela 1: Informações sobre as amostras de óleos comestíveis utilizados no trabalho.

Óleo	Código	Lote
Algodão	A-04	L013
Canola	C-05	3064
Canola	C-08	L03C
Canola	C-12	L04S
Canola	C-13	L0316
Canola	C-14	L0915
Canola	C-15	L00037J5IT
Girassol	G-05	2068
Girassol	G-06	L032
Girassol	G-08	L125
Girassol	G-09	L12S
Girassol	G-11	411921
Girassol	G-15	L00257C6IT
Linhaça	L-05	1070
Linhaça	L-10	L163
Linhaça	L-11	393732

Tabela 1: Informações sobre as amostras de óleos comestíveis utilizados no trabalho
(continuação).

Linhaça Dourada	LD-07	Não informado
Milho	M-06	L039
Milho	M-08	L06C
Milho	M-14	L111500
Misto	MT-08	L12C
Soja	S-01	03
Soja	S-02	1634
Soja	S-03	LUDI0201
Soja	S-08	05 R
Soja	S-13	0516
Soja	S-16	0816
Soja	S-17	C0416

4.3. 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. Depois de 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 8.



Figura 8: Etapas da confecção da pastilha de KBr. A) Maceração do KBr; B) KBr já macerado e colocação nas peças para prensagem. C) Aparado sendo prensado à 8 toneladas e D) Pastilha de KBr pronta para receber a gota de amostra.

Foi feita a medição do branco da pastilha de KBr antes de cada análise. As medidas efetuadas em pastilhas de KBr de 0,59mm 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 $4000-400\text{ cm}^{-1}$

¹, com resolução nominal de 4 cm⁻¹, resultando em espectros com 3551 pontos, sendo resultado da média de 40 leituras da amostra.

5. Resultados e discussões

5.1. Aspectos qualitativos

Como mencionado no item 3.2, é necessário fazer a medição de um espectro de fundo, o chamado branco, da pastilha de KBr antes de se iniciarem as análises espectrais. A Figura 9 compara um branco típico reportado na literatura com um obtido antes de uma das análises realizadas para este trabalho. Pode-se notar que não existem diferenças significativas.

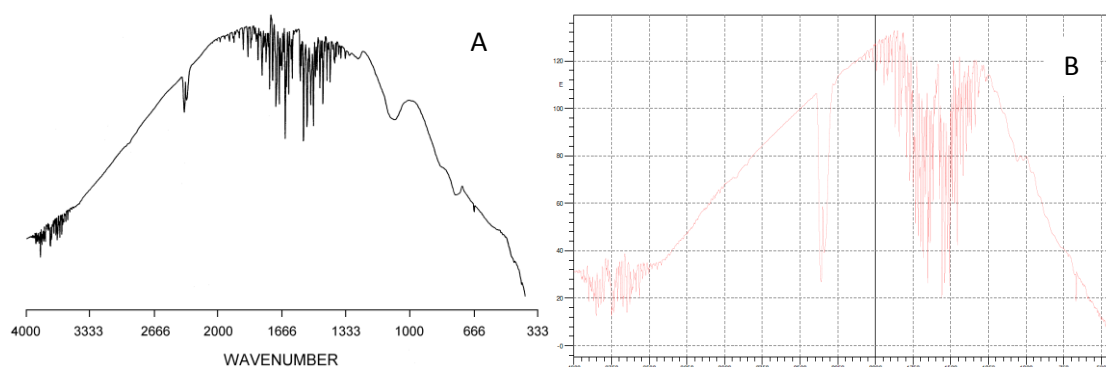


Figura 9—A) Espectro de fundo reportado ALVES O. L. e B) Obtido experimentalmente.

Em óleos e gorduras muitas das bandas do espectro de FTIR são atribuídas a grupos funcionais específicos. Os triglicerídeos são os principais componentes nesse tipo de amostra e conseqüentemente, dominam o espectro. A Figura 10 exibe o espectro de absorbância dos óleos de soja, canola, milho e girassol de amostras comerciais do mesmo fabricante, a saber, S-08, C-08, M-08 e G-08. Cabe ressaltar que os espectros foram obtidos em transmitância, mas para efeito de comparação com dados da literatura, esse espectro em especial foi adquirido em absorbância. O espectro em transmitância está no Apêndice 1.

O espectro mostra bandas de absorção característica de óleos vegetais, sendo os espectros bastante similares entre si e com os que são apresentados por Luna et al (2013), Figura 11, onde são observadas diferenças somente na região de 3250-4000 cm⁻¹. Para complementar as informações aqui descritas é importante visualizar as estruturas dadas no item 2, consulte também figuras 10, 12 – 14 e apêndices indicados no texto.

Algumas regiões do espectro apresentam bandas com maior intensidade. Para melhor visualização dos dados dividiu-se o espectro de 4000 a 400 cm^{-1} em 6 regiões diferentes, tal como feito por Alexa et. al. (2009):

Região 1: 4000 - 3100 cm^{-1} → Nessa região os óleos vegetais geralmente não absorvem, porém observamos bandas nessa região em alguns espectros, provavelmente devido à umidade do ar.

Região 2: 3100 – 2800 cm^{-1} → Frequências com valores próximos a 2925 e 2855 cm^{-1} são referentes às vibrações simétricas e assimétricas de C-H em CH_2 e CH_3 . Absorção próxima de 3010 cm^{-1} pode auxiliar na classificação dos óleos ou indicar adulteração com outro óleo vegetal. Foi observado nos óleos analisados de forma geral bandas no intervalo de 3011 – 3005 cm^{-1} , porém com intensidades diferentes. Sendo observada maior intensidade nessa região nos óleos de linhaça, principalmente no L-11. Bandas nessa região são atribuídas ao ácido oleico e linoleico.

Região 3: 1800 – 1600 cm^{-1} → As maiores bandas são próximas a 1750 e 1660 cm^{-1} . As bandas próximas a 1750 cm^{-1} são atribuídas a carbonila de éster. Já as bandas em torno de 1650 cm^{-1} são referentes às ligações C=C, presentes nos ácidos graxos insaturados. Essa banda está presente em todos os óleos, porém com maior intensidade nos óleos de linhaça.

Região 4: 1600 – 1390 cm^{-1} → Bandas entre 1445 – 1440 cm^{-1} são próprias de vibração ou deformação C-H. Nos espectros analisados a banda aparece entre 1458 - 1456 cm^{-1} . Essa banda pode ser usada para determinar a instauração total.

Região 5: 1390 – 1200 cm^{-1} → Nessa região as bandas que mais se destacam estão em torno de 1375 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} . Estão presentes em todos os espectros dos óleos analisados. A primeira banda corresponde à deformação de vibração o grupo metileno, enquanto a segunda banda corresponde a vibração de deformação no plano do grupo =CH, correspondentes às duplas ligações cis não conjugadas. A intensidade da absorção nessas frequências é mais intensa no óleo de linhaça L-05 e menos intensas no óleo de canola. Bandas no intervalo de 1300 – 1000 cm^{-1} são características da ligação C-O de éster.

Região 6: 1200 - 700 cm^{-1} → A absorção nessa faixa nos óleos de linhaça são similares, com exceção do óleo L-11 (Figura 13); nos demais óleos a intensidade é variável (Figura 10), e é devida ao radical carboidrato da estrutura dos triglicerídeos

característico dos óleos vegetais. As bandas referentes às ligações C-C se encontram nas regiões de 1100 – 1000 cm^{-1} e 900 - 800 cm^{-1} . Já a ligação C=O possui bandas características em 1165 – 1150 cm^{-1} e 970 – 800 cm^{-1} . A banda de absorção em torno de 720 cm^{-1} é atribuída ao grupo $(\text{CH}_2)_n$ para $n \geq 4$ ^{27 e 28}.

Tabela 2- Frequência de absorção das maiores moléculas dos óleos vegetais.

Região	Frequência (cm^{-1})	Molécula	Grupo	Vibração
2	3010	RCH=CHR	=CH	v assimétrico
	2925	CH ₃	C-H	v assimétrico
	2855	CH ₂	C-H	v simétrico
3	1750	RC=OOR	C=O	v
	1655	RCH=CHR	C=C	v
4	1456	-CH ₂	C-H	δ
5	1375	-CH ₂	C-H	δ
	1236	cis RCH=CHR	=C-H	δ
6	1165	-C=O	C=O	v
	1100-1000	$-(\text{CH}_2)_n-$	C-C	v
	900-800	$-(\text{CH}_2)_n-$	C-C	v
	720	$-(\text{CH}_2)_n-$ $n \geq 4$	C-C	v

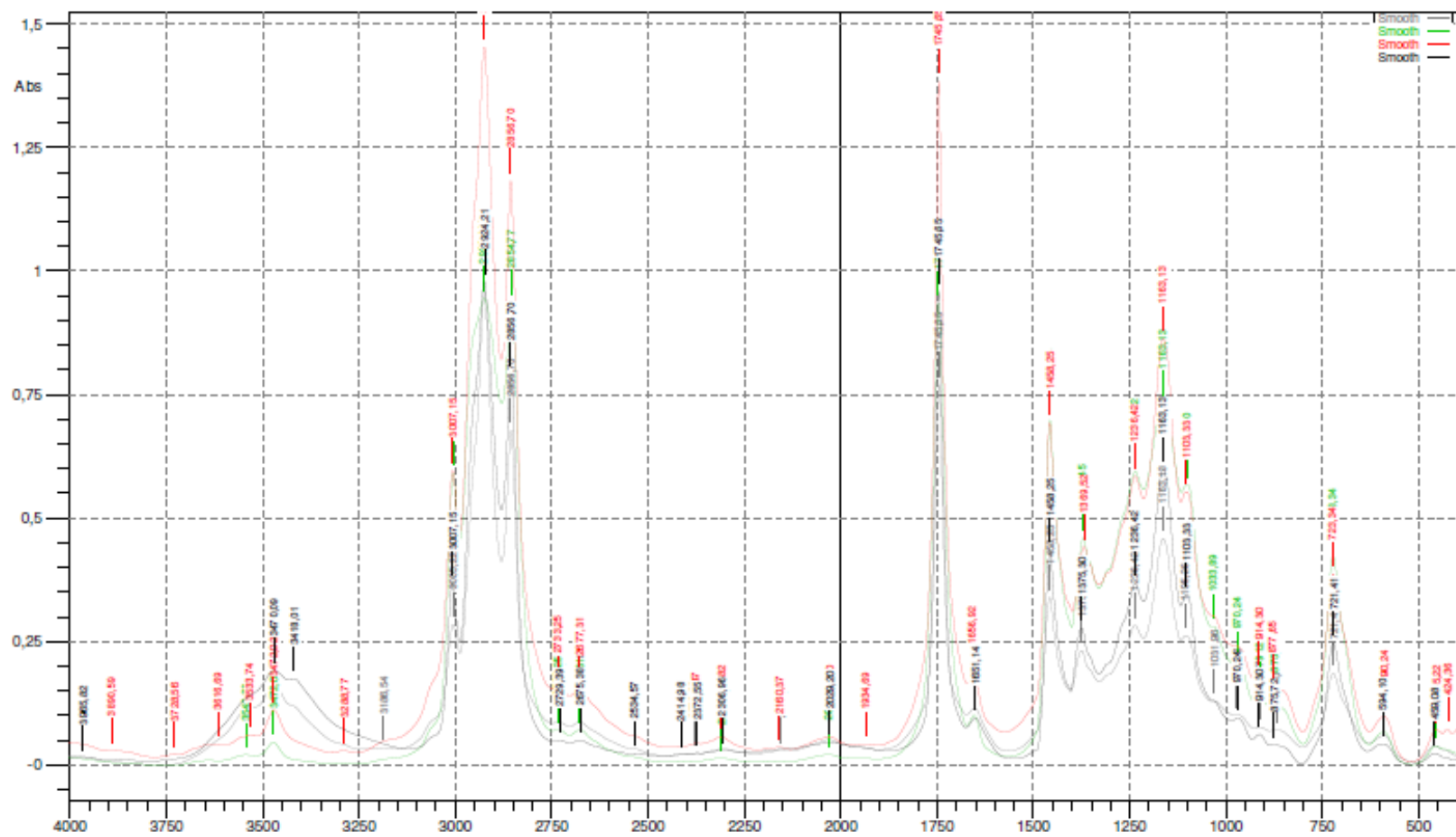


Figura 10: Espectro de absorvância dos óleos de soja (S-8), canola (C-08), milho (M-08) e girassol (G-08). (eixo X em cm^{-1})

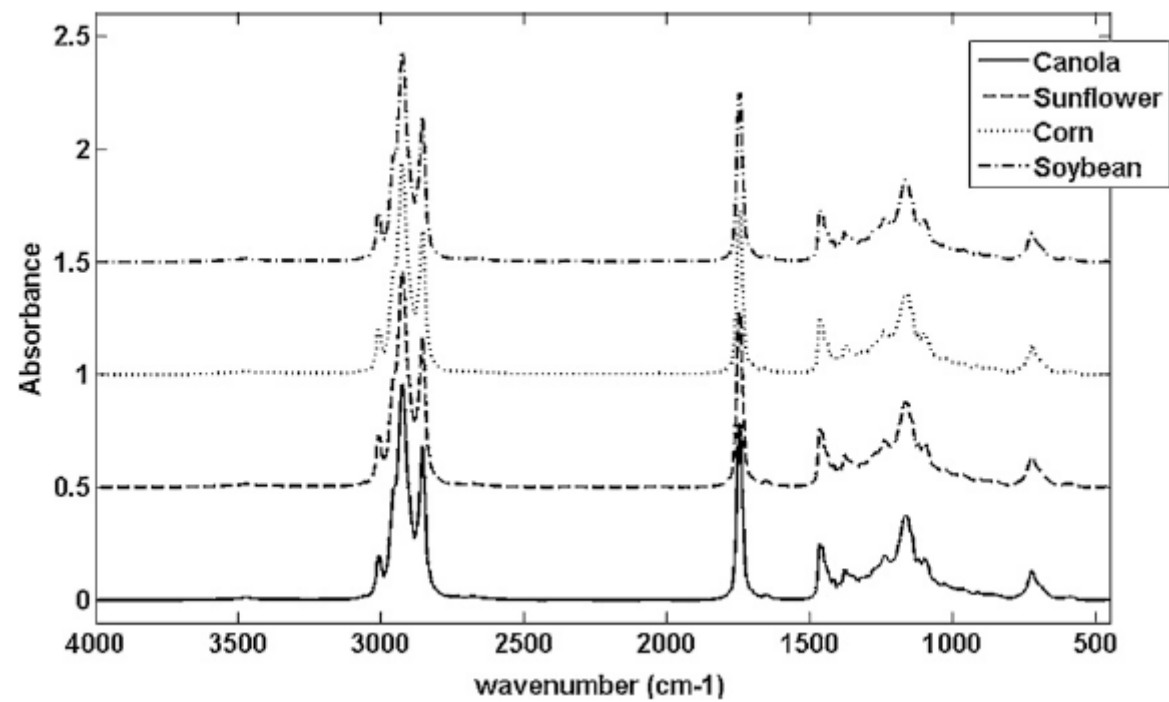


Figura 11: Espectros de infravermelho médio com transformada de Fourier de óleos vegetais obtidos por Luna et al, 2013.

Óleo de linhaça

Os espectros de transmitância dos óleos de linhaça comercial e o obtido pela prensagem das sementes foram comparados entre si. O motivo principal é que a segunda parte do trabalho é a contaminação do óleo de linhaça com óleo de soja. Desta forma, é necessário saber se as amostras comerciais já estão ou não contaminadas com outros óleos.

A Figura 12 exhibe perfis bastante semelhantes entre os dois óleos (óleo e semente da mesma marca), o que nos leva a crer que o óleo de linhaça comercial não sofreu nenhuma alteração na sua composição primária. O mesmo pode ser observado com o óleo de linhaça dourada (óleo e sementes de fabricantes diferentes), Apêndice 6. As bandas são também bastante semelhantes às das amostras dos outros óleos discutidos acima.

A análise dos perfis de todos os óleos de linhaça, marrom e dourada, prensados e comerciais é apresentado no Apêndice 7. Na Figura 13 é possível ver que apenas o perfil do L-11 é diferente dos demais, não estando tão definido como os outros, mas ainda apresentando as mesmas frequências só que com intensidades diferentes.

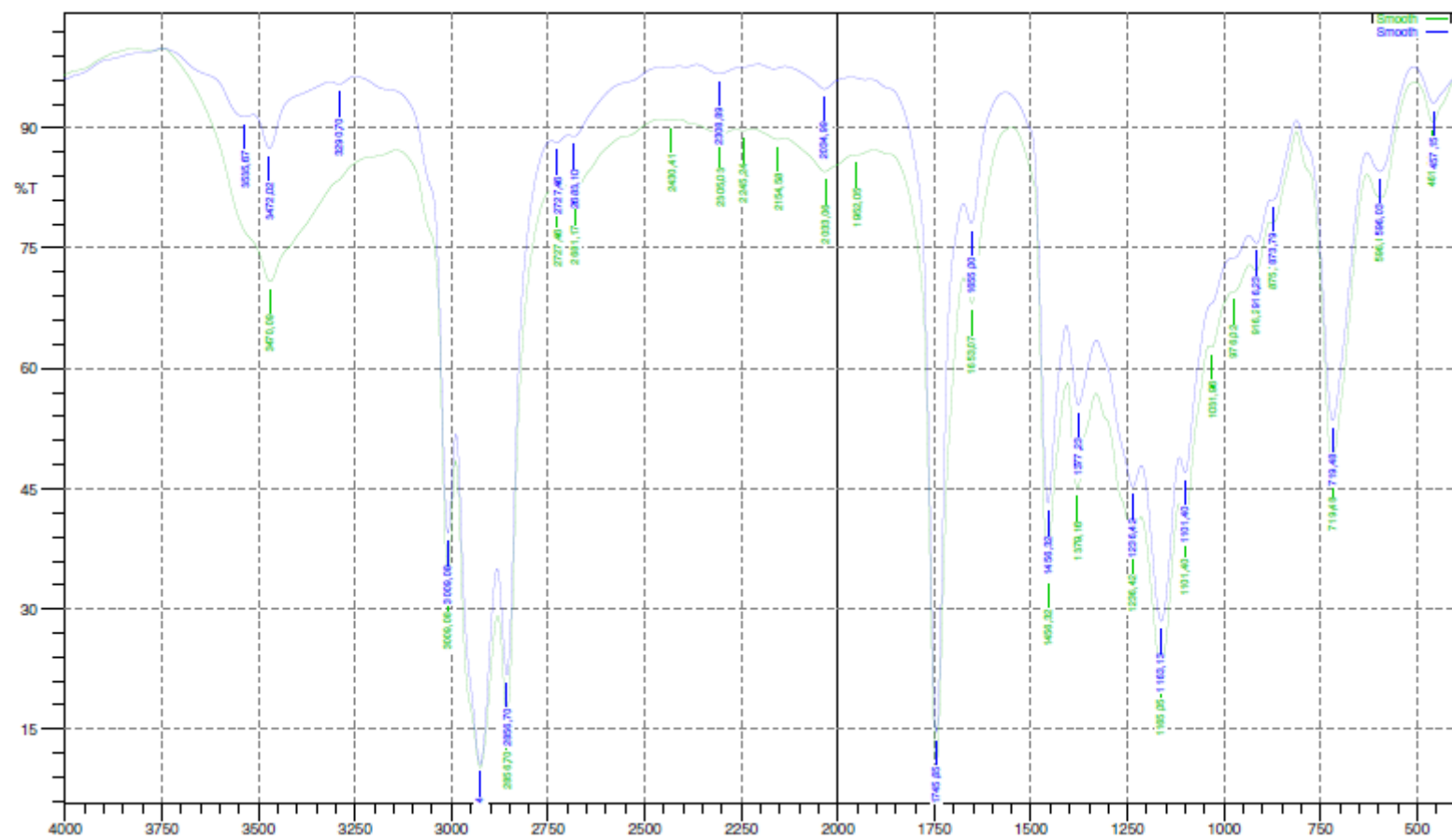


Figura 12: Espectro dos óleos de linhaça: Verde:Linhça L-10; azul: óleo da semente prensada SL-10. (eixo X em cm^{-1})

5.2. Emprego da técnica como ferramenta de controle de qualidade e estudo de adulteração.

Óleo misto: é encontrado no mercado, um óleo que é uma mistura dos óleos de canola, milho e girassol. É vendido num apelo de consumo mais saudável, sendo uma opção para o óleo de soja, por exemplo. A Figura 14 trás os espectros desses quatro óleos, sendo todos eles da mesma marca. Tomando a região de impressão digital, de 1200 a 600 cm^{-1} , é possível observar que os perfis dos óleos de girassol e milho são muito semelhantes e o do óleo de canola se distancia dos demais. O perfil do óleo misto é um intermediário, estando mais próximo do óleo de canola. Não é informado no rótulo do produto qual é a proporção de cada um dos óleos usada para fabricação desse óleo misto. A análise do perfil permite distingui-lo dos óleos de milho e girassol, mas pode ser confundido com o óleo de canola.

Óleos de mesma marca: uma prática comum na indústria é termos óleos produzidos pela mesma fábrica, mas com marcas diferentes. São os chamados produtos de primeira e de segunda linha, sendo os últimos, em geral de qualidade inferior e com preços mais acessíveis ao consumidor.

Neste estudo têm-se dois óleos de canola produzidos pela Bunge Alimentos SA. Gaspar/SC, C-13 e C-14, dois pela Cargil Agrícola AS Mairinque/SP, C-08 e C-12. O perfil dos óleos está no Apêndice 3, não sendo observadas diferenças significativas nos espectros como um todo. O óleo C-05 é o óleo mais caro, adquirido em loja de produtos naturais, embalado em garrafa de vidro e num preço médio de R\$ 23,00 por 250 mL. Na visão do consumidor, esse produto seria mais puro e, portanto mais saudável. Mas a semelhança dos espectros desses óleos não afirma isso, pelo contrário, indica que esses óleos teriam qualidade muito similar independente da marca, embalagem e, principalmente, o preço. Cabe ressaltar que somente uma análise, por exemplo, a Cromatografia à Gás acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM), poderia trazer informações sobre a concentração de ácidos graxos como os $\omega 3$, $\omega 6$ e $\omega 9$, que poderiam inferir diretamente na qualidade e valor comercial dos produtos.

Outros dois óleos de soja também são produzidos pela Bunge Alimentos SA. Gaspar/SC, S-13, de marca própria e S-16, uma das marcas mais antigas comercializadas no Brasil. Os dois óleos possuem bandas nas mesmas regiões do

espectro, sendo que a intensidade das bandas do óleo S-13 é bem maior que a do óleo S-16, mostrando que o óleo de segunda linha possui concentração maior dos compostos, Apêndice 2. Em geral, quanto mais definida é a banda, mais puro é o produto e, quanto menos definido, mais concentrado. Então, nessa linha de pensamento, a diferença estaria na concentração de algum componente do óleo, mas necessariamente, isso não diz muito sobre a qualidade do produto. Essa maior concentração pode ser de um ácido graxo que não esteja presente no outro óleo, por exemplo. Somente uma análise de CG-EM poderia confirmar essa informação.

Um óleo de girassol, G-05, é da mesma marca que o óleo C-05, tendo as mesmas características de embalagem, volume e preço. Os espectros dos óleos de girassol, Apêndice 5, mostra algumas diferenças na região de impressão digital, em termos de intensidade dos sinais. Tomando a mesma linha de pensamento acima em relação à concentração e definição das bandas, o óleo G-06, que é o mais barato de todos, custando cerca de R\$ 7,90 uma garrafa de 900 mL, é até mais puro que o G-05, mais caro. Essa pureza, que em uma interpretação poderia significar qualidade, pode ser devida a presença de outros compostos como mencionado acima. Buscando as informações dos rótulos dos produtos, o óleo G-05 teria os ω 3, 6 e 9, enquanto o G-06 apenas vitamina E. O espectro aponta a banda mais intensa para esta última amostra na região de $3200-3650\text{ cm}^{-1}$ que é característica de ligação O-H de álcool e de fenóis monoméricos ou com ligações de hidrogênio, estando esse grupo funcional presente na vitamina E, Figura 3. Outra característica de anéis aromáticos é uma banda de intensidade média entre $3010-3100\text{ cm}^{-1}$ atribuído a ligação C-H. O óleo G-11 também tem as mesmas características do óleo G-05 e, seus perfis são bastante semelhantes.

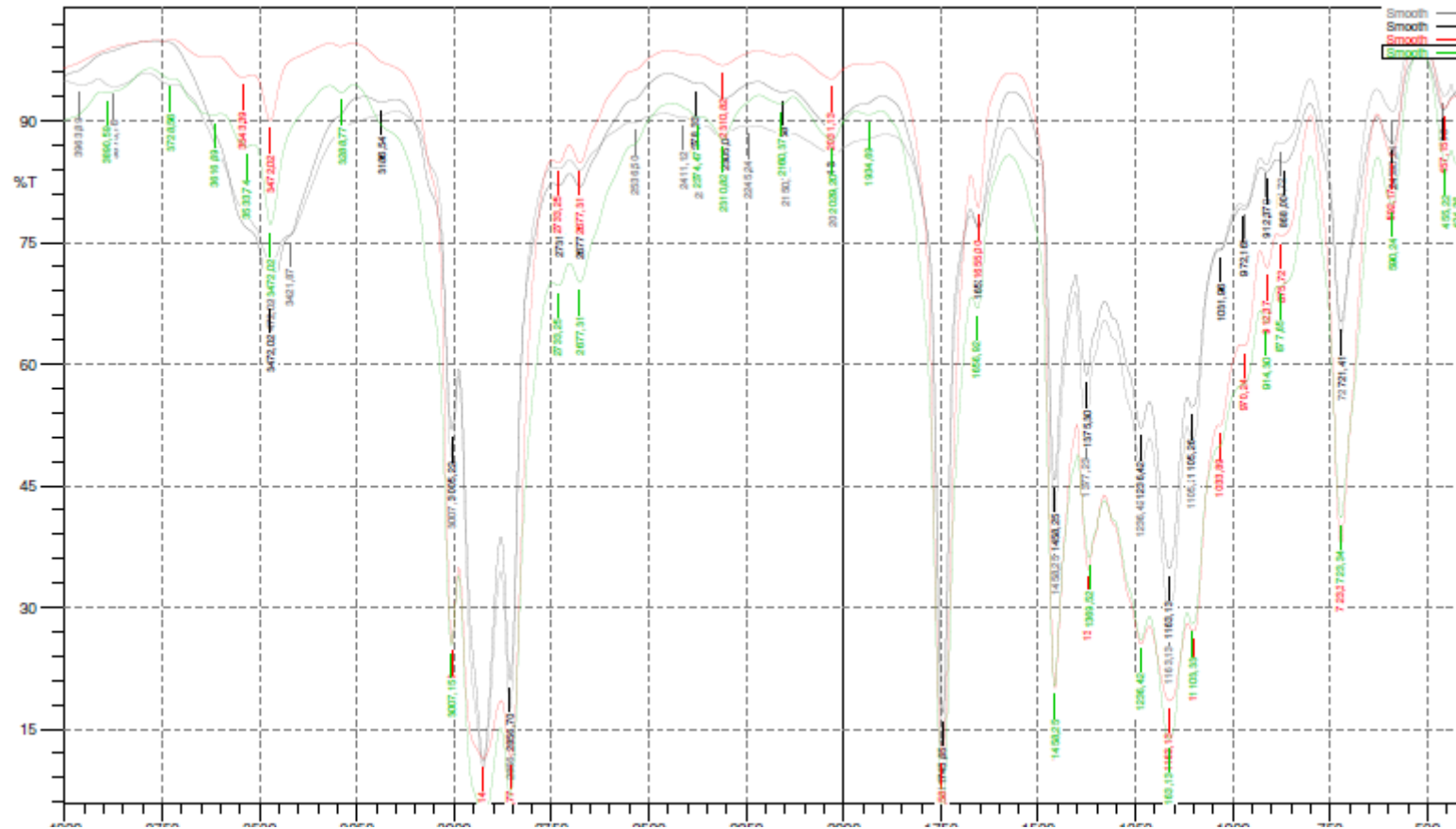


Figura 14: cinza: óleo misto MT-08; preto: óleo de canola C-08; vermelho: óleo de girassol G-08; verde: óleo de milho M-08. (eixo X em cm^{-1})

Contaminações: no estudo da adulteração todos os óleos de linhaça 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. Por sorte, o perfil do óleo de soja de “marca” é muito semelhante ao de um dos óleos de linhaça e o do óleo de soja mais barato é próximo ao perfil do óleo de linhaça que se apresentou diferente dos demais (L-11). 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-08 podemos notar uma alteração gradativa de acordo com a proporção de óleo de soja na amostra. O perfil do espectro vai se tornando mais semelhante com o do óleo de soja ao aumentar a quantidade do mesmo, Figura 15, Apêndice 8 e 9. Esse comportamento é o que seria esperado, porém não é o que acontece ao contaminar as amostras de óleo de linhaça com o óleo de soja S-13, Figura 16, Apêndices 10 e 11. Neste caso os espectros apresentaram perfis aleatórios. Esse comportamento, entretanto, não invalida a técnica como meio de diferenciar entre dois óleos, pois é nítida a diferença entre o espectro das amostras contaminadas em relação à amostra do óleo de linhaça puro.

6. 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 o óleo de linhaça quanto o de soja possuem ácidos graxos, fica difícil identificar de qual óleo se trata ou se está contaminado apenas olhando o gráfico de forma superficial e isolada, mas ao compararmos os gráficos da substância pura com os da mesma substância contaminada podemos notar que o gráfico se apresenta de maneira diferente.

Esta técnica é suficiente para indicar que há contaminação ao se comparar os espectros de uma amostra suspeita com os óleos puros, tanto o possível contaminante, quanto o óleo original, podendo ser utilizada como análise inicial em caso de investigação de adulteração. O próximo passo são os cálculos quimiométricos que permitem identificar os óleos puros e contaminados, mesmo que as diferenças sejam sutis, como foi abordado na discussão dos aspectos qualitativos.

7. Referências

- 1- <http://www.dicasparaperderpeso.com.br/oleo-de-linhaca/>, acessado em 26 de outubro de 2016.
- 2 - <http://mdemulher.abril.com.br/dieta/viva-mais/emagreca-com-a-capsula-de-oleo-da-linhaca>, acessado em 26 de outubro de 2016.
- 3-<http://www.jb.com.br/ciencia-e-tecnologia/noticias/2015/09/06/consumo-de-produtos-funcionais-crescem-no-brasil/>, acessado em 26 de outubro de 2016.
- 4 - NETO, F. F. G. Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos. 2008. 117f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2001.
- 5 - NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. *Deser*– boletim eletrônico, Conjuntura Agrícola, Departamento de Estudos Socioeconômicos Rurais, nº 159, p. 2-8, Junho/07
- 6 - http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml, acessado em 22 de agosto de 2016.
- 7 -<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE>, acessado em 25 de outubro de 2016.
- 8 - <http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/4/741-12796.html>, acessado em 11 de outubro de 2016.
- 9 - <http://universoalimentos.blogspot.com.br/p/azeites-e-oleos-vegetais.html>, acessado em 22 de agosto de 2016.
- 10 - <https://radicaislivres97.wordpress.com/2013/06/22/vitamina-e/>, acessado em 20 de outubro de 2016.
- 11 - https://pt.wikipedia.org/wiki/Vitamina_A, acessado em 11 de outubro de 2016.
- 12 - ZUK, M.; RICHTER, D.; MATULA, J.; SZOPA, J. Linseed, the multipurpose plant. *Industrial Crops and Products*, nº 75, p.165-177, **2015**.

- 13 - <http://www.giroil.com.br/portfolio/oleo-de-linhaca/> acessado em 07 de novembro de 2016.
- 14- http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2015/08/150801_oleoscozinhapesquisarm, acessado em 22 de agosto de 2016.
- 15 - LUNA, A. S.; SILVA, A. P.; FERRÉ, J.; BOQUÉ, R. Classification of edible oils and modeling their physico-chemical properties by chemometric methods using mid-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part, n° A 100*, p. 109-114, 2013.
- 16- 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.
- 17 - ROHMAN, A.; CHE MAN, Y.B.; Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Research International*, 43, p. 886-892, 2010.
- 18 - 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, n° 3*, p. 2048-2053, 2009.
- 19 - DUPUY, N.; DUPONCHEL, L.; HUVENNE, J. P.; SOMBRET, B.; LEGRAND, P. Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry, 57 (2)*, 245-251, 1996.
- 20 - GAMBARRA-NETO, F. F.; MARINO, G.; ARAÚJO, M. C. U.; GALVÃO, R. K. H.; PONTES, M. J. C.; MEDEIROS, E. P. LIMA, R. S. Classification of edible oils using square wave voltammetry with multivariate data analysis. *Talanta, 77*, 1660-1666, 2009.
- 21 - PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. Ed. 5ª. São Paulo: Cengage Learning, p. 17-28, 2015.
- 22 - <http://rede.novaescolaclub.org.br/planos-de-aula/rastreie-o-percurso-das-ondas-eletromagneticas-na-atmosfera>, acessado 26/10/2016.

23 - ALVES, O. L.; Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz combinação de velhos conhecimentos de óptica, matemática e informática. *Vivência LQES*, Instituto de Química da Unicamp.

24 - LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, vol. 27, nº 4, p. 670-673, 2004.

25 - MBA, O.; ADEWALE, P.; DUMONT*, M. J.; NGADI, M. Application of near-infrared spectroscopy to characterize binary blends of palm and canola oils. *Industrial Crops and Products*, nº 61, p. 472-478, 2014.

26 - LEITE, D. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 34, nº 2, p. 1-6, 2012.

27 - HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. Ed. 6ª. Porto Alegre : Bookman, p. 458-473, 2009.

28 – ALEXA, E.; DRAGOMIRESCU, A.; POP, G.; JIANU, C.; DRAGOS, D. The use of vegetable oils adulteration. *Journal of Food Agriculture & Environment*, vol 7, nº 2, p 20-24, 2009.

8. Apêndices

Apêndice 1: Espectros de transmitância FT-IR de amostras comerciais dos óleos de soja, milho, girassol e canola.

Apêndice 2: Espectros de FT-IR de amostras comerciais dos óleos de soja.

Apêndice 3: Espectros de FT-IR de amostras comerciais dos óleos de canola.

Apêndice 4: Espectros de FT-IR de amostras comerciais dos óleos de milho.

Apêndice 5: Espectros de FT-IR de amostras comerciais dos óleos de girassol.

Apêndice 6: Espectros de FT-IR do óleo de linhaça dourada prensado comparado com a amostra do óleo comercial.

Apêndice 7: Espectros de FT-IR do óleo de linhaça dourada e marrom prensados comparado com a amostra dos óleos comerciais.

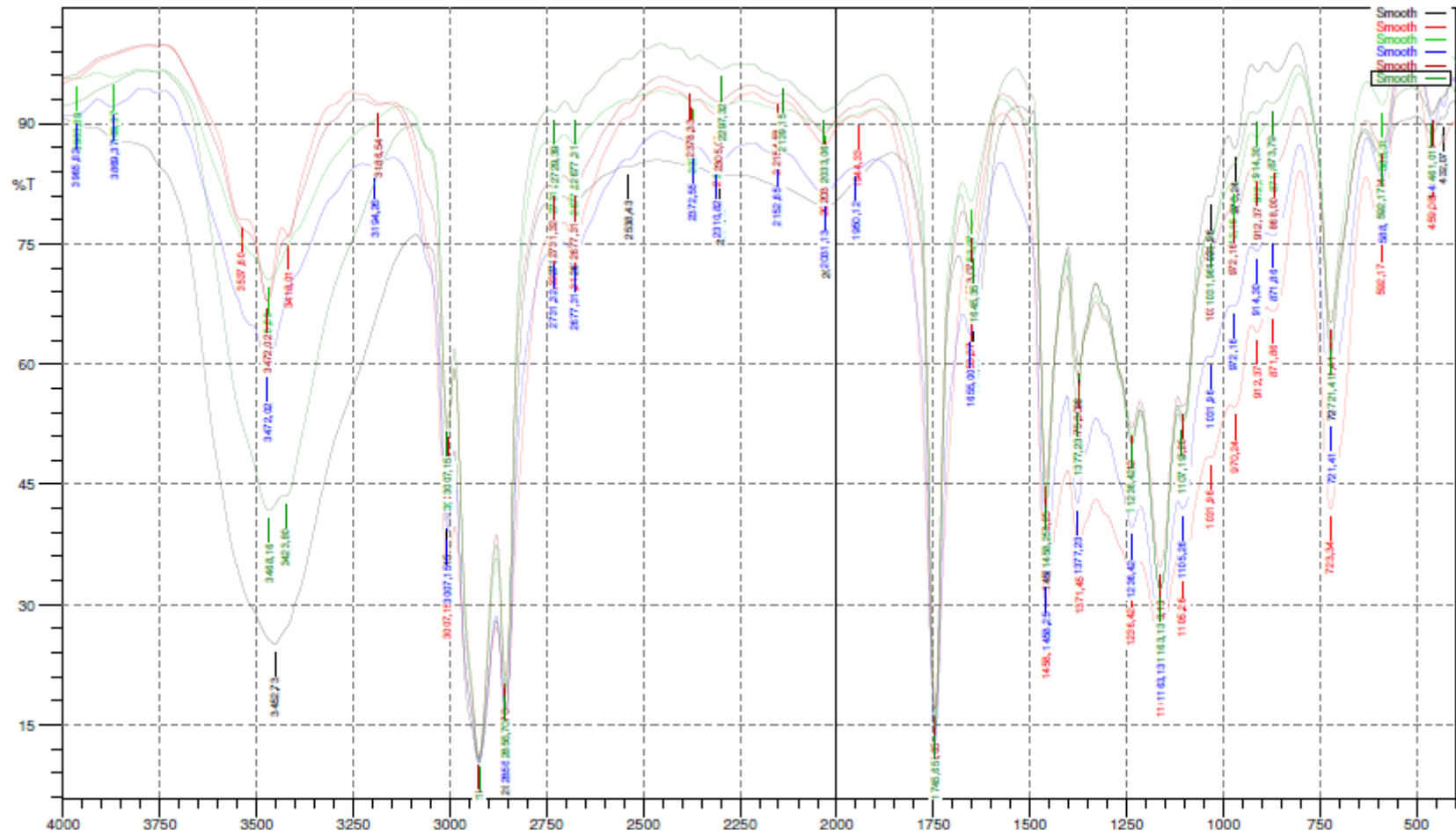
Apêndice 8: Espectros de FT-IR do óleo de linhaça L-11 contaminado com óleo de soja S-08.

Apêndice 9: Espectros de FT-IR do óleo de linhaça L-05 contaminado com óleo de soja S-08.

Apêndice 10: Espectros de FT-IR do óleo de linhaça L-10 contaminado com óleo de soja S-13.

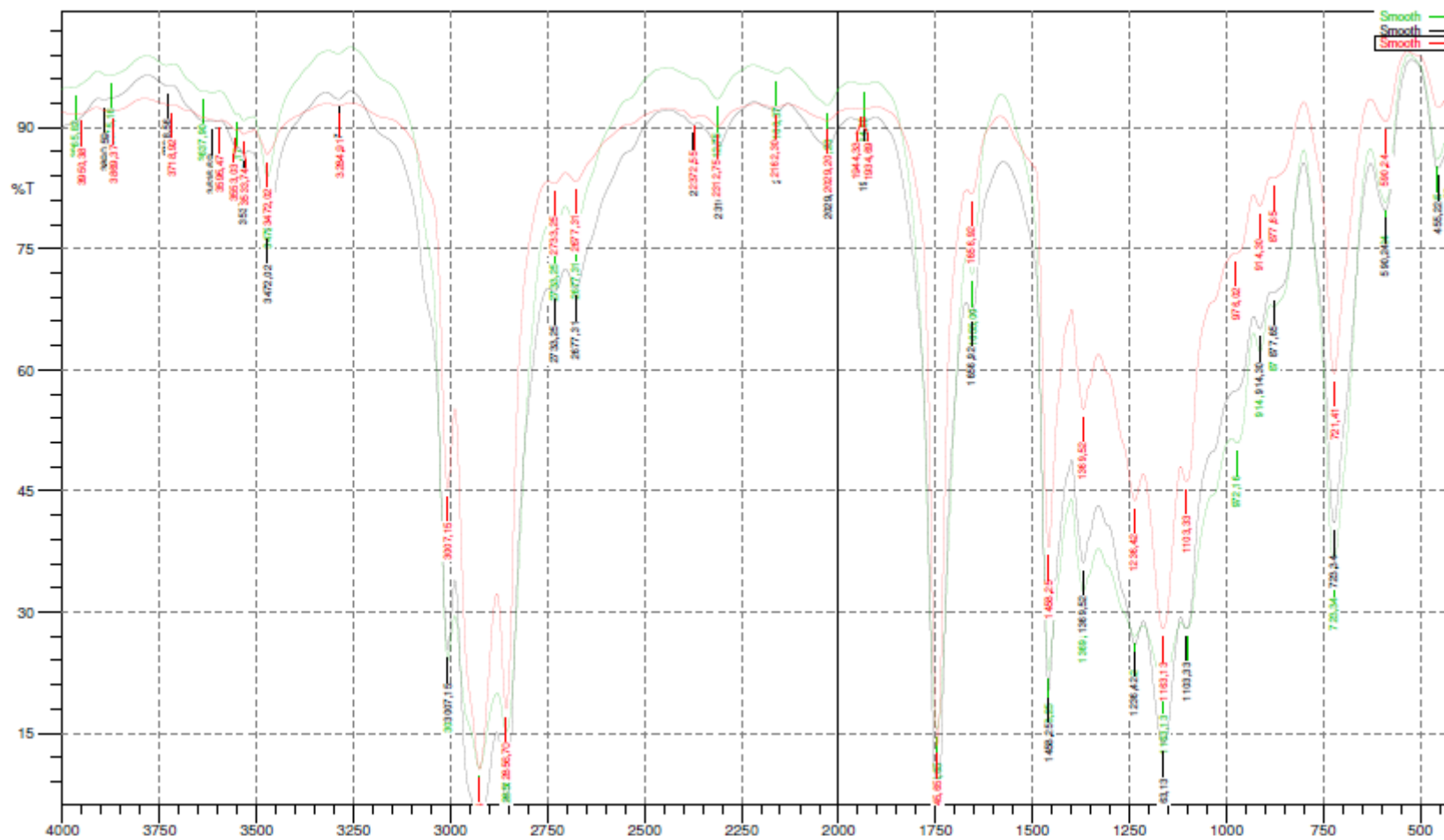
Apêndice 11: Espectros de FT-IR do óleo de linhaça L-11 contaminado com óleo de soja S-13.

Apêndice 3: Espectros de FT-IR de amostras comerciais dos óleos de canola.



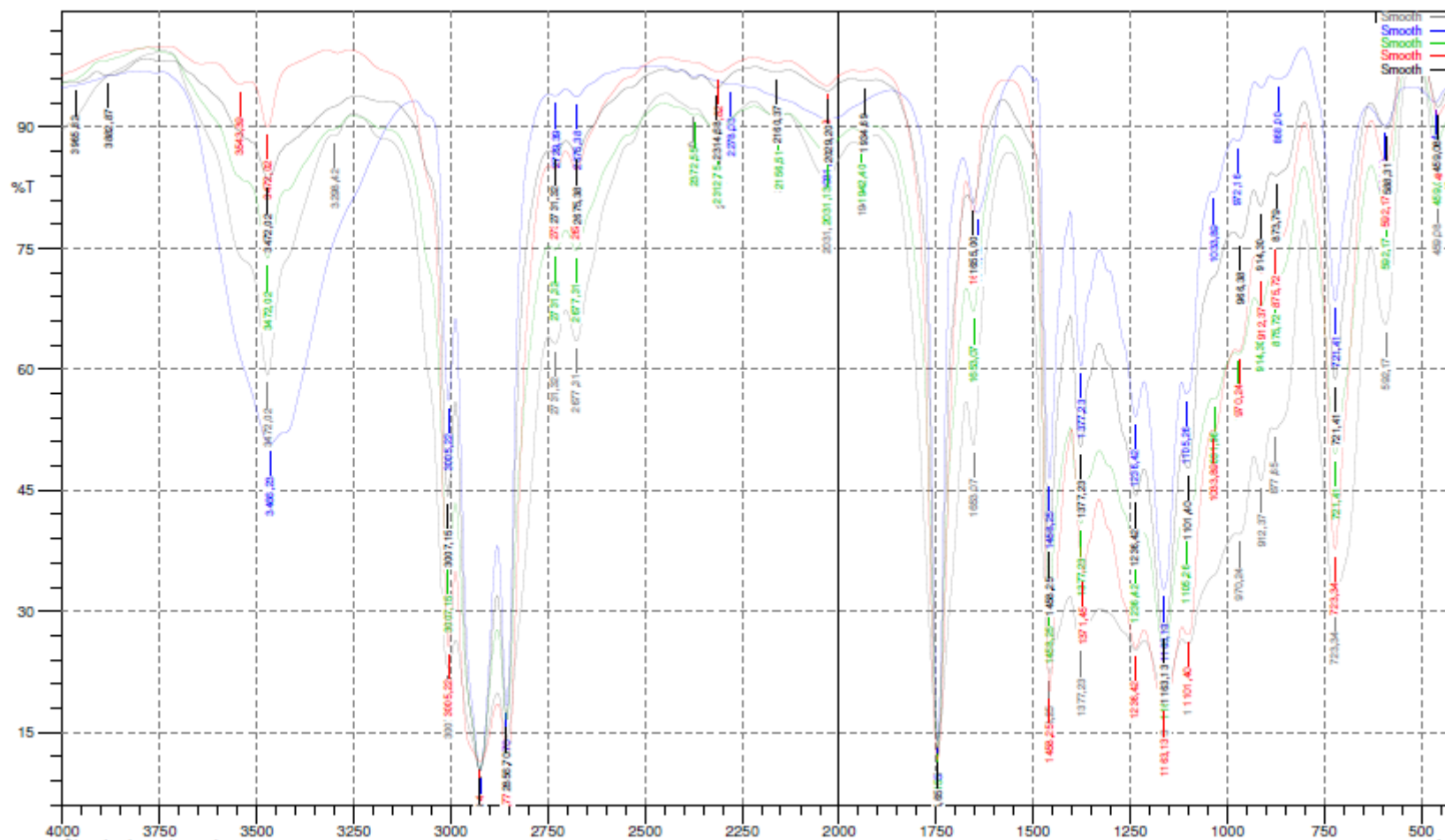
Legenda Canola: Preto: C-15; Vermelho vivo: C-14; Verde: C-13; Azul: C-12; Vermelho escuro: C-08; Verde escuro: C-05. (eixo X em cm^{-1})

Apêndice 4: Espectros de FT-IR de amostras comerciais dos óleos de milho.



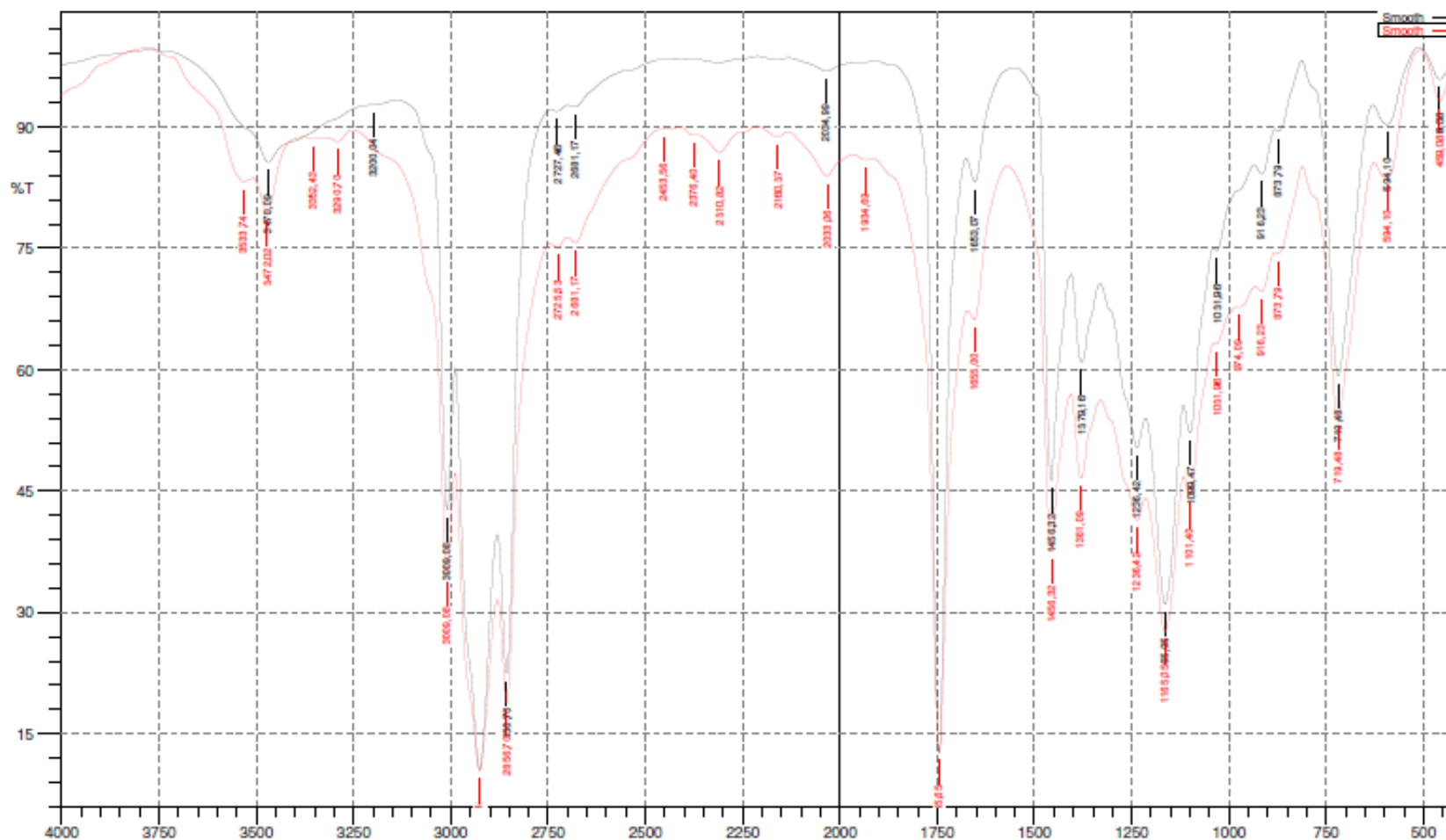
Legenda Milho: Verde: M-06; Preto: M-08; Vermelho: M-14. (eixo X em cm^{-1})

Apêndice 5: Espectros de FT-IR de amostras comerciais dos óleos de girassol.



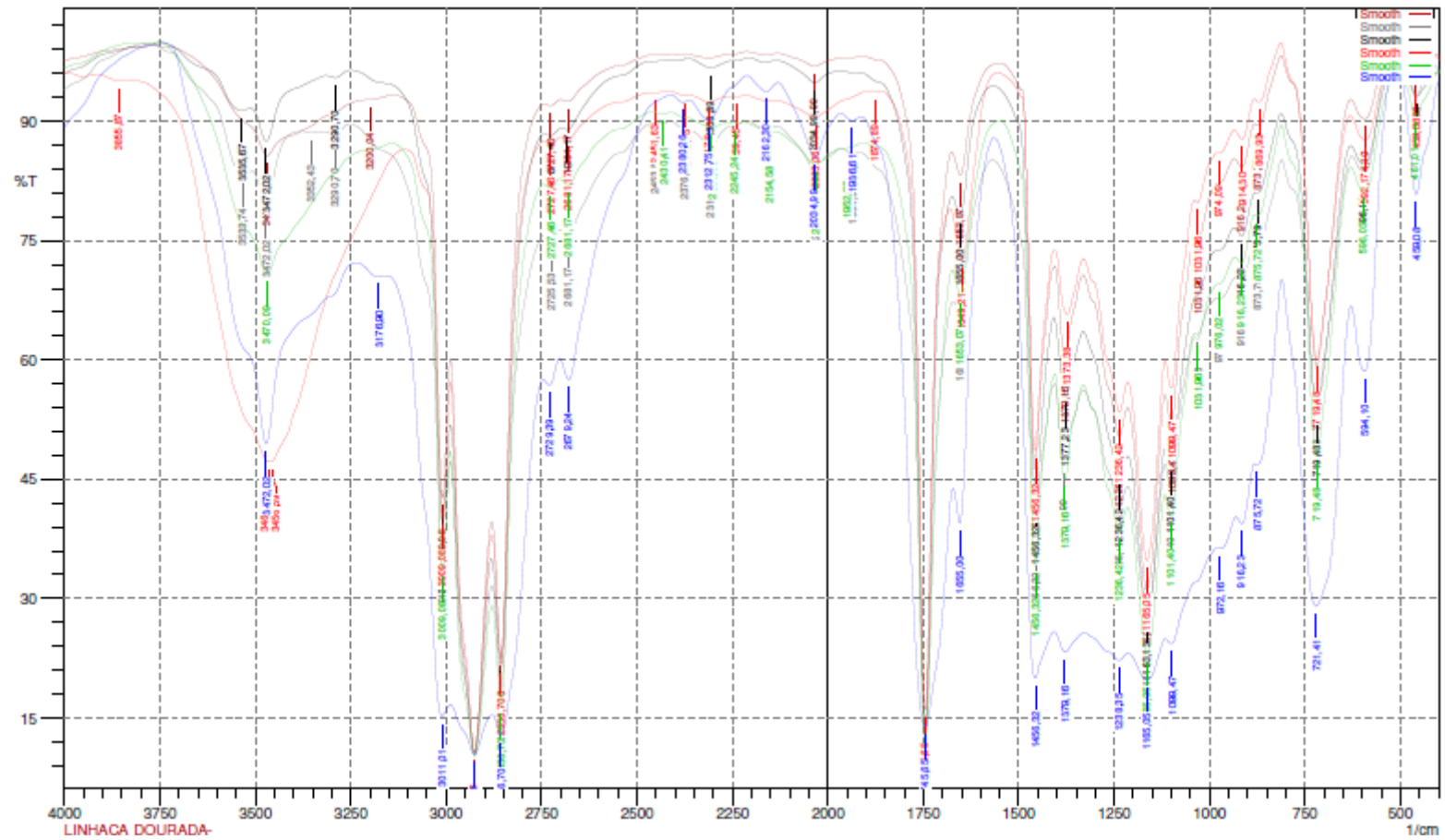
Legenda Girassol: Preto: G-05; Vermelho: G-08; Verde: G-11; Azul: G-06; Cinza: G-09. (eixo X em cm^{-1})

Apêndice 6: Espectros de FT-IR do óleo de linhaça dourada prensado comparado com a amostra do óleo comercial.



Legenda: Vermelho: LD-07; preto: óleo da semente prensada SLD-10. (eixo X em cm^{-1})

Apêndice 7: Espectros de FT-IR do óleo de linhaça dourada e marrom prensado comparado com a amostra dos óleos comerciais.



Legenda: Preto: Óleo Linhaça marrom SL-10; Vermelho: L-05; Verde: L-10; Azul: L-11; Cinza: LD-07; Vermelho escuro: óleo Linhaça dourada SLD-10. (eixo X em cm^{-1})

