



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I  
CENTRO CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**GABRIEL DE FRANÇA FARIAS DA SILVA**

**UM NOVO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA  
DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE POLPA DE UMBU  
ASSOCIADA A FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS**

**CAMPINA GRANDE  
2018**

**GABRIEL DE FRANÇA FARIAS DA SILVA**

**UM NOVO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA  
DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE POLPA DE UMBU  
ASSOCIADA A FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

**Orientador:** Prof. Dr. José Germano Vêras Neto.

**CAMPINA GRANDE  
2018**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S586n Silva, Gabriel de França Farias da.  
Um novo método de determinação eletroanalítica da atividade antioxidante de polpa de umbu associada a ferramentas quimiométricas [manuscrito] / Gabriel de Franca Farias da Silva. - 2018.  
34 p. : il. colorido.  
Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.  
"Orientação : Prof. Dr. José Germano Vêras Neto, Coordenação do Curso de Química Industrial - CCT."  
1. Atividade antioxidante. 2. Quimiometria. 3. Umbu.  
4. Polpa de fruta. I. Título  
21. ed. CDD 664

GABRIEL DE FRANÇA FARIAS DA SILVA

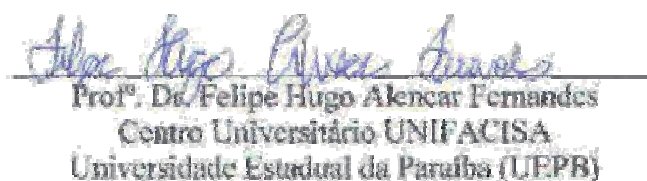
**UM NOVO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DA  
ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE POLPA DE UMBU ASSOCIADA A  
FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS**

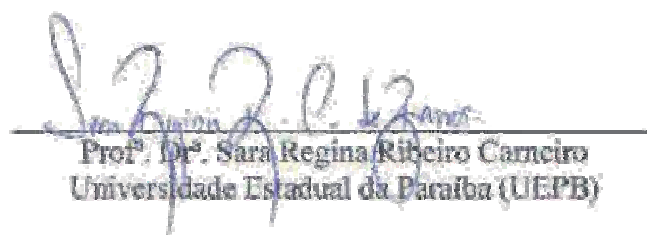
Trabalho de Conclusão de Curso à  
Universidade Estadual da Paraíba, como  
requisito parcial à obtenção do grau de  
Bacharel em Química Industrial.

Aprovada em: 12/14/2008

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof.<sup>o</sup> Dr. José Germano Vêras Neto (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

  
Prof.<sup>o</sup> Dr. Felipe Hugo Alencar Fernandes  
Centro Universitário UNIFACISA  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

  
Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>a</sup> Sara Regina Ribeiro Carneiro  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Aos meus pais, que sempre me apoiaram e deram todo suporte necessário para que eu pudesse chegar até esta conquista. DEDICO.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitário.

Aos professores e coordenadores do curso de Química Industrial da UEPB, que foram de fundamental importância na construção da minha vida profissional.

Ao meu pai Augusto, a minha mãe Eliana, e minha irmã Graziella, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

A minha namorada Gerliane, que me deu forças em todas as etapas desse trabalho, muitas vezes tendo que abrir mão de algo para está ao meu lado.

A minha avó Bernadete, com seus ensinamentos e conselhos ao longo da minha jornada de vida.

Ao meu orientador Prof. Germano, pois sem seus ensinamentos e conselhos não seria capaz de concluir mais essa jornada na minha vida.

Aos meus amigos de laboratório, em especial Yann, Junior, Gizelly, Rossana, Juliana, Hilton, Jossimar e Ellen que sempre estiveram à disposição quando precisei.

Aos meus amigos de sala, Yann, Junior, Bruna e Adriele pelas alegrias, tristezas e dificuldades compartilhadas.

*“O cientista não é o homem que  
fornece as verdadeiras respostas; é  
quem faz as verdadeiras  
perguntas”*

*Claude Lévi-Strauss*

## RESUMO

O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos, com destaque para as frutas, apreciadas em todo o mundo pelo sabor e fontes de vitaminas, fibras, potássio, água, polifenóis, carboidratos e carotenoides. Uma das formas de processamento de frutas é a obtenção de polpas. Das frutas típicas do nordeste brasileiro o umbu é uma das frutas mais apreciadas por apresentar um bom potencial antioxidante, combate a processos oxidativos promovidos pelos radicais livres, que contribuem para a degradação de nutrientes de moléculas essenciais ao meio biológico, mantendo os processos metabólicos em seu estado de equilíbrio favorável a manutenção da saúde do organismo. O método de referência utilizado foi a DPPH para determinação da atividade antioxidante. Neste sentido, este trabalho propõe a determinação de atividade antioxidante de polpas de umbu por meio da voltametria cíclica associado a ferramenta quimiométrica PLS e PCR. Para os modelos construídos foram analisados a capacidade preditora de calibração multivariada e comparados RMSEP, RMSEC e  $R^2$ , com resultados satisfatórios. A voltametria cíclica junto com as técnicas quimiométricas utilizada foi bastante promissora para a determinação da atividade antioxidante em polpa de fruta, apresentando o melhor modelo para os dados brutos com valores de  $R^2$  próximos da linearidade, uma correlação boa e valores de RMSEP e RMSEC mais baixo que os demais pré-processamentos estudado. Sendo assim a polpa de umbu avaliada observou-se que a mesma obteve valores de sequestro de radical entre (60 a 94%) apresentando uma boa atividade antioxidante por possuir inibição acima de 70%.

**Palavras chave:** Atividade antioxidante. Procedimento quimiométrico. Eletroanalítica. Polpa de umbu.



## ABSTRACT

Brazil is one of the largest producers of foods, especially fruit, appreciated all over the world for the flavor and sources of vitamins, fiber, potassium, water, polyphenols, carbohydrates and carotenoids. One of the ways of processing fruit is to obtain pulps. From the typical fruits of Brazilian northeast, umbu is one of the fruits most appreciated for presenting a good antioxidant potential, combating oxidative processes promoted by free radicals, which contribute to the degradation of nutrients of essential molecules to the biological environment, keeping the metabolic processes in their state of equilibrium favorable to the maintenance of the health of the organism. The reference method used was DPPH for determination of antioxidant activity. In this sense, this work proposes the determination of antioxidant activity of umbu pulps by means of the cyclic voltammetry associated with the chemometric tool PLS and PCR. For the constructed models, the predictive capacity of multivariate calibration and RMSEP, RMSEC and R<sup>2</sup> were compared, with satisfactory results. The cyclic voltammetry with the chemometric techniques used was very promising for the determination of the antioxidant activity in fruit pulp, presenting the best model for the raw data with R<sup>2</sup> values close to linearity, a good correlation and values of RMSEP and RMSEC lower than the other pre-processing studied. Therefore, it was observed that the same obtained values of radical sequestration between (60 to 94%) presenting a good antioxidant activity because it has inhibition above 70%.

**Key words:** Antioxidant activity. Chemometric procedure. Electroanalitica. Umbu pulp.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Resultado da determinação da atividade antioxidante em polpa de umbu – PLS...	.. 24
Tabela 2 –	Resultado da determinação da atividade antioxidante em polpa de umbu – PCR...	.. 26

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	12
2.1	Objetivo geral .....	12
2.2	Objetivos específicos .....	12
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	13
3.1	Fruticultura brasileira .....	13
3.1.1	<i>Umbu</i> .....	13
3.1.2	<i>Polpa de fruta</i> .....	15
3.2	Radicais livres e antioxidantes .....	16
3.2.1	<i>Radicais Livres</i> .....	16
3.2.2	<i>Antioxidante</i> .....	16
3.3	Voltametria Cíclica .....	17
3.4	Quimiometria .....	18
3.4.1	<i>Regressão por mínimos quadrados parciais</i> .....	19
3.4.2	<i>Regressão por componentes principais</i> .....	19
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	21
4.1	Localização do Experimento .....	21
4.2	Obtenção de amostras de polpa de umbu .....	21
4.3	Determinação da Atividade Antioxidante .....	21
4.4	Aquisição dos voltamogramas .....	22
4.5	Análises quimiométricas .....	22
4.6	Análises por Voltametria Cíclica .....	22
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	24
5.1	Obtenção de voltamograma Cíclico .....	24
5.2	Obtenção de modelo quimiométricos PLS .....	24
5.3	Obtenção de modelo quimiométricos PCR .....	26
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	29
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	30

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos no mundo segundo dados da FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação). Em 2016 o Brasil foi o segundo maior produtor mundial de soja, o terceiro de milho, e o nono em arroz. Além dos produtos citados, também se destaca na produção de frutas, que são apreciadas em todo o mundo, com um volume de comercialização bastante elevado (FAO, 2016).

Apesar das frutas poderem ser consumidas “*in natura*”, a colheita e armazenagem dos frutos geram grandes perdas por serem bastante perecíveis. Neste sentido e visando agregar valor ao produto (POLICARPO et. al., 2003), permitindo a comercialização para o mercado nacional e internacional (BRASIL, 2006) uma das alternativas é produzir polpas, parte comestível do fruto, não fermentado, não concentrado, não diluído e com teor de sólidos totais mínimos (BRASIL, 2006) que podem ser utilizadas em diversos produtos como sorvetes, sucos, doces, dentre outros (MORAES, 2006).

Em termos de frutas presentes no Semiárido brasileiro que é bastante perecível, se destaca o umbu (*Spondias tuberosa*), da família das anacardiáceas, à qual pertencem, por exemplo, o caju e a manga. É uma fruta bastante apreciada por ser rica em vitaminas A, C e do complexo B, além da presença significativa de cálcio, ferro e fósforo. Na medicina tradicional é usada contra diarreias, verminoses e escorbuto como chá usado no tratamento da infecção intestinal e as cascas são usadas no tratamento da córnea (CAMPELO; RAMALHO, 1989). Além disso, possui grande atividade antioxidante (BASSANI; NUNES; GRANATO, 2014), mantendo os processos metabólicos em seu estado de equilíbrio favorável a manutenção da saúde do organismo (PISOSCHI; CIMPEANU; PREDOI, 2015), ajudando no combate de radicais livres e nas doenças cardiovasculares, auxiliando na eliminação de toxinas e com efeitos benéficos contra desnutrição, dentre outros.

Diversos métodos podem ser utilizados para determinação da atividade antioxidante, tais como FRAP (Método de redução do ferro), ABTS (2,20-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico)), DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) e CUPRAC (Método de Redução do Cobre) (LIMA, 2008). Entretanto, essas metodologias enfrentam alguns inconvenientes, como o tempo de reação elevado, utilização de equipamentos caros, e as amostras devem passar por um rigoroso pré-tratamento e utilização de grande quantidade de reagentes.

Para contornar os inconvenientes acima, propõe-se o uso de técnicas eletroanalíticas, tal como as voltametrias (cíclica, de pulso diferencial e de onda quadrada) e amperometrias

(biamperometria, cronoamperometria), potenciometria e coulometria, por possuírem características tais como baixo custo, uso de baixo volume de reagentes, resposta analítica rápida, facilidade de uso e aplicação, além de precisão, seletividade, sensibilidade e precisão adequadas (NASCIMENTO; ANGNES, 1998; PISOSCHI; CIMPEANU; PREDOI, 2015) para uso como técnica analítica padrão dos órgãos de fiscalização.

Portanto esse trabalho teve como objetivo desenvolver método eletroanalítico para determinação de atividade antioxidante em polpas de umbu usando técnica de voltametria cíclica associado a técnicas quimiométricas.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver método eletroanalítico inovador para determinação de atividade antioxidante em polpas de umbu.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Realizar triagem de técnica de voltametria Cíclica para determinação de atividade antioxidante em polpa de umbu;
- Avaliar a capacidade preditora dos modelos quimiométricos de calibração multivariada finais de acordo com a Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático (RMSEP, do inglês *Root Mean Square Error of Prediction*) e  $R^2$ ;
- Selecionar técnicas de pré-processamento que melhorem a capacidade preditora dos modelos quimiométricos de calibração multivariada utilizados;
- Comparar o novo método eletroanalítico de voltametria cíclica ao método clássico de DPPH.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Fruticultura Brasileira

O Brasil possui grandes extensões territoriais e condições favoráveis para o agronegócio. Isso contribui para que receba o título de terceiro maior produtor de frutas do mundo, com um total de 41,5 milhões de toneladas produzidas, com projeção feita pelo SEBRAE para o ano de 2018 auxiliando o fruticultor a tomar decisões e garantir sucesso. Apesar de estar entre os maiores produtores, o país exporta pouco cerca de 3% das frutas. Isso é pouco, mas demonstra que o setor tem alto potencial de crescimento. Por esse motivo, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) vem trabalhando com políticas para aumentar em 50% as exportações de frutas nos próximos dois anos. Entre os estados brasileiros que mais exportaram estão o Rio Grande do Norte e o Ceará, com a venda de 33,8 e 25,1 milhões toneladas de melão, respectivamente; São Paulo, com a venda de 18,3 milhões de toneladas de limão; Rio Grande do Sul, com o embarque de 14,5 milhões de toneladas de maçã; e Pernambuco, com 8,9 milhões de toneladas de manga (MAPA, 2016).

Com uma porcentagem maior entre os estados que mais exportam frutas tem um destaque especial para as frutas do semiárido, apresentando em seu clima uma grande área do sertão nordestino. Com características principais do clima bastante seco e quente com chuvas em pouca quantidade, o índice pluviométrico anual fica em torno de 700 milímetros. As poucas chuvas se concentram entre os meses de janeiro a maio é com pouca variação de temperatura durante o ano, a média anual fica entre 25°C e 28°C. Com esse clima destacam-se para a produção de frutas do semiárido brasileiro que ocorrem entre safra nesses período como: umbu, cajá ,caju, goiaba, acerola, manga, graviola, maracujá, abacaxi, seriguela entre outras.

##### 3.1.1 Umbu

O umbuzeiro (*Spondias tuberosa*) é uma das árvores frutíferas que ocorrem por toda a Caatinga, e pertence à família Anacardiaceae. O umbuzeiro, planta do Nordeste brasileiro, é encontrado nas regiões do Agreste (Piauí), Cariris (Paraíba), Caatinga (Pernambuco e Bahia) e Norte e Nordeste de Minas Gerais. Seu nome em tupi-guarani é "y- -mb-u", que significava "árvore que dá de beber", sendo conhecido, também como umbu, imbu, ambu e ombu. Pela importância de suas raízes foi chamada "árvore sagrada do Sertão" pelo famoso escritor Euclídes da Cunha em seu livro "Os Sertões". Os frutos são arredondados, de casca lisa ou com pêlos, com peso variando de 5,5 a 130 g, sendo que deste peso 22% é constituído por

casca, 68% de polpa e 10% pelo caroço. As raízes são compostas de órgãos de reservas denominados xilopódios , túberas ou "batata".

O umbu é consumido in natura, como fruta de mesa, preparado na forma de refresco, sorvete, polpa e como ingrediente da tradicional umbuzada, que é a mistura de leite com o suco da fruta. A fabricação caseira de doce de umbu e concentrado de suco, conhecido como “vinho” ou “vinagre”, são receitas populares que proporcionam agregação de valor ao produto para a venda local. O umbu é uma fruta perecível, dura no máximo dois ou três dias quando maduro, o que dificulta a comercialização dos frutos in natura. Sendo assim faz crescer o comercio da fabricação de polpas de umbu e fabricação de doces. Além de possuir grande atividade antioxidante (BASSANI; NUNES; GRANATO, 2014), mantendo os processos metabólicos em seu estado de equilíbrio favorável a manutenção da saúde do organismo (PISOSCHI; CIMPEANU; PREDOI, 2015), ajudando no combate de radicais livres e nas doenças cardiovasculares, auxiliando na eliminação de toxinas e com efeitos benéficos contra desnutrição, dentre outros.

**Figura 1** Fruto Umbu



**Fonte:** Embrapa



**Figura 2** Umbuzeiro (*Spondias tuberosa*)



**Fonte:** Cerratinga

### 3.1.2 - Polpa de Fruta

Pela instrução normativa nº 01, de 7 de janeiro de 2000 o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) define polpa de fruta como produto não fermentado, não concentrado, não diluído, obtido pelo esmagamento de frutos polposos, através de um processamento tecnológico adequado, com um teor mínimo de sólidos totais proveniente da parte comestível do fruto, específico para cada um. As polpas devem ser preparadas com frutas sãs, limpas, isentas de matéria terrosa, de parasitas e detritos de animais ou vegetais. Não devem conter fragmentos das partes não comestíveis da fruta.

Relacionando para o setor industrial a produção de sucos de frutas está em grande expansão, ocupando um papel de relevância no agronegócio mundial, com destaque para os países desenvolvidos. Com esse crescimento vem se caracterizando uma série de fatores, onde o que se destaca é a conscientização do consumidor brasileiro sobre a importância da qualidade do produto na alimentação. O crescimento para produção de polpas de frutas está sendo notado nos últimos anos principalmente na região nordeste sendo um dos principais segmentos da economia brasileira, pois a comercialização de frutas *in natura* é perecível e se deterioram em poucos dias (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Portanto, um meio favorável

para o aproveitamento integral das frutas é a produção de polpas de frutas congeladas, produzidas, armazenadas e processadas nos períodos de safra, ou nos períodos mais propícios, de acordo com a demanda do mercado consumidor com importância tanto no abastecimento interno como no desempenho exportador do Brasil.

## 3.2 Radicais livres e antioxidantes

### 3.2.1 Radicais Livres

Os radicais livres possuem estruturas com um ou mais elétrons desemparelhados, ocupando um orbital atômico ou molecular sozinho e vão sempre a procura de outro elétron a fim de formar pares, que por sua vez, podem estar em orientações opostas, para que esses elétrons se tornem emparelhados, sendo formados por diversas reações de oxidação-redução, podendo funcionar como doadores ou receptores de elétrons, oxidando-se ou reduzindo-se respectivamente (FERREIRA; MATSUBARA, 1997; SHRIVER; ATKINS, 2003).

A formação de radicais livres *in vivo* ocorre via ação catalítica de enzimas, durante os processos de transferência de elétrons que ocorrem no metabolismo celular e pela exposição à fatores exógenos. Contudo, na condição de pró-oxidante a concentração desses radicais pode aumentar devido à maior geração intracelular ou pela deficiência dos mecanismos antioxidantes (CERUTTI, 1991, 1994). O desequilíbrio entre moléculas oxidantes e antioxidantes que resulta na indução de danos celulares pelos radicais livres tem sido chamado de estresse oxidativo (SIES, 1993). A ocorrência de um estresse oxidativo moderado, frequentemente é acompanhada do aumento das defesas antioxidantes enzimáticas, mas a produção de uma grande quantidade de radicais livres pode causar danos e morte celular (ANDERSON, 1996)

Para que a causa destes males seja retardada, é necessário que se tenha um equilíbrio entre as defesas antioxidantes e os radicais livres, uma vez que, essas defesas têm por finalidade proteger o organismo dos danos causados pelo excesso desses radicais livres, fazendo com que o processo oxidativo ocorra de maneira ideal (BARBOSA et al., 2010).

### 3.2.2 Antioxidante

Os antioxidantes são capazes de desacelerar a presença de modificação oxidativa nos alimentos, sendo assim, encontrados principalmente em vegetais, dos quais se destacam as frutas, os legumes, as hortaliças e os cereais integrais (MESSIAS, 2009). Nos alimentos, os antioxidantes têm por função auxiliar no retardamento ou na inibição da sua deterioração, a

qual pode causar a formação do ranço oxidativo, proveniente da formação de peróxidos, devido à reação das cadeias insaturadas dos ácidos graxos com o oxigênio, gerando carbonilados com menor peso molecular, aos quais confere um odor desagradável aos produtos rançosos (GAVA, 2002).

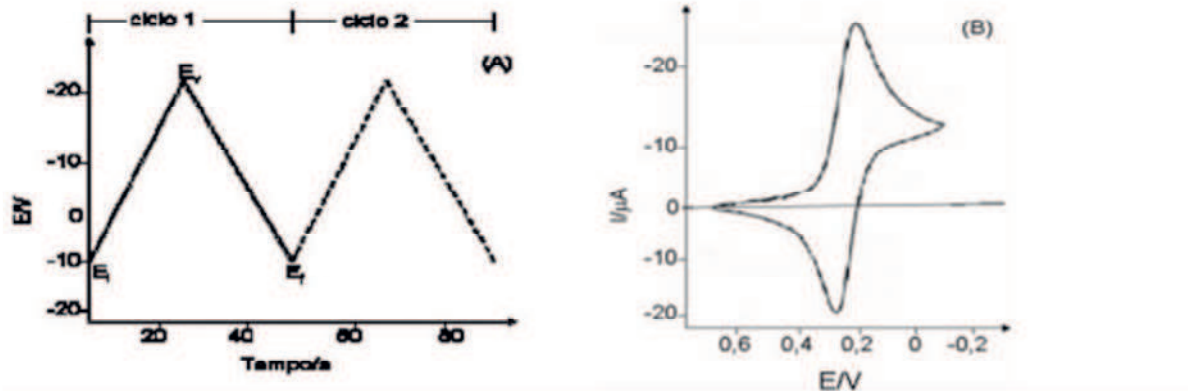
Os antioxidantes vêm tendo uma grande importância na saúde humana, uma vez que essas substâncias agem no sentido de neutralizar os radicais livres de maneira que ocorra a inibição da oxidação no organismo, o que está diretamente ligado ao desenvolvimento de doenças, como por exemplo, a aterosclerose e doenças neuro degenerativas, como o mal de Alzheimer (PASTENE et al., 2009). Já os antioxidantes naturais são encontrados de fonte naturais, onde se confere o poder de interromper a criação de radicais livres, o que reduz a velocidade de oxidação. Dentre os antioxidantes naturais mais utilizados na indústria, destacam-se os compostos fenólicos, sendo subdivididos em flavonoides e ácidos fenólicos.

### 3.3 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é considerada uma técnica eletroanalítica, sendo aplicada no estudo de reações redox na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Na voltametria cíclica em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida na outra e medida. Uma análise envolvendo essa técnica pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou vários ciclos. Os principais parâmetros utilizados são o potencial de pico catódicos (referente ao processo de redução), o potencial de pico anódico (referente ao processo de oxidação). (SKOOG et al., 2006).

O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho de uma voltametria cíclica varia continuamente com o tempo na forma de onda triangular como pode ser notado na figura A, inicialmente com um valor de  $E_i$ , até um valor limite pré-determinado,  $E_v$ . Ao alcançar  $E_v$ , a direção da varredura é invertida e um caminho inverso é percorrido até chegar no  $E_f$ , que pode ser o valor do potencial inicial  $E_i$ , ou outro valor de potencial pré- estabelecido. Na figura B o sinal que é registrado pela corrente e registrado e vai dar origem ao voltamograma cíclico que se trata de uma curva corrente vs potencial.

**Figura 3** Variação do potencial com o tempo em voltametria Cíclica; Voltamograma Cíclico para um sistema reversível..



Fonte : Modificado Santos, S. B. D (2016)

### 3.4 Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos, de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos (MASSART et al., 1998). Portanto a quimiometria pode ser dividida em algumas áreas muito aplicadas atualmente como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, entre outras. Devido á complexidade dos dados torna-se provenientes de metodologias analíticas o uso de pré-processamentos de dados capazes de remover os efeitos aditivos e multiplicativos do sinal analítico com a finalidade de melhorar as respostas quimiométricas dos espectros (ALMEIDA, 2015).

A quimiometria começou a ser utilizada no Brasil há um pouco mais de 30 anos, tendo nos cursos de química o seu maior aliado, porém hoje em dia, sua utilização vai muito além do que foi proposto no início. Existem varias técnicas de calibração multivariada utilizadas para desenvolver modelos matemáticos de calibração, tais como: Regressão Linear Múltipla (MLR, do inglês *Multiple Linear Regression*), regressão por componentes principais (PCR- *Principal Component Regression*) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS- *Partial Least Squares Regression*).

### 3.4.1 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

O modelo de PLS tem como objetivo prever os valores de Y a partir dos valores de X, além de descrever a relação que existe entre dois conjuntos de dados, sendo muito utilizada para analisar dados fortemente correlacionados e ruidosos, é capaz de trabalhar com um grande número de variáveis na matriz X e relacioná-las com diversas variáveis respostas presentes na matriz Y (WOLD et al., 2001).

A regressão por mínimos quadrados parciais decompõe as duas matrizes de dados X e Y, como produto entre um conjunto de fatores ortogonais, chamados de scores e um conjunto de loadings (ABDI,2007). A matriz de variáveis independentes X é decomposta segundo a equação 1 e a matriz Y é decomposta segundo a Equação 2.

$$(1) \quad X = P \cdot T + E$$

$$(2) \quad Y = T \cdot q + E$$

Onde T é a matriz dos scores, (P) e (q) são matrizes de loadings para matrizes X e Y, respectivamente. As matrizes (E) e (e) contém os resíduos que apareceram na decomposição das matrizes de dados originais. O produto entre (T) e (P) aproxima-se do valor exato dos dados espectrais enquanto produto de T e q aproxima-se dos dados exatos de concentração, onde o vetor de scores (T) relaciona dois grupos de dados (BERETON,2003). Na etapa de previsão os novos valores de ( $\hat{Y}$ ) preditos segundo a Equação 3 (WOLD et al., 2001), onde B é a matriz diagonal contendo os coeficientes de regressão.

$$(3) \quad \hat{Y} = X_{amostras} \cdot B$$

### 3.4.2 Regressão por componentes principais (PCR)

O modelo de PCR utiliza os fundamentos do cálculo da PCA (HIBBERT, 2009). Nesse método de regressão é necessária a utilização de seleção de variáveis prévias, visto que a mesma faz uso de uma transformação ortogonal da matriz **X**, de modo obter um novo conjunto de variáveis linearmente independentes (VALDERRAMA, 2009). A matriz **X** de alta dimensão é decomposta em duas matrizes menores, que recebem o nome de escores (**T**) e pesos (**P**). No cálculo, a matriz **E** representa o resíduo de **X** (BRERETON, 2003) como mostrado na equação 1.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} * \mathbf{P} + \mathbf{E}$$

Após calculado  $\mathbf{T}$ , é possível obter uma equação de regressão entre a propriedade a ser determinada  $\mathbf{y}$  e a matriz de escore  $\mathbf{T}$ . A relação existente entre duas propriedades pode ser representada pela equação 2.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}_{(m \times K)}^b \mathbf{PCR} + \mathbf{F}$$

Onde  $k$  corresponde ao número de componentes principais empregados na obtenção dos coeficientes de regressão e  $\mathbf{F}$  aos resíduos não modelados.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Localização do Experimento

As análises foram desenvolvidas no Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ) pertencente à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

### 4.2 Obtenção de amostras de polpa de Umbu

As amostras de polpa de umbu foram obtidas através da empresa Expresso das Frutas ME. Para as análises de atividade antioxidante as amostras foram diluídas de 1% a 10% (1:100 mL de polpa) com variações de 1%, de polpa em água destilada, em triplicata.

### 4.3 Determinação da Atividade Antioxidante

Para a determinação da capacidade de sequestrar o radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) foram realizadas as análises no UV-VIS SPECTROPHOTOMETERS da marca SHIMADZU em um comprimento de onda de 517 nm, inicialmente foram preparada a solução padrão de ácido gálico 20 µg/mL e dpph 0,200 mmol/L. Em seguida, foi preparada uma solução de polpa de umbu na proporção de 5:50 polpa/etanol. Posteriormente foi realizada uma série de diluições na proporção de 1% a 10% da solução de polpa onde para cada proporção foi adicionado 1mL de dpph e completando os 2 mL da cubeta com etanol. A capacidade de sequestrar radicais DPPH foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Capacidade(\%)} = \frac{(\text{ABS}_{\text{controle}} - \text{ABS}_{\text{amostra}})}{\text{ABS}_{\text{controle}}} \times 100$$

onde,  $\text{ABS}_{\text{controle}}$  é a absorbância do radical DPPH + etanol;  $\text{ABS}_{\text{amostra}}$  é a absorbância do radical DPPH com polpa ou padrão. (CHAVES, 2017)

#### 4.4 Aquisição dos voltamogramas

Para cada diluição das amostras tratadas foi adicionado uma solução ácida de sulfato de cério (IV) como oxidante posteriormente cada uma passou por um agitação mecânica durante 7 minutos antes de realizar a leitura.

Nos ensaios de voltametria cíclica foram realizadas as leituras em um potenciostato da marca ametek versaSTAT 3, inicialmente foi preparado o microeletrodos sendo assim foi selecionado os potenciais de oxidação 1,3V e redução de 0,5V da amostra, com uma velocidade de varredura de 0,05V/s. Foi preparado uma placa de acrílico onde seria acoplado o microelétrodo apresentando uma passagem pequena para a passagem da amostra, fazendo com que a mesma tivesse o mínimo de contato com o oxigênio. Posteriormente, com uma solução de branco feita foi realizada a corrida no potenciostato.

Após o branco foram realizada as leitura das diluições da polpa de 1% a 10% onde para cada proporção foi adicionado 10 mL de solução ácida de sulfato de cério (IV) as mesma feitas em triplicatas.

#### 4.5 Análises quimiométricas

As informações extraídas do potenciostato foram analisadas em um programa Unscrambler 9.0. Inicialmente, as amostras foram selecionadas em conjunto de calibração (22) e de predição (8) utilizando algoritmo Kennard-Stone (KS) onde vai acontecer a seleção de variáveis apresentando um conjunto de calibração(22) e predição(8). Para avaliar o conjunto de amostra de calibração e predição usou como variável de saída a porcentagem de dp<sub>ph</sub> para construção dos modelos de PLS. A capacidade preditora dos modelos quimiométricos de calibração multivariada finais foi avaliada e comparada em termos da Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático (RMSEP, do inglês *Root Mean Square Error of Prediction*), RMSEC e  $R^2$ . Com isso foi utilizado histogramas para a construção de modelos quimiométricos de calibração multivariada utilizando PLS e PCR.

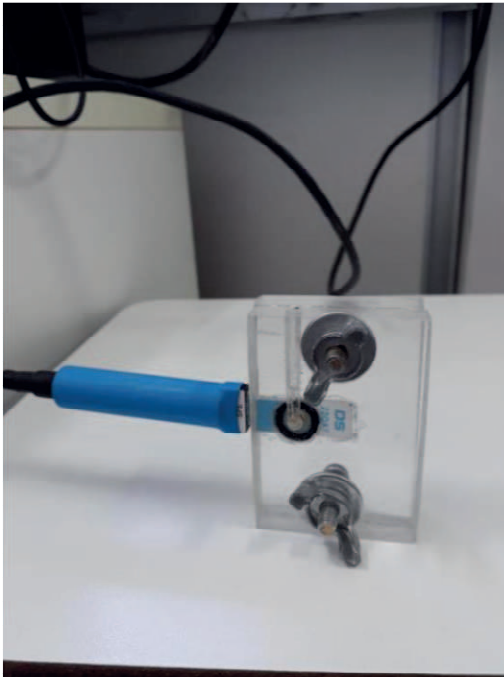
#### 4.6 Análises por Voltametria Cíclica

Para a análise da amostra de polpa de umbu no potenciostato foi utilizado uma solução ácida de sulfato de cério IV usando da mesma 10 mL para cada proporção de polpa de 1 a 10%. Em seguida cada solução preparada das diluições passou por um agitação de 5 minutos para ser homogeneizada, após passar por esse processo foi retirado com auxílio de



uma seringa um volume de 2mL da solução e adicionado em uma placa de acrílico contendo o microelétrodo ligado ao potenciostato. Já no computador que estava acoplado o potenciostato foi selecionado a técnica de voltametria cíclica e configurado os pontos catódicos e anódicos para realizar as leituras, cada uma foi feita em triplicatas. Essa placa de acrílico foi utilizada para que a solução tivesse o mínimo contato com oxigênio, pois o ideal seria fazer uma desaeração na solução para retirar o oxigênio que ali existia e realizar as leituras, mais com a placa foi possível ter uma boa resposta com a técnica de voltametria cíclica apresentando picos anódico e catódicos de acordo com a literatura, sendo assim esse método que foi aplicado na placa de acrílico e economicamente viável e que melhorado pode-se ter uma resposta ainda melhor.

**Figura 4** Placa de acrílico acoplada ao microelétrodo



Fonte: Autor.

**Figura 5** Potenciostato.



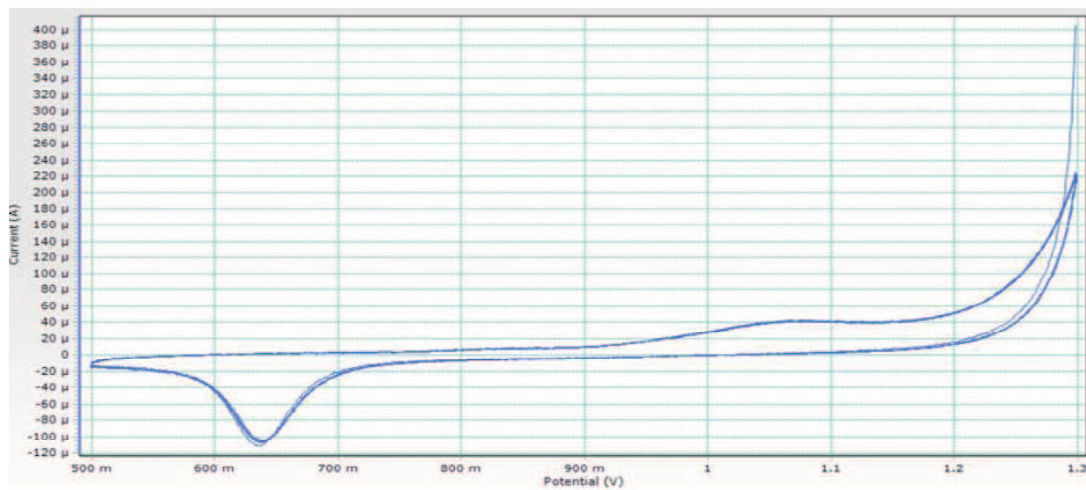
Fonte: Autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Obtenção de Voltamograma Cíclico

Foram feitas as 10 leituras em triplicata cada uma para várias diluições da polpa de umbu (1 a 10%) onde apresentaram voltamogramas cíclicos como esse mostrado na figura 1 que foi para 5% de polpa e adicionado ao mesmo 10 mL de solução ácida de sulfato de cério IV. Com potenciais de oxidação 1,3 V e redução de 0,5 V apresentando uma velocidade de varredura de 0,05 V/s realizada em 5 ciclos.

**Figura 6** Espectro do potenciostato utilizando a técnica de voltametria cíclica em polpa de umbu 5% com solução ácida de sulfato de cério IV.



Fonte: Autor.

### 5.2 Obtenções de modelo quimiométricos PLS

Os modelos de PLS foram aplicados no software The Unscrambler 9.0 para construção do melhor resultado e saber qual modelo ficou mais próximo da linearidade.

Tabela 1- Resultado da determinação da atividade antioxidante em polpa de umbu - PLS

UMBU	Parâmetros PLS				
	RMSEC	R <sup>2</sup> cal	RMSEP	R <sup>2</sup> Pred	LV
Bruto	4,163500	0,898946	4,983817	0,871755	7
SNV	4,406551	0,886804	6,016381	0,813109	7
MSC	4,398510	0,887216	6,025397	0,812549	6
SG (7pt)	2,291654	0,969385 <sub>2</sub>	5,915415	0,819330	6

RMSEC: raiz do erro quadrático médio da calibração; R cal: calibração; RMSEP: raiz do erro quadrático médio de predição; R Pred: predição; LV: variáveis latentes usadas no modelo.

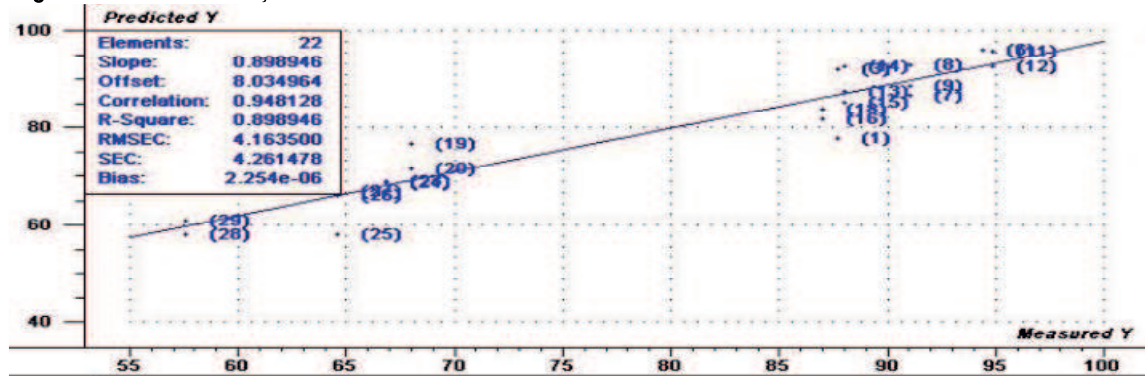
Fonte: Autor.

A raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) é utilizada para determinar o grau de precisão do modelo quimiométrico construído, representando o desvio padrão em relação ao ajuste do modelo, é calculado tanto para etapa de calibração quanto para etapa de validação cruzada. Dessa maneira, para se ter um modelo de calibração com boa capacidade preditiva estes, devem apresentar baixos valores de RMSEC e RMSEP,  $R^2$  elevado e um número de variáveis latentes reduzido (NASCIMENTO, 2016).

De acordo com os dados da tabela 1 observa-se que o modelo de regressão por mínimos quadrados parciais, junto aos dados brutos foram realizados pré-processamentos como: MSC com o propósito de corrigir o espalhamento frequentemente usado a correção de espalhamento multiplicativo, SNV é aplicada para corrigir o efeito do ruído no espectro, SG (7pt) utilizada para eliminar sinais e alterações da linha de base sem importância, além de acentuar características mais importantes. Todos realizados a fim de se obter um melhor modelo quimiométrico onde foi avaliado através da Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Calibração (RMSEC, do inglês (*Root Mean Square Error of Calibration*)) e de Validação Cruzada (RMSEP, do inglês (*Root Mean Square Error of Cross Validation*)). Logo os dados brutos apresentou os menores valores de RMSEC e RMSEP comparado aos demais pré-processamentos realizado. Onde se pode confirmar que os dados brutos ficou bem próximo da linearidade como pode ser notado com os valores de  $R^2$ , Logo é considerado o melhor modelo. Sendo assim os gráficos dos dados brutos de calibração e validação confirmam os dados da tabela 1 onde notasse que o melhor modelo foi dos dados bruto.

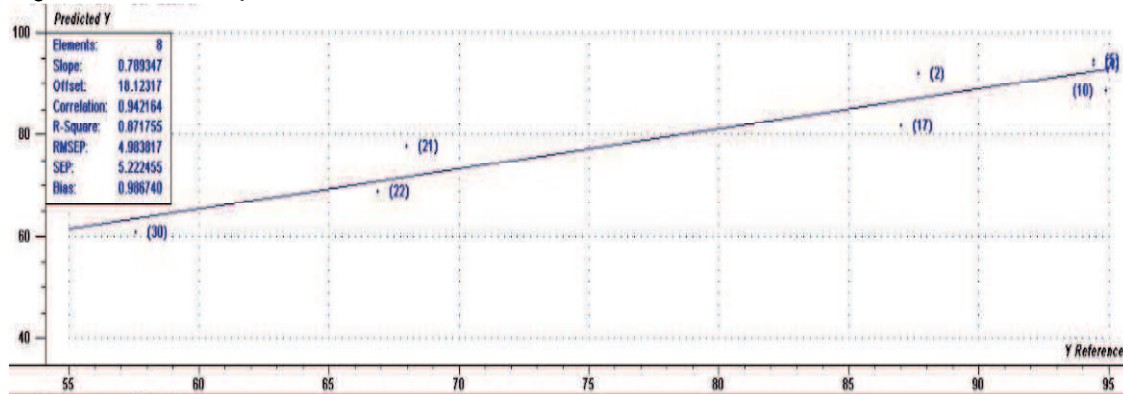
Melo et al. (2008), estudando a atividade antioxidante de varias frutas, observaram em função do percentual de inibição exibido que a pinha ( extrato aquoso) e goiaba (extrato acetônico) foram classificadas como frutas com moderada atividade antioxidante (50% a 70%). Logo fazendo comparação a polpa de umbu que foi avaliada observa-se que a mesma obteve valores de sequestro de radical entre (60,889% a 94,687%) apresentando uma boa atividade antioxidante por possuir inibição acima de 70%.

Figura 7 Bruto Calibração



Fonte: Autor.

Figura 8 Bruto Predição



Fonte: Autor.

### 5.3 Obtenção de modelo quimiométricos PCR

Os modelos de PCR foram aplicados no software The Unscrambler para construção do melhor resultado e saber qual modelo ficou mais próximo da linearidade.

Tabela 2 - Resultado da determinação da atividade antioxidante em polpa de umbu - PCR

UMBU	Parâmetros PCR				
	RMSEC	R <sup>2</sup> cal	RMSEP	R <sup>2</sup> Pred	LV
Bruto	4,273490	0,893537	4,791871	0,881443	4
SNV	4,322470	0,891082	6,167553	0,803600	4
MSC	4,280217	0,893201	6,141423	0,805260	4
SG (7pt)	4,426161	0,885794	3,991982	0,917720	5

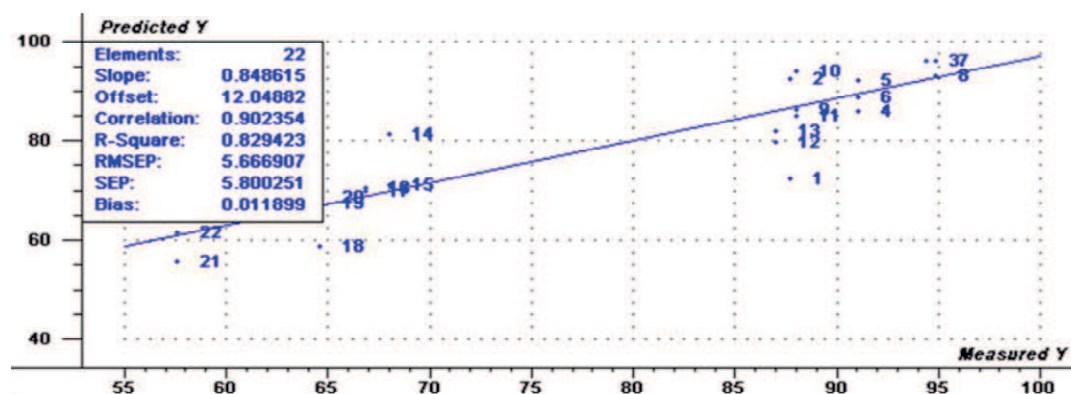
RMSEC: raiz do erro quadrático médio da calibração; R<sup>2</sup> cal: calibração; RMSEP: raiz do erro quadrático médio de predição; R<sup>2</sup> Pred: predição; LV: variáveis latentes usadas no modelo.

Fonte: Autor.

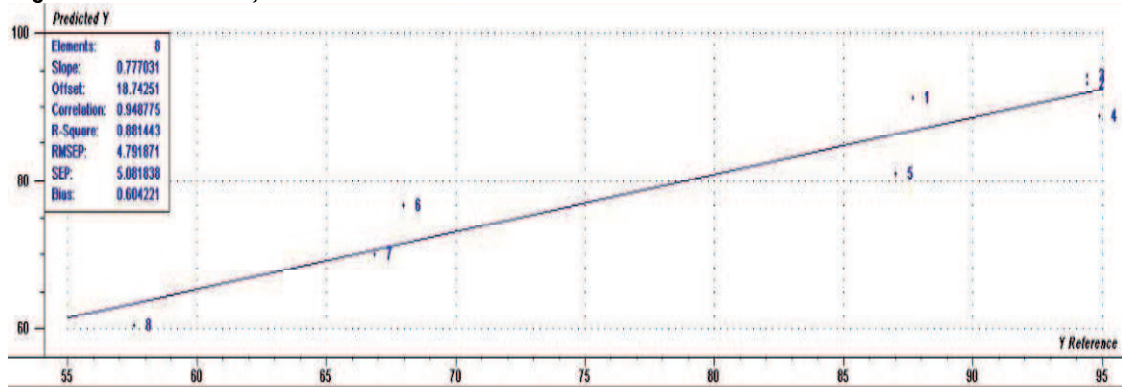
De acordo com os dados da tabela 2 observa-se que o modelo de regressão por componente principais, junto aos dados brutos foram realizados pré-processamentos como: MSC com o propósito de corrigir o espalhamento frequentemente usado a correção de espalhamento multiplicativo, SNV é aplicada para corrigir o efeito do ruído no espectro, SG (7pt) utilizada para eliminar sinais e alterações da linha de base sem importância, além de acentuar características mais importantes. Todos realizados a fim de se obter um melhor modelo quimiométrico onde foi avaliado através da Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Calibração (RMSEC, do inglês (*Root Mean Square Error of Calibration*)) e de Validação Cruzada (RMSEP, do inglês (*Root Mean Square Error of Cross Validation*)). Logo os dados brutos apresentou os menores valores de RMSEC e RMSEP comparado aos demais pré-processamentos realizado. Onde se pode confirmar que os dados brutos ficou bem próximo da linearidade como pode ser notado com os valores de  $R^2$ , Logo é considerado o melhor modelo. Sendo assim os gráficos dos dados brutos de calibração e validação confirmam os dados da tabela 1 onde notasse que o melhor modelo foi dos dados bruto.

Melo et al. (2008), estudando a atividade antioxidante de varias frutas, observaram em função do percentual de inibição exibido que a pinha ( extrato aquoso) e goiaba (extrato acetônico) foram classificadas como frutas com moderada atividade antioxidante (50% a 70%) . Logo fazendo comparação a polpa de umbu que foi avaliada observa-se que a mesma obteve valores de sequestro de radical entre (60,496% a 94,214%) apresentando uma boa atividade antioxidante por possuir inibição acima de 70%.

**Figura 9** Bruto Calibração



Fonte: Autor.

**Figura 10** Bruto Predição

Fonte: Autor.

## 6 CONCLUSÃO

O presente trabalho utilizou a polpa de umbu sendo uma das frutas mais apreciada por ser rica em vitaminas A, C e vitaminas do complexo B, tem uma presença significativa de cálcio, de ferro e de fósforo, além de ter um bom potencial antioxidante, a atividade antioxidante representa o efeito da classe de compostos químicos que combatem os processos oxidativos, promovidos pelos radicais livres, que contribuem para a degradação de nutrientes de moléculas essenciais ao meio biológico, mantendo os processos metabólicos em seu estado de equilíbrio favorável a manutenção da saúde do organismo.

A partir dos dados que foram obtidos observa-se que a técnica de voltametria cíclica junto com metodologias clássicas mostrou ser bastante promissora para determinação da atividade antioxidante em polpas de fruta, necessitando de alguns ajustes de metodologia experimental para sua conclusão como no caso da desaeração que foi substituído por uma placa de acrílico para diminuir o máximo a quantidade de oxigênio presente na amostra, para que tenha resultados ainda melhores. Sendo assim a técnica eletroanalítica ofereceu alternativas economicamente viáveis, expeditas, e que atendam preferencialmente aos princípios da química verde, tais como uso de pequenas quantidades de amostras para análises com minimização ou eliminação de reagentes. Sendo possível trabalhar em conjunto com procedimentos quimiométricos como PLS e PCR utilizando pré-processamento para explicar o melhor modelo no qual os dados brutos encontra-se próximo da linearidade de acordo com os dados de RMSEC, RMSEP e  $R^2$ , onde verificou-se que a atividade antioxidante da polpa de umbu ficou entre 60% a 94% apresentando uma boa atividade antioxidante por possuir inibição acima de 70% comparação feita a outro modelo de referência Melo et al. (2008).

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, V. E. de. **Classificação de bactérias utilizando imagens digitais e SPA-LDA**. 2014. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial)- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014. Disponível em: <http://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/bitstream/123456789/7146/1/PDF%20-%20Valber%20Elias%20de%20Almeida.pdf>. Acesso em: 15 out. 2018.
- ARAÚJO, Kelly Rejane de Oliveira et al. **Estudo da determinação de ácido ascórbico em solução utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion®**. 2017. 72f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/7112/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Kelly%20Rejane%20de%20Oliveira%20Ara%C3%Bajo%20-%202017.pdf>. Acesso em: 14 out. 2018.
- AZUBEL, P. M. et al. Aceitação de barra de cereal saborizada com polpa de umbu. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE UMBU, CAJÁ E ESPÉCIES AFINS, 2008, Recife. **Anais...** Recife: IPA; Embrapa Agroindústria Tropical; UFRPE, 2008.
- BASSANI, Debora C .; NUNES, Domingos S .; GRANATO, Daniel. Otimização das condições de extração de fenóis e flavonóides e atividade antioxidante de folhas de erva-mate torrada (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae) utilizando metodologia de superfície de resposta. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 2, p. 923-934, 2014.
- BARRETO, Lílian Santos et al. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do umbu**. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2010. Disponível em: <http://www.ispn.org.br/arquivos/Umbu4.pdf>. Acesso em: 23 out. 2018.
- BARBOSA, Kiriaque Barra Ferreira et al. Estresse oxidativo&58; conceito, implicações e fatores modulatórios Oxidative stress&58; concept, implications and modulating factors. **Revista de nutrição**, v. 23, n. 4, p. 629-643, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rn/v23n4/v23n4a13.pdf>. Acesso em : 13 out. 2018
- BRERETON, Richard G. **Chemometrics: análise de dados para o laboratório e planta química**. John Wiley & Sons, 2003.
- CERUTTI, P.A. Oxidant stress and carcinogenesis. **European Journal of Clinical Investigation**, Oxford, v.21, n.1, p.1-5, 1991. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rn/v12n2/v12n2a01.pdf>. Acesso em : 11 out. 2018



CERUTTI, P.A. Oxy-radicals and cancer. *Lancet*, London, v.344, n. 8926, p.862-863, 1994. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rn/v12n2/v12n2a01.pdf>. Acesso: 19 out. 2018

CHAVES, T. P. ; Determinação da interação entre o extrato de *Poincianella pyramidalis* (Tul.) L.P. 2 Queiroz e antimicrobianos por modelos biológicos e analíticos. 2017. Disponível em: [http://ww2.pgetno.ufrpe.br/sites/ww2.pgetno.ufrpe.br/files/documentos/tese-thiago\\_pereira\\_chaves.pdf](http://ww2.pgetno.ufrpe.br/sites/ww2.pgetno.ufrpe.br/files/documentos/tese-thiago_pereira_chaves.pdf). Acesso em: 12 out. 2018

CHITARRA, Maria Isabel Fernandes et al. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: Esal/Faepe, 1990. Disponível em : <https://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=756893&biblioteca=vazio&busca=autoria:%22CHITARRA,%20M.I.F.%22&qFacets=autoria:%22CHITARRA,%20M.I.F.%22&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>. Acesso em : 11 out. 2018

FAO participa de painel sobre a agricultura brasileira durante conferência internacional sobre fertilizantes. **FAO**. 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/en/c/1098805>. Acesso em: 15. jul. 2018.

FERREIRA, Rafael de Queiroz. **Desenvolvimento e aplicação de um novo ensaio para a determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de compostos modelo e de matrizes complexas**. 2009. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <file:///C:/Users/Usuario/Downloads/RafaelQueirozFerreiraR.pdf>. Acesso em: 05 out. 2018.

FERREIRA, A. L. A.; MATSUBARA, L. S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. **Revista da associação médica brasileira**, v. 43, n. 1, p. 61-68, 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ramb/v43n1/2075.pdf>. Acesso em : 06 ago.2018

FERNANDES, D. D. de S. **Espectroscopia UV-Vis para avaliação de biodiesel e misturas biodiesel/diesel**. 2013. 75f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2013. Disponível: [http://pos-graduacao.uepb.edu.br/ppgca/download/outros\\_documentos/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20-%20DAVID%20DOUGLAS%20DE%20SOUSA%20FERNANDES%20-%202013.pdf](http://pos-graduacao.uepb.edu.br/ppgca/download/outros_documentos/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20-%20DAVID%20DOUGLAS%20DE%20SOUSA%20FERNANDES%20-%202013.pdf). Acesso em: 05 out. 2018.

GAVA, Altanir J. **Princípios de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Nobel, 2002.

HIBBERT, D. B. et al. IUPAC Project: A glossary of concepts and terms in chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v.642, p.3-5, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267009002694>. Acesso: 16 out. 2018

LOURENÇÃO, Bruna Cláudia. **Determinação voltamétrica simultânea de paracetamol e cafeína e de ácido ascórbico e cafeína em formulações farmacêuticas empregando um eletrodo de diamante dopado com boro.** 2009. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <file:///C:/Users/Usuario/Downloads/BrunaClaudiaLourencaoR.PDF>. Acesso em: 05 out. 2018.

LEONG, L. P.; SHUI, G. An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets. **Food chemistry**, v. 76, n. 1, p. 69-75, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcf/v44n2/a05.pdf>. Acesso: 07 out. 2018

LIMA, Alessandro de. **Caracterização química, avaliação da atividade antioxidante in vitro e in vivo, e identificação dos compostos fenólicos presentes no pequi (caryocar brasiliense, camb.).** 2008. 182f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade de São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9131/tde-30042008-090010/pt-br.php>. Acesso em: 15 out. 2018.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-BERBEKE, J. **Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A.** v. 20A. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1998.

MELO, E. de A. ; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. de; NASCIMENTO, R. da J. do. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de ciências farmacêuticas**, v. 44, n.2, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcf/v44n2/a05.pdf>. Acesso em : 12 ago. 2018

MENSOR, Luciana L. et al. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy research**, v. 15, n. 2, p. 127-130, 2001. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ptr.687>. Acesso 17 ago. 2018

MORAES, I. V. M. **Produção de polpa de fruta congelada e suco de frutas.** Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <http://sbprt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTE3>. Acesso em: 12 out. 2018.

NASCIMENTO, Ruthinéia Jéssica Alves do. **Monitoramento em tempo real da hidrólise enzimática do bagaço da casca de coco verde por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)**. 2016. 132f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/21611/1/RuthineiaJessicaAlvesDoNascimento\\_TESE.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/21611/1/RuthineiaJessicaAlvesDoNascimento_TESE.pdf). Acesso em: 12 out. 2018.

PASTENE, Edgar et al. Un sistema para la deteccion de antioxidantes volatiles comunmente emitidos desde especias y hierbas medicinales A system for detection of volatile antioxidant commonly emitted from spices and medicinal herbs. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 482-487, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n2/v32n2a35.pdf>. Acesso em : 12 ago. 2018

PISOSCHI, A. M.; CIMPEANU, C.; PREDOI, G. Electrochemical methods for total antioxidante capacity and its main contributors determination: a review, **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 824-856, 2017. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/j/chem.2015.13.issue-1/chem-2015-0099/chem-2015-0099.pdf>. Acesso em : 11 ago. 2018

POLICARPO, V. M. et al. Aprovechamiento de la pulpa de umbu (Spondias tuberosa, Arr. Cam.) verde como alternativa para la producción de dulces en masa. **Alimentaria**, Madrid, n. 344, p. 75-78, 2003. Disponível em: <http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=133078&biblioteca=vazio&busca=133078&qFacets=133078&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>. Acesso em: 15 out. 2018.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson, 2006.999p

TEIXEIRA, Kelly Sivocy Sampaio. Uso da quimiometria na dose simultânea do conteúdo dos fármacos em comprimidos com dose fixa combinada sem tratamento de tuberculose. 2017. 83f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Inovação Tecnológica em Medicamentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/24951/1/KellySivocySampaioTeixeira\\_TESE.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/24951/1/KellySivocySampaioTeixeira_TESE.pdf). Acesso em: 20 out. 2018.

VALDERRAMA, Patricia. **Calibração multivariada de primeira e segunda ordem e figuras de merito na quantificação de enantiômeros por espectroscopia**. 2009. 219 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2009. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249330>. Acesso em: 13 out. 2018.