

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL
DO PARANÁ**
**Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Alimentos**

JORGE LEONARDO SANCHEZ

MONITORAMENTO DA HIDROGENAÇÃO INDUSTRIAL DO ÓLEO DE SOJA
EMPREGANDO CROMATOGRAFIA GASOSA, ESPECTROSCOPIA DE
INFRAVERMELHO MÉDIO E ANÁLISE MULTIVARIADA

CAMPO MOURÃO
2015

JORGE LEONARDO SANCHEZ

**MONITORAMENTO DA HIDROGENAÇÃO INDUSTRIAL DO ÓLEO DE SOJA
EMPREGANDO CROMATOGRAFIA GASOSA, ESPECTROSCOPIA DE
INFRAVERMELHO MÉDIO E ANÁLISE MULTIVARIADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

CAMPO MOURÃO

OUTUBRO / 2015

Ficha Catalográfica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S211m Sanchez, Jorge Leonardo.

Monitoramento da hidrogenação industrial do óleo de soja empregando cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho médio e análise multivariada. / Jorge Leonardo Sanchez. – 2015.
79 f.: il.; 30 cm.

Orientador: Evandro Bona.

Co-orientadora: Ailey Aparecida Coelho Tanamati.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Campo Mourão, 2015.

Inclui bibliografias.

1. Ésteres. 2. Iodo. 3. Óleos vegetais. 4. Alimentos – Dissertação.
I. Bona, Evandro, orient. II. Tanamati, Ailey Aparecida Coelho, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

CDD: 664 - Ed. 22

Biblioteca Câmpus UTFPR Medianeira
Marci Lucia Nicodem Fischborn 9/1219



TERMO DE APROVAÇÃO

MONITORAMENTO DA HIDROGENAÇÃO INDUSTRIAL DO ÓLEO DE SOJA EMPREGANDO CROMATOGRAFIA GASOSA, ESPECTROSCÓPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO E ANÁLISE MULTIVARIADA

Por

JORGE LEONARDO SANCHEZ

Essa dissertação foi apresentada às catorze horas, do dia vinte e três de outubro de dois mil e quinze, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Linha de Pesquisa Ciência e Tecnologia de Produtos Alimentícios, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho

_____.

Prof. Dr. Evandro Bona (Orientador – PPGTA)

Profa. Dra. Ailey Aparecida Coelho Tanamati (Coorientadora – PPGTA)

Profa. Dra. Patrícia Valderrama (Membro Interno – PPGTA)

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

Jorge Leonardo Sanchez (Discente)

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

Orientador

Professor Dr. Evandro Bona

Coorientadora

Professora Dr^a. Ailey Aparecida Coelho Tanamati

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e à minha família, que em todos os momentos me ensinaram e motivaram a seguir em frente.

Aos professores Dr. Evandro Bona e Dr^a. Ailey Coelho Tanamati, pela amizade e oportunidade de desenvolvimento deste projeto de pós-graduação, por toda a orientação, ensinamentos e valiosa dedicação recebida desde minha graduação.

Ao técnico de laboratório Msc. Marcos Vieira (UTFPR – Câmpus Campo Mourão) pela amizade, colaboração e suporte nas análises.

Ao professor Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt (UTFPR – Câmpus Medianeira), pela colaboração e parceria no projeto, disponibilizando o equipamento FTIR-ATR para as análises.

Ao Tecnólogo Sérgio Benedito Gonçalves Pereira pela amizade, colaboração e suporte na coleta das amostras, representando o setor de Pesquisa e Desenvolvimento de Óleos e Gorduras da empresa parceira do projeto.

Aos meus pais Sergio e Ana e meus irmãos Marcelo, Sebastian, Fernando e Sergio, pelo exemplo, amor, confiança, conselhos e apoio que sempre tivemos em todas as situações.

À minha querida namorada Maristela Engel pelo amor e apoio em todos os momentos e lugares.

Aos amigos que fiz durante o andamento da Pós-Graduação: Maresa Molinari, Dayane A. dos Santos, Franciele Viel, Ana Paula de Oliveira, Vanessa Rodrigues, Vanessa Fonseca e Mariana Oliveira.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro ao projeto.

RESUMO GERAL

SANCHEZ, Jorge Leonardo. Monitoramento da hidrogenação industrial do óleo de soja empregando cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho médio e análise multivariada. 2015. 80 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão - PR, 2015.

A indústria de óleos e gorduras rotineiramente adquire uma grande quantidade de dados durante suas rotinas operacionais. Um dos principais parâmetros utilizados para o controle do processo de hidrogenação é o índice de iodo (IV) que quantifica o grau relativo de insaturação dos ácidos graxos. A metodologia tradicional para determinação do índice de iodo (AOCS Cd 1b-87) implica em várias etapas de preparo de amostra, acarretando em um tempo de execução em torno de 30 a 45 minutos. Como, geralmente, o processo de hidrogenação industrial ocorre em bateladas, o reator permanece parado com o óleo e reagentes até a análise do IV, que é determinante para liberar a gordura hidrogenada para as próximas etapas. Assim, a combinação de técnicas instrumentais rápidas com métodos de análise multivariada é importante para extrair as informações mais relevantes sobre a composição química das amostras permitindo um monitoramento *online* do processo. Nesse contexto, este trabalho teve dois objetivos principais. Primeiramente, foi realizado o monitoramento do processo de hidrogenação industrial do óleo de soja utilizando mapas auto organizáveis (SOM) em combinação com dados de composição de ácidos graxos obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID). Posteriormente, por meio da espectroscopia no infravermelho médio com reflectância atenuada (FTIR-ATR), foi elaborado um modelo de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação rápida do IV. Através do SOM foi possível acompanhar as reações de saturação e isomerização que ocorrem durante a hidrogenação. Foi constatado que os isômeros *trans* são mais estáveis e menos sensíveis à hidrogenação que os isômeros *cis*. De acordo com os mapas, a variação dos ácidos graxos monoinsaturados está relacionada principalmente com o aumento do C18:1, a variação dos poli-insaturados com a redução do C18:2(*cis*), dos saturados com o aumento do C18:0 e dos ácidos graxos *trans* com o aumento do C18:1(*trans*). O IV foi o principal parâmetro químico responsável pela segmentação das amostras em função do tempo de hidrogenação, com uma redução significativa, em média, de 125,75 para 60,04 g I₂.100 g⁻¹ de óleo.

Assim, o SOM foi eficiente para o reconhecimento e a caracterização das diferentes etapas do processo de hidrogenação industrial. De acordo com desempenho mostrado pelas figuras de mérito, o modelo PLS proposto apresentou uma boa correlação entre os valores de referência e os valores previstos de IV. O modelo capturou adequadamente a natureza química do processo de hidrogenação do óleo de soja em reator industrial confirmando as bandas de absorção mais correlacionados ao IV. O conjunto de resultados obtidos indica que a análise multivariada combinada com métodos instrumentais pode ser utilizada como uma alternativa rápida e confiável para o monitoramento do processo de hidrogenação industrial do óleo de soja e determinação do IV, com mínimo preparo de amostra e sem a geração de resíduos químicos. Dessa maneira, coletar amostras do processo industrial em andamento e obter os resultados em tempo real pode corrigir desvios operacionais e evitar paradas de produção.

Palavras-chave: Ésteres metílicos de ácidos graxos; índice de iodo; GC-FID; FTIR-ATR; quimiometria; SOM; PLS; gordura parcialmente hidrogenada de soja.

GENERAL ABSTRACT

SANCHEZ, Jorge Leonardo. Monitoring the industrial hydrogenation of soybean oil using gas chromatography, mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis. 2015. 80 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão - PR, 2015.

The oils and fats industry routinely get a large amount of data during its operational routines. One of the main parameters used to control the hydrogenation process is the iodine value (IV) which quantifies the relative unsaturation degree of fatty acids. The traditional method for determining the iodine value (AOCS Cd 1b-87) involves several stages of preparation, resulting in a running time of around 30 to 45 minutes. Generally, the industrial hydrogenation process takes place in batches, so the reactor remains stationary with the oil and reagents until complete the IV analysis, which is critical to release the hydrogenated fat for the next steps. Thus, the combination of fast instrumental techniques with multivariate analysis methods is important to extract the most relevant information about the chemical composition of samples, allowing an online process monitoring. In this context, this work had two main objectives. First, monitoring was performed in the industrial process of soybean oil hydrogenation using self-organizing maps (SOM) in combination with fatty acid composition data obtained by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). Subsequently, through the mid-infrared spectroscopy with attenuated reflectance (FTIR-ATR), was developed a regression model by partial least squares (PLS) for the rapid determination of the IV. Through the SOM it was possible monitoring the saturation and isomerization reactions which occur during the hydrogenation. It was also observed that the trans isomers are more stable and less sensible to the hydrogenation that the cis isomers. According to the maps, the variation of monounsaturated fatty acids is mainly related with an increase in C18:1, the variation of polyunsaturated with reduction in C18: 2 (cis), saturated fatty acids with the increase in C18:0 and trans fatty acids an increase in C18:1 (trans). The IV was the main chemical parameter responsible for segmentation of the samples as a function of hydrogenation time, with a significant reduction in average of 125.75 to 60.04 g I₂.100 g⁻¹. Thus, the SOM was efficient for the recognition and characterization of the different stages of the industrial hydrogenation process. According to performance shown by figures of merit, the proposed PLS model showed a

good correlation between the reference values and the predicted values of IV. The model adequately captured the chemical nature of soybean oil hydrogenation process on industrial reactor and confirming the absorption bands more correlated to IV. The set of results shows that the multivariate analysis in tandem with instrumental methods can be used as a fast and reliable alternative to monitoring the industrial soybean oil hydrogenation process and determination of IV with minimal sample preparation and without the generation of chemical residues. Thus, collecting samples of the industrial process in progress and get results in real time can correct operational deviations and prevent production downtime.

Keywords: Fatty Acids Methyl Esters; iodine value; GC-FID; FTIR-ATR; chemometrics; SOM; PLS; partially hydrogenated soybean fat.

APRESENTAÇÃO

Esta dissertação é composta por uma introdução geral abordando a aplicação de métodos multivariados na análise de dados de cromatografia gasosa (GC-FID) e espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) em amostras de óleos e gorduras vegetais. Esta introdução procurou mostrar que a análise multivariada é uma ferramenta que pode ser empregada na indústria de óleos e gorduras para monitorar todo o processo de hidrogenação do óleo de soja e determinar rapidamente o valor do índice de iodo (IV) do produto. Na sequência, são apresentados os objetivos desta dissertação seguidos de uma breve revisão bibliográfica sobre os conceitos a serem abordados e os trabalhos científicos que amparam este trabalho. Posteriormente, são descritos os materiais e metodologias utilizadas para a execução desta dissertação e os resultados obtidos. Os resultados estão subdivididos em duas aplicações principais: a primeira foi o monitoramento e a caracterização da gordura parcialmente hidrogenada de soja durante a etapa de hidrogenação através do uso de cromatografia gasosa (GC-FID) e Mapas Auto Organizáveis (SOM); a segunda aplicação foi a utilização da espectroscopia no infravermelho médio com reflectância atenuada (FTIR-ATR) em conjunto com o método de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para a determinação rápida do IV em amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da reação pelo método de Wijs (MOZAYENI; SZAJER; WAITERS, 1996).	24
Figura 2 – Etapas para o processo de retirada do níquel da gordura parcialmente hidrogenada de soja.	33
Figura 3 – Etapas para a obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) em amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja.	35
Figura 4 - Representação da formação do mapa auto-organizável, a: (KOHONEN, 2013) b: (BALLABIO; VASIGHI, 2012).	40
Figura 5 – Cromatograma médio dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) presentes no óleo de soja, no início da reação de hidrogenação (T00). O padrão interno (I.S.) utilizado foi o C23:0.	44
Figura 6 – Cromatograma médio dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) presentes na gordura parcialmente hidrogenada de soja, no final da reação de hidrogenação do óleo de soja (T40). O padrão interno (I.S.) utilizado foi o C23:0.	45
Figura 7 – Cromatograma médio dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) da gordura parcialmente hidrogenada de soja (cromatograma médio para o mesmo tempo de coleta) durante a hidrogenação em um reator industrial. O padrão interno (I.S.) utilizado foi o C23:0..	45
Figura 8 – Mapas de peso sobrepostos pelo mapa topológico para o índice de iodo (IV) e somatórios dos ácidos graxos saturados (SFA), insaturados (UFA), <i>trans</i> (TFA), monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA). As amostras estão codificadas em função do tempo de reação T00 até T40 e produto/batelada. Na escala de cores as unidades são g I ₂ .100 g ⁻¹ óleo para o IV e porcentagem (w/w) para os ácidos graxos. <i>Position 1</i> e <i>Position 2</i> , indicam a posição do neurônio vencedor.	51
Figura 9 – Mapas de peso sobrepostos pelo mapa topológico para o ácido esteárico (C18:0), <i>cis</i> do C18:3 e os isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> dos ácidos graxos C18:1 e C18:2. As amostras estão codificadas em função do tempo de reação T00 até T40 e produto/batelada. Na escala de cores as unidades são em porcentagem (w/w). <i>Position 1</i> e <i>Position 2</i> , indicam a posição do neurônio vencedor.....	52
Figura 10 – Sequência das reações de hidrogenação e isomerização a partir do C18:3 <i>cis</i> e <i>trans</i> (JOVANOVIĆ et al., 2000).....	54
Figura 11 – Espectros FTIR-ATR (média para o mesmo tempo de coleta) obtidos para as amostras coletada durante o processo de hidrogenação em reator industrial.	55

Figura 12 – Principais bandas de absorção (de 3100 a 2780 cm^{-1}) dos espectros FTIR-ATR obtidos para as amostras coletadas durante o processo de hidrogenação em reator industrial.	56
Figura 13 – Principais bandas de absorção (de 1050 a 630 cm^{-1}) dos espectros FTIR-ATR obtidos da gordura parcialmente hidrogenada durante o processo de hidrogenação em reator industrial.....	57
Figura 14 – Parâmetros estatísticos do modelo de regressão PLS em função do número de variáveis latentes, (a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) e de calibração (RMSEC); (b) Variância explicada (%) para os dados de calibração X e Y	58
Figura 15 – Resíduos espectrais (Q) versus <i>leverage</i> (T^2 de Hotelling) para o modelo PLS com duas variáveis latentes, (●) Dados de calibração; (◆) Dados de validação.	59
Figura 16 - Resíduos do modelo de regressão PLS para determinação do índice de iodo (IV). 61	
Figura 17 – Região da elipse de confiança para determinação do índice de iodo. (+) Ponto onde o intercepto é igual a zero e a inclinação igual a um (com 99% de confiança).	62
Figura 18 – Ajuste do modelo PLS para determinação do índice de iodo usando dados de espectroscopia FTIR-ATR. Amostras de calibração (◻) e validação (◆).	62
Figura 19 – Gráfico do coeficiente de regressão linear do modelo de regressão PLS para determinação do índice de iodo usando dados de espectroscopia FTIR-ATR.....	63
Figura 1S – Convergência do erro médio de quantização durante o treinamento do SOM com 10 neurônios.	77
Figura 2S – Mapas de peso sobrepostos pelo mapa topológico para os ácidos C14:0, C16:0, C16:1, C20:0, C20:1, C22:0, C24:0 e a somatória dos isômeros C18:3 (trans). As amostras estão codificadas em função do tempo de reação T00 até T40 e produto/batelada. Na escala de cores as unidades são em porcentagem (w/w). <i>Position 1</i> e <i>Position 2</i> , indicam a posição do neurônio vencedor.....	78

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Principais ácidos graxos encontrados em óleos vegetais e sua nomenclatura*	21
Tabela 2 – Teor de ácidos graxos no óleo de soja.	22
Tabela 3 – Principais bandas do espectro FTIR (4000 – 400 cm ⁻¹) para óleos e gorduras vegetais.....	27
Tabela 4 – Fatores de correção* <i>FCT</i> e <i>FCEA</i> para obtenção dos ácidos graxos.	37
Tabela 5 – Índice de iodo (IV) e teor dos ácidos graxos (% em massa) durante a hidrogenação industrial do óleo de soja (Produto A).	48
Tabela 6 – Índice de iodo (IV) e teor dos ácidos graxos (% em massa) durante a hidrogenação industrial do óleo de soja (Produto B).	49
Tabela 7 – Descrição dos dados utilizado para elaborar o modelo de regressão PLS.....	57
Tabela 8 – Figuras de mérito do modelo multivariado PLS com duas LVs para determinação do IV.	60

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

IV	Índice de iodo – do inglês <i>Iodine Value</i>
ANN	Redes Neurais Artificiais – do inglês <i>Artificial Neural Networks</i>
SOM	Mapas Auto organizáveis – do inglês <i>Self Organizing Maps</i>
PLS	Mínimos Quadrados Parciais – do inglês <i>Partial Least Squares</i>
PCA	Análise de Componentes Principais – do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
PCR	Regressão por Componentes Principais – do inglês <i>Principal Component Regression</i>
SIMCA	do inglês <i>Soft Independent Modeling of Class Analogies</i>
SVM	Maquinas de Vetor Suporte – do inglês <i>Support Vector Machines</i>
GC	Cromatografia Gasosa – do inglês <i>Gas Chromatography</i>
FID	Detector de ionização por chama – do inglês <i>Flame Ionization Detector</i>
IS	Padrão interno - do inglês <i>Internal Standard</i>
FTIR - ATR	Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier e com Reflectância Total Atenuada – do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Attenuated Total Reflectance</i>
FAME	Ésteres metílicos de ácidos graxos – do inglês <i>Fatty Acids Methyl Esters</i>
SFA	Ácidos graxos Saturados – do inglês <i>Saturated Fatty Acids</i>
UFA	Ácidos graxos Insaturados – do inglês <i>Unsaturated Fatty Acids</i>
TFA	Ácidos graxos <i>Trans</i> – do inglês <i>Trans Fatty Acids</i>
MUFA	Ácidos graxos Monoinsaturados – do inglês <i>Mono-Unsaturated Fatty Acids</i>
PUFA	Ácidos graxos Poliinsaturados – do inglês <i>Poly-Unsaturated Fatty Acids</i>
RMSE	Raiz quadrada do erro quadrático médio – do inglês <i>Root Mean Square Error</i>
RMSECV	Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada – do inglês <i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>
RMSEC	Raiz quadrada do erro quadrático médio da calibração – do inglês <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>
RMSEP	Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão - do inglês <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>
LV	Variável latente – do inglês <i>Latent Variable</i>
R ²	Coeficiente de determinação de ajuste do modelo
r	Coeficiente de correlação linear
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
RPD _{cal}	Relação de desempenho do desvio para os conjuntos de calibração – do inglês <i>Residual Prediction Deviation of calibration</i>
RPD _{val}	Relação de desempenho do desvio para os conjuntos de validação – do inglês <i>Residual Prediction Deviation of validation</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Especificos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Óleos Vegetais – Óleo de soja	20
3.2	Gordura Hidrogenada de soja	22
3.3	Índice de iodo.....	23
3.4	Cromatografia Gasosa	24
3.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	25
3.6	Quimiometria - Métodos Multivariados	28
3.7	Figuras de mérito	30
4	MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1	Amostras de gordura hidrogenada de soja.....	31
4.2	Retirada do Níquel das amostras	31
4.3	Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME)	34
4.4	Análises Cromatográficas	36
4.5	Quantificação dos ácidos graxos.....	36
4.6	Determinação do Índice de Iodo (IV)	37
4.7	Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	38
4.8	Pré-processamento dos dados.....	39
4.9	Mapa auto organizável (SOM).....	39
4.10	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	41
4.11	Figuras de mérito	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Monitoramento da reação de hidrogenação usando GC-FID e Redes Neurais	44
5.2	Monitoramento da reação de hidrogenação usando FTIR e PLS	55
6	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	67
	APÊNDICE	77

1 INTRODUÇÃO GERAL

O grão de soja (*Glycine max L.*), com uma produção mundial de 281,3 milhões de toneladas em 2013/2014, é a mais importante fonte de proteína para a alimentação e a segunda maior fonte de óleo depois do óleo de palma (FAO, 2015). Em 2014 o Brasil foi responsável pela produção de 7,2 milhões de toneladas de óleo de soja (ABIOVE, 2015). Entende-se por óleo e gorduras comestíveis os alimentos constituídos principalmente por triglicerídeos, de origem vegetal, animal e marinho, podendo conter pequenas quantidades de outros lipídios como fosfatídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres (FAO, 2015). Pela legislação nacional (BRASIL, 2005) são considerados óleos e gorduras vegetais modificados os produtos obtidos a partir de óleos ou gorduras submetidos a processos físicos ou químicos tais como fracionamento, hidrogenação ou interesterificação. Como a soja produz um óleo poli-insaturado que apresenta grande instabilidade oxidativa, é comum o mesmo passar por um processo de hidrogenação parcial para reduzir o conteúdo dos ácidos graxos insaturados aumentando assim a estabilidade (KARABULUT; KAYAHAN; YAPRAK, 2003; ZAMBIAZI et al., 2007). A hidrogenação catalítica do óleo de soja é uma tecnologia bem consolidada na indústria alimentícia, além da estabilização oxidativa do óleo vegetal também é empregada para a produção de gorduras com propriedades específicas (PHILIPPAERTS; JACOBS; SELS, 2013).

Um importante parâmetro de qualidade dos óleos e gorduras vegetais é a quantidade de insaturação dos ácidos graxos constituintes, valor obtido pelo índice de iodo (IV - do inglês *Iodine Value*) o qual é determinado principalmente pelo método de Wijs (KARAMAN et al., 2012; KYRIAKIDIS; KATSILOULIS, 2000). Fundamentado na reatividade das ligações duplas com a adição de iodo a metodologia tradicional AOCS Cd 1b-87 (AOCS, 2012a), ou método de Wijs, implica na execução de várias etapas, onde erros experimentais podem ocorrer e possui um tempo de execução em torno de 30 a 45 minutos (GUILLÉN; CABO, 1997b). A implantação, na indústria de óleos e gorduras, de um método de determinação rápido, simples e eficiente seria de grande ajuda no controle de qualidade e de processos. Por exemplo, na produção em batelada da gordura parcialmente

hidrogenada de soja o reator permanece parado com o produto enquanto aguarda o resultado do índice de iodo pelo método de Wijs.

A cromatografia gasosa (GC – do inglês *Gas Chromatography*) por proporcionar informações quantitativas referentes a composição em ácidos graxos em óleos e gorduras vegetais (BUCHGRABER et al., 2004) também pode ser empregada para a determinação do IV (AOCS, 2012b). Porém, também é uma análise demorada e com uma laboriosa preparação de amostra. Uma alternativa que pode proporcionar uma alta performance nas análises químicas são as técnicas instrumentais rápidas, como a espectroscopia no infravermelho (KAROUI; DOWNEY; BLECKER, 2010). Esta é uma técnica não destrutiva, com mínimo preparo de amostra, largamente utilizada para análise de óleos e gorduras vegetais, que proporciona uma grande quantidade de informação referentes às propriedades químicas dos constituintes de uma amostra (VLACHOS et al., 2006). No entanto, esta ampla quantidade de dados obtidos a partir das técnicas instrumentais requer métodos estatísticos adequados para extrair as informações mais relevantes das amostras (TORRECILLA et al., 2009). Este é um dos casos em que o emprego da quimiometria torna-se imprescindível para transformar os dados em conhecimento e correlacionar as informações adquiridas a partir das técnicas instrumentais (EINAX, 2008; PELL et al., 2014). Assim, as análises em óleos e gorduras vegetais podem ser executadas em pouco tempo utilizando-se técnicas espectroscópicas combinadas com métodos multivariados (BOSQUE-SENDRA et al., 2012; JAVIDNIA et al., 2013). Dentre as aplicações em trabalhos na literatura científica, destaca-se a calibração multivariada utilizando PLS (Mínimos Quadrados Parciais) e PCR (Regressão nas Componentes Principais) (ROHMAN; MAN, 2010); o uso da PCA (Análise de Componentes Principais) para classificação de óleos vegetais (SHIN et al., 2012), a utilização das redes neurais artificiais (ANN) para estimar parâmetros de oxidação (KARAMAN et al., 2012) e adulteração em óleos vegetais (GROŠELJ et al., 2008; MARINI et al., 2007).

A aplicação da calibração multivariada PLS em conjunto com a espectroscopia no infravermelho próximo (LI et al., 1999) e médio (KIM; HIMMELSBACH; KAYS, 2007; MOSSOBA; YURAWECZ; MCDONALD, 1996; SEDMAN et al., 1998) em óleos vegetais, já foi relatada para a determinação do índice de iodo, índice de saponificação e teor de insaturações *cis* e *trans*. Porém, nota-se uma ausência de dados e aplicações para o monitoramento em tempo real

da gordura hidrogenada de soja processada em reatores industriais. A maioria dos pesquisadores utilizaram diferentes tipos de óleos vegetais (HENDL et al., 2001) e não foram observados muitos trabalhos que empregam a quimiometria na caracterização química da gordura hidrogenada de soja (BRODNJAK-VONČINA; KODBA; NOVIČ, 2005; IZADIFAR, 2005) ou no monitoramento de parâmetros químicos durante o processo de hidrogenação de óleos vegetais (SHERAZI et al., 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo o monitoramento e a caracterização de amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja, coletadas diretamente do reator de uma indústria de óleos e gorduras, por meio do uso combinado da cromatografia gasosa (GC-FID), espectroscopia no infravermelho médio (FTIR-ATR) e métodos quimiométricos.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar a cromatografia gasosa (GC-FID) para determinar a composição e quantificar os ácidos graxos das amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja durante o processo de hidrogenação em reator industrial;
- Utilizar a concentração de ácidos graxos das amostras para determinar o índice de iodo (IV) através da metodologia de referência AOCS Cd 1c-85;
- Analisar a concentração dos ácidos graxos e o IV através dos mapas auto-organizáveis (SOM) para monitorar o processo de hidrogenação e as alterações provocadas no óleo de soja;
- Empregar a espectroscopia no infravermelho médio com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) para monitorar grupos funcionais relevantes nas amostras e suas alterações ao longo do processo de hidrogenação;
- Elaborar um modelo de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação rápida do índice de iodo a partir dos espectros infravermelhos (FTIR-ATR) e avaliar o modelo obtido através das figuras de mérito.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos Vegetais – Óleo de soja

Os ácidos graxos são os componentes definidores dos lipídios, comumente encontrados nos tecidos vegetais, são compostos de 16 a 18 átomos de carbonos de cadeia linear apresentando de zero a três ligações duplas de configuração *cis* (GUNSTONE, 2011). Os lipídios, geralmente, são definidos como um grupo de compostos de origem natural, que possuem uma comum solubilidade em solventes orgânicos (hidrocarbonetos, clorofórmio, benzeno, éteres e alcoóis), isto inclui uma diversidade de compostos como os ácidos graxos e seus derivados, carotenóides, terpenos, esteróides e ácidos biliares. No entanto, deve considerar-se que muitas das substâncias que são apreciadas como lipídios podem ser quase tão solúveis em água como em solventes orgânicos (CHRISTIE, 2013; SOUZA; MATSUSHITA; VISENTAINER, 1998). A maioria dos óleos e gorduras de origem animal e vegetal consiste quase que exclusivamente de triglicerídeos, que apresenta um grupo glicerol com cada grupo hidroxila esterificado com um ácido graxo (GUPTA, 2010). Os ácidos graxos são agrupados principalmente como ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados. Os nomes sistemáticos e usuais de alguns ácidos graxos observados com maior frequência em óleos vegetais são apresentados na Tabela 1 junto com suas designações resumidas.

O grão de soja (*Glycine max*), cultivado principalmente na América do Norte (EUA) e América do Sul (Brasil e Argentina), é a mais importante fonte de proteína para a alimentação, utilizada principalmente na alimentação animal e como a segunda maior fonte de óleo depois do óleo de palma (GUNSTONE, 2013). Esta importância mundial é devido às favoráveis características agrônômicas do grão de soja, com uma composição química aproximada de 40,3% de proteína, 21% de óleo, 33,9% de carboidratos e 4,9% cinzas. Assim, esta oleaginosa é muito reconhecida pela proteína de alta qualidade e o pelo valioso óleo comestível (GUNSTONE, 2011).

Tabela 1 – Principais ácidos graxos encontrados em óleos vegetais e sua nomenclatura*.

Simbologia	Nomenclatura sistemática	Nomenclatura usual
C14:0	Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico
C16:0	Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico
C16:1(n-7)	Ácido 9-hexadecenóico	Ácido palmitoléico
C17:0	Ácido heptadecanóico	Ácido margárico
C18:0	Ácido octadecanóico	Ácido esteárico
C18:1(n-12)	Ácido 6-octadecenóico	Ácido petroselinico
C18:1(n-9)	Ácido 9-octadecenóico	Ácido oléico
C18:1(n-9 <i>trans</i>)	Ácido <i>trans</i> -9-octadecenóico	Ácido elaídico
C18:1(n-7)	Ácido 11-octadecenóico	Ácido <i>cis</i> -vacênico
C18:1(n-7 <i>trans</i>)	Ácido <i>trans</i> -11-octadecenóico	Ácido <i>trans</i> -vacênico
C18:2(n-6)	Ácido 9,12-octadecadienóico	Ácido linoléico
C18:2(n-6 <i>trans</i>)	Ácido <i>trans</i> -9, <i>trans</i> -12-octadecadienóico	Ácido linolelaídico
C18:3(n-6)	Ácido 6,9,12-octadecatrienóico	Ácido γ -linolênico
C18:3(n-3)	Ácido 6,9,15-octadecatrienóico	Ácido α -linolênico
C18:3(t-9,t-12,t-15)ω3	Ácido <i>trans</i> -9, <i>trans</i> -12, <i>trans</i> -15-octadecatrienóico	Ácido linolenelaídico
C20:0	Ácido eicosanóico	Ácido araquídico
C20:1(n-9)	Ácido 9-eicosenóico	Ácido gadoléico
C21:0	Ácido heneicosanóico	-
C20:2	Ácido 11,14-Eicosadienóico	-
C22:0	Ácido docosanóico	Ácido behênico
C24:0	Acido tetracosanóico	Acido lignocérico

*(CHRISTIE, 2013; SOUZA; MATSUSHITA; VISENTAINER, 1998)

O óleo de soja é um óleo insaturado rico em ácido linoléico (usualmente 53%) e linolênico (usualmente 8%), no entanto, estes dois ácidos essenciais não estão presentes na relação ótima que deve ser em torno de 5:1 (ZAMBLAZI et al., 2007). Na Tabela 2, está listada a composição dos ácidos graxos no óleo de soja, em mg.g⁻¹ de óleo e em percentual (%), onde pode-se observar que as maiores concentrações estão nos ácidos graxos linoléico (C18:2), oléico (C18:1) e alfa-linolênico (C18:3), com 485, 211,7 e 43,2 mg.g⁻¹ de óleo, respectivamente.

A composição dos óleos vegetais é uma característica da espécie e a determinação quantitativa dos micro e macrocomponentes pode facilitar a identificação da origem do óleo (CSERHÁTI et al., 2005). O ácido linolênico (C18:3) contribui para a instabilidade oxidativa do óleo, geralmente, o mesmo passa por um processo de hidrogenação parcial para reduzir o conteúdo dos insaturados e melhorar

sua vida útil durante o armazenamento e o aquecimento (KARABULUT; KAYAHAN; YAPRAK, 2003; PHILIPPAERTS; JACOBS; SELS, 2013).

Tabela 2 – Teor de ácidos graxos no óleo de soja.

	Concentração dos ácidos graxos		
	mg.g ⁻¹ óleo ^a	% ^b	% ^c
C14:0	0,7	0,1	0,06
C16:0	104,0	11,0	9,63
C16:1	-	0,1	0,04
C17:0	-	-	0,11
C18:0	30,5	4,0	4,38
C18:1	211,7	23,4	23,44
C18:2	485	53,2	52,92
C18:3	43,2	7,8	7,60
C20:0	11,1	0,3	0,35
C22:0	4,2	0,1	0,67
C24:0	1,4	-	0,24

^a (MILINSK, 2007); ^b (GUNSTONE, 2011); ^c (ZAMBIAZI et al., 2007).

3.2 Gordura Hidrogenada de soja

O processo de hidrogenação de óleos comestíveis foi descoberto por Wilhelm Normann em 1902, e desde então apresenta uma grande importância econômica mundial, como também seu intrigante mecanismo tem levado muitos pesquisadores ao estudo deste assunto (DIJKSTRA, 2012). No Brasil, a indústria de hidrogenação de óleos vegetais surgiu no final da década de 1950, produzindo a princípio gordura hidrogenada e margarina dura (MARTIN et al., 2005). Com o aperfeiçoamento do processo de hidrogenação, através do desenvolvimento da hidrogenação seletiva (DIJKSTRA, 2010), tornou-se possível a produção de gorduras cada vez mais específicas, com diferentes características organolépticas e pontos de fusão, ampliando a sua utilização na produção de alimentos, como na utilização em margarinas, *shortenings* (gorduras específicas), pastas para untar a base de chocolate, biscoitos e produtos de panificação (MARTIN et al., 2005; PHILIPPAERTS; JACOBS; SELS, 2013).

Hidrogenação é o processo pelo qual o hidrogênio é adicionado em pontos de insaturação dos ácidos graxos na presença de um catalisador, que geralmente é o níquel (DIJKSTRA, 2012). A reação de hidrogenação depende principalmente da temperatura do óleo, da pressão de hidrogênio, da velocidade de agitação, do tempo,

da concentração e da espécie de catalisador. Conforme as condições empregadas durante o processo, a hidrogenação é classificada como: parcial ou total e seletiva ou não-seletiva (LI et al., 2009b; LIST et al., 2000).

A hidrogenação catalítica de óleos vegetais, neste caso o óleo de soja, é uma tecnologia bem estabelecida na indústria alimentícia, com o principal interesse de estabilizar o óleo vegetal por meio da hidrogenação de ácidos graxos poli-insaturados sensíveis à oxidação (PHILIPPAERTS; JACOBS; SELS, 2013). No entanto, uma consequência do processo de hidrogenação de óleos vegetais é a formação de isômeros posicionais e geométricos *trans* (LIU; INBARAJ; CHEN, 2007) cujo consumo regular está associado ao risco de desenvolver doenças cardiovasculares (MARTIN et al., 2008a). Uma forma de reduzir os níveis de ácidos graxos *trans* em alimentos é por meio da substituição gradual de gorduras hidrogenadas por gorduras modificadas de palma ou de coco, e a utilização de tecnologias alternativas como o fracionamento e a interesterificação (PRZYBYLSKI; ZAMBIAZI, 2000; YE; WAGH; MARTINI, 2011).

3.3 Índice de iodo

Para a identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras algumas análises são utilizadas para estabelecer as propriedades físicas ou químicas dos mesmos, como os índices de iodo, saponificação e peróxidos e as constantes físicas como ponto de fusão e o índice de refração (GUNSTONE, 2011; LI et al., 1999; MUELLER et al., 2013).

O IV é um dos parâmetros mais utilizados na química dos óleos e gorduras e determina o grau relativo de insaturação dos ácidos graxos constituintes (LI et al., 1999). A sua introdução em 1884 pelo químico alemão Arthur von Hübl foi um marco na análise de óleos e gorduras. A principal modificação no método foi realizada mais tarde, em 1898 por J. J. A. Wijs, que publicou um trabalho em que usou na reação o monocloreto de iodo em ácido acético glacial (Figura 1), conhecido como solução de Wijs (KNOTHE, 2007). Nesta reação, um excesso de monocloreto de iodo (ICI) reage com a amostra (nas insaturações), em seguida o ICI restante vai reagir com iodeto de potássio e finalmente o iodo livre é titulado com solução de tiosulfato de sódio (MOZAYENI; SZAJER; WAITERS, 1996). Após a descoberta do processo de hidrogenação de óleos comestíveis em 1902, foi possível acompanhar a evolução da

reação por meio do valor do IV do produto da reação. A medição do ponto de fusão também forneceu uma maneira de caracterizar o produto e revelou que quando um óleo fosse parcialmente hidrogenado até um determinado ponto de fusão o índice de iodo poderia variar, introduzindo assim o conceito de seletividade da reação (DIJKSTRA, 2010).

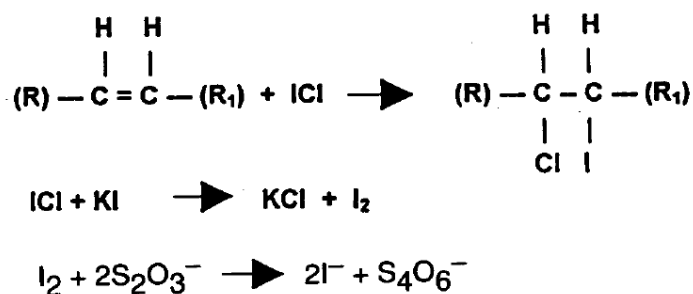


Figura 1 – Esquema da reação pelo método de Wijs (MOZAYENI; SZAJER; WAITERS, 1996).

Duas metodologias de referência são utilizadas para determinar o índice de iodo em óleos e gorduras: a determinação do índice de iodo pelo método de Wijs AOCS Cd 1b-87, onde ocorre a fixação do iodo ou de outros halogênios nas insaturações dos ácidos graxos que em seguida é quantificado por titulação com solução de tiosulfato de sódio (AOCS, 2012a); e a segunda é a determinação do índice de iodo por cálculo AOCS Cd 1c-85, a partir da composição percentual dos ácidos graxos obtidos por cromatografia gasosa (AOCS, 2012b). Estas duas metodologias utilizam alguns reagentes perigosos para a saúde e laboriosos procedimentos que requerem muito tempo para a preparação da amostra e execução da análise química (PRESTES et al., 2007; YANG; IRUDAYARAJ; PARADKAR, 2005).

3.4 Cromatografia Gasosa

Os métodos cromatográficos possuem vantajosas características na separação e avaliação de ácidos graxos (saturados e insaturados) e triacilgliceróis, inclusive em complexas matrizes de produtos alimentícios, com uma alta semelhança nas estruturas químicas (CSERHÁTI et al., 2005). As aplicações cromatográficas usam informações derivadas de sinais analíticos do instrumento (e.g. área dos picos) que são amplamente utilizados para a classificação de óleos vegetais comestíveis e a detecção de suas adulterações (RUIZ-SAMBLÁS et al., 2012).

A utilização da cromatografia gasosa (GC) na análise da composição de ácidos graxos de óleos vegetais, na forma de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), é largamente usada para a classificação e discriminação de óleos vegetais usadas em combinação com os métodos quimiométricos (BOSQUE-SENDRA et al., 2012; BUCCI et al., 2002; DABBOU et al., 2012; DEHGhani et al., 2012; DENG et al., 2012; MORADI et al., 2013; RAMADAN, 2011).

Alguns pesquisadores também realizaram a aplicação de métodos cromatográficos para a caracterização e estudo de óleos vegetais e gorduras hidrogenadas. Por exemplo, Sanibal; Mancini Filho (2004) e Liu; Inbaraj; Chen (2007) demonstraram por cromatografia gasosa, que o processo de aquecimento do óleo e da gordura hidrogenada de soja, implicou na diminuição das concentrações dos ácidos graxos essenciais, linoléico, alfa-linolênico e aumento dos ácidos graxos saturados e *trans*. Em outro caso, Karabulut; Kayahan; Yaprak (2003) utilizaram a cromatografia gasosa associada a propriedades físico-químicas (índice de iodo, índice de refração e SFC - conteúdo de gordura sólida) para monitorar mudanças na composição de ácidos graxos durante o processo industrial de hidrogenação do óleo de soja. Outra aplicação da GC foi realizada por Izadifar (2005), que neste caso incluiu o uso de redes neurais artificiais para analisar a composição de ácidos graxos, índice de iodo e teor de sabões e prever a quantidade de isômeros *trans* e de ácidos oléico, linoléico e ácido linolênico formado durante o processo de hidrogenação do óleo soja e de canola.

3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação eletromagnética que ocorre entre as frequências 14300 a 20 cm^{-1} é denominada de infravermelho (IR). Ao absorver a radiação infravermelha nesta região do espectro eletromagnético a molécula altera seu momento de dipolo, e as frequências e intensidades correspondentes destas bandas de infravermelho podem ser utilizadas para caracterizar um componente particular de uma mistura (MCKELVY et al., 1998). A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante ferramenta na área de ciência e tecnologia de alimentos devido à identificação dos grupos funcionais dos compostos (MOSSOBA et al., 2014; STEFANOV et al., 2013).

Uma categoria de espectrômetros utiliza transformações matemáticas para converter sinais modulados de luz em dados espectrais. Este é o caso da transformada de Fourier, que, quando aplicado ao infravermelho é conhecido como FTIR (KIM; HIMMELSBACH; KAYS, 2007). No FTIR a luz é dividida em dois feixes cujos caminhos são alterados através da utilização de um elemento óptico em movimento (e.g. um espelho móvel). Os feixes são recombinados para produzir um padrão de interferência que contém todos os comprimentos de onda de interesse que são matematicamente convertidos em dados espectrais utilizando a transformada de Fourier (ASTM, 2012; GUILLÉN; CABO, 1997a). De acordo com Ellis et al. (2012a), o infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) proporciona informações sobre os modos vibracionais das moléculas, cujas posições nas bandas do espectro podem ser correlacionadas com frequências de grupos característicos e fornecer uma impressão digital (*fingerprints*). O FTIR representa uma importante ferramenta que pode ser utilizada para controle de qualidade e monitoramento de processos na indústria de alimentos (DUPUY et al., 1996), por exemplo, pode ser um método opcional para medir a rancidez em óleos e gorduras vegetais (INNAWONG et al., 2004). Na espectroscopia a composição química de amostras complexas é caracterizada por meio de sinais analíticos (bandas de absorção) onde as informações extraídas, relacionadas com a qualidade do alimento, devem ser posteriormente processadas (TOZETTO; DEMIATE; NAGATA, 2007).

A técnica de refletância total atenuada (ATR) revolucionou nos últimos anos análises de amostras sólidas e líquidas, e ao ser acoplado ao FTIR reduz o uso e descarte de solventes e reagentes requeridos pelos métodos químicos (INNAWONG et al., 2004; SAFAR et al., 1994). Este acessório opera medindo as mudanças que ocorrem em um feixe infravermelho refletido internamente quando o mesmo está em contato com uma amostra. O feixe de infravermelho é direcionado para um cristal opticamente denso, com um índice de refração elevado e um determinado ângulo (KAROUI; DOWNEY; BLECKER, 2010).

As técnicas de espectroscopia no infravermelho e no Raman são amplamente usadas nas análises qualitativas e quantitativas de óleos vegetais (YANG; IRUDAYARAJ; PARADKAR, 2005). Para óleos vegetais, as principais bandas formadas se devem aos grupos $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, que se originam das cadeias de ácidos graxos, do grupo glicerol da molécula de triacilglicerol e das moléculas de fosfolipídios ou outros componentes presentes na amostra (ROHMAN; MAN, 2010;

ULBERTH; BUCHGRABER, 2000; VLACHOS et al., 2006). Na Tabela 3 podem ser observadas as principais bandas do espectro FTIR para óleos e gorduras vegetais.

Tabela 3 – Principais bandas do espectro FTIR (4000 – 400 cm^{-1}) para óleos e gorduras vegetais.

Frequência (cm^{-1})	Grupo funcional*	Modo vibracional*	Intensidade*
3010	=C–H (<i>cis</i> –)	Alongamento de insaturados	média
2923	–C–H (CH_2)	Alongamento (assimétrico)	muito forte
2853	–C–H (CH_2)	Alongamento de saturados (assimétrico)	muito forte
1746	–C=O (éster, aldeído, cetona)	Alongamento	muito forte
1655	–C=C– (<i>cis</i> –)	Alongamento	muito fraca
1465	–C–H (CH_2 , CH_3)	Flexão (<i>scissoring</i>)	média
1378	–C–H (CH_3)	Flexão grupo metil (<i>simétrico</i>)	média
1237	–C–O, – CH_2 –	Alongamento, Flexão	média
1160	–C–O, – CH_2 –	Alongamento, Flexão	forte
1119	–C–O (éster)	Alongamento	média
1098	–C–O (éster)	Alongamento	média
1033	–C–O (éster)	Alongamento	muito fraca
966	–HC=CH– (<i>trans</i> –)	Flexão fora do plano	fraca
914	–HC=CH– (<i>cis</i> –)	Flexão fora do plano	muito fraca
722	–(CH_2) _n –, –HC=CH– (<i>cis</i> –)	Flexão (oscilante)	média

* (GUILLÉN; CABO, 1997a; ZHANG et al., 2012)

O FTIR em conjunto com a quimiometria tem sido amplamente utilizado como uma técnica analítica em laboratórios das diversas áreas da ciência, já que possibilita uma rápida análise quantitativa dos vários constituintes dos alimentos como umidade, lipídios, proteínas e fibras (LAI; KEMSLEY; WILSON, 1994). Também permite a detecção dos componentes essenciais na caracterização de alimentos e o preparo da amostra, na maioria das vezes, não requerer a extração com solventes reduzindo assim o tempo de análise e o impacto ambiental (DORMAN et al., 2010; KAROUI; DOWNEY; BLECKER, 2010). Para óleos vegetais, a espectroscopia no infravermelho em conjunto com métodos quimiométricos foi aplicada na autenticação, detecção de adulterações, caracterização e classificação (COIMBRA et al., 1998; DENG et al., 2012; LAI; KEMSLEY; WILSON, 1994; ULBERTH; BUCHGRABER, 2000). Uma aplicação importante do infravermelho médio em óleos vegetais tem sido a determinação de ácidos graxos *trans* (TYBURCZY; MOSSOBA; RADER, 2013). Também são encontradas aplicações de espectroscopia no infravermelho em gorduras hidrogenadas. Lanser e Emken (1988), por meio de modelos matemáticos combinados com cromatografia gasosa e espectroscopia no infravermelho,

determinaram o percentual de insaturações *trans*, a partir da área dos picos de absorvância do espectro de ésteres metílicos de ácidos graxos. Mjøs e Pettersen (2003) desenvolveram um método rápido para análise de ácidos graxos *cis* e *trans*, utilizando cromatografia gasosa com detecção por infravermelho e modelo de regressão multivariada. Hocevar et al. (2012) também aplicaram espectroscopia no infravermelho médio em associação com métodos quimiométricos para o reconhecimento de padrões e determinação da composição de mistura para frituras compostas por óleos vegetais e gordura vegetal hidrogenada.

3.6 Quimiometria - Métodos Multivariados

A quimiometria é a combinação de ferramentas matemáticas, estatísticas e outras bases lógicas, com o objetivo de organizar e interpretar eficientemente um grande número de dados derivados das análises químicas (EINAX, 2008; LAVINE, 1998). A quimiometria pode ser aplicada em diversas áreas de pesquisa: planejamento e otimização de experimentos (SOUZA et al., 2015); calibração multivariada (ELLIS et al., 2012); reconhecimento de padrões (PÉREZ-CASTAÑO et al., 2015) e classificação (TORRECILLA et al., 2009); resolução de sinais (KOHONEN, 2013; LAURSEN et al., 2010); e processamento de imagens digitais (FURFERI; GOVERNI; VOLPE, 2010; RAM et al., 2010).

O reconhecimento de padrões é amplamente utilizado em problemas de classificação e agrupamento de amostras e componentes, utilizando dados oriundos de técnicas instrumentais e físico-químicos (LAVINE, 1998; LUNA et al., 2013). A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é um método linear de agrupamento e classificação, largamente utilizado para a redução de variáveis em um conjunto de dados a partir das componentes principais que descrevem independentemente a fonte variação dos dados (SHIN et al., 2012).

As redes neurais artificiais (ANN) são métodos multivariados não lineares que podem ser aplicados em reconhecimento de padrões. As ANN são modelos matemáticos cuja arquitetura foi inspirada pelas redes neurais biológicas (DEHGHANI et al., 2012; HANRAHAN, 2010) e são constituídas por unidades de processamento simples, que armazenam conhecimento empírico por um processo de aprendizado (HAYKIN, 2008). O mapa auto-organizável (SOM – do inglês *Self Organizing Maps*) é

um tipo de ANN ideal para agrupamento e classificação de dados não lineares. Nesse método, são representadas as relações intrínsecas entre amostras ou variáveis de um conjunto de dados por meio de um método de aprendizagem não supervisionado (PENG et al., 2015).

A calibração multivariada combina métodos estatísticos com dados químicos e possibilita a relação entre as propriedades de uma ou mais variáveis de interesse (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006). O método da regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS – do inglês *Partial Least Squares*) é um método de calibração multivariada que ganhou uma grande importância nas diversas áreas da química, principalmente em dados que apresentam complexas correlações entre suas diferentes amostras e variáveis (RUTLEDGE; BARROS; DELGADILLO, 2001; WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

A indústria de óleos e gorduras rotineiramente adquire uma grande quantidade de dados a partir de produtos e processos operacionais, e estes contêm informações que podem melhorar etapas de fabricação, aumentar a produtividade e reduzir custos operacionais. Nesse contexto, a quimiometria pode ser empregada para auxiliar a interpretação dos dados, ao permitir analisar simultaneamente um grande número de variáveis físico-químicas e fornecer informações relevantes (LONGOBARDI et al., 2012). Os métodos quimiométricos apresentam diversas aplicações em óleos vegetais. Por exemplo, por meio da análise da composição de ácidos graxos, podem ser aplicadas a PCA e as ANN como métodos de classificação e obtenção de modelos (BRODNJAK-VONČINA; KODBA; NOVIČ, 2005). Na avaliação dos parâmetros de qualidade e classificação de óleos vegetais podem ser utilizados a PCA para redução e agrupamento dos dados de espectroscopia (HOCEVAR et al., 2012; SAFAR et al., 1994); o modelo SIMCA (do inglês - *Soft Independent Modeling of Class Analogies*) para a classificação (MUELLER et al., 2013); as SVM (do inglês *Support Vector Machines*) e PLS-DA (do inglês *Partial Least Squares – Discriminant Analysis*) para a classificação (BALABIN; SAFIEVA, 2011); e o modelo de regressão PLS para a quantificação de parâmetros físico-químicos (ARMENTA; GARRIGUES; DE LA GUARDIA, 2007; KOVALENKO; RIPPKKE; HURBURGH, 2006; LI et al., 2009a; LUNA et al., 2013).

A partir dos trabalhos encontrados, é bem demonstrado que a combinação de métodos de análise multivariada com técnicas de análise instrumentais, possibilita uma rápida obtenção de informações físico-químicas em óleos e gorduras vegetais

(TORRECILLA et al., 2009). Por exemplo, a combinação de métodos quimiométricos com propriedades físico-químicas para avaliar a qualidade do óleo de soja e do óleo de colza (ZHANG et al., 2006); a combinação de espectroscopia FTIR com métodos quimiométricos para monitorar a adulteração do azeite de oliva extra virgem com óleos vegetais (ROHMAN; MAN, 2010); a utilização de GC (composição de ácidos graxos) combinado com métodos quimiométricos para classificar cultivares de soja (SHIN et al., 2012); e o uso das redes neurais artificiais para estimar parâmetros de oxidação em óleos vegetais (KARAMAN et al., 2012) e para identificar a presença do azeite refinado de avelã no azeite refinado de oliva através de FTIR (GROŠELJ et al., 2008).

3.7 Figuras de mérito

Um importante aspecto a se considerar na calibração multivariada é a comprovação do desempenho para determinar uma propriedade de interesse, a qual se consegue por meio da validação do modelo construído (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b). Para esse fim, as figuras de mérito (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009) são amplamente aplicadas na validação em análise instrumental e multivariada de óleos vegetais (HOCEVAR et al., 2012; LONGOBARDI et al., 2012; RUIZ-SAMBLÁS et al., 2012).

De acordo com Santos (2015) e Botelho; Mendes; Sena (2013), algumas das figuras de mérito mais utilizadas em calibração multivariada são: exatidão (RMSEC, RMSEP e a Elipse de Confiança), viés (*Bias*), linearidade, ajuste (coeficiente de correlação), sensibilidade, sensibilidade analítica, limites de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), e a relação de desempenho do desvio (RPD, do inglês *Residual Prediction Deviation*) para os conjuntos de calibração (RPD_{cal}) e validação (RPD_{val}).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostras de gordura hidrogenada de soja

As amostras de óleo e gordura parcialmente hidrogenada de soja foram obtidas de uma indústria de processamento de óleos e gorduras vegetais da cidade de Campo Mourão, localizada no estado do Paraná, região sul do Brasil (24°02'38" de latitude Sul e 52°22'40" de longitude Oeste do Meridiano de Greenwich).

Foi monitorado o processo de hidrogenação do óleo de soja para produção da gordura parcialmente hidrogenada, com especificações comerciais bem definidas e procedimentos operacionais habitualmente utilizados pela indústria. Ao total foram coletadas 38 amostras de duas gorduras regularmente produzidas na unidade industrial, genericamente denominadas de "A" (com 17 amostras) e "B" (com 21 amostras). Foram avaliadas duas bateladas do produto "A" com IV final em torno de 60 (coletadas no período de Agosto/2014) e três bateladas do produto "B" com IV final em torno de 80 (coletadas no período de Janeiro/2015), com tempos médios de hidrogenação entre 30 e 40 minutos.

O processo de hidrogenação do óleo de soja foi realizado em um reator industrial com capacidade de 22 toneladas de produto em batelada. Os parâmetros de operação para a reação de hidrogenação foram: temperatura inicial de 140 °C e final de 210°C, faixa de pressão de 1,5 a 3,0 bar, velocidade de agitação de 60 Hz, fluxo de hidrogênio (H₂) entre 1200 a 1800 m³.h⁻¹ e adição de 0,02 a 0,07% de catalisador de níquel em relação a quantidade total de óleo. As amostras foram coletadas da linha de produção diretamente do reator de hidrogenação em diferentes tempos de reação a partir do tempo zero e posteriormente a cada 5 minutos até o fim do processo. Após coletadas, todas as amostras foram armazenadas em frasco de boro-silicato âmbar e em seguida conservadas sob temperatura de -18,0 °C até a realização das análises.

4.2 Retirada do Níquel das amostras

Como as amostras foram coletadas diretamente do reator de hidrogenação, as mesmas continham ainda o níquel, metal muito utilizado como catalisador da reação de hidrogenação (JOVANOVIĆ, 1998). Assim, antes de realizar as análises da

composição de ácidos graxos por GC-FID foi necessária a retirada do catalisador das amostras para evitar danos na coluna capilar. O princípio para remover contaminantes (e.g. clorofila, gomas e traços de metais) é o mesmo utilizado no refino físico de óleos vegetais comestíveis durante etapa de branqueamento (DAYTON; SANTOS, 2013; GUPTA, 2010), ou seja, através da adição de sílica sintética e terra (ou argila) clarificante (GUNSTONE, 2011). Não foi encontrada uma metodologia específica para a retirada do níquel de amostras de gordura hidrogenada em escala de laboratório. Desta forma, o processo empregado pela indústria, utilizando sílica sintética e argila clarificante, foi adaptado para a realização em nível de bancada.

As etapas do processo de remoção do níquel estão demonstradas no fluxograma da Figura 2. Foram pesados 60,0 g de amostra homogeneizada a 45,0 °C, logo aquecido sob vácuo a 65,0 °C e posteriormente filtrada com papel filtro qualitativo Whatman® n°42. Em um kitasato contendo a amostra filtrada foi adicionada uma dosagem de 0,4% de sílica gel hidratada *Trysil*® (Grace Davidson, Columbia, MD - EUA). O frasco foi tampado e agitado à vácuo por 10,0 minutos mantendo-se a temperatura entre 85,0 a 90,0 °C. Em seguida, foi adicionado 1,0 g de argila clarificante *Tonsil*® (Süd-Chemie do Brasil Ltda), o frasco foi tampado e agitado novamente à vácuo por mais 10,0 minutos, mantendo a temperatura entre 85,0 a 90,0 °C. Finalmente, a mistura foi filtrada à vácuo com papel filtro e rapidamente resfriada a 35,0 °C. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar com tampa e acondicionadas -18,0 °C para posterior análise cromatográfica.

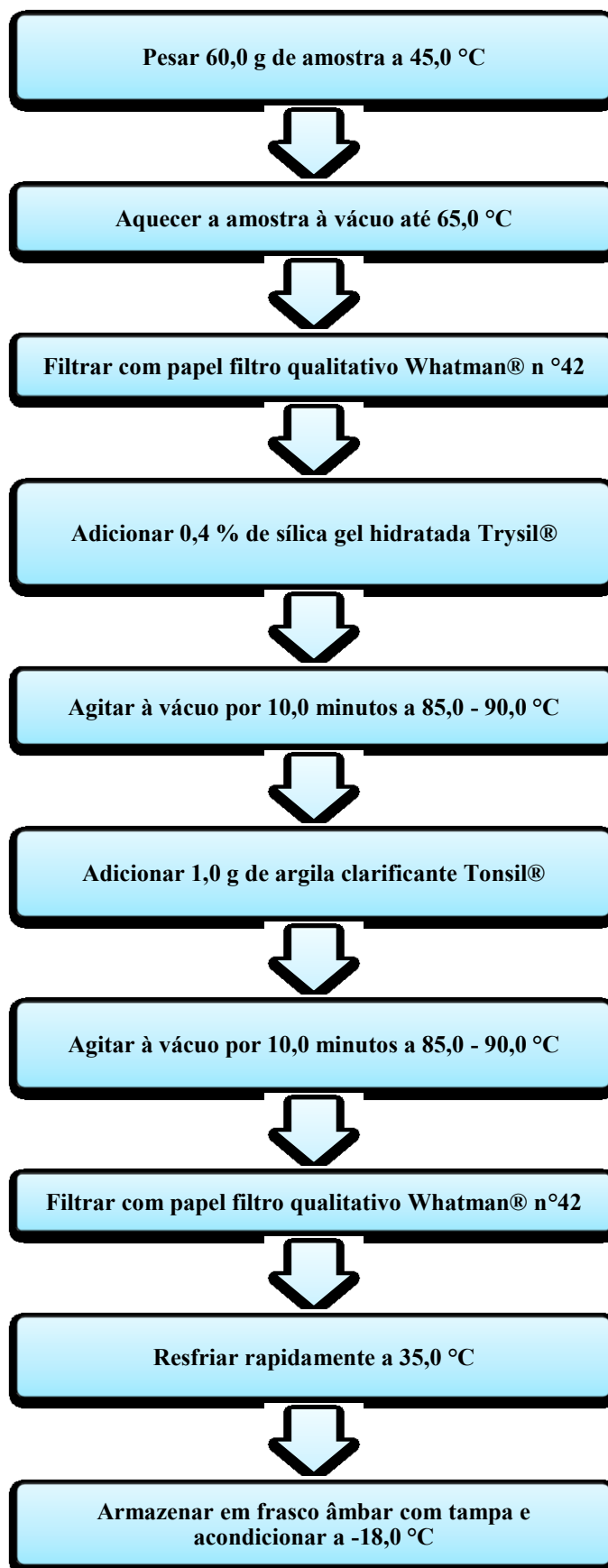


Figura 2 – Etapas para o processo de retirada do níquel da gordura parcialmente hidrogenada de soja.

4.3 Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME)

A separação e identificação dos ácidos graxos presentes nas amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja foi realizada utilizando cromatografia gasosa. Para a obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME – do inglês *Fatty Acids Methyl Esters*) foi utilizado o método de esterificação e transesterificação descrito por Hartman; Lago (1973) com modificações propostas por Maia; Rodrigues-Amaya (1993). Para a quantificação foi utilizado o padrão interno (IS – do inglês *Internal Standard*) tricosanoato de metila C23:0 (No. T9900 Sigma-Aldrich® Co. LLC, Saint Louis – MO, EUA) preparado na concentração de $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ em iso-octano. Todos os solventes utilizados eram de grau cromatográfico e os reagentes de reconhecido grau analítico.

As etapas para obtenção dos FAME estão demonstradas no fluxograma da Figura 3. Primeiramente, em um tubo de ensaio com tampa, foram pesados de 20,0 a 30,0 mg da amostra sem níquel (a $45,0 \text{ }^\circ\text{C}$) e adicionou-se 0,5 mL de padrão interno tricosanoato de metila (C23:0), o solvente foi evaporado aplicando fluxo suave de gás nitrogênio no interior do tubo. Em seguida, adicionou-se 4,0 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol, a mistura foi agitada em um agitador-vortex por 30 segundos e levada para aquecimento em banho-maria ($95,0 \text{ }^\circ\text{C}$) por 5,0 minutos e imediatamente resfriado em água corrente ($25,0 \text{ }^\circ\text{C}$). Após, foram adicionados 5,0 mL do reagente de esterificação (preparado a partir da mistura de 2,0 g de cloreto de amônio, 60,0 mL de metanol e 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, aquecida em refluxo por aproximadamente 30,0 minutos), a mistura foi agitada e novamente aquecida por 5,0 minutos e logo resfriada. Logo foi adicionado 4,0 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), agitou-se e em seguida foi adicionado 2,0 mL de iso-octano e novamente agitado. Após a separação das fases, com auxílio de micropipeta foi cuidadosamente coletada a fase orgânica superior, onde estão os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) solubilizados em iso-octano. Os FAMEs foram acondicionados em frascos *vials* de 1,5 mL com tampa e em seguida acondicionados a $-18,0 \text{ }^\circ\text{C}$ para posterior análise no cromatógrafo a gás.

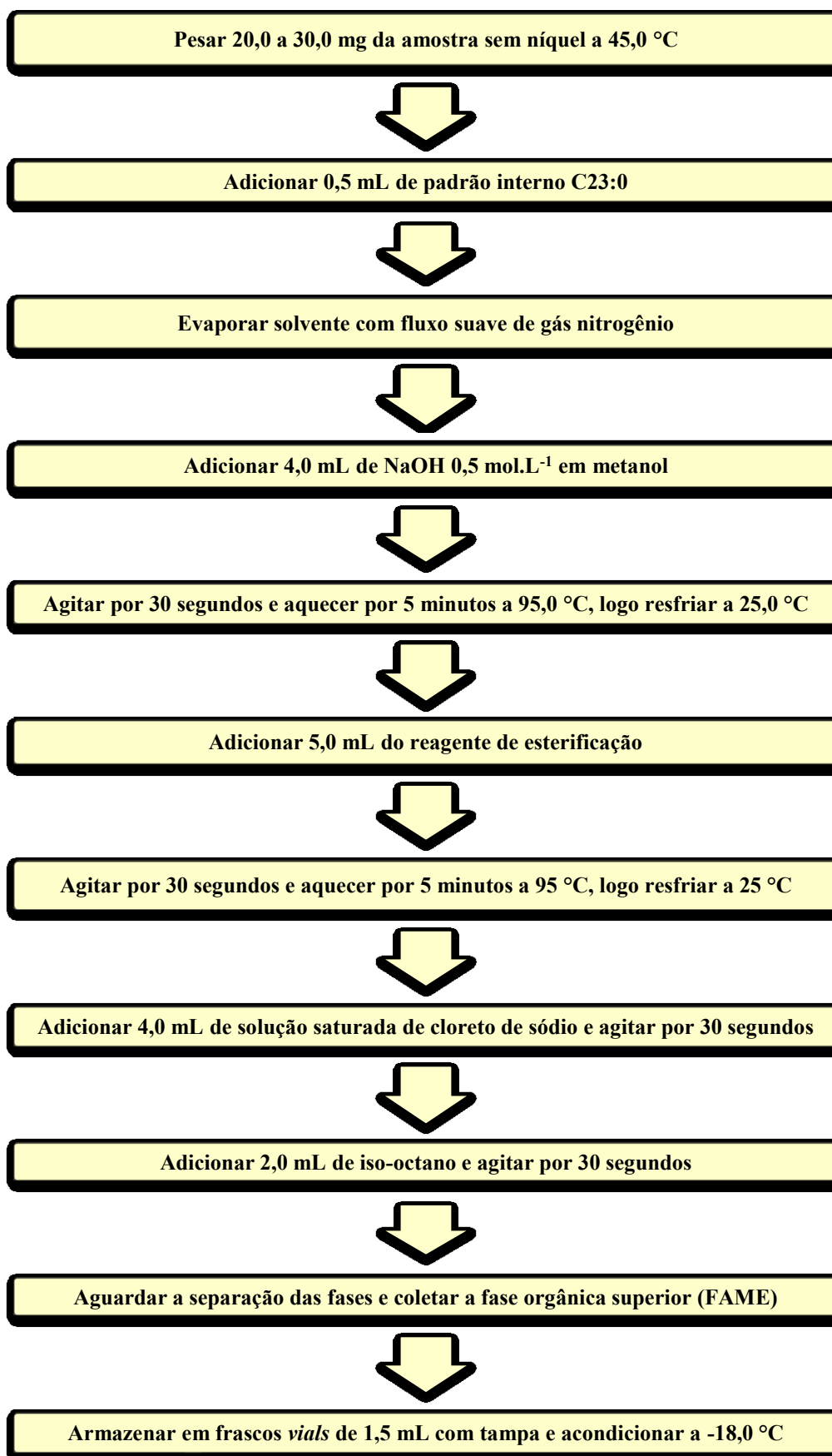


Figura 3 – Etapas para a obtenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) em amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja.

4.4 Análises Cromatográficas

As análises cromatográficas foram conduzidas utilizando um cromatógrafo a gás modelo Shimadzu GC-2010 Plus AF (Shimadzu Co., Kyoto, Japão) com auto injetor AOC 20i (Shimadzu Co., Kyoto, Japão) equipado com injetor capilar *Split/Splitless*, detector de ionização por chama (FID – do inglês *Flame Ionization Detector*) e controlador automático de fluxo e pressão de gases.

Para a separação dos ácidos graxos foi utilizada uma coluna capilar modelo BPX-70 (60 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura do filme, SGE Palo Alto, CA, USA) com fase 70% Cianopropil polisilfenil-siloxano otimizada para FAME. Foi injetado automaticamente o volume de 1,0 µL de amostra contendo os ésteres metílicos em iso-octano. As condições operacionais do GC-FID foram: temperaturas do FID de 240,0 °C e injetor de 230,0 °C com divisão de amostra *Split* na razão de 1:50. A temperatura inicial da coluna foi de 160,0 °C por 2,0 minutos, logo foi aumentada a uma taxa de 2,0 °C.min⁻¹ até 170,0 °C mantida por 2,0 minutos, na sequência a temperatura foi aumentada a 4,0 °C.min⁻¹ até 180,0 °C por 4,0 minutos e finalmente foi usada uma taxa de 10,0 °C.min⁻¹ até 235,0 °C mantendo esta temperatura durante 9,0 minutos. O gás de arraste foi o hidrogênio de alto grau de pureza com fluxo de 1,24 mL.min⁻¹ e velocidade linear de 35,4 cm.s⁻¹. O gás auxiliar (*make-up*) foi o nitrogênio a 30,0 mL.min⁻¹. A chama do FID foi produzida com hidrogênio (30,0 mL.min⁻¹) e ar sintético (300,0 mL.min⁻¹), ambos com alto grau de pureza. As análises foram realizadas em triplicatas.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada por meio da comparação dos tempos de retenção com padrões autênticos de ésteres metílicos de ácidos graxos, foram utilizados os padrões No. 18919-1AMP Supelco, CRM47885 TraceCERT® (Sigma-Aldrich®, Bellefonte – PA, EUA) e o padrão FAMQ-005 (AccuStandard®, New Heaven – Connecticut, EUA) preparado na concentração de 1,0 mg.mL⁻¹ em iso-octano.

4.5 Quantificação dos ácidos graxos

Os resultados obtidos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) são apresentados em massa de ácidos graxos e não de FAME. O uso do padrão interno (neste caso o C23:0) possibilita a obtenção dos ácidos graxos em massa (mg.g⁻¹)

através do uso de fatores de correção (MARTIN et al., 2008b). Utilizaram-se os fatores de correção teóricos F_{CT} para ponderar a resposta diferencial do FID, e os fatores de conversão do FAME para ácidos graxos F_{CEA} . Dessa forma, a concentração dos ácidos graxos foi calculada de acordo com a Eq. 1 (VISENTAINER, 2012):

$$M_x = \frac{M_p \cdot A_x \cdot F_{CT}}{M_a \cdot A_p \cdot F_{CEA}} \quad \text{Eq. 1}$$

onde, M_x é a massa do ácido graxo X em mg.g^{-1} de óleo ou gordura; M_p a é massa do padrão interno (C23:0) em mg; A_x é a área do FAME X; F_{CT} é o fator de correção teórico; M_a é a massa da amostra (óleo ou gordura) em gramas (g); A_p é área do padrão interno (C23:0); e F_{CEA} é o fator de conversão éster metílico para ácido graxo. Para os ácidos graxos da gordura hidrogenada de soja, os fatores de correção F_{CT} e F_{CEA} utilizados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Fatores de correção* F_{CT} e F_{CEA} para obtenção dos ácidos graxos.

Ácidos graxos	F_{CT}	F_{CEA}	Ácidos graxos	F_{CT}	F_{CEA}
C14:0	1,0803	1,0610	C18:3	1,0137	1,0500
C16:0	1,0546	1,0550	C20:0	1,0187	1,0450
C16:1	1,0468	1,0550	C20:1	1,0124	1,0450
C17:0	1,0440	1,0520	C21:0	1,0119	1,0430
C18:0	1,0347	1,0490	C20:2	1,0061	1,0450
C18:1	1,0276	1,0500	C22:0	1,0057	1,0410
C18:2	1,0207	1,0570	C24:0	0,9948	1,0380

*(VISENTAINER, 2012).

4.6 Determinação do Índice de Iodo (IV)

O IV, definido como a quantidade (g) de iodo que reage (nas ligações insaturadas C=C) em 100 g de ácidos graxos, foi determinado por cálculo a partir da composição em ácidos graxos insaturados obtidos por cromatografia gasosa (GC-FID) utilizando a metodologia AOCS *Cd 1c-85* (AOCS, 2012b). O IV foi calculado utilizando os percentuais (% em massa) dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) da amostra e os respectivos coeficientes dos ácidos palmitoléico (C16:1),

oléico (C18:1), linoléico (C18:2), linolênico (C18:3), gadoléico (C20:1) e erúico (C22:1). Utilizou-se a equação geral (Eq. 2) para o cálculo do índice de iodo em misturas de ácidos graxos

$$Indice\ de\ Iodo_{IV} = \sum_{100} \times \frac{A_{AG} \times 253,81 \times DL}{M_{AG}} \quad Eq. 2$$

onde, A_{AG} é a proporção (%) do ácido graxo na mistura, M_{AG} é o massa molecular do ácido graxo, DL é o número de duplas ligações do ácido graxo, e 253,81 é a massa molecular do iodo (I_2) em $g \cdot mol^{-1}$ (KNOTHE, 2007). A partir da equação geral (Eq. 2), outra equação (Eq. 3) foi obtida da metodologia da AOCS *Cd 1c-85* com os respectivos ácidos graxos insaturados previstos pela mesma e os seus coeficientes, para obter o índice de iodo a partir dos ácidos graxos livres

$$IV = (\% C16:1 \times 0,9976) + (\% C18:1 \times 0,8986) + (\% C18:2 \times 1,8100) + (\% C18:3 \times 2,7350) + (\% C20:1 \times 0,8175) + (\% C22:1 \times 0,7497) \quad Eq. 3$$

onde o índice de iodo resulta na quantidade de iodo (g) a cada 100 g de óleo (g $I_2/100g$ óleo).

4.7 Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para a obtenção dos espectros infravermelho das amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja, coletadas diretamente do reator (com níquel), foi utilizado um espectrômetro FTIR-ATR PerkinElmer Frontier Spectrum 100 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA – EUA) equipado com o acessório de reflectância total atenuada. Os frascos contendo as amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja, sem nenhum tratamento prévio, foram aquecidos a 60,0 °C em banho termoeestático e na sequência homogeneizados. Uma gota de amostra (aproximadamente 0,1 mL) foi colocada sobre o prato de leitura do ATR (cristal ZnSe). O acessório ATR foi cuidadosamente limpo entre cada leitura para remover os resíduos das amostras anteriores com auxílio de papel absorvente e na sequência

iso-octano, logo água destilada e finalmente com acetona. Este procedimento de acordo com Lai; Kemsley; Wilson (1994a) remove eficientemente todos os traços de gordura do cristal do ATR. Antes da análise de cada amostra foi realizado um espectro branco do ar, sendo o mesmo utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro. Para cada amostra (das 38 amostras coletadas) os espectros foram obtidos em triplicata, totalizando 114 espectros. Todos os espectros foram adquiridos na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras acumuladas para formar o espectro final.

4.8 Pré-processamento dos dados

O pré-processamento é o conjunto de tratamentos matemáticos aplicados aos dados antes da construção dos modelos, deste modo os dados podem ficar adequados para as análises estatísticas, removendo as possíveis fontes de variação que não estão relacionados com as informações desejadas (RUIZ-SAMBLÁS et al., 2012). Para os dados de espectros originais obtidos do FTIR-ATR (arquivos no formato ASCII) foi primeiramente determinado como faixa de trabalho final o número de onda de 3100 a 630 cm^{-1} , e na sequência aplicada correção da linha de base (SAFAR et al., 1994). A faixa de 630 a 400 cm^{-1} foi excluída devido à presença excessiva de ruídos e na faixa de 3100 a 4000 cm^{-1} foi observada uma ausência de sinal, que também foi excluída. Todas as análises matemáticas e/ou estatísticas aplicadas no pré-processamento foram realizadas no software MATLAB R2008b (The MathWorks Inc., Natick, EUA).

4.9 Mapa auto organizável (SOM)

No SOM os neurônios artificiais são associados a nós de uma grade regular, geralmente bidimensional (Figura 4). O processo de aprendizagem começa pela inicialização aleatória dos vetores de pesos sinápticos (w_j) da grade retangular. Na sequência três processos essenciais são desenvolvidos para a formação do mapa: competição, cooperação e adaptação sináptica (HAYKIN, 2008; KOHONEN, 2013).

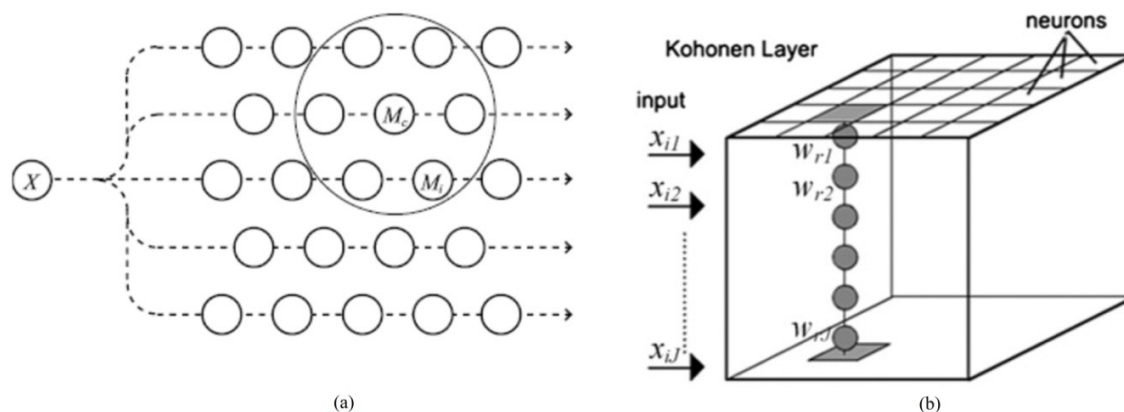


Figura 4 - Representação da formação do mapa auto-organizável, a: (KOHONEN, 2013) b: (BALLABIO; VASIGHI, 2012).

Na etapa de competição cada vetor de entrada x (composição de ácidos graxos e IV de cada amostra) é comparado com o conjunto de vetores modelo M_i através de uma norma vetorial, geralmente utiliza-se a distância Euclidiana. O vetor modelo mais similar (M_c) vence a etapa de competição e é denominado neurônio vencedor (BONA et al., 2012). Durante a etapa de cooperação os vetores modelos nas proximidades do neurônio vencedor (círculo maior na Figura 4a) vão cooperar para formar uma região do SOM especializada em padrões similares ao da amostra x (KOHONEN, 2013). Na fase de adaptação os pesos do r -ésimo neurônio (w_r) são alterados em função da diferença entre seus valores e os valores da amostra (Figura 4b) (BALLABIO; VASIGHI, 2012). Ao final da aprendizagem, cada amostra é associada ao seu neurônio vencedor formando um mapa topológico que representa as relações de similaridade intrínsecas das amostras. Além disso, é possível através dos mapas de peso representar a influência de cada variável analisada para segmentação das amostras (LINK et al., 2014; MELSSSEN; WEHRENS; BUYDENS, 2006).

Foi utilizado o algoritmo SOM bidimensional de Kohonen com aprendizagem sequencial (HAYKIN, 2008), descrito detalhadamente por (LINK et al., 2014). Foram construídos mapas bidimensionais com 10 neurônios em cada dimensão e o treinamento foi conduzido ao longo de 5000 épocas para garantir uma convergência do erro médio de quantização (BONA et al., 2012). A utilização do algoritmo do mapa auto organizável foi realizada no software MATLAB R2008b (The MathWorks Inc., Natick, USA).

4.10 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O objetivo do modelo PLS foi encontrar uma relação entre a matriz \mathbf{X} ($m \times n$), com os espectros infravermelhos das amostras, e o vetor \mathbf{y} que armazena os respectivos valores de IV obtidos pela técnica padrão via GC-FID. O modelo PLS utiliza a resposta desejada para cada amostra de calibração na decomposição dos dados em *scores* e *loadings*, assim, é estabelecida uma relação linear entre os *scores* da variável dependente (\mathbf{y} - IV) e os *scores* e *loadings* da variável independente (\mathbf{X} - espectros FTIR-ATR) (ZHANG et al., 2006). No modelo PLS, tanto a variável dependente (\mathbf{y}) como a independente (\mathbf{X}) são usados ao mesmo tempo para encontrar as variáveis latentes, e este novo sistema de eixos descrevem a máxima covariância entre \mathbf{X} e \mathbf{y} (LUNA et al., 2013). De acordo com Valderrama; Braga; Poppi (2007c), na PLS a relação entre a matriz \mathbf{X} e \mathbf{y} é representado como uma relação algébrica linear entre seus *scores* e estes são obtidos pela decomposição das matrizes de dados conforme a Eq. 4 e Eq. 5

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{E} = \sum_{i=1}^A \mathbf{t}_i \cdot \mathbf{p}_i^T + \mathbf{E} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{q}^T + \mathbf{f} = \sum_{i=1}^A \mathbf{t}_i \cdot \mathbf{q}_i^T + \mathbf{f} \quad \text{Eq. 5}$$

onde a matriz \mathbf{E} e \mathbf{f} contêm os resíduos de \mathbf{X} e \mathbf{y} , respectivamente, que são partes que não foram explicadas pelo modelo. O vetor \mathbf{t}_i , que forma as colunas da matriz \mathbf{T} (matriz de *scores*) é chamado de vetor de *scores*, \mathbf{p}_i e \mathbf{q}_i são chamados de *loadings* e A é o número de variáveis latentes usados para a construção do modelo.

Para a construção do modelo PLS foram utilizadas as 38 amostras coletadas de produto "A" e "B" e suas triplicatas totalizando 114 espectros FTIR-ATR com os seus respectivos IV (devido a erros experimentais uma triplicata foi perdida não sendo possível a estimativa do IV no GC-FID, restando somente 113 amostras). Os espectros foram obtidos na região de 3100 até 630 cm^{-1} e foi aplicada uma correção de linha de base. Estes espectros foram organizados numa matriz \mathbf{X} com 113 linhas (amostras ou tempos de reação) e 2471 colunas (variáveis ou comprimentos de onda). No vetor \mathbf{y} foram colocados os respectivos 113 índices de iodo (IV) obtidos através do método cromatográfico padrão. Por meio do algoritmo de seleção de amostras de Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969), dos 113 espectros utilizados foram separados 85 amostras (75,2%) para calibração e 28 amostras

(24,8%) para a validação do modelo. Para a construção do modelo de regressão PLS foi utilizado o software MATLAB R2008b (The MathWorks Inc., Natick, EUA) com as ferramentas do pacote PLS Toolbox 5.2 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, WA – EUA). A amostragem escolhida permitiu avaliar a estabilidade do modelo, pois incluiu amostras de diferentes bateladas, períodos de coleta, produtos e replicatas instrumentais, assim, várias fontes de variação estão presentes nos conjuntos de calibração e validação (WESTAD; MARINI, 2015).

Os espectros (matriz \mathbf{X}) foram centrados na média, o modelo de regressão foi obtido utilizando o algoritmo SIMPLS e a validação cruzada foi do tipo blocos contínuos com 10 amostras (DUPUY et al., 2010). A validação cruzada é uma forma prática e confiável para testar a importância preditiva de cada variável latente da PLS, basicamente é realizado dividindo-se os dados em um determinado número de grupos (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001). Assim, a definição do número de variáveis latentes (LV) do modelo foi realizada pela observação do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Square Error of Cross Validation*) versus o número de LVs (ROHMAN; MAN, 2010).

4.11 Figuras de mérito

Para garantir o desempenho adequado de um método analítico é necessário que este seja validado, nas condições onde será aplicado, por meio de parâmetros conhecidos como figuras de mérito (ASTM, 2012). A validação do modelo de calibração multivariada de primeira ordem por regressão PLS foi realizada através da determinação das seguintes figuras de mérito (SANTOS, 2015; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007a, 2007b): exatidão (RMSEC, RMSEP, e a Elipse de Confiança); *Bias* (viés); linearidade (avaliada qualitativamente pela distribuição aleatória dos resíduos); ajuste (coeficiente de correlação); sensibilidade; sensibilidade analítica; limites de detecção (LD); limite de quantificação (LQ); e a relação de desempenho do desvio (RPD, do inglês *Residual Prediction Deviation*) para os conjuntos de calibração (RPD_{cal}) e validação (RPD_{val}). O *Bias* foi calculado nos conjuntos de calibração, validação cruzada e previsão conforme sugerido por Botelho; Mendes; Sena (2013), seguindo as recomendações da ASTM E1655-05 (ASTM, 2012). No Quadro 1, são apresentadas as equações das figuras de mérito utilizadas.

Quadro 1. Equações das figuras de mérito para o modelo de regressão por PLS*.

$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 1}}$	$Bias = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{n}$	$sensibilidade = \frac{1}{\ b\ }$
$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - v}}$	$sensibilidade\ analítica = \frac{sensibilidade}{\delta x}$	
$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$	$sensibilidade\ analítica^{-1} = \frac{1}{sensibilidade\ analítica}$	
$RPD_{cal} = \frac{DP_{cal}}{RMSECV}$	$Limite\ de\ detecção\ (LD) = 3,3\delta x \frac{1}{sensibilidade}$	
$RPD_{val} = \frac{DP_{val}}{RMSEP}$	$Limite\ de\ quantificação\ (LQ) = 10\delta x \frac{1}{sensibilidade}$	

*(BOTELHO; MENDES; SENA, 2013; HOCEVAR et al., 2012; SANTOS, 2015; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007a, 2007b, 2009).

No quadro 1, o RMSECV é a raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada, o RMSEC é a raiz quadrada do erro quadrático médio da calibração e o RMSEP é a raiz quadrada do erro quadrático médio da previsão. Em que, y_i é o valor de referência para a propriedade de interesse da amostra "i". Na sequência \hat{y}_i é o valor da propriedade de interesse da amostra "i" previsto pelo modelo; n é o número de amostras previstas de acordo com o respectivo processo de validação cruzada (RMSECV), de calibração (RMSEC) e de predição (RMSEP), e v é o número de graus de liberdade (ou número de $LV + 1$, para dados centrados na média) (SANTOS, 2015; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009). Na sensibilidade "b" é o vetor de coeficientes de regressão. Já nos parâmetros sensibilidade analítica, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), o símbolo " δx " representa o desvio padrão do sinal de referência do equipamento, ou seja, o sinal do "branco" (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007a, 2007b). Na relação de desempenho do desvio de calibração e validação (RDP_{cal} e RDP_{val}), o DP_{cal} e o DP_{val} são os desvios padrões dos valores de referência dos conjuntos de calibração e validação, respectivamente (HOCEVAR et al., 2012; SANTOS, 2015). Também foi aplicada a elipse de confiança (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009) para verificar se os valores estimados para a inclinação e intercepto estão fora de um intervalo de confiança pré-estabelecido, indicando erros sistemáticos entre os valores de referência e os valores previstos pelo modelo de regressão. As figuras de mérito foram obtidas com auxílio do software MATLAB R2008b (The MathWorks Inc., Natick, EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Monitoramento da reação de hidrogenação usando GC-FID e Redes Neurais

As condições cromatográficas usadas foram adequadas para a separação e identificação dos ácidos graxos das amostras de óleo e gordura hidrogenada de soja coletadas ao longo do processo de hidrogenação. A Figura 5 apresenta o cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME) presentes no óleo de soja (T00), a Figura 6 apresenta os FAMEs presentes na gordura hidrogenada no final do processo (T40) e a Figura 7 proporciona a sobreposição dos picos identificados dos FAMEs presentes nas amostras de gordura estudadas, desde o início até o final do processo de hidrogenação.

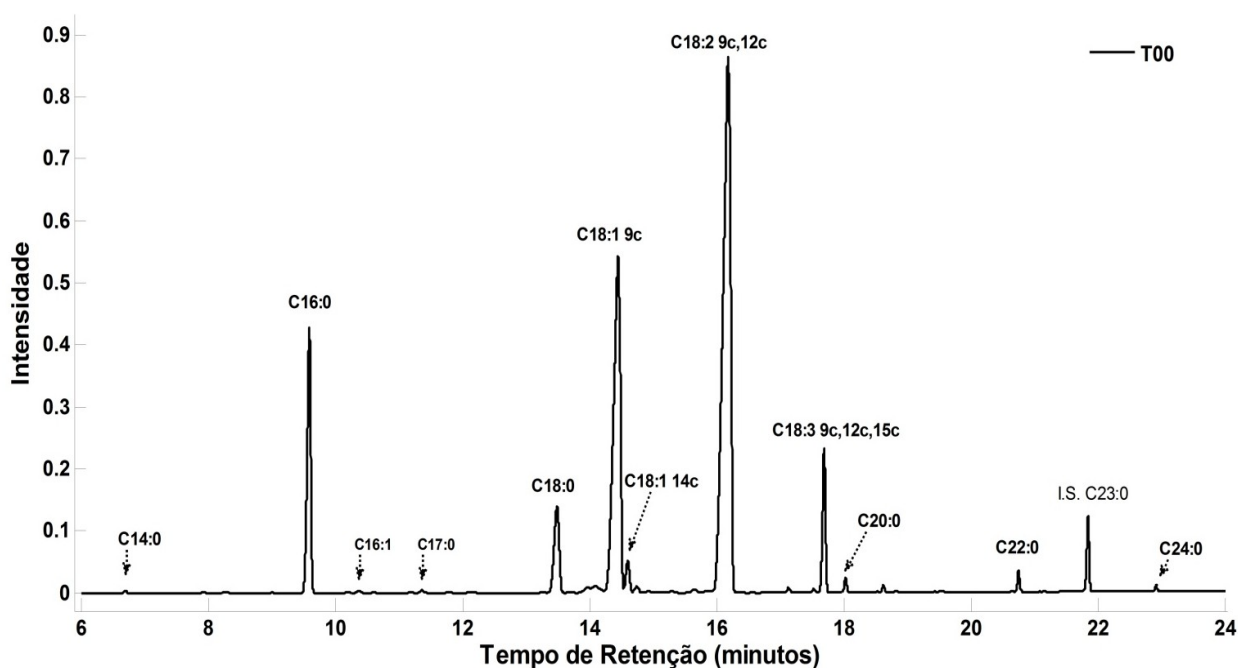


Figura 5 – Cromatograma médio dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) presentes no óleo de soja, no início da reação de hidrogenação (T00). O padrão interno (I.S.) utilizado foi o C23:0.

A partir das Figuras 5, 6 e 7 podem ser observadas as alterações na composição dos ácidos graxos do óleo de soja em cada etapa da reação até a obtenção final da gordura parcialmente hidrogenada (T40).

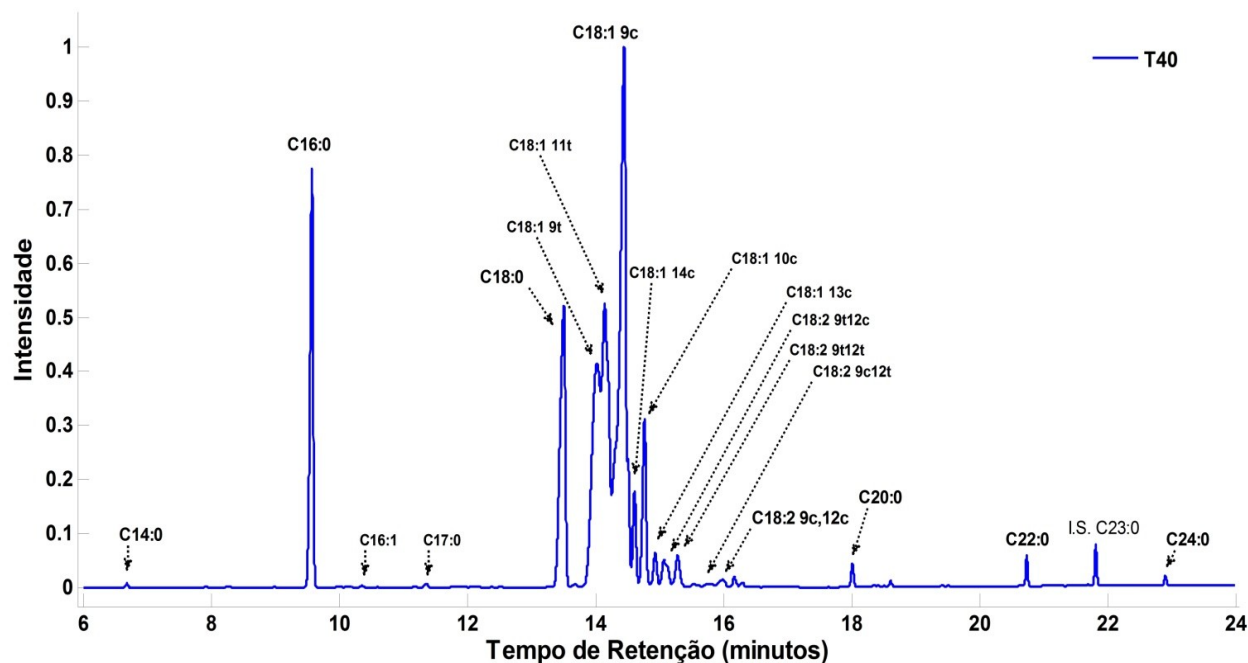


Figura 6 – Cromatograma médio dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) presentes na gordura parcialmente hidrogenada de soja, no final da reação de hidrogenação do óleo de soja (T40). O padrão interno (I.S.) utilizado foi o C23:0.

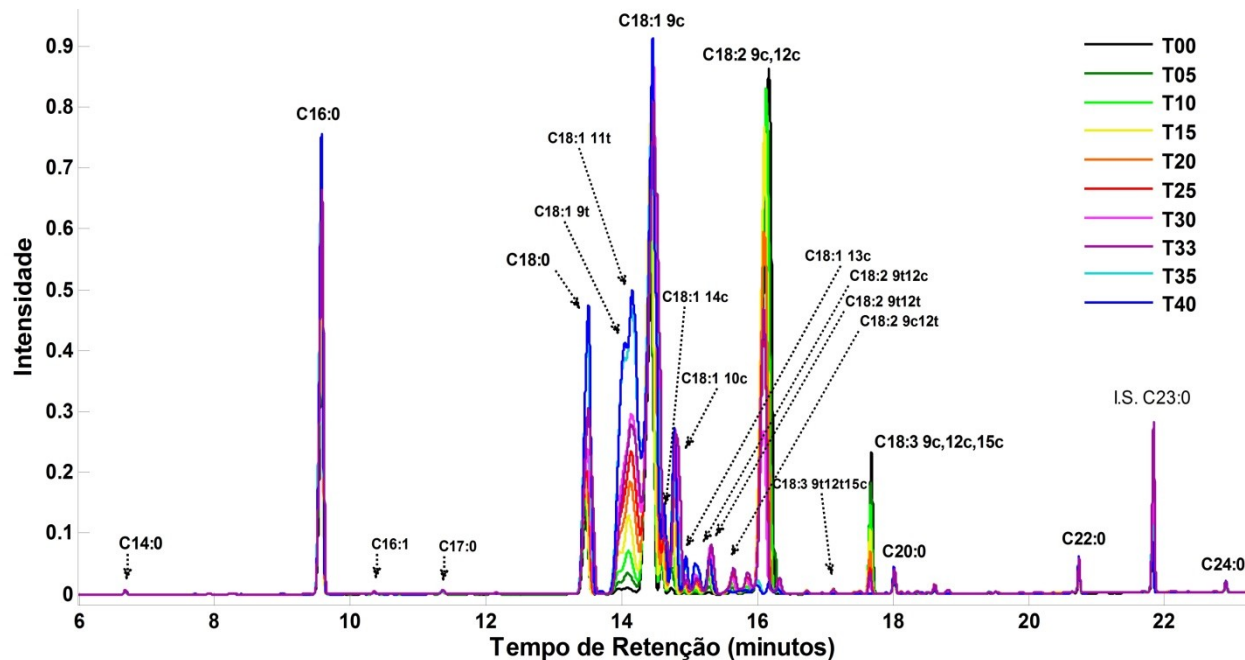


Figura 7 – Cromatograma médio dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) da gordura parcialmente hidrogenada de soja (cromatograma médio para o mesmo tempo de coleta) durante a hidrogenação em um reator industrial. O padrão interno (I.S.) utilizado foi o C23:0.

Verifica-se nas Tabelas 5 e 6 as concentrações dos ácidos graxos predominantes nas amostras estudadas. No óleo de soja, inicialmente, as maiores concentrações em média para os produtos A e B foram dos ácidos palmítico (10,85%), esteárico (5,19%), oléico (28,24%), linoléico (47,65%) e alfa-linolênico (LNA - C18:3 9c,12c,15c, 4,95%). Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Gunstone (2011) e Zambiasi et al. (2007).

Foram identificados isômeros *trans* dos ácidos graxos oléico (C18:1 *trans*), linoléico (C18:2 *trans*) e alfa-linolênico (C18:2 *trans*), nas amostras iniciais de óleo de soja (T00), obtendo o somatório de 1,38%, em média. Os isômeros *trans* dos ácidos graxos oléico foram representados pelos ácidos graxos C18:1 9*t* e C18:1 11*t*; os isômeros *trans* do linoléico foram representados pelos ácidos graxos C18:2 9*t*,12*c*; C18:2 9*t*,12*t* e C18:2 9*c*,9*t*; e os isômeros *trans* do alfa-linolênico foi representado pelo C18:3 9*t*, 12*t*, 15*c*. De acordo com Gunstone (2011) a presença destes ácidos graxos neste tipo de amostra (óleo de soja), está associada ao processo de refino ao qual o óleo é submetido, mais especificamente na desodorização. Nesta etapa o óleo é submetido à destilação para remoção dos compostos voláteis, sendo realizado sob baixa pressão e temperaturas variando entre 180 – 250 °C. Conforme Gupta (2010a) a utilização de temperaturas inferiores a 200 °C evitaria a formação destes ácidos.

Durante a hidrogenação, o ácido graxo esteárico (C18:0), oléico (C18:1 9*c*), e os isômeros *trans* do C18:1 (C18:1 9*t*; 18:1 11*t*) aumentaram, e os ácidos graxos linoléico (C18:2 9*c*,12*c*) e alfa-linolênico (C18:3 9*c*, 12, 15*c*) diminuíram, todos estes de maneira significativa. Além da reação de hidrogenação, estas modificações se originaram devido a uma série de outros processos que ocorrem paralelamente, como as reações de isomerização geométrica e posicional nos ácidos graxos insaturados (JOVANOVIC, 1998).

Nas Tabelas 5 e 6 também pode ser observado o comportamento do IV ao alterar a concentração dos ácidos graxos, dos produtos “A” e “B”, durante o processo de hidrogenação industrial do óleo de soja. O IV foi diminuindo durante o processo de hidrogenação, e no decorrer do processo observou-se a redução significativa no IV nos produtos “A” e “B”, em média, de 125,75 para 60,04 e de 128,60 para 82,90 $\text{gl}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$ óleo, respectivamente. O índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo (LI et al., 1999), ou seja, gorduras mais hidrogenadas apresentam valores de IV menores (GUPTA, 2010). Estes valores de IV estão de acordo encontrados na literatura (LIST et al., 2000; SHIN et al., 2012).

Outros dados importantes também podem ser apreciados na Tabela 5 e 6, que são os valores do somatório total dos ácidos graxos saturados (SFA), insaturados (UFA), *trans* (TFA), monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA) em cada etapa do processo de hidrogenação parcial do óleo de soja. No mesmo processo, ocorreu um significativo aumento dos SFA de 17,77 para 35,09% no “A” e de 16,89 para 22,37% no “B”; uma importante redução dos UFA de 82,25 para 64,94% no “A” e de 82,82 para 77,46% no “B”, dos quais aumenta significativamente a concentração dos MUFA de 30,3 para 63,09% no “A” e de 28,56 para 63,31% no “B”, e dos TFA de 1,41 para 28,45 % no “A” e de 1,36 para 20,72 % no “B”, e diminui intensamente a concentração dos PUFA de 51,93 para 1,82% no “A” e de 54,23 para 14,13% no “B”.

Como na maioria dos trabalhos científicos que envolveram a reação de hidrogenação de óleos vegetais (DIJKSTRA, 2012; KARABULUT; KAYAHAN; YAPRAK, 2003; LI et al., 2009b), as características finais dos produtos “A” e “B” estão dentro do esperado para a reação de hidrogenação de um óleo vegetal com alto teor de gordura poli-insaturada que resultou em uma gordura parcialmente sólida, com alto teor de gordura saturada e melhor estabilidade oxidativa, porém com um alto teor de ácidos graxos *trans*.

Tabela 5 – Índice de iodo (IV) e teor dos ácidos graxos (% em massa) durante a hidrogenação industrial do óleo de soja (**Produto A**).

	Monitoramento durante o processo de hidrogenação (tempo em minutos) ^a								
	Tempo 00	Tempo 05	Tempo 10	Tempo 15	Tempo 20	Tempo 25	Tempo 30	Tempo 35	Tempo 40
IV (g I₂.100g⁻¹ óleo)	125,75 ± 0,14	118,40 ± 1,35	110,84 ± 1,85	100,65 ± 2,11	92,66 ± 2,81	83,76 ± 5,36	76,13 ± 1,54	61,34 ± 2,55	60,04 ± 0,36
C14:0 (%)	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,01
C16:0 (%)	10,89 ± 0,08	10,97 ± 0,20	11,16 ± 0,39	11,34 ± 0,61	11,67 ± 0,87	12,03 ± 1,30	12,02 ± 1,40	15,77 ± 1,56	15,40 ± 0,15
C16:1 (%)	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,05 ± 0,01
C18:0 (%)	5,53 ± 0,03	5,48 ± 0,29	5,57 ± 0,48	5,69 ± 0,51	5,99 ± 0,15	6,42 ± 0,50	7,64 ± 0,06	16,51 ± 3,22	17,77 ± 0,33
^b C18:1 (cis) (%)	28,86 ± 0,07	33,06 ± 1,13	37,39 ± 1,41	42,58 ± 1,57	46,38 ± 1,95	50,08 ± 2,89	49,53 ± 1,56	35,55 ± 7,34	35,70 ± 1,35
^b C18:1 (trans) (%)	1,16 ± 0,17	3,59 ± 1,07	5,72 ± 2,05	9,86 ± 2,71	12,95 ± 1,26	16,93 ± 1,43	23,33 ± 6,23	27,47 ± 6,26	27,20 ± 1,36
^b C18:2 (cis) (%)	46,74 ± 0,11	40,92 ± 1,69	34,82 ± 2,56	25,76 ± 3,06	18,54 ± 1,80	10,36 ± 3,77	3,79 ± 2,94	0,92 ± 0,52	0,56 ± 0,02
^b C18:2 (trans) (%)	0,18 ± 0,01	0,72 ± 0,28	1,24 ± 0,46	1,87 ± 0,38	2,15 ± 0,18	2,16 ± 0,13	1,89 ± 0,23	1,54 ± 0,37	1,24 ± 0,13
^b C18:3 (cis) (%)	4,92 ± 0,04	3,53 ± 0,28	2,32 ± 0,41	1,13 ± 0,30	0,55 ± 0,17	0,18 ± 0,14	0,03 ± 0,03	0,004 ± 0,004	0,002 ± 0,001
^b C18:3 (trans) (%)	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01
C20:0 (%)	0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,46 ± 0,02	0,47 ± 0,03	0,48 ± 0,01	0,50 ± 0,05	0,50 ± 0,06	0,68 ± 0,05	0,67 ± 0,01
C20:1 (%)	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,18 ± 0,03	0,16 ± 0,05	0,14 ± 0,01
C22:0 (%)	0,51 ± 0,01	0,52 ± 0,01	0,53 ± 0,02	0,54 ± 0,03	0,55 ± 0,04	0,57 ± 0,06	0,56 ± 0,06	0,74 ± 0,07	0,72 ± 0,02
C24:0 (%)	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,27 ± 0,03	0,26 ± 0,01
SFA: ΣAG Saturados (%)	17,77 ± 0,11	17,80 ± 0,51	18,11 ± 0,92	18,43 ± 1,17	19,08 ± 1,10	19,94 ± 1,94	21,14 ± 1,59	34,25 ± 2,81	35,09 ± 0,53
UFA: ΣAG Insaturados (%)	82,25 ± 0,11	82,22 ± 0,51	81,91 ± 0,92	81,59 ± 1,17	80,94 ± 1,10	80,09 ± 1,95	78,89 ± 1,59	65,79 ± 2,80	64,94 ± 0,52
TFA: ΣAG Trans (%)	1,41 ± 0,18	4,38 ± 1,35	7,05 ± 2,50	11,80 ± 3,05	15,16 ± 1,14	19,15 ± 1,35	25,26 ± 6,02	29,03 ± 6,55	28,45 ± 1,33
MUFA: ΣAG Monoinsaturados (%)	30,30 ± 0,16	36,93 ± 2,20	43,39 ± 3,45	52,72 ± 4,12	59,62 ± 0,86	67,29 ± 2,18	73,11 ± 4,75	63,24 ± 2,84	63,09 ± 0,65
PUFA: ΣAG Poliinsaturados (%)	51,93 ± 0,09	45,27 ± 1,69	38,49 ± 2,52	28,84 ± 3,02	21,30 ± 1,87	12,77 ± 3,92	5,75 ± 3,17	2,51 ± 0,23	1,82 ± 0,13

^a Média das triplicatas das bateladas do produto A ± desvio padrão. ^b Somatório dos respectivos ácidos graxos isômeros. **Σ**: indica somatória dos **AG** (ácidos graxos) saturados (SFA), insaturados (UFA), monoinsaturados (MUFA), poli-insaturados (PUFA) e *trans* (TFA).

Tabela 6 – Índice de iodo (IV) e teor dos ácidos graxos (% em massa) durante a hidrogenação industrial do óleo de soja (**Produto B**).

	Monitoramento durante o processo de hidrogenação (tempo em minutos) ^a							
	Tempo 00	Tempo 05	Tempo 10	Tempo 15	Tempo 20	Tempo 25	Tempo 30	Tempo 33
IV (g I₂.100g⁻¹ óleo)	128,60 ± 2,26	123,44 ± 3,58	117,21 ± 3,09	109,50 ± 3,18	99,79 ± 4,19	92,66 ± 3,51	86,29 ± 3,21	82,90 ± 0,24
C14:0 (%)	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01
C16:0 (%)	10,82 ± 0,07	10,85 ± 0,10	10,90 ± 0,05	10,96 ± 0,04	11,11 ± 0,05	11,15 ± 0,05	11,21 ± 0,04	11,16 ± 0,04
C16:1 (%)	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01
C18:0 (%)	4,86 ± 0,06	5,23 ± 0,13	5,60 ± 0,39	5,86 ± 0,64	6,40 ± 1,00	6,98 ± 1,21	8,01 ± 1,56	9,95 ± 0,13
^b C18:1 (cis) (%)	27,62 ± 1,76	30,20 ± 3,30	33,26 ± 3,70	37,17 ± 4,59	41,66 ± 5,28	39,58 ± 5,52	46,04 ± 3,47	44,39 ± 0,16
^b C18:1 (trans) (%)	0,69 ± 0,52	2,13 ± 1,16	4,23 ± 1,72	7,21 ± 2,67	11,01 ± 3,81	12,68 ± 6,04	17,17 ± 2,91	18,72 ± 0,24
^b C18:2 (cis) (%)	48,56 ± 1,67	44,68 ± 3,59	39,61 ± 4,37	32,98 ± 5,88	24,70 ± 7,37	16,39 ± 8,98	13,62 ± 4,13	11,72 ± 0,20
^b C18:2 (trans) (%)	0,42 ± 0,27	0,72 ± 0,33	1,15 ± 0,45	1,59 ± 0,44	1,88 ± 0,34	1,78 ± 0,70	1,70 ± 0,28	1,92 ± 0,01
^b C18:3 (cis) (%)	4,98 ± 0,44	4,13 ± 0,76	3,25 ± 0,86	2,28 ± 0,87	1,36 ± 0,77	0,75 ± 0,59	0,49 ± 0,30	0,41 ± 0,04
^b C18:3 (trans) (%)	0,25 ± 0,18	0,25 ± 0,16	0,24 ± 0,14	0,21 ± 0,13	0,16 ± 0,11	0,11 ± 0,09	0,08 ± 0,07	0,08 ± 0,01
C20:0 (%)	0,41 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,41 ± 0,02	0,42 ± 0,02	0,43 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,45 ± 0,01
C20:1 (%)	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01
C22:0 (%)	0,46 ± 0,02	0,47 ± 0,02	0,47 ± 0,02	0,46 ± 0,03	0,47 ± 0,02	0,48 ± 0,02	0,49 ± 0,02	0,49 ± 0,02
C24:0 (%)	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01
SFA: ΣAG Saturados (%)	16,89 ± 0,13	17,31 ± 0,12	17,73 ± 0,37	18,02 ± 0,65	18,75 ± 1,00	19,38 ± 1,19	20,49 ± 1,62	22,37 ± 0,15
UFA: ΣAG Insaturados (%)	82,82 ± 0,22	82,43 ± 0,28	82,04 ± 0,53	81,75 ± 0,77	81,05 ± 1,09	80,47 ± 1,26	79,36 ± 1,63	77,46 ± 0,14
TFA: ΣAG Trans (%)	1,36 ± 0,74	3,11 ± 1,27	5,62 ± 1,97	9,02 ± 2,93	13,05 ± 3,94	16,36 ± 3,92	18,96 ± 2,58	20,72 ± 0,23
MUFA: ΣAG Monoinsaturados (%)	28,56 ± 2,17	32,56 ± 4,44	37,75 ± 5,41	44,64 ± 7,25	52,91 ± 9,07	59,03 ± 8,80	63,44 ± 6,38	63,31 ± 0,31
PUFA: ΣAG Poliinsaturados (%)	54,23 ± 2,11	49,81 ± 4,32	44,26 ± 5,01	37,09 ± 6,52	28,11 ± 8,03	21,42 ± 7,63	15,90 ± 4,76	14,13 ± 0,24

^a Média das triplicatas das bateladas do produto B ± desvio padrão. ^b Somatório dos respectivos ácidos graxos isômeros. Σ: indica somatória dos **AG** (ácidos graxos) saturados (SFA), insaturados (UFA), monoinsaturados (MUFA), poli-insaturados (PUFA) e *trans* (TFA).

Os valores de IV e os teores de ácidos graxos obtidos das amostras serviram como variáveis de entrada para o SOM. Após a etapa de treinamento (Figura 1S, disponível no Apêndice deste trabalho), foi gerado um mapa topológico (distribuição das amostras) e para cada parâmetro foi avaliado o respectivo mapa de pesos. As Figuras 8 e 9 ilustram os mapas de pesos, sobrepostos pelo mapa topológico, das variáveis mais importantes para a segmentação das amostras. Na escala de cores, ao lado de cada gráfico, podem ser observadas as quantidades conforme sua unidade de medida. Os demais mapas estão disponíveis no Apêndice deste trabalho (Figura 2S, disponível no Apêndice deste trabalho), pois a variação na quantidade dos ácidos graxos C14:0, C16:0, C16:1, C20:0, C20:1, C22:0, C24:0 e o somatório dos isômeros C18:3 (*trans*) não influenciaram na segmentação das amostras ou, como esperado (GUPTA, 2010; O'BRIEN, 2009), não foi expressiva durante a hidrogenação do óleo de soja.

No mapa topológico, cada amostra (codificada em função do tempo de reação T00 até T40 e produto/batelada) é associada ao respectivo neurônio vencedor, ou seja, aquele que melhor representa a amostra no SOM. Nos mapas de peso os valores observados para as variáveis de entrada (ácidos graxos e IV) são indicados pela escala de cores na respectiva unidade, e para as repetições que apresentam o mesmo neurônio vencedor o nome foi registrado uma única vez para facilitar a visualização. Poucas amostras (T10B3, T15A2, T15B2, T15B3, T15B1, T20B2 e T35A2) tiveram dois neurônios vencedores para as replicatas, indicando uma boa reprodutibilidade da técnica analítica e que o SOM possui um tamanho ideal para segmentar as amostras sem provocar dispersão das repetições (BONA et al., 2012).

Na Figura 8 é possível observar que o SOM segmentou as amostras em função do tempo de reação de hidrogenação baseado principalmente no IV. Além disso, como esperado, a variável IV tem correlação positiva com a quantidade de PUFA, ácido linoléico (C18:2 *cis*) e linolênico (C18:3 *cis*) (Figura 8). A relação gráfica é confirmada pelos coeficientes de correlação linear entre o IV e as variáveis citadas que são, respectivamente, 0,9847, 0,9842 e 0,9013. Por outro lado, nota-se também que o IV está inversamente relacionado com as variáveis TFA e C18:1(*trans*) com coeficientes de correlação linear de - 0,9492 e - 0,9454, respectivamente. Esses resultados confirmam que durante o processo de hidrogenação a redução na quantidade de insaturações é acompanhada pela formação de isômeros *trans* que são termodinamicamente mais estáveis (CUNHA, 2003; JOVANOVIĆ, 1998; JOVANOVIĆ et al., 2000).

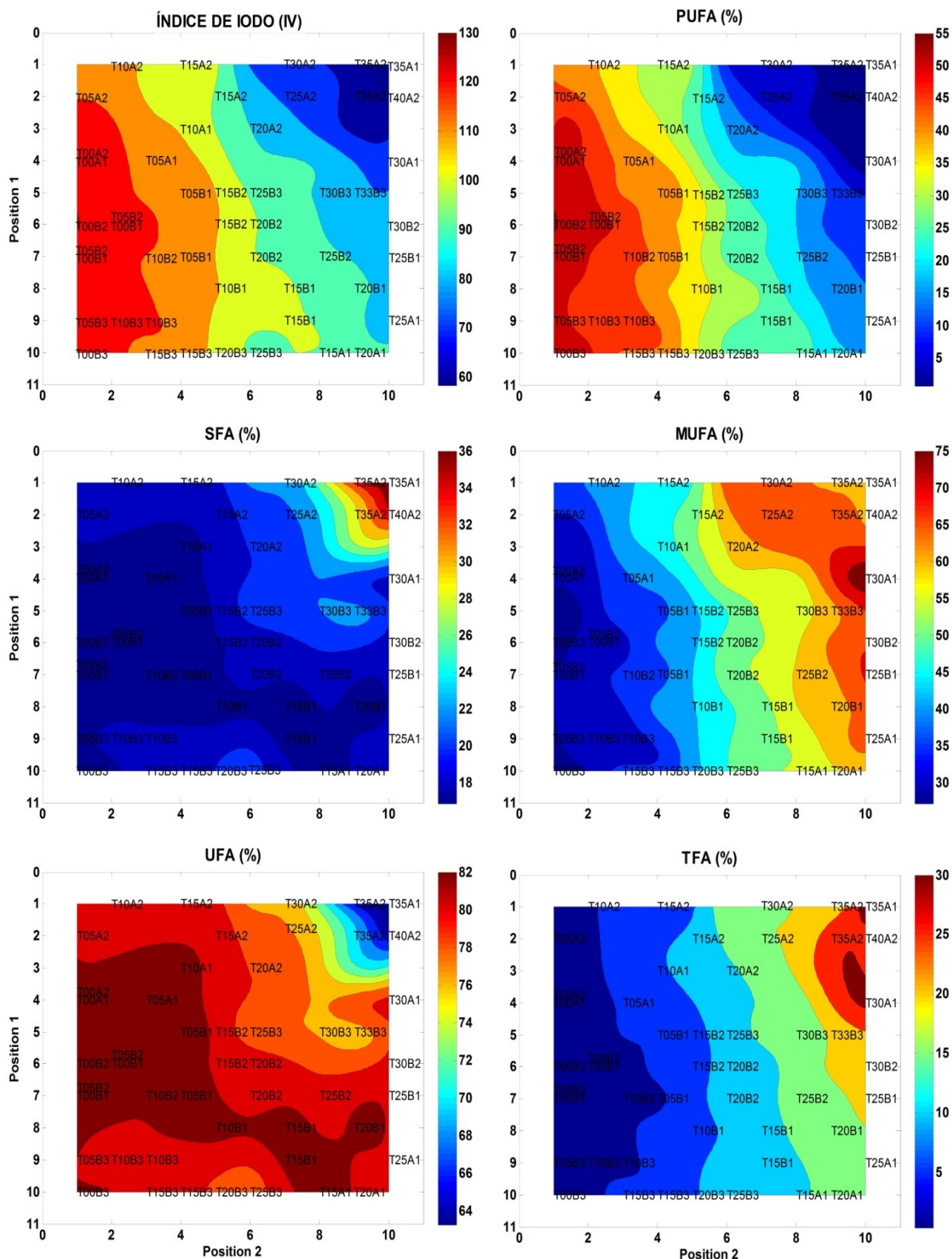


Figura 8 – Mapas de peso sobrepostos pelo mapa topológico para o índice de iodo (IV) e somatórios dos ácidos graxos saturados (SFA), insaturados (UFA), *trans* (TFA), monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA). As amostras estão codificadas em função do tempo de reação T00 até T40 e produto/batelada. Na escala de cores as unidades são $\text{g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ óleo para o IV e porcentagem (w/w) para os ácidos graxos. *Position 1* e *Position 2*, indicam a posição do neurônio vencedor.

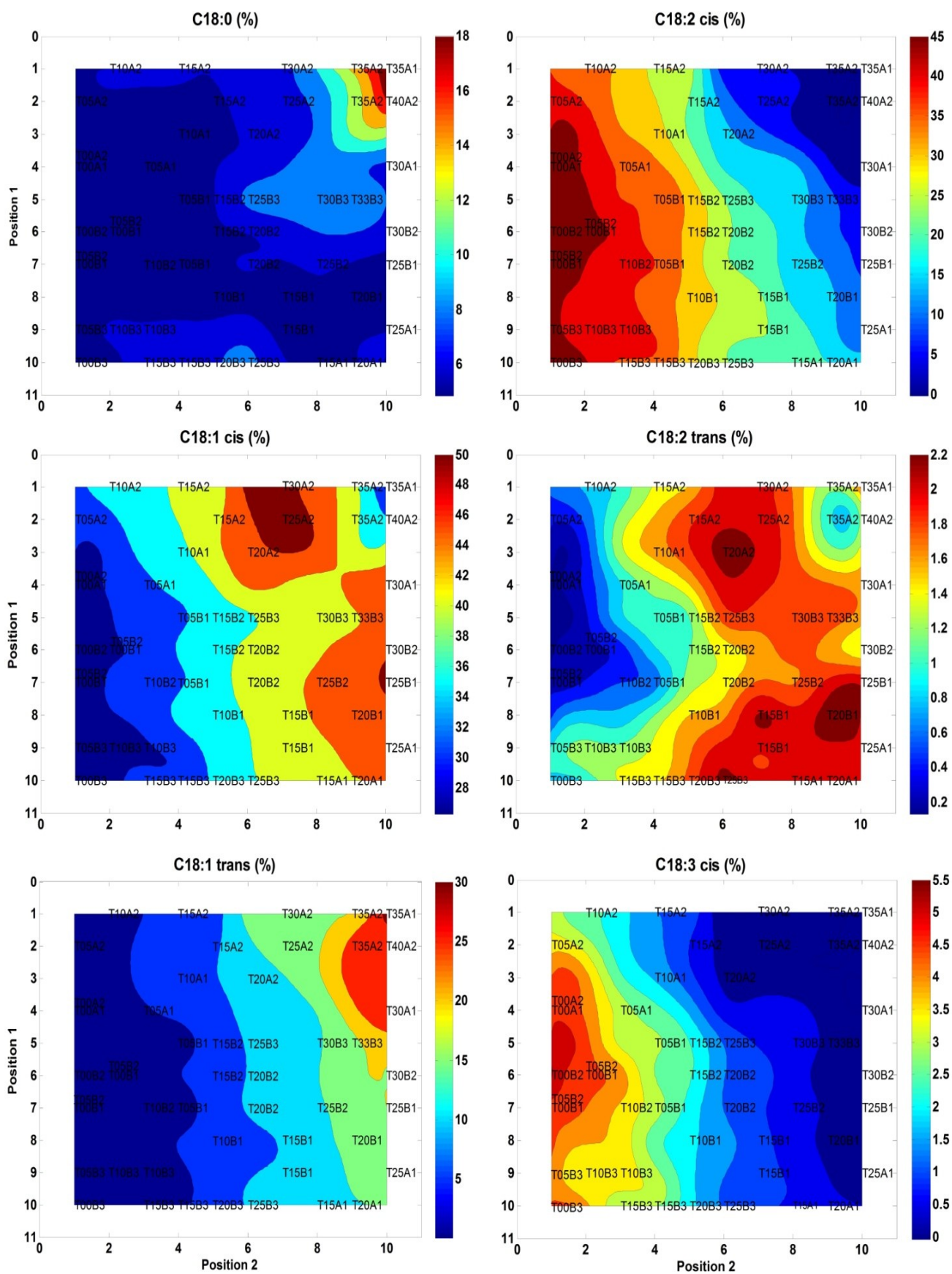


Figura 9 – Mapas de peso sobrepostos pelo mapa topológico para o ácido esteárico (C18:0), *cis* do C18:3 e os isômeros *cis* e *trans* dos ácidos graxos C18:1 e C18:2. As amostras estão codificadas em função do tempo de reação T00 até T40 e produto/batelada. Na escala de cores as unidades são em porcentagem (*w/w*). *Position 1* e *Position 2*, indicam a posição do neurônio vencedor.

Analisando os mapas de peso das Figuras 8 e 9, também foi observado que as amostras entre os tempos T00 até T10 apresentaram altos teores de PUFA e C18:2(*cis*), as amostras entre os tempos T15 e T20 possuem quantidades intermediárias e as amostras dos tempos T25 até T40 são as de menor valor para esses ácidos graxos. Já as amostras entre os tempos T25 e T30 apresentam altos teores de MUFA e C18:1 (*cis*), as amostras entre os tempos T35 e T40, por sua vez, destacaram-se pelos teores de TFA, C18:1(*trans*) e C18:0. De acordo com os dados da literatura (GUPTA, 2010), era previsto a completa conversão do C18:3 com um IV em torno de 100 (T15 a T20) e do C18:2 com um IV em torno de 60 (T35 a T40).

Gupta (2010a) indicou que para o óleo de soja a quantidade de C18:3 se anula a um valor próximo de IV igual a 100, pela Figura 9 foi possível observar um comportamento similar para os dados coletados. O mesmo autor sugeriu um aumento da quantidade de C18:1 até um valor de IV em torno de 80, devido à saturação do C18:3 em C18:2 e posteriormente em C18:1, durante a hidrogenação. Com a redução do IV para valores menores que 80 ocorre a conversão do C18:1 em C18:0, sendo observado um significativo aumento dos SFA nas amostras. Todas essas sugestões são claramente confirmadas pelos mapas de peso do SOM. Nesse mesmo ponto, IV igual a 80, observou-se um aumento mais significativo dos SFA nas amostras.

Foi observado também um aumento do ácido graxo C18:1(*cis*) até o tempo T30 (IV 84) seguido por um acentuado decréscimo até T40 (IV 60). Para hidrogenação do óleo de soja é esperado que primeiramente o ácido graxo C18:3 seja convertido em C18:2 e esse na sequência em C18:1. O aumento do C18:1 ocorre até IV em torno de 80, depois desse ponto inicia-se a conversão do C18:1 em C18:0 consequentemente aumentando SFA. O aumento de TFA ocorre até um valor de IV próximo a 60 (T40), após esse ponto começa a ocorrer um decréscimo devido a conversão do C18:1(*trans*) em C18:0 (GUPTA, 2010). Por uma condição imposta pela indústria, para os produtos analisados a reação de hidrogenação foi encerrada no instante que o índice de iodo atingiu um valor em torno de 60 para a gordura A e 80 para a gordura B. Portanto, não foi possível observar nos dados aqui reportados esse decréscimo nos TFA e a conversão do C18:1(*trans*) em C18:0.

Jovanović et al. (2000a) propuseram um modelo para estimar as constantes de velocidade da reação de hidrogenação do óleo de soja e a sequência das reações de hidrogenação e isomerização a partir do ácido linolênico (Figura 10). De acordo com os valores obtidos, as conversões do C18:3 para C18:2 e C18:2 para C18:1 são rápidas. No entanto, as interconversões entre os isômeros, $C18:3(cis) \rightleftharpoons C18:3(trans)$

e $C18:2(cis) \rightleftharpoons C18:2(trans)$, apresentam velocidades da ordem de 10 a 100 vezes menores do que as respectivas reações de saturação. Diferentemente, no caso do $C18:1$ a conversão do isômero *cis* para o *trans* é 10.000 vezes mais rápida que a reação de hidrogenação ($C18:1 \rightarrow C18:0$) pois o isômero *trans* é termodinamicamente mais estável e menos sensíveis à hidrogenação adicional do que os isômeros *cis* (CUNHA, 2003; JOVANOVIĆ, 1998; JOVANOVIĆ et al., 2000; KARABULUT; KAYAHAN; YAPRAK, 2003; LIU; INBARAJ; CHEN, 2007). Essa sequência de reações e a formação dos isômeros *trans* também são observadas através da inspeção dos mapas de peso dispostos nas Figuras 8 e 9.

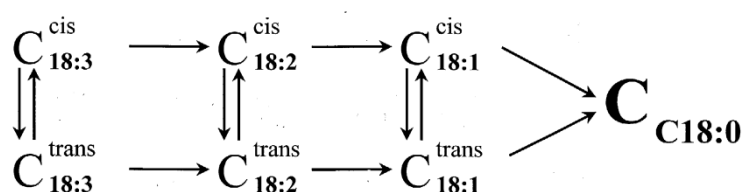


Figura 10 – Sequência das reações de hidrogenação e isomerização a partir do $C18:3$ *cis* e *trans* (JOVANOVIĆ et al., 2000).

A aplicação do SOM em combinação com os gráficos de evolução da concentração dos ácidos graxos mostrou ser uma eficiente ferramenta para a exploração de dados industriais obtidos durante o processo de hidrogenação do óleo de soja. Sendo um método não linear para redução e agrupamento de dados, o SOM conseguiu explicar de maneira gráfica as principais variações dos dados e acompanhou o comportamento dos ácidos graxos e o IV durante o processo de hidrogenação. O SOM foi capaz de organizar em duas dimensões os dados obtidos em grupos (*clusters*) e apresentou nos mapas de peso a relação entre as variáveis monitoradas durante o processo de hidrogenação. Ressalta-se que a saída gráfica do SOM é diretamente interpretada sem a necessidade de conhecimentos aprofundados em estatística e análise multivariada.

5.2 Monitoramento da reação de hidrogenação usando FTIR e PLS

Na Figura 11 são mostrados os espectros médios obtidos (com correção de linha de base) para as amostras de gordura parcialmente hidrogenadas coletadas durante o processo de hidrogenação. Os espectros indicaram que, em determinadas bandas, existem diferenças em função do tempo de reação. Neste caso as informações obtidas nessas bandas podem ser utilizadas para a identificação dos grupos funcionais presentes, aplicar em modelos matemáticos para quantificação de algum parâmetros físico-químico dos constituintes de óleos e gorduras por meio de análise multivariada (DENG et al., 2012; ZHANG et al., 2012).

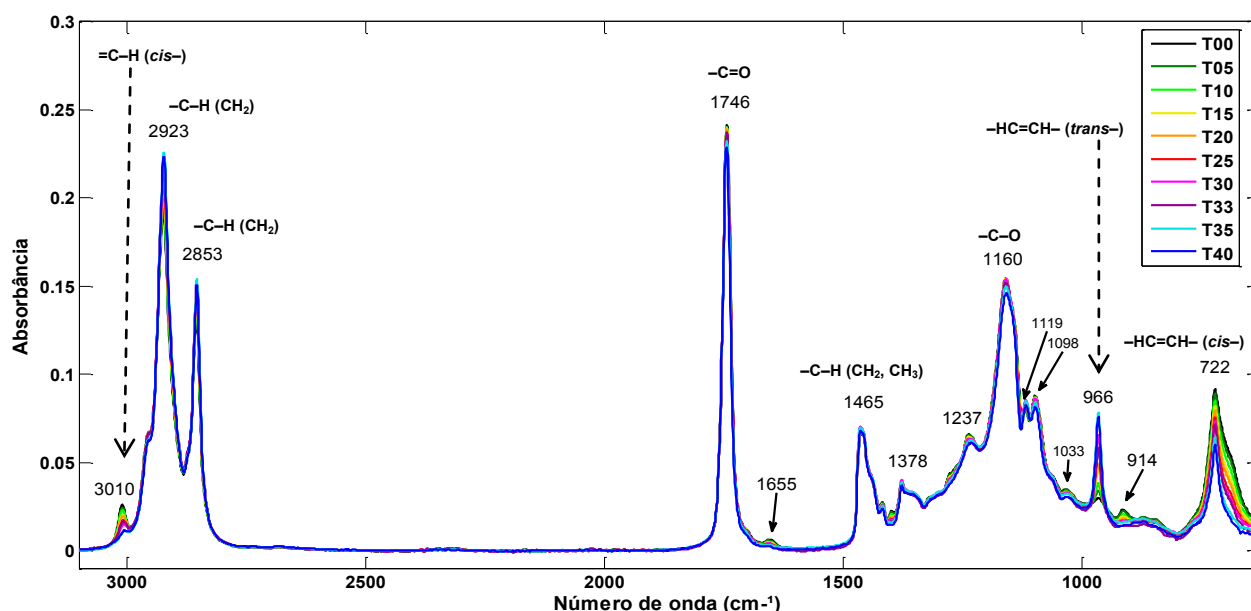


Figura 11 – Espectros FTIR-ATR (média para o mesmo tempo de coleta) obtidos para as amostras coletada durante o processo de hidrogenação em reator industrial.

O espectro FTIR-ATR da Figura 11, exibiu vibrações de alongamento fundamentais, com combinações amplas e sobrepostas e harmônicos específicos desta faixa de número de onda ($3100 - 630 \text{ cm}^{-1}$), cujas designações estão de acordo com as relacionadas na Tabela 3. A banda em 1746 cm^{-1} indica o grupo funcional carboxila característico dos ésteres que constituem os ácidos graxos dos óleos vegetais (VLACHOS et al., 2006). Destacam-se as bandas de absorção 3010 , 2923 e 2853 cm^{-1} (Figura 12), uma vez que a intensidade destas bandas fornece informações diretas sobre a proporção de ácidos graxos insaturados (*cis*) e saturados (GUILLÉN; CABO, 1997a). A banda no número de onda de 3010 cm^{-1} pode sugerir alterações na composição de óleos vegetais principalmente na proporção de grupos acil linolênico

ou linoléico (VLACHOS et al., 2006). De acordo com os espectros obtidos (Figura 12), a banda de 3010 cm^{-1} diminuiu ao longo do processo de hidrogenação, enquanto que as bandas em 2923 e 2853 cm^{-1} (ligações saturadas) aumentaram.

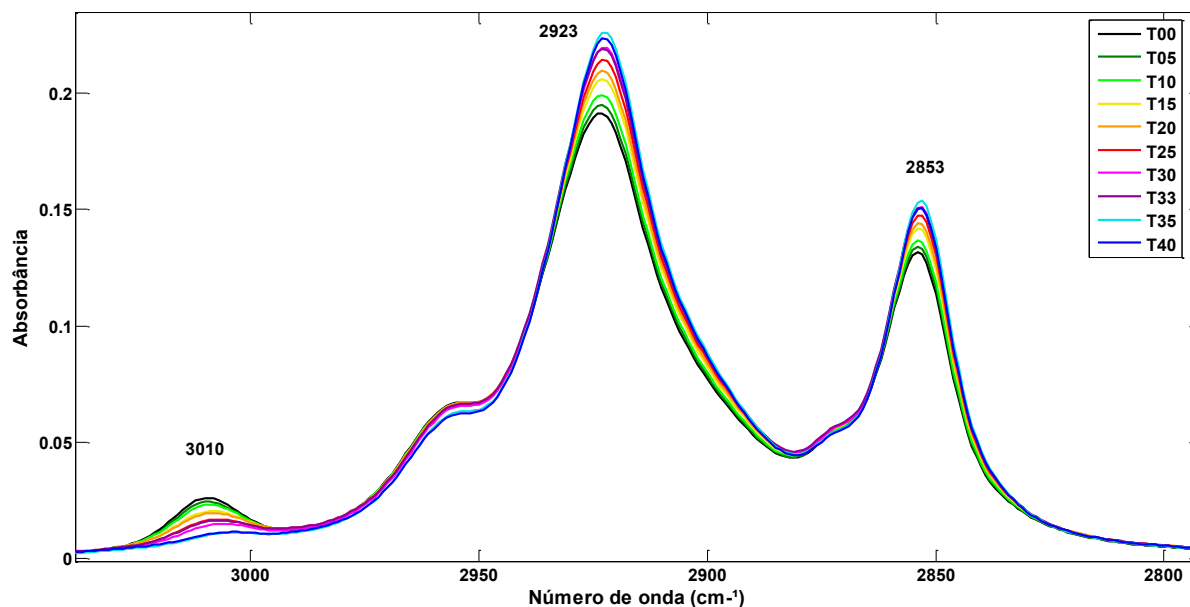


Figura 12 – Principais bandas de absorção (de 3100 a 2780 cm^{-1}) dos espectros FTIR-ATR obtidos para as amostras coletadas durante o processo de hidrogenação em reator industrial.

Por outro lado, a banda em 966 cm^{-1} (Figura 13) é importante para a identificação dos ácidos graxos *trans* (TYBURCZY; MOSSOBA; RADER, 2013), e neste caso aumentou ao longo do processo de hidrogenação. Do mesmo modo que a banda em 3010 cm^{-1} , as bandas em 914 e 722 cm^{-1} mostraram o efeito da redução dos ácidos graxos insaturados (*cis*) no decorrer do processo.

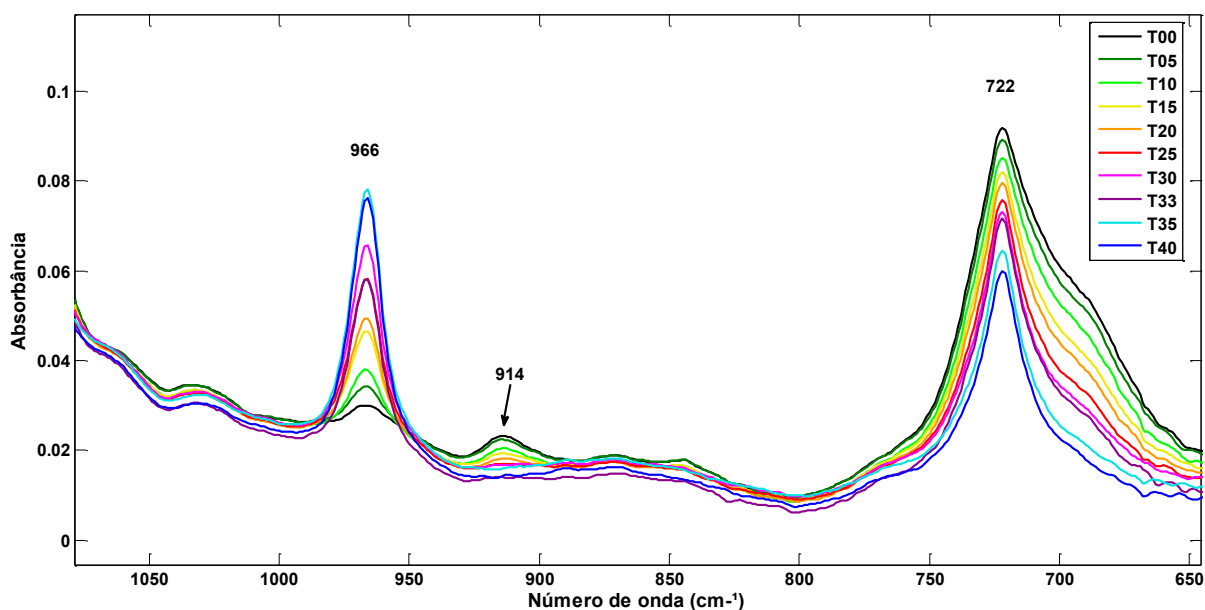


Figura 13 – Principais bandas de absorção (de 1050 a 630 cm^{-1}) dos espectros FTIR-ATR obtidos da gordura parcialmente hidrogenada durante o processo de hidrogenação em reator industrial.

A partir dos 113 espectros FTIR-ATR das amostras e seus respectivos índices de iodo (IV), obtidos pela metodologia oficial (AOCS Cd 1c-85), foi construído um modelo de regressão PLS. O modelo foi composto de dados espectrais (absorbância para cada número de onda) das amostras (**X**), e o respectivo valor do índice de iodo (**y**). Na Tabela 7 são apresentadas as informações utilizadas para construção do modelo de regressão PLS.

Tabela 7 – Descrição dos dados utilizado para elaborar o modelo de regressão PLS.

Entrada de dados para elaborar o modelo PLS	
Total de resultados de gordura parcialmente hidrogenada de soja (diferentes tempos)	113
Faixa espectral (cm^{-1})	3100 – 630
Total de dados espectrais (FTIR-ATR)	113 x 2471
Total de dados de índice de iodo (AOCS Cd 1c-85)	113 x 1
Dados X para calibração (Xcal)	85 x 2471
Dados X para validação (Xval)	28 x 2471
Dados Y para calibração (Ycal)	85 x 1
Dados Y para validação (Yval)	28 x 1

Foram selecionadas duas variáveis latentes (LV) para a construção do modelo PLS, valor determinado por meio da raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV = 3,3383) para as amostras de calibração e da raiz quadrada do erro quadrático médio da calibração (RMSEC = 3,2447) onde o menor

valor foi alcançado após a inclusão da 3ª LV (Figura 14a). Já na Figura 14b pode-se observar a variância total explicada pelo modelo para os dados de calibração de acordo com o número de variáveis latentes. Este modelo com 02 LV apresentou uma variância acumulada de 95,92% em **X** e 97,29% em **y**.

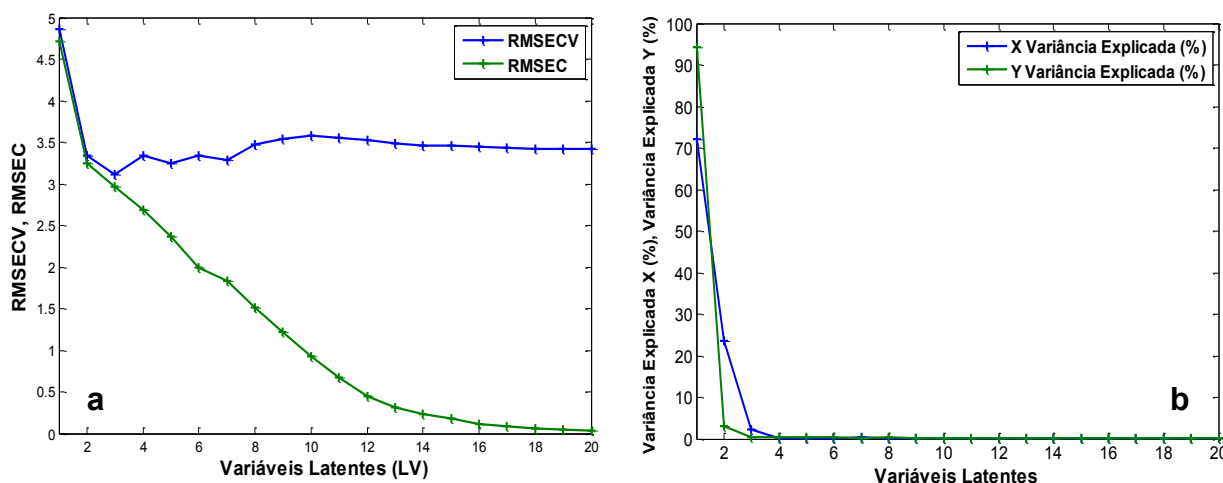


Figura 14 – Parâmetros estatísticos do modelo de regressão PLS em função do número de variáveis latentes, (a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) e de calibração (RMSEC); (b) Variância explicada (%) para os dados de calibração **X** e **Y**.

Identificar *outliers* (amostras anômalas) permite a construção de modelos mais eficientes e com maior capacidade de previsão (SANTOS, 2015), podendo ser detectados com base nos elevados valores de *leverage*, resíduos espectrais não modelados e resíduos não modelados da variável dependente (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b). O *leverage* (T^2 de Hotelling) mostra o quanto o espectro de uma amostra difere dos espectros das demais amostras do conjunto de dados (VALDERRAMA, 2009). Avaliando-se os valores dos resíduos espectrais e do *leverage*, tanto para os dados de calibração como para os dados de validação, conforme pode ser visto na Figura 15, nenhuma amostra foi considerada como *outlier*, já que nenhuma apresentou simultaneamente altos valores de *leverage* e altos valores de resíduos espectrais (com 95% de confiança).

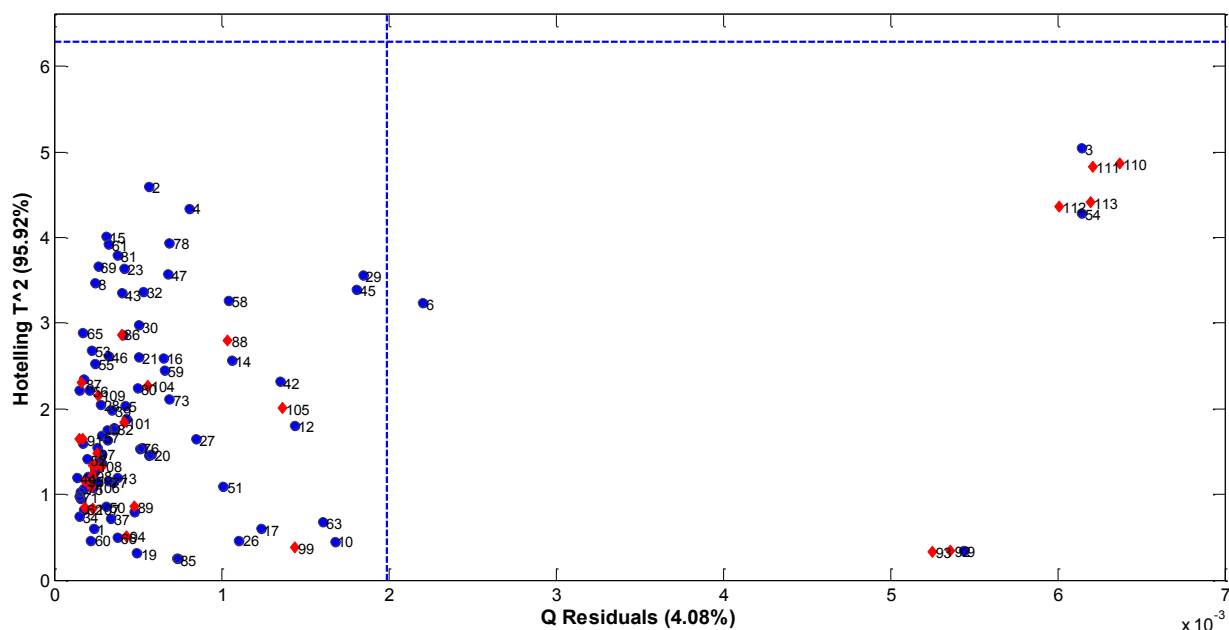


Figura 15 – Resíduos espectrais (Q) versus *leverage* (T^2 de Hotelling) para o modelo PLS com duas variáveis latentes, (●) Dados de calibração; (♦) Dados de validação.

Na Tabela 8 foram apresentados os parâmetros para avaliação do desempenho do modelo de calibração multivariada. Estes parâmetros foram necessários para certificar que o modelo PLS obtido, para determinação do IV a partir do espectro FTIR-ATR, foi confiável (LUNA et al., 2013; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b). Houve uma boa correlação entre os valores de referência (metodologia AOCS Cd 1c-85) e os valores previstos pelo PLS-FTIR para o número de variáveis latentes inicialmente utilizadas, conforme revelado pelos valores de exatidão RMSEC (3,2447) e RMSEP (3,3518) do modelo.

O *Bias* (viés) mede o erro sistemático em um modelo, entre os valores previstos e os valores medidos (BOTELHO; MENDES; SENA, 2013; HERNÁNDEZ GÓMEZ et al., 2007). O valor do *Bias* de calibração obtido foi de $-1,07 \times 10^{-14}$ ($p > 0,05$) e o de validação cruzada foi de $-0,0091$ ($p > 0,05$), indicando baixos erros sistemáticos durante a construção do modelo PLS. O valor do *Bias* de previsão obtido foi de $-0,6750$ e pode ser considerado um modelo com insignificantes erros sistemáticos, já que foi alcançado um valor de t de 1,0680 (abaixo do t crítico de 2,0500), calculado com 27 graus de liberdade no nível de 95% de confiança, conforme ASTM (2012).

Os resultados obtidos para o RPD da calibração (5,9394) e validação (6,5323) indicaram que o modelo de regressão PLS pode ser utilizado para o monitoramento do processo de hidrogenação industrial do óleo de soja na determinação do IV. De acordo com Botelho; Mendes; Sena (2013) bons modelos de calibração devem possuir um valor de RPD acima de 2,4. Um modelo com valor de RPD maior que 5 é

considerado bom para uso no controle de qualidade, RPD maior que 6,5 pode ser usado para monitoramento de processos, e um modelo com RPD maior que 8 pode ser utilizado para qualquer aplicação (HOCEVAR et al., 2012).

Tabela 8 – Figuras de mérito do modelo multivariado PLS com duas LVs para determinação do IV.

Figuras de Mérito		Índice de Iodo (IV)
Exatidão ^a	RMSEC	3,2447
	RMSECV	3,3383
	RMSEP	3,3518
Bias ^a	Calibração	- 1,0700 x 10 ⁻¹⁴ (p = 1,0000)
	Validação Cruzada	0,0091 (p = 0,9800)
	Previsão	- 0,6750 (p = 0,2945)
r ²	Calibração	0,9729
	Validação Cruzada	0,9713
	Previsão	0,9784
RPD _{cal}		5,9394
RPD _{previsão}		6,5323
Sensibilidade		0,0054
Sensibilidade analítica ^b		2,9486
Sensibilidade analítica ⁻¹ ^a		0,3400
LD - Limite de detecção ^a		1,1192
LQ - Limite de quantificação ^a		3,3914

^a (g I₂.100g⁻¹ óleo). ^b (g I₂.100g⁻¹ óleo)⁻¹.

Para a faixa de índice de iodo utilizada (de 125 a 60 g I₂.100g⁻¹ óleo), os valores de sensibilidade e sensibilidade analítica apresentaram resultados apropriados para a determinação do IV. De acordo com Valderrama; Braga; Poppi (2009), a sensibilidade analítica representa o melhor valor ou valor limite que poderia ser obtido caso se tivesse um ajuste perfeito do modelo de calibração. A sensibilidade analítica obtida para o método foi de 2,9486 g I₂.100g⁻¹ óleo (IV). O inverso deste parâmetro permite estabelecer a menor diferença de índice de iodo entre as amostras que podem ser distinguidas pelo método, que neste caso foi de 0,3400 g I₂.100g⁻¹ óleo (IV), quando considerado um perfeito ajuste para o modelo (MILLER; MILLER; WORSFOLD, 1986).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do modelo multivariado para determinação do IV apresentaram resultados coerentes com os valores de IV obtidos na indústria. O modelo PLS proposto consegue detectar amostras com IV mínimo de 1,1192 g I₂.100 g⁻¹ óleo e quantificar amostras com IV mínimo de 3,3914 g I₂.100 g⁻¹ óleo.

De acordo com Valderrama (2009) e Botelho; Mendes; Sena (2013), o gráfico dos resíduos para as amostras de calibração e validação pode indicar, qualitativamente, se os dados seguem um comportamento linear desde que a distribuição destes resíduos estiver aleatória. A Figura 16 mostrou uma distribuição aleatória dos resíduos, indicando a linearidade dos dados para determinação do índice de iodo usando PLS (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

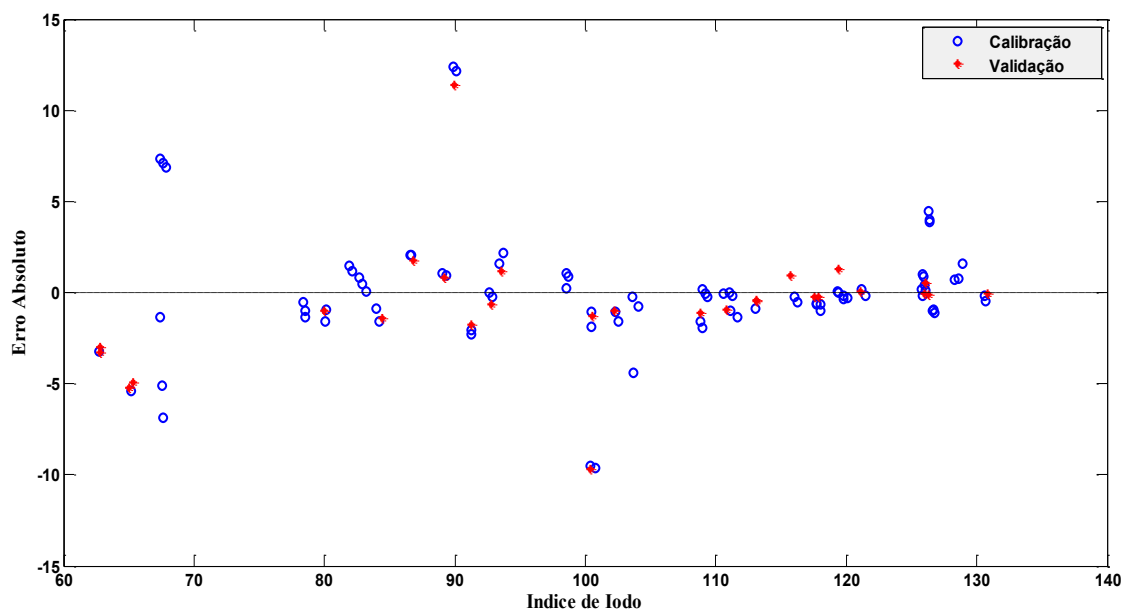


Figura 16 - Resíduos do modelo de regressão PLS para determinação do índice de iodo (IV).

Através da Figura 17 observa-se a região da elipse de confiança para o intercepto e a inclinação da regressão entre os valores de IV previstos pelo modelo PLS e os valores de IV obtidos pela metodologia de referência (AOCS Cd 1c-85). Pode-se verificar que, a região da elipse de confiança contém o ponto ideal (1 e 0) para a inclinação e o intercepto, respectivamente. Isto mostra que os valores de IV obtidos pela metodologia de referência e os valores IV obtidos pelo modelo PLS não apresentam diferença significativa com 99% de confiança.

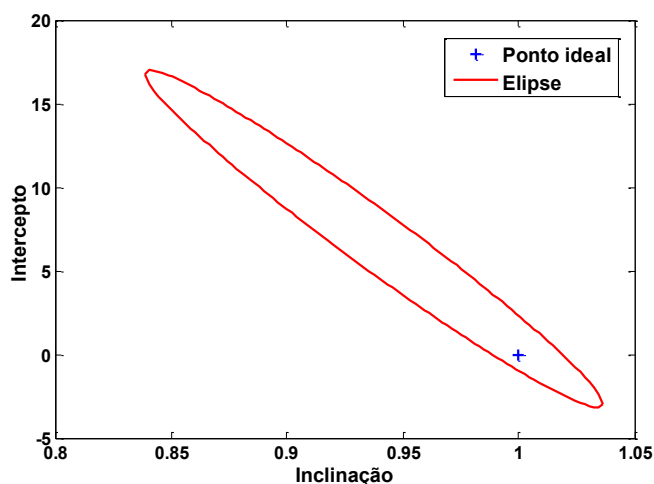


Figura 17 – Região da elipse de confiança para determinação do índice de iodo. (+) Ponto onde o intercepto é igual a zero e a inclinação igual a um (com 99% de confiança).

A Figura 18 ilustra a correspondência entre os valores de índice de iodo obtido pelo método de referência (AOCS Cd 1c-85) e o índice de iodo previsto pelo modelo PLS. Os resultados obtidos indicam um bom ajuste ($r^2 = 0,979$) entre o IV e o espectro FTIR das amostras que corroboram a sua aplicação para obtenção de um bom modelo de regressão PLS. Um eficiente modelo PLS também foi obtido por Sedman et al. (1998) para determinar o teor de *trans* a partir do espectro FTIR de amostras de óleo de soja e gordura hidrogenada de colza, sugerindo a ampla aplicação do FTIR em amostras de óleos e gorduras.

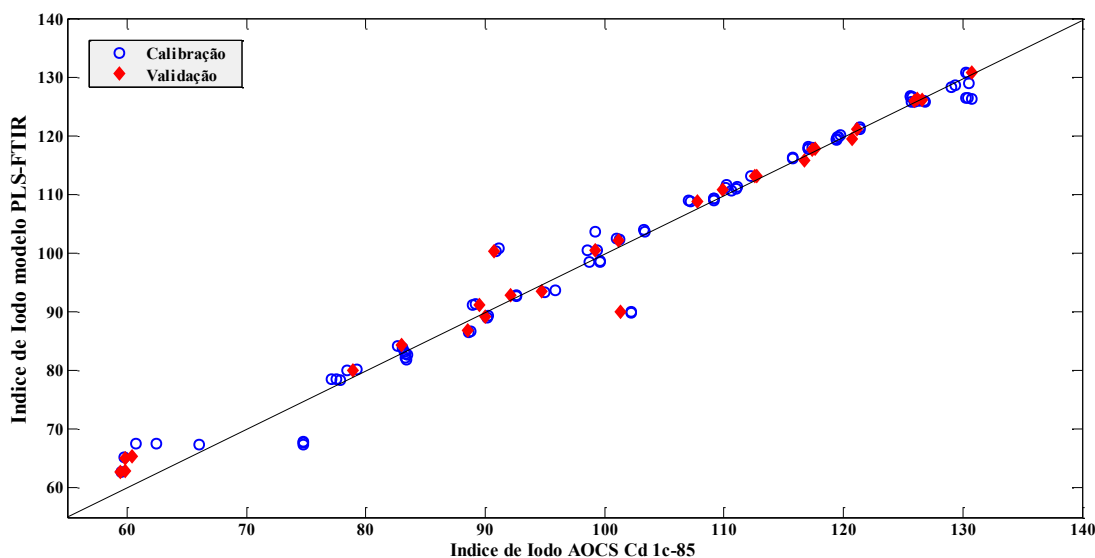


Figura 18 – Ajuste do modelo PLS para determinação do índice de iodo usando dados de espectroscopia FTIR-ATR. Amostras de calibração (○) e validação (◆).

Na Figura 19 pode ser observado o gráfico do vetor dos coeficientes de regressão do modelo PLS. O gráfico dos coeficientes de regressão indica que, no modelo obtido usando a faixa de 3400 a 630 cm^{-1} , as bandas com predominante contribuição para o modelo foram as 2923, 2853 e 966 cm^{-1} (coeficientes negativos) e as bandas 3010, 1746, 1160 e 722 cm^{-1} (coeficientes positivos). Estes resultados mostram a adequada aplicação do modelo PLS com relação às variáveis espectrais e os valores de IV.

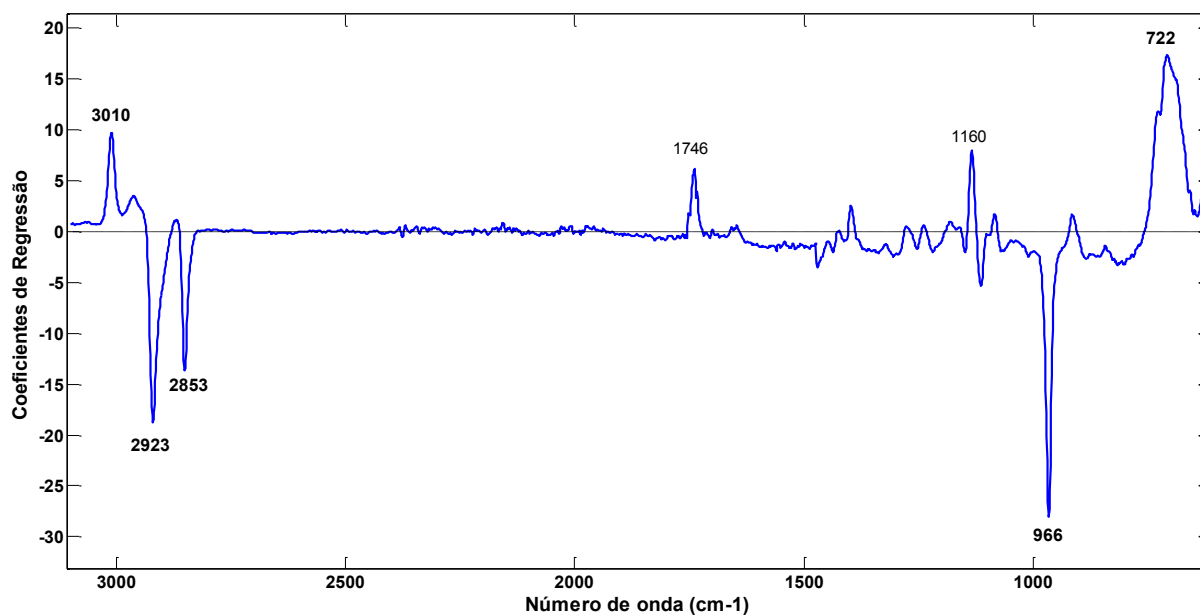


Figura 19 – Gráfico do coeficiente de regressão linear do modelo de regressão PLS para determinação do índice de iodo usando dados de espectroscopia FTIR-ATR.

Ao ser comparado com os espectros das amostras analisadas (Figura 11), observou-se que as bandas 3010 e 722 cm^{-1} , que identificam os ácidos graxos com ligações insaturadas (*cis*), possuem coeficientes positivos, isto significa que a intensidade dessas bandas promove um acréscimo no IV. Ou seja, o modelo de PLS confirma a correlação positiva entre insaturações e o índice de iodo. Por outro lado, as bandas 2923 e 2853 cm^{-1} , que fornecem informação direta sobre a proporção de ácidos graxos saturados, e a banda 966 cm^{-1} , que é a principal banda de absorção que identifica os ácidos graxos *trans*, possuem coeficientes negativos. Assim, um aumento na intensidade dessas bandas com coeficientes negativos reduzem o valor do IV no modelo. Isto sugere que o modelo PLS-FTIR aplicado para determinação do IV capturou adequadamente a natureza química das amostras dentro do processo de hidrogenação do óleo de soja em reator industrial.

O modelo de regressão PLS obtido para determinar o índice de iodo a partir do espectro FTIR-ATR pode ser aplicado para uma ampla variedade de amostras extraídas do processo de hidrogenação, em indústrias processadoras de óleos vegetais. No entanto, o uso é limitado para as faixas de IV das amostras que foram utilizadas para a calibração, que neste caso foram amostras de gordura parcialmente hidrogenada de soja com IV entre 128,60 a 60,04 g I₂.100 g⁻¹ óleo. Para aumentar a faixa de aplicação, deve-se adicionar ao modelo novas amostras de calibração com valores de IV que não estão presentes nas amostras originais e a construção de um novo modelo deve ser realizada.

Portanto, o FTIR-ATR mostrou ser uma excelente ferramenta capaz de discriminar as amostras de gordura hidrogenada ao longo do processo. Os métodos multivariados podem ser utilizados para monitorar o índice de iodo durante o processo de fabricação, em qualquer etapa da reação de hidrogenação, por meio do espectro FTIR-ATR da amostra coletada, proporcionado deste modo uma alternativa rápida e conveniente para análises físico-químicas (índice de iodo) em gorduras hidrogenadas. A quimiometria é vantajosa neste sentido, uma vez que o tempo para realizar a mesma análise, comparado com a metodologia tradicional, foi muito menor e com baixo consumo de reagentes químicos e ausência de preparo das amostras. Coletar amostras do processo em andamento e obter os resultados em tempo real pode corrigir desvios operacionais durante o processo industrial e evitar paradas de produção ou reprocesso de produto acabado.

6 CONCLUSÃO

A quimiometria aplicada ao processo industrial dos alimentos demonstrou ser uma competente ferramenta para executar análises físico-químicas e compreender melhor o processo de fabricação da gordura hidrogenada de soja.

O processo de hidrogenação provocou mudanças significativas na concentração dos ácidos graxos e no grau de insaturação do óleo de soja que foi acompanhado pela redução no índice de iodo (IV). A aplicação da cromatografia gasosa (CG-FID) combinada com o mapa auto-organizável (SOM) permitiu uma fácil visualização das transformações ocorridas durante o processo industrial de fabricação da gordura parcialmente hidrogenada de soja. Além disso, foi possível confirmar as relações entre os ácidos graxos, a sequência de conversões e as reações paralelas de isomerização.

Os mapas de peso das variáveis, sobrepostos pelo mapa topológico, permitem a identificação dos fatores que contribuíram significativamente para a separação das amostras e quais foram os principais ácidos graxos alterados pelo processo de hidrogenação. Assim, o tratamento dos dados obtidos rotineiramente pela indústria usando mapas auto-organizáveis, apresenta-se como uma alternativa promissora para monitoramento de processos, permitindo um melhor controle sobre o produto final.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica analítica bem aplicada na área de alimentos e neste caso constatou-se que pode ser amplamente usada como ferramenta de análise na rotina das indústrias de óleos e gorduras. De acordo com a avaliação das figuras de mérito, o modelo de regressão PLS proposto para determinar o IV a partir do espectro FTIR-ATR foi bem eficiente para as amostras de gordura hidrogenada coletadas de um reator industrial.

O modelo de PLS confirmou a correlação positiva que existe entre as insaturações dos ácidos graxos e o IV, como também a correlação negativa entre os ácidos graxos saturados e *trans* com relação ao IV. Desta forma, considera-se o IV como um parâmetro químico de excelência para o controle do processo de hidrogenação industrial de óleos vegetais, e pode ser previsto eficientemente por métodos espectroscópicos combinados com análise multivariada.

A aplicação da quimiometria e o FTIR-ATR apresentam-se, portanto, como uma alternativa rápida para monitorar o processo de hidrogenação e prever o comportamento e os parâmetros químicos do produto final especificado pela indústria. O modelo analítico proposto pode ser utilizado para monitorar o índice de iodo durante o processo de fabricação sempre na faixa em que foi calibrada (neste caso, IV de 126 a 60 $\text{gl}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$ óleo). Deste modo, pode proporcionar uma opção vantajosa para as análises físico-químicas em gorduras hidrogenadas.

Perspectivas de trabalhos futuros:

- ❖ Aumentar a faixa de trabalho do modelo para índices de iodo na faixa entre 130,0 a 0,0 g I₂.100 g⁻¹ óleo (com amostras de óleo totalmente hidrogenadas).
- ❖ Comparar o desempenho do modelo PLS obtido com a regressão não linear usando máquinas de vetor suporte (SVM).
- ❖ Desenvolver diferentes modelos (PLS e SVM) para correlacionar os espectros FTIR-ATR com outras características da gordura parcialmente hidrogenada (*trans*, saturados, etc.).
- ❖ Correlacionar os dados GC-FID com os espectros FTIR-ATR usando métodos multitabelas.
- ❖ Estudar a cinética da reação de hidrogenação testando diferentes mecanismos teóricos disponíveis na literatura.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE. **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/>>. Acesso em: 9 jul. 2015.
- AOCS. Iodine Value (Wijs). In: FIRESTONE, D. (Ed.). . **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 6. ed. United States of America: AOCS Press, 2012a. p. 1200.
- AOCS. Iodine Value (calculated from GLC). In: FIRESTONE, D. (Ed.). . **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 6. ed. United States of America: AOCS Press, 2012b. p. 1200.
- ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 596, n. 2, p. 330–337, 23 jul. 2007.
- ASTM. **Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis ASTM E1655-05**American Society for Testing Materials, , 2012.
- BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data. **Analytica Chimica Acta**, v. 689, n. 2, p. 190–197, mar. 2011.
- BALLABIO, D.; VASIGHI, M. A MATLAB toolbox for Self Organizing Maps and supervised neural network learning strategies. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 118, p. 24–32, ago. 2012.
- BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401–1406, dez. 2006.
- BONA, E. et al. Self-organizing maps as a chemometric tool for aromatic pattern recognition of soluble coffee. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 34, n. 1, p. 111–119, 23 jan. 2012.
- BOSQUE-SENDRA, J. M. et al. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 724, p. 1–11, 29 abr. 2012.
- BOTELHO, B. G.; MENDES, B. A. P.; SENA, M. M. Implementação de um método robusto para o controle fiscal de umidade em queijo minas artesanal. Abordagem metrológica multivariada. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1416–1422, 2013.
- BRASIL. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**BRASILD.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005, , 2005.
- BRODNJAK-VONČINA, D.; KODBA, Z. C.; NOVIČ, M. Multivariate data analysis in classification of vegetable oils characterized by the content of fatty acids. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 75, n. 1, p. 31–43, jan. 2005.

- BUCCI, R. et al. Chemical Authentication of Extra Virgin Olive Oil Varieties by Supervised Chemometric Procedures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 413–418, jan. 2002.
- BUCHGRABER, M. et al. Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 9, p. 621–648, set. 2004.
- CHRISTIE, W. W. **What is a lipid?** Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/index.html>>. Acesso em: 12 jun. 2015.
- COIMBRA, M. A. et al. Multivariate analysis of uronic acid and neutral sugars in whole pectic samples by FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 3, p. 241–248, nov. 1998.
- CSERHÁTI, T. et al. Chromatography in authenticity and traceability tests of vegetable oils and dairy products: a review. **Biomedical Chromatography**, v. 19, n. 3, p. 183–190, abr. 2005.
- CUNHA, S. Estabilidade relativa de alcenos: análise dos critérios encontrados nos livros textos de graduação e uma proposta de explicação operacional para alcenos dissubstituídos. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 948–951, dez. 2003.
- DABBOU, S. et al. Multivariate Data Analysis of Fatty Acid Content in the Classification of Olive Oils Developed Through Controlled Crossbreeding. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 4, p. 667–674, 27 abr. 2012.
- DAYTON, C. L. G.; SANTOS, M. A. DOS. **Continuous process and apparatus for enzymatic treatment of lipids** United States Patent No US 8.361.763 B2. Jan. 29, , 2013.
- DEGHANI, A. A. et al. Intelligent Estimation of the Canola Oil Stability Using Artificial Neural Networks. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 2, p. 533–540, 13 fev. 2012.
- DENG, D.-H. et al. FTIR Spectroscopy and Chemometric Class Modeling Techniques for Authentication of Chinese Sesame Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 6, p. 1003–1009, 13 jun. 2012.
- DIJKSTRA, A. J. Selectivities in Partial Hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 1, p. 115–117, 17 jan. 2010.
- DIJKSTRA, A. J. Kinetics and mechanism of the hydrogenation process - the state of the art. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 9, p. 985–998, 6 set. 2012.
- DORMAN, F. L. et al. Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 12, p. 4775–4785, 15 jun. 2010.
- DUPUY, N. et al. Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra. **Food Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 245–251, out. 1996.

- DUPUY, N. et al. Comparison between NIR, MIR, concatenated NIR and MIR analysis and hierarchical PLS model. Application to virgin olive oil analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 666, n. 1-2, p. 23–31, 7 maio 2010.
- EINAX, J. W. Chemometrics in analytical chemistry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 390, n. 5, p. 1225–1226, 10 mar. 2008.
- ELLIS, D. I. et al. Fingerprinting food: current technologies for the detection of food adulteration and contamination. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 17, p. 5706, 7 set. 2012.
- FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAOSTAT**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/home/>>. Acesso em: 16 jul. 2015.
- FURFERI, R.; GOVERNI, L.; VOLPE, Y. ANN-based method for olive Ripening Index automatic prediction. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 3, p. 318–328, dez. 2010.
- GROŠELJ, N. et al. The use of FT-MIR spectroscopy and counter-propagation artificial neural networks for tracing the adulteration of olive oil. **Acta Chimica Slovenica**, v. 55, n. 4, p. 935–941, abr. 2008.
- GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 75, n. 1, p. 1–11, set. 1997a.
- GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Characterization of edible oils and lard by fourier transform infrared spectroscopy. Relationships between composition and frequency of concrete bands in the fingerprint region. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 10, p. 1281–1286, out. 1997b.
- GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology**. 1. ed. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2011.
- GUNSTONE, F. D. **Oils and fats in market place**. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/index.html>>. Acesso em: 14 maio. 2015.
- GUPTA, M. K. **Practical Guide to Vegetable Oil Processing**. Urbana, Illinois - EUA: AOCS Publishing, 2010.
- HANRAHAN, G. Computational Neural Networks Driving Complex Analytical Problem Solving. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 11, p. 4307–4313, 1 jun. 2010.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid determination of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475–477, 1973.
- HAYKIN, S. **Neural Networks and Learning Machines**. 3. ed. New York: Prentice Hall, 2008.
- HENDL, O. et al. A rapid and simple method for the determination of iodine values using derivative Fourier transform infrared measurements. **Analytica Chimica Acta**, v. 427, n. 1, p. 75–81, jan. 2001.

- HERNÁNDEZ GÓMEZ, A. et al. Discrimination of storage shelf-life for mandarin by electronic nose technique. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n. 4, p. 681–689, maio 2007.
- HOCEVAR, L. et al. Application of Multivariate Analysis in Mid-Infrared Spectroscopy as a Tool for the Evaluation of Waste Frying Oil Blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 5, p. 781–786, 23 maio 2012.
- INNAWONG, B. et al. The determination of frying oil quality using Fourier transform infrared attenuated total reflectance. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 23–28, fev. 2004.
- IZADIFAR, M. Neural network modeling of trans isomer formation and unsaturated fatty acid changes during vegetable oil hydrogenation. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 2, p. 227–232, jan. 2005.
- JAVIDNIA, K. et al. Discrimination of edible oils and fats by combination of multivariate pattern recognition and FT-IR spectroscopy: A comparative study between different modeling methods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 104, p. 175–181, mar. 2013.
- JOVANOVIĆ, D. Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil. **Catalysis Today**, v. 43, n. 1-2, p. 21–28, 13 ago. 1998.
- JOVANOVIĆ, D. et al. The influence of the isomerization reactions on the soybean oil hydrogenation process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 159, n. 2, p. 353–357, out. 2000.
- KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. **Food Chemistry**, v. 81, n. 3, p. 453–456, jun. 2003.
- KARAMAN, S. et al. Comparison of adaptive neuro-fuzzy inference system and artificial neural networks for estimation of oxidation parameters of sunflower oil added with some natural byproduct extracts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 1, p. 49–58, 15 jan. 2012.
- KAROUI, R.; DOWNEY, G.; BLECKER, C. Mid-Infrared Spectroscopy Coupled with Chemometrics: A Tool for the Analysis of Intact Food Systems and the Exploration of Their Molecular Structure–Quality Relationships – A Review. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 10, p. 6144–6168, 13 out. 2010.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer Aided Design of Experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137–148, 1969.

- KIM, Y.; HIMMELSBACH, D. S.; KAYS, S. E. ATR-Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy for Determination of trans Fatty Acids in Ground Cereal Products without Oil Extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 4327–4333, 30 maio 2007.
- KNOTHE, G. Arthur von Hubl and the iodine value. **Inform**, v. 18, n. 2, p. 136–138, 2007.
- KOHONEN, T. Essentials of the self-organizing map. **Neural Networks**, v. 37, p. 52–65, 2013.
- KOVALENKO, I. V.; RIPPKE, G. R.; HURBURGH, C. R. Measurement of soybean fatty acids by near-infrared spectroscopy: Linear and nonlinear calibration methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 5, p. 421–427, maio 2006.
- KYRIAKIDIS, N. B.; KATSILOULIS, T. Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters of some oils: Comparison with the relevant American Oil Chemists Society method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1235–1238, dez. 2000.
- LAI, Y. W.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. Potential of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Authentication of Vegetable Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 1154–1159, maio 1994.
- LANSER, A. C.; EMKEN, E. A. Comparison of FTIR and capillary gas chromatographic methods for quantitation of trans unsaturation in fatty acid methyl esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65, n. 9, p. 1483–1487, set. 1988.
- LAURSEN, K. et al. Chemometric quality control of chromatographic purity. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 42, p. 6503–6510, out. 2010.
- LAVINE, B. K. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 12, p. 209–228, jun. 1998.
- LI, H. et al. Rapid determination of cis and trans content, iodine value, and saponification number of edible oils by fourier transform near-infrared spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 4, p. 491–497, abr. 1999.
- LI, H. et al. Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy as a Quality Control Tool for the Analysis of Lecithin and By-Products During Soybean Oil Processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 9, p. 835–841, 25 set. 2009a.
- LI, T. et al. Nickel–boron alloy catalysts reduce the formation of Trans fatty acids in hydrogenated soybean oil. **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 447–452, 15 maio 2009b.
- LINK, J. V. et al. Geographical and genotypic segmentation of arabica coffee using self-organizing maps. **Food Research International**, v. 59, p. 1–7, maio 2014.
- LIST, G. R. et al. Hydrogenation of soybean oil triglycerides: Effect of pressure on selectivity. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 3, p. 311–314, mar. 2000.

- LIU, W. H.; INBARAJ, B. S.; CHEN, B. H. Analysis and formation of trans fatty acids in hydrogenated soybean oil during heating. **Food Chemistry**, v. 104, n. 4, p. 1740–1749, 2007.
- LONGOBARDI, F. et al. Instrumental and multivariate statistical analyses for the characterisation of the geographical origin of Apulian virgin olive oils. **Food Chemistry**, v. 133, n. 2, p. 579–584, jul. 2012.
- LUNA, A. S. et al. Classification of edible oils and modeling of their physico-chemical properties by chemometric methods using mid-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 100, p. 109–114, jan. 2013.
- MAIA, E. L.; RODRIGUES-AMAYA, D. Avaliação de um método simples e econômico para metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 53, n. 1, p. 27–35, 1993.
- MARINI, F. et al. Use of different artificial neural networks to resolve binary blends of monocultivar Italian olive oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 599, n. 2, p. 232–240, 19 set. 2007.
- MARTIN, C. A. et al. Trans fatty acid content of Brazilian biscuits. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 445–448, dez. 2005.
- MARTIN, C. A. et al. Fatty acid contents of Brazilian soybean oils with emphasis on trans fatty acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 1, p. 117–122, 2008a.
- MARTIN, C. A. et al. Optimization of the selectivity of a cyanopropyl stationary phase for the gas chromatographic analysis of trans fatty acids. **Journal of Chromatography A**, v. 1194, n. 1, p. 111–117, 13 jun. 2008b.
- MCKELVY, M. L. et al. Infrared Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 12, p. 119–178, jun. 1998.
- MELSEN, W.; WEHRENS, R.; BUYDENS, L. Supervised Kohonen networks for classification problems. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 83, n. 2, p. 99–113, set. 2006.
- MILINSK, M. C. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal**. [s.l.] Universidade Estadual de Maringá, 2007.
- MILLER, J. C.; MILLER, J. N.; WORSFOLD, P. J. Statistics for analytical chemists. **Analytica Chimica Acta**, v. 184, n. 8, p. 337–338, ago. 1986.
- MJØS, S. A.; PETTERSEN, J. A rapid method for the analysis of hydrogenated fats by GC with IR detection. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 9, p. 839–846, set. 2003.

- MORADI, G. R. et al. The optimized operational conditions for biodiesel production from soybean oil and application of artificial neural networks for estimation of the biodiesel yield. **Renewable Energy**, v. 50, p. 915–920, fev. 2013.
- MOSSOBA, M. M. et al. Evaluation of the Performance of a Portable Mid-Infrared Analyzer for the Rapid Determination of Total Trans Fat in Fast Food. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 10, p. 1651–1663, 12 out. 2014.
- MOSSOBA, M. M.; YURAWECZ, M. P.; MCDONALD, R. E. Rapid determination of the totaltrans content of neat hydrogenated oils by attenuated total reflection spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 8, p. 1003–1009, ago. 1996.
- MOZAYENI, F.; SZAJER, G.; WAITERS, M. Determination of Iodine Value Without Chlorinated Solvents. v. 73, n. 4, p. 519–522, 1996.
- MUELLER, D. et al. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Multivariate Analysis for Identification of Different Vegetable Oils Used in Biodiesel Production. **Sensors**, v. 13, n. 4, p. 4258–4271, 28 mar. 2013.
- O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 3° ed. ed. New York: CRC Press, 2009. v. 24
- PELL, R. J. et al. Process analytical chemistry and chemometrics, Bruce Kowalski's legacy at The Dow Chemical Company. **Journal of Chemometrics**, v. 28, n. 5, p. 321–331, 16 maio 2014.
- PENG, D. et al. Detection and quantification of adulteration of sesame oils with vegetable oils using gas chromatography and multivariate data analysis. **Food Chemistry**, v. 188, p. 415–421, dez. 2015.
- PÉREZ-CASTAÑO, E. et al. Comparison of different analytical classification scenarios: application for the geographical origin of edible palm oil by sterolic (NP) HPLC fingerprinting. **Anal. Methods**, v. 7, n. 10, p. 4192–4201, 2015.
- PHILIPPAERTS, A.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. Is there still a Future for Hydrogenated Vegetable Oils? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 20, p. 5220–5226, 10 maio 2013.
- PRESTES, R. A. et al. A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds. **Analytica Chimica Acta**, v. 596, n. 2, p. 325–329, 23 jul. 2007.
- PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, R. C. Predicting oxidative stability of vegetable oils using neural network system and endogenous oil components. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 9, p. 925–932, set. 2000.
- RAM, T. et al. Olive oil content prediction models based on image processing. **Biosystems Engineering**, v. 105, n. 2, p. 221–232, fev. 2010.

- RAMADAN, M. F. Artificial neural networks: a novel tool for detecting GMO. **Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, v. 6, n. 1, p. 13–23, 10 mar. 2011.
- ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 886–892, abr. 2010.
- RUIZ-SAMBLÁS, C. et al. Quantification of blending of olive oils and edible vegetable oils by triacylglycerol fingerprint gas chromatography and chemometric tools. **Journal of Chromatography B**, v. 910, p. 71–77, 1 dez. 2012.
- RUTLEDGE, D. N.; BARROS, A.; DELGADILLO, I. PoLiSh — smoothed partial least-squares regression. **Analytica Chimica Acta**, v. 446, n. 1-2, p. 279–294, nov. 2001.
- SAFAR, M. et al. Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 4, p. 371–377, abr. 1994.
- SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 27–31, mar. 2004.
- SANTOS, D. A. **Desenvolvimento de modelo de calibração multivariada multiproduto para quantificação de acidez e vitamina C em néctar de frutas e bebidas industrializadas a base de soja**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, 2015.
- SEDMAN, J. et al. Industrial validation of fourier transform infrared trans and Iodine value analyses of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 1, p. 33–39, jan. 1998.
- SHERAZI, S. T. H. et al. Application of transmission FT-IR spectroscopy for the trans fat determination in the industrially processed edible oils. **Food Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 323–327, maio 2009.
- SHIN, E. et al. Chemometric Approach to Fatty Acid Profiles in Soybean Cultivars by Principal Component Analysis (PCA). **Preventive Nutrition and Food Science**, v. 17, n. 3, p. 184–191, 30 set. 2012.
- SOUZA, A. H. P. et al. Effect of the addition of chia's by-product on the composition of fatty acids in hamburgers through chemometric methods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 5, p. 928–935, 30 mar. 2015.
- SOUZA, N. E. DE; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. Ácidos Graxos: Estrutura, Classificação, Nutrição e Saúde. **Arquivos do Museu Dinâmico Interdisciplinar**, v. 2, n. 2, p. 102 – 107, 1998.

- STEFANOV, I. et al. Evaluation of FT-NIR and ATR-FTIR Spectroscopy Techniques for Determination of Minor Odd- and Branched-Chain Saturated and trans Unsaturated Milk Fatty Acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 14, p. 3403–3413, 10 abr. 2013.
- TORRECILLA, J. S. et al. Self-Organizing Maps and Learning Vector Quantization Networks As Tools to Identify Vegetable Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 7, p. 2763–2769, 8 abr. 2009.
- TOZETTO, A.; DEMIATE, I. M.; NAGATA, N. Análise exploratória de adoçantes de mesa via espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise por componentes principais (ACP). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 723–728, dez. 2007.
- TYBURCZY, C.; MOSSOBA, M. M.; RADER, J. I. Determination of trans fat in edible oils: current official methods and overview of recent developments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 17, p. 5759–5772, jul. 2013.
- ULBERTH, F.; BUCHGRABER, M. Authenticity of fats and oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, n. 11, p. 687–694, nov. 2000.
- VALDERRAMA, P. **Calibração Multivariada de Primeira e Segunda Ordem e Figuras de Mérito na Quantificação de Enantiômeros por Espectroscopia**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, 2009.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 259–266, abr. 2007a.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Variable Selection, Outlier Detection, and Figures of Merit Estimation in a Partial Least-Squares Regression Multivariate Calibration Model. A Case Study for the Determination of Quality Parameters in the Alcohol Industry by Near-Infrared Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 21, p. 8331–8338, out. 2007b.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278–1287, 2009.
- VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 274–279, 2012.
- VLACHOS, N. et al. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 573-574, p. 459–465, 28 jul. 2006.
- WESTAD, F.; MARINI, F. Validation of chemometric models – A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 893, p. 14–24, set. 2015.

- WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, n. 2, p. 109–130, out. 2001.
- YANG, H.; IRUDAYARAJ, J.; PARADKAR, M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 25–32, nov. 2005.
- YE, Y.; WAGH, A.; MARTINI, S. Using High Intensity Ultrasound as a Tool To Change the Functional Properties of Interesterified Soybean Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 19, p. 10712–10722, 12 out. 2011.
- ZAMBIAZI, R. C. et al. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 111–120, 2007.
- ZHANG, G. et al. Authentication of vegetable oils on the basis of their physico-chemical properties with the aid of chemometrics. **Talanta**, v. 70, n. 2, p. 293–300, 15 set. 2006.
- ZHANG, Q. et al. Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1607–1613, jun. 2012.

APÊNDICE

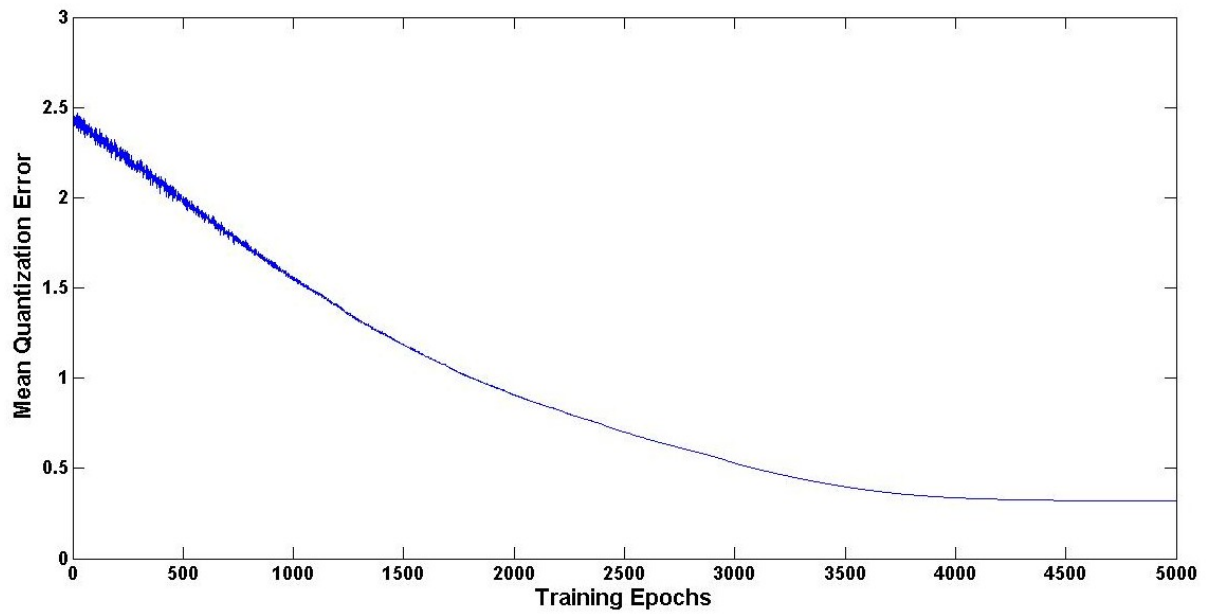


Figura 1S – Convergência do erro médio de quantização durante o treinamento do SOM com 10 neurônios.

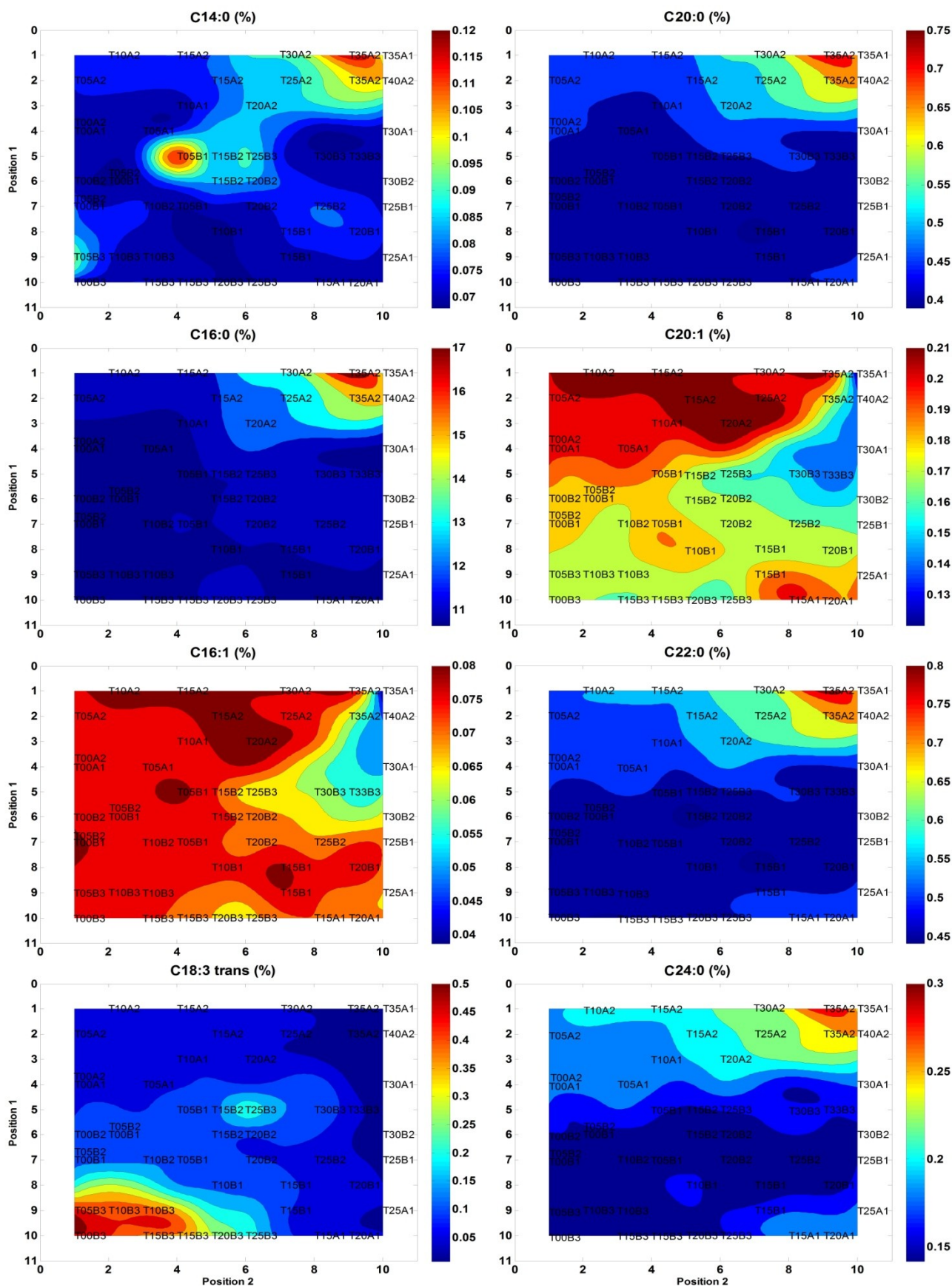


Figura 2S – Mapas de peso sobrepostos pelo mapa topológico para os ácidos C14:0, C16:0, C16:1, C20:0, C20:1, C22:0, C24:0 e a somatória dos isômeros C18:3 (trans). As amostras estão codificadas em função do tempo de reação T00 até T40 e produto/batelada. Na escala de cores as unidades são em porcentagem (w/w). *Position 1* e *Position 2*, indicam a posição do neurônio vencedor.