

Espectroscopia Uv-Vis e Método Quimiométrico na Avaliação de Adultrações e Fraudes em Azeite de Oliva Extra Virgem

Leonardo Valderrama, Rhayanna Priscila Gonçalves, Paulo Henrique Março, Patrícia Valderrama*
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão (UTFPR-CM), Paraná, Brasil;
* patriciav@utfpr.edu.br

Resumo. O objetivo do trabalho foi propor uma metodologia para detecção de fraudes e adultrações no azeite de oliva extra virgem, visto que cada vez mais produtos vêm fraudando seus rótulos e agregando valor a sua mercadoria. A análise dessas fraudes é de interesse mútuo de fabricantes de produtos de qualidade assegurada e de consumidores, e vem chamando a atenção dos pesquisadores, que vem apresentando muitos métodos para este fim. O uso do espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) ainda é pequeno devido a pouca seletividade da técnica, entretanto, a utilização de métodos quimiométricos de classificação supervisionada tais como o método de Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (PLS-DA) pode tornar um método instrumental pouco seletivo em um método poderoso para discriminar amostras contaminadas ou adultraadas e ajudar no controle de fraudes de produtos com alto valor agregado, tais como os azeites de oliva extra virgem.

Palavras-chave: azeite de oliva, quimiometria, PLS-DA, UV-Vis

UV-Vis spectrum fingerprinting and chemometric method in the evaluation of extra virgin olive oil adultraation and fraud. This study aimed to propose a methodology to search for fraud and adultraation in extra virgin olive oil, since an increasing number of edible oil products have being adultraated its labels and consequently adding value to its fake product. The analysis of these frauds is of mutual interest of both manufacturers of products of assured quality and consumers, and has attracted the attention of researchers, which has been presenting many methods for this purpose. The use of UV-Visible (UV-Vis) spectroscopy is still small due to the low selectivity of the technique, however, the use of chemometric methods such as the supervised classification method of Partial Least Squares with Discriminant Analysis (PLS-DA) can provide selectivity to discriminate contaminated or adultraated samples and help in fraud control products with high added value, such as extra virgin olive oil method.

Keywords: olive oil, chemometric, PLS-DA, UV-Vis

Recebido: 14 de Novembro de 2014; aceito: 17 de Novembro de 2014, publicado: 01 de Dezembro de 2014.
DOI: 10.14685/rebrapa.v5i2.171

INTRODUÇÃO

Fraudes em alimentos ocorrem principalmente em produtos com alto valor agregado e com características físicas e químicas que favoreçam as adultrações (TAVARES *et al.*, 2012). Com o intuito de se detectar fraudes em azeites de oliva com outros óleos vegetais de composição química parecida, muitas técnicas analíticas vêm sendo empregadas isoladamente ou associadas a outras metodologias, visando complementar informações e elucidar a adultração (BECKER *et al.*, 2005). Nesse sentido, as técnicas instrumentais como a espectroscopia Raman (LÓPEZ-DÍEZ; BIANCHI; GOODACRE, 2003), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono

(GARCÍA-GONZÁLES *et al.*, 2004), a espectroscopia na região do infravermelho próximo (CHRISTY *et al.*, 2004), fluorescência molecular (SAYAGO; MORALES; APARICIO, 2004) e cromatografia em fase gasosa (BECKER *et al.*, 2005) já foram utilizadas em estudos de adultrações e fraudes em azeites de oliva.

As técnicas instrumentais espectroscópicas fornecem uma impressão digital (*fingerprint*) acerca de uma determinada amostra de alimento e, a espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), apesar de pouco seletiva, pode trazer informações estrutural química e atuar na análise da composição de alimentos, encontrando aplicações na análise de aditivos,

pesticidas e resíduos de drogas veterinárias (ZHANG *et al.*, 2011).

Considerando que o poder de penetração da luz UV é fraco, torna-se necessário uma boa transparência das amostras (ZHANG *et al.*, 2011) ou uso de estratégias para aumentar a sensibilidade da técnica, tal como a redução do percurso óptico (ROCHA; TEIXEIRA, 2004). Além disso, o *fingerprint* fornecido através da espectroscopia UV-Vis aliado a métodos quimiométricos de classificação supervisionada, tais como o método de Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (PLS-DA) (BARKER; RAYENS, 2003), pode auxiliar nessa dificuldade para a análise qualitativa de amostras complexas.

Diante desse contexto, o objetivo do presente trabalho é propor uma metodologia para investigar fraudes e adulterações em azeite de oliva extra virgem através da espectroscopia na região do UV-Vis aliada ao método quimiométrico de classificação supervisionada, PLS-DA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Óleos comestíveis de soja, milho, girassol, canola (Liza), azeites de oliva extra virgem (Cocinero e Picuarino – Argentina; Carbonell, La Española e Pons - Espanha, Galo e Quinta d'Aldeia - Portugal), azeites de oliva virgem (Quinta d'Aldeia e Lisboa - Portugal) e óleos compostos (Maria e Salada - Brasil, 85% de óleos como o de soja e 15% de azeite de oliva) foram adquiridos no mercado brasileiro.

Métodos

Espectros na região do UV-Vis (300-540nm) forma coletados utilizando uma cubeta de quartzo de 1mm de caminho óptico. Para os óleos de soja, milho, girassol, canola, azeites de oliva extra virgem e azeites de oliva virgem foram obtidos espectros em temperatura ambiente (~25 °C) e em temperatura de fritura (170 °C) (RAMALHO; JORGE, 2006). Para os óleos compostos, as amostras foram aquecidas a partir de 30°C até 170°C, com coleta de espectros a cada 10°C, sendo o primeiro

espectro obtido à temperatura ambiente (~25°C). A variação da temperatura nas análises foi implementada visando avaliar possíveis variações envolvidas com processos oxidativos que ocorrem em óleos vegetais.

PLS-DA

O método PLS-DA foi implementado usando o software MATLAB R2007B com o auxílio das ferramentas do PLS-Toolbox 5.2. Para tal, os espectros foram separados em um conjunto de calibração contendo 20 amostras de óleos (soja, milho, girassol, canola, azeite de oliva extra virgem e azeite de oliva virgem) e um conjunto de validação externa contendo 6 amostras selecionadas através do algoritmo de Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969). Um conjunto de previsão contendo as 32 amostras de óleos compostos em diferentes temperaturas foi testado.

O PLS-DA (do inglês, *Partial Least Squares with Discriminant Analysis*) (BARKER; RAYENS, 2003) tem seu fundamento baseado no método de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*) (GELADI; KOWALSKI, 1986) e este, por sua vez, é baseado no método de reconhecimento de padrões não supervisionado conhecido como Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) (WOLD, 1987). O PLS-DA, o PLS e a PCA são métodos quimiométricos aplicáveis a dados de primeira ordem, ou seja, quando se tem um vetor de respostas instrumentais para cada amostra (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009), como, por exemplo, um espectro na região do UV-Vis. Para a utilização de qualquer um dos métodos, os vetores de dados são organizados no formato de uma matriz, conforme Figura 1.

Na PCA, a matriz \mathbf{X} é decomposta em um produto de duas matrizes, uma matriz de *scores* (\mathbf{T}) e uma matriz de *loadings* (\mathbf{P}), conforme Equação (1) (WOLD, 1987).

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T \quad \text{Eq.(1)}$$

O conjunto de *scores* e *loadings* é denominado de Componentes Principais (PCs) e a Figura 2 ilustra a decomposição da matriz \mathbf{X} até 'A' PCs.

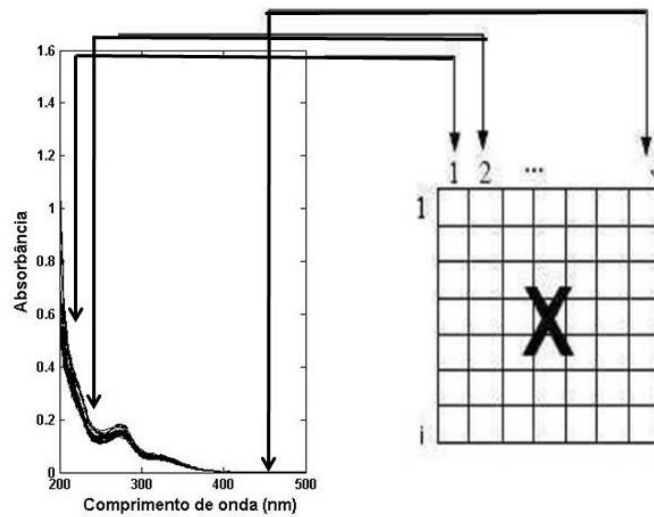


Figura 1- Construção da matriz X (adaptado de VALDERRAMA, 2005).

$$\begin{array}{c} m \\ \boxed{X} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{t_1} \\ n \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{p_1^T} \\ m \end{array} + \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{t_2} \\ n \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{p_2^T} \\ m \end{array} + \dots + \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{t_A} \\ n \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{p_A^T} \\ m \end{array}$$

Figura 2- Decomposição da matriz X em componentes principais por PCA (OTTO, 1999).

$$\begin{array}{c} m \\ \boxed{X} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{t_1} \\ n \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{p_1^T} \\ m \end{array} + \dots + \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{t_A} \\ n \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{p_A^T} \\ m \end{array} + \begin{array}{c} m \\ \boxed{E_x} \\ n \end{array}$$

$$\begin{array}{c} z \\ \boxed{Y} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{u_1} \\ n \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{q_1^T} \\ 1 \end{array} + \dots + \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{u_A} \\ n \end{array} \begin{array}{c} 1 \\ \boxed{q_A^T} \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} z \\ \boxed{E_y} \\ n \end{array}$$

Figura 3- Decomposição das matrizes X e Y em variáveis latentes por PLS (OTTO, 1999).

A matriz de *scores* traz informações acerca das amostras na nova base vetorial, enquanto que a matriz de *loadings* carrega as informações das variáveis (nesse caso, absorbância nos diferentes comprimentos de onda).

A partir da PCA, originou-se o método de regressão PLS, que correlaciona, por mínimos quadrados, a matriz X com uma matriz Y contendo os valores de uma propriedade de interesse, como por exemplo, as concentrações de diferentes espécies ou analitos. Neste caso, as

matrizes X e Y são decompostas em *scores* e *loadings* simultaneamente, enquanto cada PC sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre X e Y , assim, os PCs que são obrigatoriamente ortogonais, no método PLS recebe a terminologia de Variáveis Latentes (VLs) por perderem sua ortogonalidade (GELADI; KOWALSKI, 1986). A Figura 3 ilustra a decomposição das matrizes X e Y pelo método PLS.

Uma relação linear é estabelecida entre os *scores* e *loadings* de **X** e os *scores* de **Y** no cálculo dos coeficientes de regressão do modelo (b), ressaltando que nesse caso será obtido um vetor de coeficientes de regressão, ou seja, um coeficiente de regressão para cada comprimento de onda utilizado na matriz **X** (GELADI; KOWALSKI, 1986).

No PLS-DA, a matriz **Y** contém informações acerca das classes de cada amostra e, por isso, o método de reconhecimento de padrões é dito supervisionado. A matriz **Y** assume valores iguais a 0 ou 1 indicando se a amostra pertence ou não à classe. Por exemplo, no caso de quatro classes e a amostra pertencendo à classe 2 o valor de *y* para esta amostra seriam $\mathbf{y} = \{0 \ 1 \ 0 \ 0\}$ (BARKER; RAYENS, 2003). Os valores previstos pelo modelo PLS-DA serão idealmente os valores zero e um, entretanto, na prática estes valores se aproximam destes. É calculado um valor limite (*threshold*) entre os valores previstos onde valores acima deste valor limite indicam que a amostra pertence à classe modelada. Valores previstos abaixo deste limite indicam que a amostra não pertence à classe modelada (PATACA, 2006). Este método já foi empregado, por exemplo, para discriminar amostras de própolis (PATACA, 2006; PAGANOTTI, 2013), madeira (PASTORE *et al.*, 2011), espécies comerciais de árvores (PEERBHAY; MUTANGA; ISMAIL, 2013), em análises farmacêuticas (FERNANDES *et al.*, 2012; MALTAS *et al.*, 2013), na autenticação de origem geográfica (BASSBASI *et al.*, 2014), em análises forenses de documentoscopia (SILVA *et al.*, 2014) e avaliação de notas falsificadas de Real (ALMEIDA *et al.*, 2013).

Na escolha adequada do número de variáveis latentes para composição do modelo, um procedimento de validação cruzada (*Cross Validation*) pode ser realizado (BRERETON, 2000). A validação cruzada se baseia na habilidade de previsão de um modelo construído por parte de um conjunto de dados seguido pela previsão do restante. Esse tipo de validação pode ser realizado em blocos contínuos, blocos randômicos ou ainda no modo “*leave-one-out*”. Neste último caso, uma amostra é deixada de fora no processo de construção do modelo e a seguir essa amostra é prevista pelo modelo construído. Esse processo se repete até que todas

as amostras tenham sido deixadas de fora e previstas. O número de variáveis latentes pode ser então escolhido com base no valor da raiz quadrada da soma do quadrado dos erros de validação cruzada (RMSECV, *Root Mean Square Error of Cross Validation*), como demonstrado na equação (2).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que, y_i é o valor de referência para a propriedade de interesse da amostra “*i*”, \hat{y}_i é o valor da propriedade de interesse da amostra “*i*” previsto pelo modelo e *n* é o número de amostras previstas no processo de validação cruzada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta os espectros obtidos para as amostras de óleo das diferentes classes. É possível observar que a distinção entre os espectros é extremamente complicada devido à sobreposição das bandas espectrais.

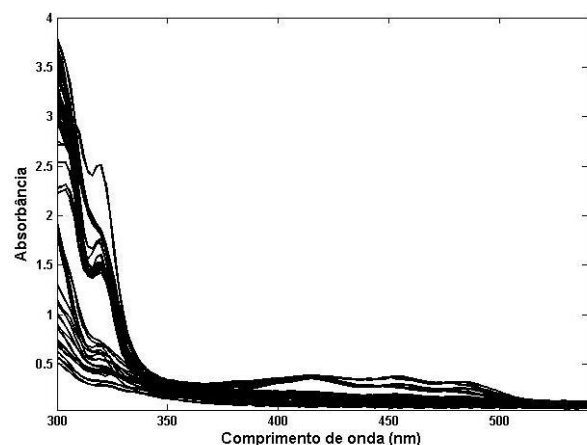


Figura 4- Espectro UV-Vis dos óleos de diferentes classes.

Para a construção dos modelos multivariados através do método PLS-DA os espectros foram centrados na média e uma matriz **Y** contendo a informação da classe pertencente de cada amostra foi construída atribuindo-se o número 0 a não pertencente à classe e o número 1 indicando que aquela amostra pertence à classe em questão. O modelo foi desenvolvido

utilizando 3 variáveis latentes, escolhidos de acordo com os valores de RMSECV, através da validação cruzada *leave-one-out*.

Tabela 1 – Valores para erro médio quadrático

Parâmetro	Classe 1 (óleo de soja, canola, milho e girassol)	Classe 2 (Azeite de oliva virgem)	Classe 3 (Azeite de oliva extra-virgem)
RMSEC	0,307	0,204	0,174
RMSECV	0,367	0,243	0,210

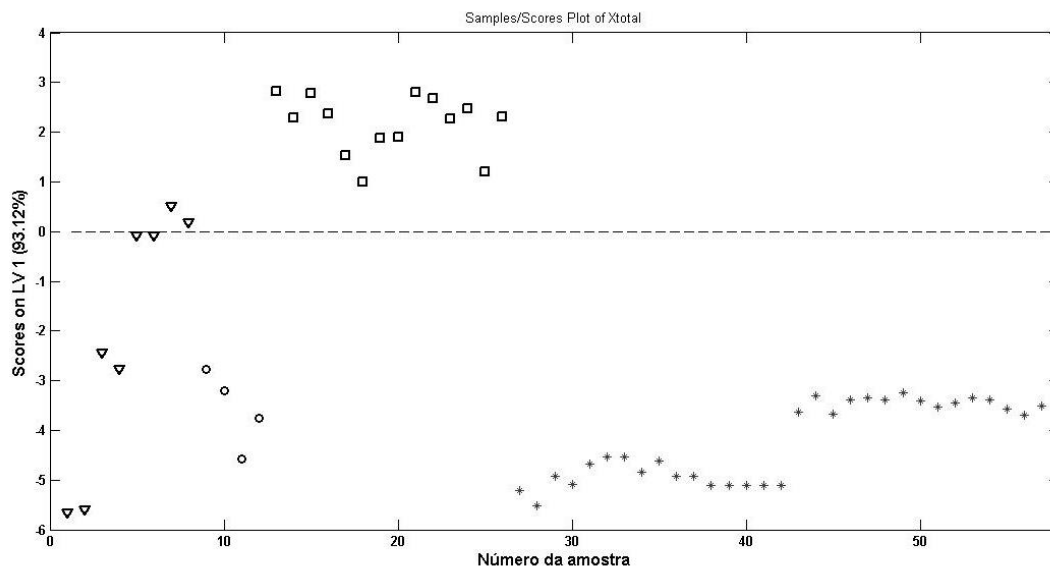


Figura 5- Scores do modelo PLS-DA. (▽) amostras de óleo de soja (1 e 2), canola (3 e 4), milho (5 e 6) e girassol (7 e 8). (○) amostras de óleo de oliva virgem. (□) amostras de azeite de oliva extra-virgem. (*) amostras de óleo composto.

A Tabela 1 apresenta os valores para RMSECV e erro médio quadrático de calibração (RMSEC). Verifica-se que esses valores são muito próximos o que evidencia que a escolha do número de variáveis latentes foi correto, promovendo a construção de um modelo bem ajustado (Silva, Março e Valderrama, 2013).

Para o modelo construído não foram identificadas amostras anômalas (*outliers*) de acordo com os valores de *Q residuals* (referente ao resíduo espectral) e de *leverage* (SILVA *et al.*, 2014).

O gráfico dos *scores* para os modelos PLS-DA é apresentado na Figura 5. Como pode ser observado, o óleo de girassol (amostras 7 e 8) é o que apresenta comportamento mais semelhante ao do azeite de oliva extra-virgem (amostras 13 a 26), sendo estes óleos discriminados pela parte positiva da VL1. As amostras de óleos composto (amostras 27 a 58)

apresentam características similares às características do óleo de soja (amostras 1 e 2), canola (amostras 3 e 4) e azeite de oliva virgem (amostras 9 a 12) e são separadas pela parte negativa da primeira VL.

De posse da informação de que a primeira variável latente é a mais importante na discriminação das amostras pertencentes às diferentes classes de óleos vegetais, o gráfico dos *loadings* da primeira variável latente foi avaliado. Este gráfico é apresentado na Figura 6 e mostra que a região entre 300-360nm é importante na avaliação das amostras que apresentam um conteúdo inferior de antioxidante tocoferol enquanto que a região entre 360-520 nm tem mais importância na discriminação das amostras de azeite de oliva extra-virgem, incluindo o óleo de girassol que apresentam maior conteúdo de tocoferol, sendo, portanto, mais resistente aos processos oxidativos. Estes resultados estão de acordo

com os resultados alcançados em estudos prévios acerca dos processos oxidativos que ocorrem em óleos vegetais (GONÇALVES;

MARÇO: VALDERRAMA, 2014; VALDERRAMA *et al.*, 2011).

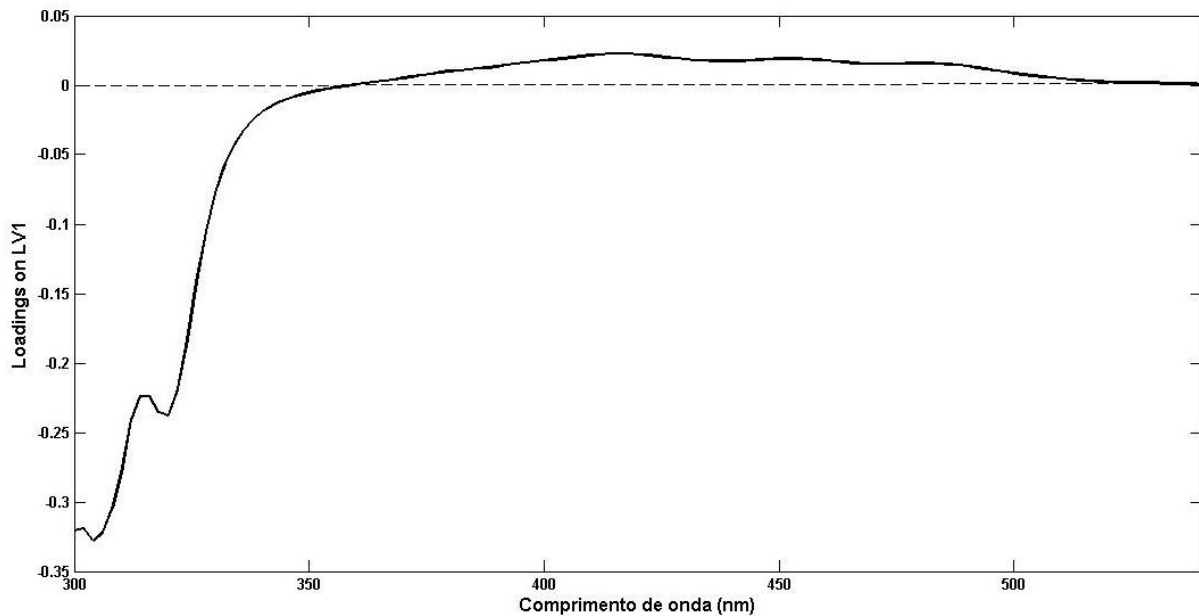


Figura 6- Loadings da primeira variável latente do modelo PLS-DA.

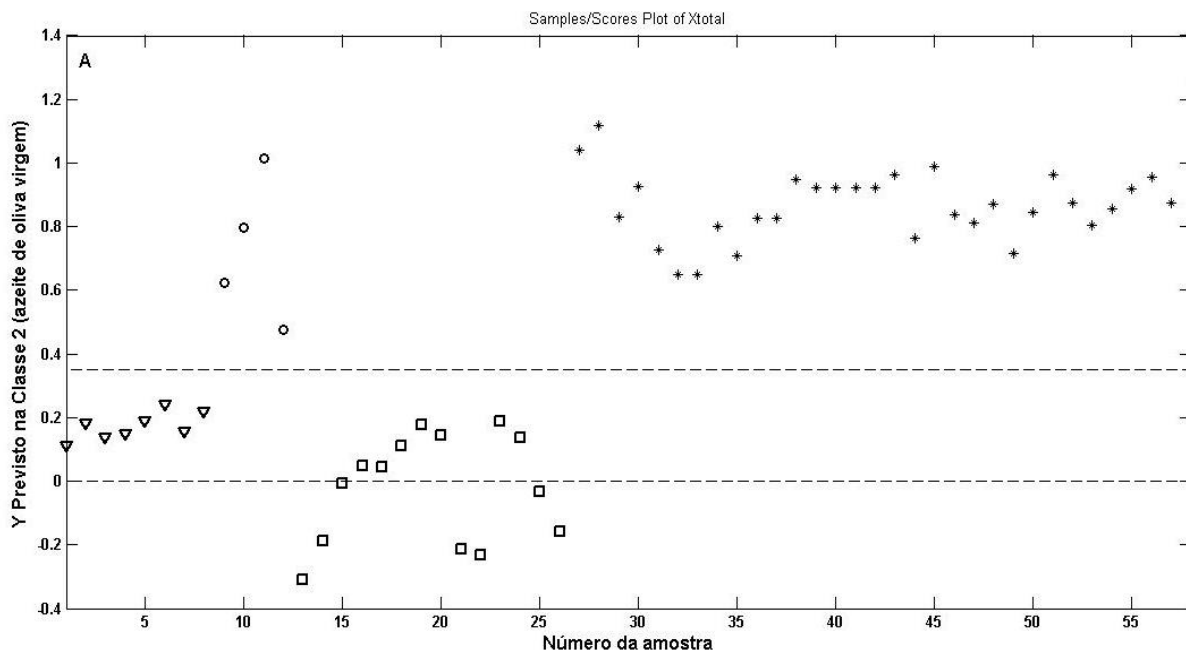


Figura 7- Classificação das amostras de óleo composto pelo modelo PLS-DA.

Os resultados para a previsão das amostras de óleo composto utilizando o modelo PLS-DA estão apresentados na Figura 7. Como pode ser observado, as amostras de óleo composto e as amostras de azeite de oliva virgem encontram-se acima do valor limite (linha pontilhada), também chamado de *threshold*, estabelecido pelo modelo PLS-DA, demonstrando 100% de

previsão das amostras de óleo composto na classe dos azeites de oliva virgem. Este resultado comprova que o azeite de oliva utilizado na fabricação do óleo composto é um azeite de qualidade inferior.

A sensibilidade do modelo PLS-DA, que corresponde ao número de amostras previstas

como sendo da classe, dividido pelo número de amostras presentes de fato na classe, e a especificidade do modelo, que corresponde ao número de amostras previstas como não sendo

da classe, dividido pelo número real de amostras que não são da classe, foram avaliadas em cada uma das etapas de construção e validação do

Tabela 2 – Sensibilidade e especificidade do modelo PLS-DA

Parâmetro	Classe 1 (óleo de soja, canola, milho e girassol)	Classe 2 (Azeite de oliva virgem)	Classe 3 (Azeite de oliva extra-virgem)
Sensibilidade (calibração)	1,000	1,000	1,000
Especificidade (calibração)	0,944	1,000	1,000
Sensibilidade (validação cruzada)	0,875	1,000	1,000
Especificidade (validação cruzada)	0,889	1,000	0,938

modelo PLS-DA. Como pode ser observado na Tabela 2, o modelo PLS-DA apresentou valores próximos ou iguais a 1 para a sensibilidade e especificidade, para as amostras das três classes avaliadas, com acertos de 100% na previsão das amostras de validação da classe 2.

CONCLUSÃO

O modelo quimiométrico PLS-DA é capaz de executar uma rápida discriminação das amostras em termos de sua composição. Assim, a metodologia proposta é rápida, possui baixo custo e pode ser utilizada em laboratórios de rotina para controle de qualidade de óleos vegetais. Além disso, a metodologia está de acordo com os princípios requeridos pela “química verde” como minimização no uso de reagentes e solventes e geração de resíduos.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária pela bolsa de iniciação científica do aluno Leonardo Valderrama e à Fundação Araucária Programa Primeiros Projetos 14/2011 pela bolsa da aluna Rhayanna P. Gonçalves.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M.R.; CORREA, D.N.; ROCHA, W.F.C.; SCAFI, F.J.O.; POPPI, R.J. Discrimination between authentic and

counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation. *Microchemical Journal*, v. 109, p. 170-177, 2013.

BARKER, M.; RAYENS, W. Partial least squares for discrimination. *Journal of Chemometrics*, v. 17, n. 3, p. 166-173, 2003.

BECKER, D.F.S; GONÇALVES, L.A.G; GUIMALDI, R; FERNANDES, G.B. Quantificação de fitosteróis em azeite de oliva importados e disponíveis no comércio de Campinas utilizando cromatografia em fase gasosa. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 8, n. 3, p. 190-199, 2005.

BRERETON, R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, v. 125, p. 2125-2154, 2000.

CHRISTY, A.A.; KASEMSUMRAN, S.; DU, Y.; OZAKI, Y. The detection on quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Analytical Sciences*, v. 20, p. 935-940, 2004

FERNANDES, R.S.; COSTA, F.S.L.; VALDERRAMA, P.; MARÇO, P.H.; LIMA, K.M.G. Non-destructive detection of adulterated tablets of glibenclamide using NIR and solid-phase fluorescence spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 66, p. 85-90, 2012.

- ROCHA, F.R.P.; TEIXEIRA, L.S.G. Strategies to increase sensitivity in UV-Vis spectrophotometry, *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.
- GARCÍA-GONZÁLES, D.L.; MANNINA, L.; D'IMPERIO, M.; SEGRE, A. L.; APARICIO, R. Using ¹H and ¹³C NMR techniques and artificial neural networks to detect the adulteration of olive oil with hazelnut oil. *European Food Research Technology*, v. 219, p. 545-548, 2004.
- GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least-Squares Regression - A Tutorial. *Analytica Chimica Acta*, v. 185, p. 1-17, 1986.
- GONÇALVES, R.P.; MARÇO, P.H.; VALDERRAMA, P. Thermal edible oil evaluation by UV-Vis spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*, v. 163, p. 83-86, 2014.
- ZHANG, J.; ZHANG, X.; DEDIU, L.; VICTOR, C. Review of the current application of *fingerprinting* allowing detection of food adulteration and fraud in China, *Food Control*, v. 22, p. 1126-1135, 2011.
- KENNARD, R.W.; STONE, L.A. Computer aided design of experiments. *Technometrics*, v. 11, n. 1, p. 137-148, 1969.
- LÓPEZ-DÍEZ, E.C.; BIANCHI, G.; GOODACRE, R. Rapid quantitative assessment of the adulteration of virgin olive oils with hazelnut oils using Raman spectroscopy and chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 6145-6150, 2003.
- MALTAS, D.C.; KWOK, K.; WANG, P.; TAYLOR, L.S.; BEM-AMOTZ, D. Rapid classification of pharmaceutical ingredients with Raman spectroscopy using compressive detection strategy with PLS-DA multivariate filters. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 80, p. 63-38, 2013.
- BARKER, M.; RAYENS, W. Partial least squares for discrimination. *Journal of Chemometrics*, v. 17, p. 166-173, 2003.
- OTTO, M. *Chemometrics*. New York: WEINHEIM, 1999, p. 197.
- PAGANOTTI, R.S.N. Desenvolvimento de métodos analíticos para a análise de própolis utilizando técnicas espectrométricas e análise multivariada. 165f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- PATACA, L.C.M. Análises de mel e própolis utilizando métodos quimiométricos de Classificação e Calibração. 97f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- PASTORE, T.C.M.; BRAGA, J.W.B.; CORADIN, V.T.R.; MAGALHÃES, W.L.E.; OKINO, E.Y.A.; CAMARGO, J.A.A.; MUÑIZ, G.I.B.; BRESSAN, O.A.; DAVRIEUX, F. Near infrared spectroscopy (NIRS) as a potential tool for monitoring trade of similar Woods: Discrimination of true mahogany, cedar, andiroba, and curupixá. *Holzforschung*, v. 65, p. 73-80, 2011.
- PEERBHAY, K.Y.; MUTANGA, O.; ISMAIL, R. Commercial tree species discrimination using airborne AISA eagle hyperspectral imagery and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) in KwaZulu-Natal, South Africa. *Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, v. 79, p. 19-28, 2013.
- RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.
- SANTOS, D.A.; MARÇO, P.H.; VALDERRAMA, P. Multi-product calibration: preliminary studies to determine quality parameters in industrialized juices based on ultraviolet spectroscopy. *Brazilian Journal of Chemical Society*, v. 12, p. 495-498, 2013.
- SAYAGO, A.; MORALES, M.T.; APARICIO, R. Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by a spectrofluorimetric method. *European Food Research and Technology*, v. 218, p. 480-483, 2004.
- SILVA, V.A.G.; TALHAVINI, M.; PEIXOTO, I.C.F.; ZACCA, J.J.; MALDANER, A.O.; BRAGA, J.W.B. Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. *Microchemical Journal*, v. 116, p. 235-243, 2014.
- TAVARES, K.M.; PEREIRA, R.G.F.A.; NUNES, C.A.; PINHEIRO, A.C.M. Espectroscopia no infravermelho médio e

análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. *Química Nova*, v. 35, p.1164-1168, 2012.

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.

VALDERRAMA, P. Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo. 128f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

VALDERRAMA, P; MARÇO, P.H; LOCQUET, N; AMMARI, F; RUTLEDGE, D.N. A procedure to facilitate the choice of the number of factors in multi-way data analysis applied to the natural sample: application to monitoring the thermal degradation of oils using front-face fluorescence spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 106, p. 166-172, 2011.

WOLD, S. Principal Component Analysis: Tutorial. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 2, p. 37-52, 1987.