

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR DO OESTE – CEO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS – PPGCTA**

KAROLINE FONTANA SIMON

**IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO COM ÓLEO DE SOJA E ÓLEO DE
GIRASSOL NO AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ATRAVÉS DA
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA ASSOCIADA AO EQUILÍBRIO
DE FASES**

PINHALZINHO

2022

KAROLINE FONTANA SIMON

**IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO COM ÓLEO DE SOJA E ÓLEO DE
GIRASSOL NO AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ATRAVÉS DA
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA ASSOCIADA AO EQUILÍBRIO
DE FASES**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia em Alimentos pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ensino Superior do Oeste – CEO, da Universidade do Estado de Santa Catarina – Udesc.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão

PINHALZINHO

2022

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CEO/UEDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Simon, Karoline Fontana

Identificação de adulteração com óleo de soja e óleo de girassol no azeite de oliva extra virgem através da espectroscopia de impedância elétrica associada ao equilíbrio de fases / Karoline Fontana Simon. -- 2022.

49 p.

Orientador: Alessandro Cazonatto Galvão

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Chapecó, 2022.

1. Adulteração. 2. Espectroscopia de impedância elétrica. 3. Equilíbrio de fases. 4. Circuito elétrico equivalente. 5. Agrupamento hierárquico. I. Galvão, Alessandro Cazonatto. II. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

KAROLINE FONTANA SIMON

**IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO COM ÓLEO DE SOJA E ÓLEO DE
GIRASSOL NO AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ATRAVÉS DA
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA ASSOCIADA AO EQUILÍBRIO
DE FASES**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos no Centro de Ensino Superior do Oeste – CEO, da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

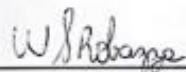
Orientador: Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão

BANCA EXAMINADORA

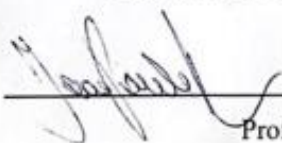


Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Membros:



Prof. Dr. Weber da Silva Robazza
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)



Prof. Dr. João Paulo Bender
Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

Prof. Dr. Alexandre Tadeu Paulino
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Pinhalzinho, 25 de Fevereiro de 2022.

À minha família, pelo apoio e incentivo de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, que nunca mediram esforços para que eu alcançasse meus objetivos e sonhos. Obrigada pai e mãe, por todo o apoio incondicional e por sempre acreditarem em mim. Obrigada Luís e Ana por toda ajuda, nos momentos que eu precisei.

Agradeço as minhas amigas Thaís e Camila, que sempre me ouviram, me apoiaram e me incentivaram.

Agradeço todos os meus professores do curso da UDESC, pela excelência da qualidade de ensino de cada um. Em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão por todo tempo disponibilizado, pela paciência e principalmente por todo o ensino repassado. E ao, Prof. Dr. Weber Robazza, por toda dedicação, disposição e ajuda.

Não foi uma tarefa fácil chegar até aqui, por isso, gratidão a Ele, por sempre me dar forças e coragem para seguir. E para nunca esquecer, quero agradecer a mim, por nunca pensar em desistir, pela minha dedicação, pelas tantas horas de estudo, por ter me permitido viver essa experiência e pelos inúmeros aprendizados. Por ter energia para conciliar dois trabalhos, mestrado e vida social. É um orgulho imenso ter chegado até aqui.

Obrigada Deus por me permitir vivenciar essa experiência!

RESUMO

Neste trabalho, a espectroscopia de impedância elétrica associada ao equilíbrio de fases, foram utilizadas para detectar e quantificar adulterações no azeite de oliva extra virgem com óleo de soja e óleo de girassol. O azeite de oliva extra virgem foi adulterado pela adição de um dos óleos vegetais com cobertura de 0% a 100%, com incrementos de 10%. Foi realizado o equilíbrio líquido-líquido entre etanol e azeite de oliva e/ou óleos vegetais. Sendo coletado o extrato, que foi submetido a ensaios de impedância. Os dados de impedância elétrica foram modelados através de um circuito elétrico equivalente e analisado o que melhor descreveu os dados. Ao associar a espectroscopia de impedância elétrica e equilíbrio de fases é possível diferenciar as amostras adulteradas de azeite de oliva. O circuito elétrico equivalente com elemento de fase constante foi o que melhor ajustou os dados. Faz-se necessário realizar a espectroscopia de impedância elétrica com frequências menores.

Palavras-chave: Adulteração; Espectroscopia de impedância elétrica; Equilíbrio de fases; Circuito elétrico equivalente; Agrupamento hierárquico.

ABSTRACT

In this paper, the spectroscopy of electrical impedance associated with the balance of phases was used to detect and quantify changes in olive oil extra virgin with the soybean oil and sunflower oil. The olive oil extra virgin was adulterated by the addition of one of the vegetable oils with the cover of 0% to 100%, with 10% increments. The liquid-liquid equilibrium was made between ethanol and olive oil and/or vegetable oils. The extract was collected and submitted to the impedance tests. The electrical impedance data was modeled through an electric equivalent circuit and then it was analyzed what better described the data. Associating the spectroscopy of electrical impedance and the balance of phases is possible to differentiate the adulterated olive oil samples. The electric equivalent circuit with the element of constant phase was better adjusted to the data. It's necessary to make the spectroscopy of electrical impedance with lower frequencies.

Keywords: Adulteration; Spectroscopy of electrical impedance; Phase equilibrium; Electric equivalent circuit; Hierarchical grouping.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Aparelho de Espectroscopia de Impedância Elétrica com a célula conectada ao Banho Termostático.....	24
Figura 2 – Células encamisadas no agitador magnético conectadas ao banho termostático....	25
Figura 3 – Amostras em agitação na célula encamisada para solubilidade.....	26
Figura 4 – Separação das fases em equilíbrio na célula encamisada para solubilidade	27
Figura 5 – Amostras na célula encamisada realizando a leitura de espectroscopia de impedância elétrica.	28
Figura 6 – Modelo de Circuito Elétrico Equivalente de Bechi-Helmholtz	29
Figura 7 – Modelo de Circuito Elétrico Equivalente com CPE.	30
Figura 8 – Modelo de Circuito Elétrico Equivalente com dois capacitores de dupla camada.	30
Figura 9 – Gráfico de Dispersão da mediada dos módulos de impedância dos óleos puros e etanol	33
Figura 10 – Gráfico de Dispersão da mediada dos módulos de impedância dos óleos solubilizados e etanol	34
Figura 11 – Gráfico de Dispersão da mediada dos módulos de impedância do azeite de oliva pura e/ou adulterado com óleo de soja solubilizados	35
Figura 12 –Gráfico de Dispersão da mediada dos módulos de impedância do azeite de oliva pura e/ou adulterado com óleo de girassol solubilizados	36
Figura 13 – Diagrama de Nyquist do Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Soja.....	39
Figura 14 – Diagrama de Nyquist do Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Girassol.....	40
Figura 15 – Diagrama de Bode do Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Soja.....	41
Figura 16 – Diagrama de Bode do Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Girassol.....	42
Figura 17 – Dendrograma Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Soja	43
Figura 18 – Dendrograma Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Girassol.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade do azeite de oliva extra virgem.....	18
Tabela 2 – Parâmetros de limites de tolerâncias das características sensoriais do azeite de oliva extra virgem.	19
Tabela 3 – Parâmetros de análises complementares do azeite de oliva extra virgem.	19
Tabela 4 – Índices estatísticos obtidos após o ajuste dos modelos de circuitos equivalentes. .	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	Critério de informação de Akaike
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BIC	Critério de informação Bayesiano
CPE	Elemento de fase constante
EEAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos
EIE	Espectroscopia de impedância elétrica
EMAG	Ésteres etílicos de ácidos graxos
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MAE	Erro absoluto médio
MAPA	Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento
MRPE	Erro relativo percentual médio
NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo
OLIVA	Associação brasileira de produtores, importadores e comerciantes de azeite de oliveiras
RMSE	Raiz do erro quadrático médio

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ	Ângulo de fase
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
Hz	Hertz
kHz	Kilohertz
V	Volume
ω	Frequência
Z	Impedância
Z	Módulo da impedância
Z_{Im}	Impedância imaginária
Z_{Re}	Impedância real

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	DESENVOLVIMENTO.....	17
2.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1.1	Azeite e óleos vegetais	17
2.1.2	Composição química do azeite.....	17
2.1.3	Parâmetros de qualidade do azeite de oliva extra virgem	18
2.1.4	Equilíbrio de fases	20
2.1.5	Espectroscopia de impedância elétrica	21
2.1.6	Circuito elétrico equivalente	22
2.1.7	Diagramas de Bode e Nyquist.....	22
2.1.8	Análise de agrupamentos hierárquicos.....	22
2.2	MATERIAL E MÉTODOS	23
2.2.1	Material	23
2.2.1.1	<i>Azeite de oliva extra virgem e óleos adulterantes</i>	23
2.2.1.2	<i>Espectrômetro de Impedância Elétrica</i>	23
2.2.1.3	<i>Equilíbrio de fases</i>	24
2.2.2	Métodos.....	25
2.2.2.1	<i>Adulteração das amostras</i>	25
2.2.2.2	<i>Equilíbrio de Fases.....</i>	25
2.2.2.3	<i>Espectroscopia de Impedância Elétrica</i>	27
2.2.2.4	<i>Circuito Elétricos Equivalentes.....</i>	29
2.2.2.4.1	<i>Modelo de Bechi-Helmholtz.....</i>	29
2.2.2.4.2	<i>Circuito Equivalente com o elemento de fase constante</i>	29
2.2.2.4.3	<i>Circuito equivalente de dois capacitores de dupla camada</i>	30
2.2.2.5	<i>Índices Estatísticos</i>	31
2.2.2.6	<i>Diagramas de Bode e de Nyquist</i>	32
2.2.2.7	<i>Análise de agrupamentos hierárquicos</i>	32
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
2.3.1	Espectroscopia de Impedância Elétrica.....	32

2.3.2	Modelagem dos Circuitos Elétricos Equivalentes.....	36
2.3.3	Diagrama de Bode e Diagrama de Nyquist	39
2.3.4	Análise de agrupamento hierárquico.....	42
3	CONCLUSÕES.....	45
4	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

A partir de 4.500 a. C. o azeite de oliva começou a ser industrializado (ABIA, 2020). No Brasil, somente em 2008 ocorreu a primeira extração de azeite de oliva extra virgem no estado de Minas Gerais. Até o ano de 2016, além de Minas Gerais, o cultivo de oliveiras estava presente também no Espírito Santo, São Paulo, Rio Grande do Sul e Santa Catarina (IBGE, 2017).

Uma grande dificuldade com este produto reside no fato que as oliveiras cultivadas em propriedades rurais no Rio Grande do Sul, São Paulo e região Sul de Minas Gerais produzem menos de 1% do total consumido no país. Por conta disso, o Brasil é o segundo maior importador mundial, ficando atrás apenas dos Estados Unidos da América. O azeite de oliva é importado principalmente de Portugal, Espanha, Argentina, Chile, Itália, Tunísia, Grécia e Turquia. Na safra 2018/2019 foram importadas mais de 86 mil toneladas (IOC, 2020).

O consumo do azeite de oliva está se tornando cada vez mais crescente devido aos seus benefícios à saúde. A dieta tradicional brasileira, composta pela ingestão de azeite de oliva extra virgem, está associada à redução de sintomas de ansiedade e depressão em pessoas com obesidade severa (CANHETA et.al., 2020). Além disso, seu consumo tem provocado efeitos positivos na prevenção de doenças crônicas não transmissíveis severas, como doenças cardiovasculares, câncer de mama e diabetes tipo 2 (FOSCOLOU; CRITSELIS; PANAGIOTAKOS, 2018).

Seus benefícios estão associados ao alto teor de ácidos graxos monoinsaturados, vitaminas e antioxidantes (MARTINEZ-GONZALEZ; MARTÍN-CALVO, 2016). Sua composição é dada principalmente por ácido oleico (55% a 85%), ácido linoleico (7,5% a 20%), ácido palmítico (7,5% a 20%), ácido esteárico (0,5% a 5%), ácido palmitoleico (0,3% a 3%) e ácido linolênico (0% a 1,5%). Contudo, a sua constituição vai depender de fatores como o local de produção, altitude, clima, variedade e tempo de maturação dos frutos (GUNSTONE, 2002).

O azeite de oliva e o óleo de bagaço de oliva são óleos obtidos do fruto da oliveira (*Olea europaea L.*) (BRASIL, 2012). Estes são classificados de acordo com seus requisitos de identidade e qualidade. O azeite de oliva virgem é definido como:

“o produto extraído do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle de temperatura adequada, mantendo-se a natureza original do produto; o azeite assim obtido pode, ainda, ser submetido aos

tratamentos de lavagem, decantação, centrifugação e filtração, observados os valores dos parâmetros de qualidade (BRASIL, 2012)”.

De acordo com a Associação Brasileira de Produtores, Importadores e Comerciantes de Azeite de Oliveira (OLIVA), os azeites de oliva virgem podem ser subdivididos em lampante, virgem e extra virgem, de acordo com sua qualidade, a qual depende do seu estado físico-químico (OLIVA, 2016). Dentre estes, o azeite de oliva extra virgem é considerado o de melhor qualidade.

Visando a garantia de qualidade do azeite de oliva e óleos vegetais, no Brasil sua produção é padronizada pela Instrução Normativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) nº01 de 30/01/2012 e pela Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Neste contexto, uma fiscalização do MAPA avaliou 107 marcas de azeite de oliva comercializadas por 65 empresas e reprovou 59,7% das amostras de azeite de oliva comercializados no Brasil em 2018 (BRASIL, 2018).

Em outra fiscalização realizada no final de 2021, o MAPA encontrou 24 marcas irregulares em supermercados. Além disso, encontrou três fábricas clandestinas, em que envasam óleos vegetais, se passando por azeites (BRASIL, 2021).

O azeite de oliva devido à sua categorização de qualidade, é diferente dos outros óleos vegetais, e por conta disso, é considerado um produto premium apresentando um valor agregado maior. Por essa razão, trata-se de um produto muito propenso à adulteração (BEN-AYED; KAMOUN-GRATI; REBAI, 2013) e de interesse nacional (MOORE; SPINK; LIPP, 2012).

Desde a época do Império Romano, é observada a prática de adulteração de alimentos (HANDFORD; CAMPBELL; ELLIOTT, 2015). A responsabilidade pela adulteração engloba desde o produtor primário até o consumidor final. E o azeite de oliva está entre os principais alimentos adulterados (MOORE; SPINK; LIPP, 2012).

Entre os anos de 2007 e 2017, os óleos e gorduras ficaram na segunda colocação entre os alimentos mais adulterados no Brasil, ficando atrás somente do leite. Em geral, 50% das adulterações de azeite de oliva são através da diluição, em que são adicionados azeites de oliva de qualidade inferior ou outros óleos vegetais para aumentar a quantidade, e 22% das adulterações são por meio da substituição total do azeite de oliva por azeites refinados ou óleos vegetais de qualidade inferior, como o óleo de soja (TIBOLA et al., 2018).

Contudo, a adulteração dos azeites de oliva com outros óleos vegetais é de difícil detecção, sendo exigidos laboratórios capacitados e equipamentos específicos para sua identificação (OLIVA, 2016).

Ao longo dos anos foram desenvolvidos inúmeros métodos analíticos para identificar adulteração em azeite de oliva. Os métodos cromatográficos são demorados, dependem de uma preparação amostral complexa e utilizam produtos químicos que causam efeitos adversos ao meio ambiente. As técnicas espectroscópicas vibracionais (espectroscopia NIR, FTIR e Raman), além de seu alto custo, geram uma grande quantidade de dados, e para isso devem-se utilizar ferramentas quimiométricas, que por fim, acabam identificando apenas os adulterantes e não a quantificação deles. Portanto, deve-se continuar na busca por uma técnica rápida, precisa e não destrutiva para identificação de adulterações em azeite de oliva (MEENU; CAI; XU, 2019). Apesar dessas técnicas apresentarem uma alta precisão, é necessário utilizar ferramentas para análise dos dados, como a análise de componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), que exigem um conhecimento avançado de métodos estatísticos e computacionais.

Neste contexto, a espectroscopia de impedância elétrica pode ser uma alternativa viável. É uma técnica não destrutiva que pode ser empregada para o estudo de materiais e dispositivos e de processos eletroquímicos. É um método de caracterização elétrica, composto por dois eletrodos inseridos na amostra, em que é aplicada uma tensão (corrente) alternada do tipo senoidal, a qual gerará um espectro de impedâncias em função da frequência do sinal de corrente alternada aplicado à amostra (TEYURA, 2008). Portanto, entende-se que, como diferentes substâncias possuem propriedades elétricas distintas, a princípio é possível identificar a adulteração de azeite de oliva extra virgem com outros óleos vegetais.

Em geral, de acordo com a EIE, o comportamento elétrico da solução a ser estudada pode ser modelado através de um circuito elétrico equivalente composto por diferentes elementos capacitivos e resistivos, os quais descrevem o comportamento físico do sistema (TERUYA, 2008). Estes elementos estão conectados em algum arranjo específico e que apresenta a mesma dependência da impedância com a frequência que a observada experimentalmente (MIYANO; YANAGIDA; SHIRAI, 2020).

Estes parâmetros são obtidos através do ajuste da impedância do circuito equivalente aos dados experimentais da impedância elétrica em função da frequência (MIYANO; YANAGIDA; SHIRAI, 2020). A elaboração dos diagramas de Nyquist e de Bode pode ser outra forma para análise do espectro. O diagrama de Nyquist consiste no gráfico da componente imaginária da impedância em função da componente real, enquanto o diagrama

de Bode baseia-se no gráfico da componente real da impedância em função do logaritmo da frequência (GROSSI; RICO, 2017). As diferenças observadas nestes diagramas entre a amostra controle e a amostra adulterada podem ajudar a identificar de forma eficiente o limite de identificação de adulteração.

Outra opção que pode ser empregada para auxiliar a identificação da adulteração de azeite de oliva extra virgem com outros óleos vegetais envolve o conceito do equilíbrio líquido-líquido, o qual é baseado no contato íntimo entre dois líquidos. Estes compostos podem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis, e existe a possibilidade de extrair um ou mais componentes do líquido de interesse, dentro de uma faixa de temperatura. Por exemplo, o etanol (solvente) e os óleos vegetais (soluto) formam uma solução líquida parcialmente miscível. Após a agitação da mistura, em temperatura constante, formam-se duas fases: o refinado, que é pobre em solvente; e a outra fase, intitulada de extrato, é rica em solvente e contém o soluto extraído. A solubilidade dos compostos ocorre de acordo com as suas propriedades físico-químicas, pois o solvente e soluto são distintos quimicamente (SILVA, 2011).

1.1 OBJETIVOS

A seguir serão apresentados os objetivos deste trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

Detectar a adulteração de azeite de oliva extra virgem com óleos de soja e girassol com a espectroscopia de impedância elétrica.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Identificar as concentrações de adulterantes que podem ser identificadas;
- Identificar o modelo de circuito elétrico equivalente que melhor se ajusta aos resultados experimentais;
- Elaborar os diagramas de Bode e de Nyquist com os parâmetros ajustados;
- Verificar como a adição de etanol afeta o espectro das amostras;
- Separar as amostras em grupos através de agrupamento hierárquico.

2 DESENVOLVIMENTO

Nesta seção serão apresentados os fundamentos teóricos, material e métodos e resultados da pesquisa.

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção são apresentadas algumas informações sobre a produção do azeite de oliva, óleo de soja e óleo de girassol, suas composições químicas, técnicas de identificação de adulteração do produto, a espectroscopia de impedância elétrica e equilíbrio de fases.

2.1.1 Azeite e óleos vegetais

Os óleos vegetais são obtidos a partir de sementes através de prensagem ou extração por solvente (GUNSTONE, 2002). Eles se encontram na forma líquida à temperatura de 20 °C. O azeite possui essa denominação por se tratar de um produto oriundo de frutos. Os lipídios desempenham importante papel na alimentação, sendo utilizados na forma crua – para temperar saladas – ou como ingredientes (ROSA, 2017). Além disso, os azeites colaboram com a textura, sabor, nutrição e densidade calórica dos alimentos (DAMODARAN; PARKIN, 2018).

O óleo vegetal mais produzido e o segundo mais consumido no mundo é o óleo de soja. O Brasil é o segundo maior produtor desse tipo de óleo, ficando atrás dos Estados Unidos da América. O óleo de girassol ocupa a 4ª posição entre os óleos mais consumidos do mundo (GUNSTONE, 2002).

O óleo de soja e o óleo de girassol podem ser utilizados na adulteração do azeite de oliva extra virgem, devido sua grande produção e por seu custo inferior quando comparado ao azeite de oliva.

2.1.2 Composição química do azeite

Os ácidos graxos são compostos por uma longa cadeia de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo carboxila na extremidade da molécula. Os lipídios são formados a partir da esterificação de ácidos graxos e álcoois. O material insaponificável do azeite é constituído principalmente por álcoois terpênicos, álcoois alifáticos, esteróis, vitaminas

lipossolúveis, pigmentos e hidrocarbonetos. Este grupo é obtido através da extração com éter. Devido à sua composição, os azeites são parcialmente solubilizados em álcoois e imiscíveis em água.

O ácido graxo essencial, ácido linoleico é encontrado em alta concentração no óleo de soja (53,2%) e no óleo de girassol (68,2%). O segundo ácido graxo mais encontrado nestes óleos é o ácido oleico (23,4% no óleo de soja e 17,6% no óleo de girassol). Além disso, o óleo de soja possui 11,0% de ácido palmítico, e o óleo de girassol 6,8%. Além disso, o óleo de soja possui em sua composição: ácido tetradecanoico (0,1%), ácido palmitoleico (0,1%), ácido esteárico (4,0%), ácido linolênico (7,8%), ácido eicosanoico (0,3%) e ácido beénico (0,1%). Por sua vez, o óleo de girassol contém ácido láurico (0,5%), ácido tetradecanoico (0,2%), ácido palmitoleico (0,1%), ácido esteárico (4,7%), ácido linolênico (0,5%) e ácido eicosanoico (0,4%) (GUNSTONE, 2002).

O azeite de oliva é composto principalmente por triacilgliceróis e ácidos graxos livres, mono- e diacilgliceróis e constituintes não glicerídicos. O teor de ácidos graxos livres varia com o tipo de azeite, sendo determinante no critério de qualidade. A composição de ácidos graxos do azeite de oliva varia de 7,5% a 20% de ácido palmítico, 0,5% a 5% de ácido esteárico, 0,3% a 3,5% de ácido palmitoléico, 55% a 85% de ácido oleico, 7,5% a 20% de ácido linoléico e 0,0% a 1,5% de ácido linolênico. Porém, esta composição pode diferir entre amostras, dependendo do local de produção, a altitude, o clima, a variedade e o estágio de maturação do fruto (GUNSTONE, 2002).

2.1.3 Parâmetros de qualidade do azeite de oliva extra virgem

Para o azeite de oliva ser considerado extra virgem, ele deve obedecer aos parâmetros da Instrução Normativa Nº 1, de 30 de janeiro de 2012, conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade do azeite de oliva extra virgem.

Parâmetros		Azeite de Oliva Extra Virgem
Acidez Livre (%)		≤ 0,80
Índice de Peróxidos (mEq/Kg)		≤ 20,0
Extinção específica	270 nm	≤ 0,22

no ultra-violeta	Delta K	$\leq 0,01$
	231 nm	$\leq 2,50$

Fonte: Adaptado de MAPA, 2012.

De acordo com os limites de tolerância das características sensoriais, os azeites de oliva extra virgem podem ser classificados de acordo com a Tabela 2. Por sua vez, os limites de tolerância de parâmetros de análises complementares de azeite de oliva extra virgem estão expressos na Tabela 3.

Tabela 2 – Parâmetros de limites de tolerâncias das características sensoriais do azeite de oliva extra virgem.

Parâmetros	Azeite de Oliva Extra Virgem
Mediana do defeito (Md)	= 0
Mediana do frutado	> 0

Fonte: Adaptado de MAPA, 2012.

Tabela 3 – Parâmetros de análises complementares do azeite de oliva extra virgem.

Parâmetros	Azeite de Oliva Extra Virgem
Estigmastadienos (mg/kg)	$\leq 0,15$
Ceras (mg/Kg)	≤ 250
Diferença do ECN 42	$\leq 0,2$
Composição de ácidos graxos	
18:1t (%)	$\leq 0,05$
18:2t (%)	$\leq 0,05$
C14:0 (%)	$\leq 0,05$
C16:0 (%)	7,50 a 20,0
C16:1 (%)	0,3 a 3,5
C17:0 (%)	$\leq 0,3$
C17:1	$\leq 0,3$
C18:0	0,5 a 5,0
C18:1	55,0 a 83,0
C18:2	3,5 a 21,0
C18:3	$\leq 1,0$

C20:0	$\leq 0,6$
C22:0	$\leq 0,2$
Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (EMAG) e Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos (EEAG)	$EMAG + EEAG \leq 75 \text{ mg/kg}$
Índice de Refração (Raia D a 20 °C)	1,4677 a 1,4705
Índice de Saponificação (mgKOH/g)	184 a 196
Umidade e material volátil (%)	$\leq 0,2$
Material insaponificável (g/kg)	≤ 15
Impurezas insolúveis	$\leq 0,1 \%$
Índice de iodo (wijs)	75 a 94
Teor de Arsênio (mg/kg)	$< 0,1$
Teor de Chumbo (mg/kg)	$< 0,1$
Teor de Ferro (mg/kg)	≤ 3
Teor de cobre (mg/kg)	$\leq 0,1$

Fonte: Adaptado de MAPA, 2012.

2.1.4 Equilíbrio de fases

O conceito de fase abrange os três estágios de agregação da matéria (sólido, líquido e gasoso). A transição de fase envolve a passagem de uma fase para outra, a qual pode ocorrer de diversas formas. O equilíbrio de fases é observado quando duas fases coexistem em determinados valores de temperatura e pressão. Embora, no equilíbrio de fases, as propriedades físicas e termodinâmicas do sistema mantêm-se constantes, as moléculas saem de uma fase e vão para a outra a nível microscópico (LEVENSPIEL, 2002).

O equilíbrio líquido-líquido surge basicamente por conta das interações entre as espécies semelhantes no sistema (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Por conta disso, no sistema etanol/óleo, uma pequena fração de etanol é solubilizada na fase rica em óleo e/ou azeite, e a fase rica em etanol possui uma parcela de óleo/azeite. Portanto, é uma mistura parcialmente miscível.

Experimentos envolvendo o equilíbrio líquido-líquido são realizados através de uma célula, que possui um espaço interno, onde é feita a mistura e uma região de camisa, onde é possível passar um fluido de resfriamento ou aquecimento, para manter a temperatura de

equilíbrio. Além disso, a célula apresenta regiões de amostragem, a qual é feita através de uma seringa. São adicionadas quantidades conhecidas dos líquidos na célula e promovido a agitação, por meio de um agitador magnético, com o intuito de promover a transferência de massa entre as fases.

2.1.5 Espectroscopia de impedância elétrica

A espectroscopia de impedância elétrica (EIE) é um método promissor para a detecção de adulterantes em alimentos (LOPES et al., 2018). É uma técnica muito utilizada para a caracterização de circuitos elétricos, interfaces eletrodo/solução e sistemas biológicos (LOPES, 2020). A espectroscopia de impedância elétrica é uma técnica de caracterização elétrica (TEYURA, 2008), não destrutiva, de baixo custo e de simples implementação (LOPES et al., 2018).

O método tem por objetivo determinar a resposta da impedância elétrica de uma substância, através da aplicação de tensões de corrente elétrica alternada, com diferentes frequências à amostra (CIUCCI, 2019; STUPIN et al., 2020).

Em um sistema elétrico alimentado por corrente alternada, a dificuldade que a corrente sente para atravessar o meio é chamado de impedância e denotada por Z . Para facilitar a descrição do sistema, ele pode ser dividido matematicamente em duas componentes: real e imaginária. Um sistema elétrico é composto por três elementos principais: resistor, que contribui para a componente real da impedância, o capacitor e o indutor que contribuem principalmente para a componente imaginária (LONGO, 2020; STUPIN et al., 2020).

A análise dos dados da espectroscopia de impedância elétrica é realizada através da construção de um modelo de circuito elétrico equivalente composto pela combinação desses elementos ou de outros dependendo da natureza do sistema e/ou dados experimentais (MIYANO; YANAGIDA; SHIRAI, 2020). Esse modelo de circuito elétrico equivalente deve exibir a mesma dependência com a frequência que os valores medidos da impedância (SINDHUJA et al., 2016; DAS et al., 2017). Em seguida, os valores dos elementos capacitivos e resistivos são obtidos através do ajuste da impedância equivalente do circuito modelo aos resultados experimentais e os valores obtidos são interpretados assumindo-se um quadro físico do sistema sob estudo (GROSSI; RICCÒ, 2017; MIYANO; YANAGIDA; SHIRAI, 2020).

2.1.6 Circuito elétrico equivalente

Após o espectro dos valores da impedância em função da frequência ser obtido, a etapa subsequente é a elaboração do circuito elétrico equivalente. Através da aplicação da regressão não linear, o módulo da impedância elétrica equivalente é ajustado em função da frequência. Podem ser testados diferentes modelos de circuito elétrico equivalente, sendo selecionado aquele que melhor representa os dados experimentais obtidos através dos espectros de impedância elétrica (MIYANO; YANAGIDA; SHIRAI, 2020). O circuito elétrico equivalente deve apresentar a mesma dependência da impedância com a frequência que os dados experimentais (DAS et al., 2017).

Os circuitos elétricos equivalente são compostos por uma configuração particular de elementos resistivos, capacitivos, indutivos ou alguns elementos mais complexos e suas combinações. Após o ajuste, cada elemento do circuito é interpretado em termos dos constituintes reais do sistema físico estudado.

Os elementos do circuito são interpretados em termos dos constituintes reais do sistema físico estudado. Contudo, não se leva em consideração a interpretação físico-química em relação à amostra (STUPIN et al., 2020).

2.1.7 Diagramas de Bode e Nyquist

A fim de analisar o espectro obtido, são elaborados o diagrama de Bode e o diagrama de Nyquist. Os diagramas são construídos para caracterizar o ajuste do modelo do circuito elétrico equivalente aos dados experimentais.

O diagrama de Bode consiste na construção gráfica do módulo da impedância equivalente ou do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência. E o diagrama de Nyquist consiste em plotar o componente da impedância imaginária em função da impedância real (STUPIN et al., 2020).

2.1.8 Análise de agrupamentos hierárquicos

A análise de agrupamentos hierárquicos é utilizada para análise exploratória de dados, a fim de dividir os elementos da amostra em grupos similares entre si, com base nas variáveis

escolhidas (ALVES, 2010). Parte do pressuposto que, quanto menor a distância entre os pontos no dendrograma, maior a semelhança entre as amostras (ALMEIDA, 2015).

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os procedimentos experimentais e metodologia para a modelagem empregada.

2.2.1 Material

Os materiais utilizados estão descritos a seguir.

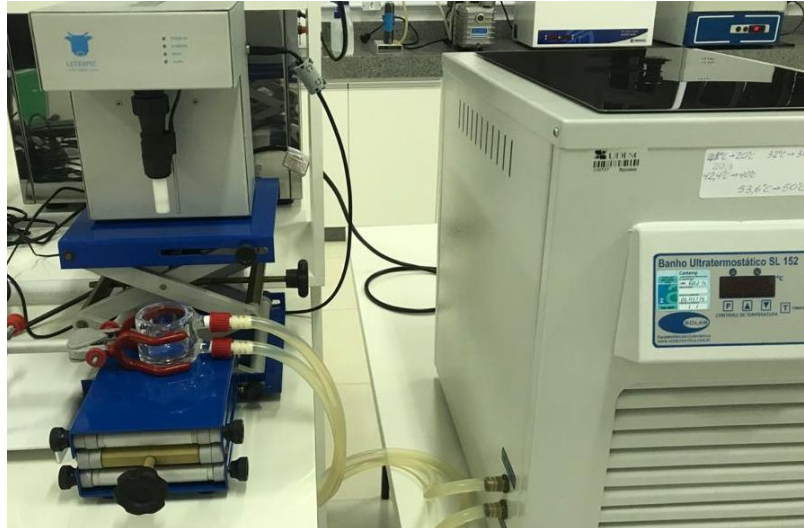
2.2.1.1 *Azeite de oliva extra virgem e óleos adulterantes*

O azeite de oliva extra virgem foi adquirido em comércio local. Foram comprados dois litros de azeite de oliva extra virgem, da mesma marca e lote, e foram homogeneizados e posteriormente retornado a embalagem original. Juntamente com o azeite de oliva extra virgem, foi adquirido uma unidade de óleo de soja (900 ml) e uma unidade de óleo de girassol (900 ml), que foram utilizados para adulterar o azeite de oliva extra virgem.

2.2.1.2 *Espectrômetro de Impedância Elétrica*

O espectrômetro de impedância elétrica modelo Leitexpec FS315, foi cedido pela Bionexus Tecnologia. A Figura 1 apresenta uma foto do equipamento.

Figura 1 – Aparelho de Espectroscopia de Impedância Elétrica com a célula conectada ao Banho Termostático

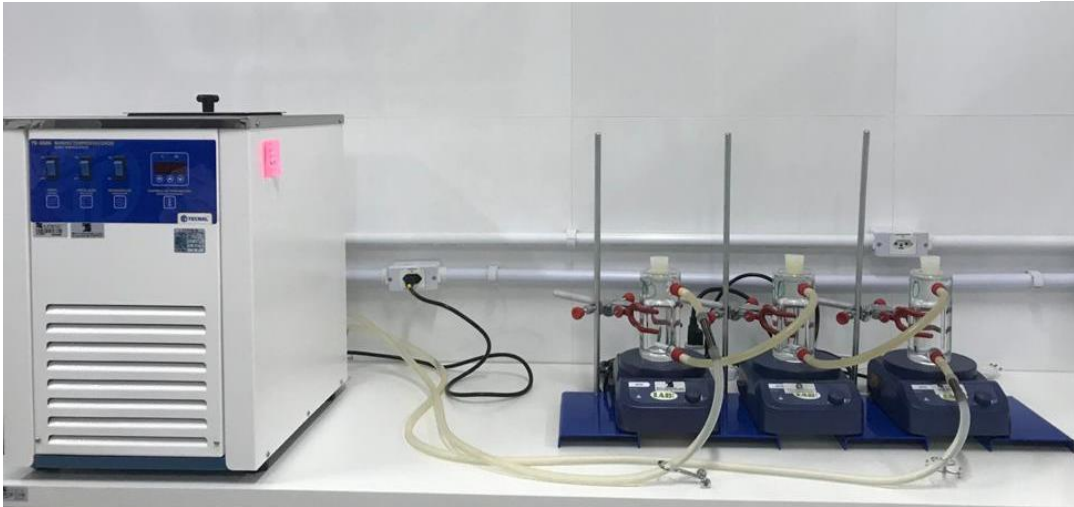


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

2.2.1.3 *Equilíbrio de fases*

Para que se atingisse o equilíbrio líquido-líquido, foi utilizada uma célula encamisada para solubilidade de 90 ml, sob agitador magnético e conectada ao banho termostático (Figura 2). No azeite de oliva extra virgem puro e/ou adulterado com óleo de soja e óleo de girassol, foi adicionado Etanol Sigma Adrich 200 proof, ACS reagente, $\geq 99,5\%$, para realizar a solubilidade. O uso do etanol foi necessário porque o espectro do azeite de oliva extra virgem puro não foi diferente do espectro do azeite adicionado de adulterante. Logo, optou-se por adicionar etanol, já que sua solubilidade é diferente nos dois componentes da solução formada por azeite e adulterante.

Figura 2 – Células encamisadas no agitador magnético conectadas ao banho termostático



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

2.2.2 Métodos

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Termofísica Aplicada – ApTher, da Universidade do Estado de Santa Catarina.

2.2.2.1 Adulteração das amostras

A concentração de adulteração foi determinada por fração volumétrica, através da Equação (1), na qual Φ_i representa a fração mássica do i -ésimo componente, e V_i é o volume utilizado na preparação da solução.

$$\Phi_i = \frac{V_i}{\sum V_j} \quad (1)$$

2.2.2.2 Equilíbrio de Fases

Foi adicionado etanol ao azeite de oliva puro e/ou adulterado com o óleo de soja ou óleo de girassol na proporção de 1:1 na célula encamisada para solubilidade. Onde, o etanol é o solvente e o azeite de oliva e/ou óleos vegetais são os solutos. O solvente tem por intento realizar a extração de um ou mais componentes desejados do soluto (SILVA, 2011). Portanto, foi considerado uma amostra pseudobinária.

A célula encamisada para solubilidade foi acondicionada no agitador magnético analógico, e feita agitação por uma hora, para proporcionar a transferência de massa (Figura 3). Posteriormente ficou em repouso por mais uma hora, para separação das fases em equilíbrio, que gerou duas novas fases: o refinado, que é pobre em solvente, e o extrato que é rico em solvente e possui o soluto que foi extraído (Figura 4).

Figura 3 – Amostras em agitação na célula encamisada para solubilidade



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 4 – Separação das fases em equilíbrio na célula encamisada para solubilidade



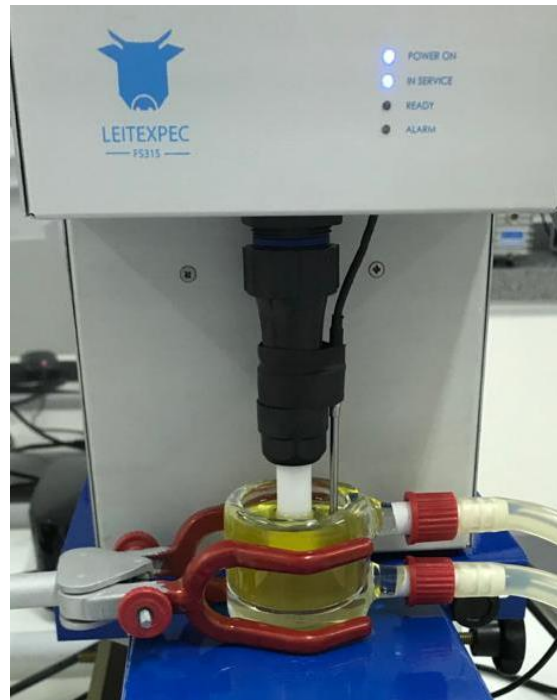
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Foram coletados 30 ml do extrato, os quais foram obtidos com o uso de uma seringa de 10 ml e armazenados em tubo de ensaio termostatizado em 20 °C para realização das medidas de espectroscopia de impedância elétrica. Foram elaboradas amostras em triplicata de cada solução de fração mássica conhecida, sendo que as medidas de impedância elétrica para cada uma das amostras foram realizadas em quintuplicata.

2.2.2.3 *Espectroscopia de Impedância Elétrica*

As leituras por espectroscopia de impedância elétrica dos óleos/azeite e do etanol puro foram realizadas à temperatura de 20 °C controlada por banho termostatizado, com incerteza de 0,5 °C e conectado a uma célula encamisada de 32 ml (Figura 5). Foram adicionados 30 ml de cada amostra, aferidos por provetas.

Figura 5 – Amostras na célula encamisada realizando a leitura de espectroscopia de impedância elétrica.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A aferição da impedância elétrica foi realizada em 28 pontos de frequência (ω), variando entre 100 hertz e 850 quilohertz. O aparelho possui eletrodos de ouro que ficam submersos na amostra, por onde é emitida uma corrente elétrica alternada. Através do Software BIOSpec EIE v1.19.12.2, é obtido o módulo da impedância elétrica em função da frequência ($|Z|(\omega)$) (Equação (2)). Os dados obtidos foram tabulados no software Excel Microsoft 365®.

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_{\text{Re}}(\omega)^2 + Z_{\text{Im}}(\omega)^2} \quad (2)$$

Na Equação (2), Z_{Re} é a componente real da impedância elétrica e Z_{Im} é a componente imaginária da impedância. Seus valores foram calculados através de um modelo de circuito elétrico equivalente. A impedância equivalente é dada pela Equação (3), em que j é a unidade imaginária.

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \quad (3)$$

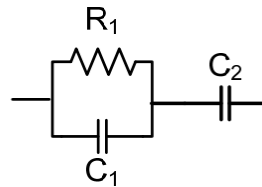
2.2.2.4 Circuito Elétricos Equivalentes

Foram ajustados quatro diferentes modelos de circuitos elétricos equivalentes, os quais estão apresentados a seguir:

2.2.2.4.1 Modelo de Bechi-Helmholtz

Neste modelo, o sistema composto pela solução azeite/adulterante e eletrodos pode ser descrito por um capacitor (C_1) em paralelo ao resistor (R_1). Além disso, devido à migração dos íons da amostra para a superfície do eletrodo, será formada uma dupla camada descrita por um capacitor adicional, C_2 , conforme indicado pela Figura 6. Neste caso, a impedância elétrica equivalente é definida pela Equação (4) (TEYURA, 2008).

Figura 6 – Modelo de Circuito Elétrico Equivalente de Bechi-Helmholtz



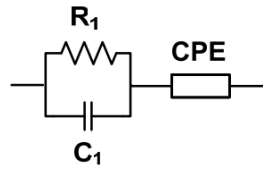
Fonte: Teruya, 2008.

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} - j \left(\frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} + \frac{1}{\omega C_2} \right) \quad (4)$$

2.2.2.4.2 Circuito Equivalente com o elemento de fase constante

Esse circuito equivalente conta um resistor R_1 e um capacitor C_1 , que em alta frequência irá representar o volume da solução. Em baixa frequência e, também, para realizar o ajuste dos dados experimentais da impedância é utilizado um elemento diferente, o CPE (elemento de fase constante, em inglês), representado pela Figura 7 (TERUYA, 2008). A equação de impedância equivalente se dá pela Equação (5), em que os parâmetros T e p são empíricos e serão estipulados de acordo com os dados experimentais.

Figura 7 – Modelo de Circuito Elétrico Equivalente com CPE.



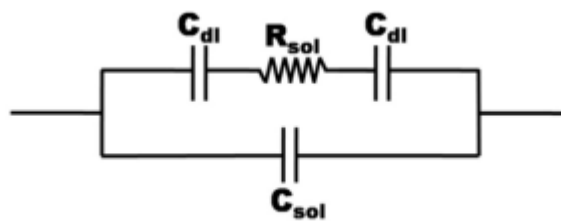
Fonte: Teruya, 2008.

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} + \frac{1}{(j\omega T)^p} \quad (5)$$

2.2.2.4.3 Circuito equivalente de dois capacitores de dupla camada

Neste modelo existe a associação de dois capacitores de dupla camada C_{dl} , que representa a formação de uma camada de íons na superfície dos eletrodos na interface eletrodo-líquido. Em adição, em paralelo a um resistor R_{sol} , encontra-se um capacitor C_{sol} , conforme representado pela Figura 8 (CHAKRABORTY et al., 2017). A impedância equivalente é dada pelas equações (6) à (8).

Figura 8 – Modelo de Circuito Elétrico Equivalente com dois capacitores de dupla camada.



Fonte: Chakraborty et. al. 2017.

$$|Z| = \frac{|Z_1||Z_2|}{|Z_1+Z_2|} \quad (6)$$

$$Z_1 = R_{sol} - \frac{2j}{\omega C_{dl}} \quad (7)$$

$$Z_2 = -\frac{j}{\omega C_{\text{sol}}} \quad (8)$$

2.2.2.5 Índices Estatísticos

As Equações de (9) à (13) representam os índices estatísticos que foram utilizados para determinação do circuito elétrico equivalente que melhor reproduz os resultados experimentais. Foram utilizados: raiz do erro quadrático médio (RMSE), erro absoluto médio (MAE), critério de informação de Akaike (AIC), critério de informação Bayesiano (BIC) e erro relativo percentual médio (MRPE). Nas equações que seguem, Z_{exp} é o valor experimental do módulo da impedância resultante, Z_{pred} corresponde ao valor previsto do módulo da impedância resultante dos modelos de circuitos elétricos equivalentes, n representa ao número de dados experimentais disponíveis, p é o número de parâmetros do modelo e Lp representa o máximo da função de verossimilhança obtida após o ajuste do modelo aos dados.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{pred}})^2}{n}} \quad (9)$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum |Z_{\text{pred}} - Z_{\text{exp}}| \quad (10)$$

$$\text{AIC} = -2 \log(Lp) + 2[(p + 1) + 1] \quad (11)$$

$$\text{BIC} = -2 \log(Lp) + [(p + 1) + 1] \log(n) \quad (12)$$

$$\text{MRPE} = \frac{100}{n} \sum \frac{|Z_{\text{pred}} - Z_{\text{exp}}|}{Z_{\text{exp}}} \quad (13)$$

Através do software R v. 3.6.1 (THE R CORE TEAM, 2016), foram realizadas as análises estatísticas e avaliados os resultados. As estimativas foram obtidas com um intervalo de confiança de 95%.

2.2.2.6 *Diagramas de Bode e de Nyquist*

Após a determinação do circuito elétrico equivalente que melhor descreveu os resultados experimentais, foram elaborados os diagramas de Bode e de Nyquist com os parâmetros derivados deste circuito para o cálculo da componente real e da componente imaginária da impedância elétrica resultante.

2.2.2.7 *Análise de agrupamentos hierárquicos*

Foram elaborados os dendrogramas através do software R v. 3.6.1 (THE R CORE TEAM, 2016).

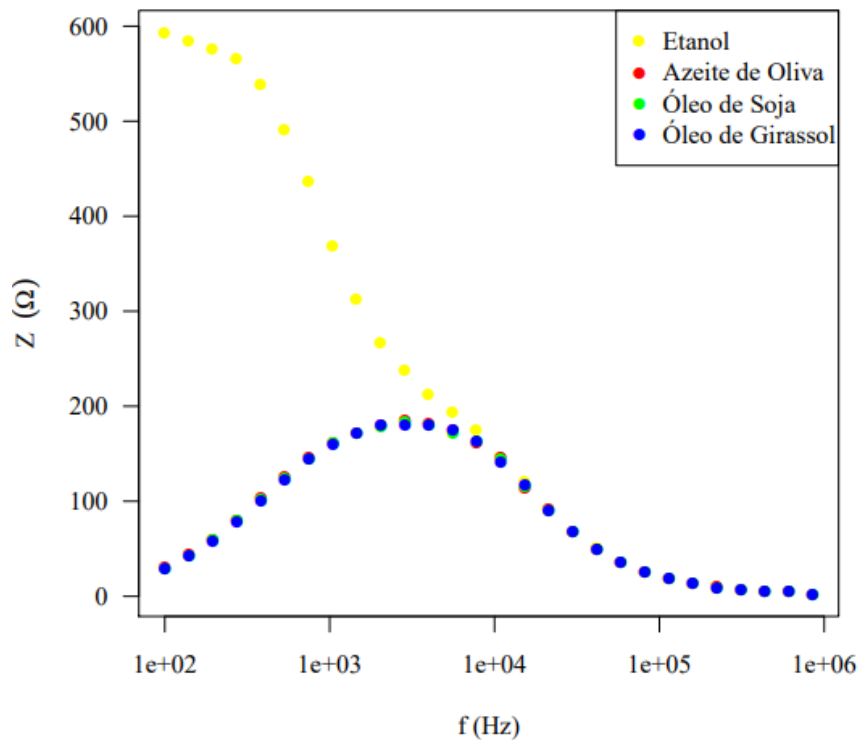
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho.

2.3.1 Espectroscopia de Impedância Elétrica

A Figura 9 mostra os espectros obtidos do módulo da impedância em função da frequência em escala logarítmica do azeite de oliva e óleos vegetais puros e etanol. Foram utilizados os valores da mediana do módulo da impedância, devido à variação nos resultados das cinco leituras. Esta variação pode ser causada pelo fato do azeite de oliva e os óleos vegetais serem sistemas multicomponentes, pois constituem uma mistura complexa de difícil caracterização (BELTING, 2013).

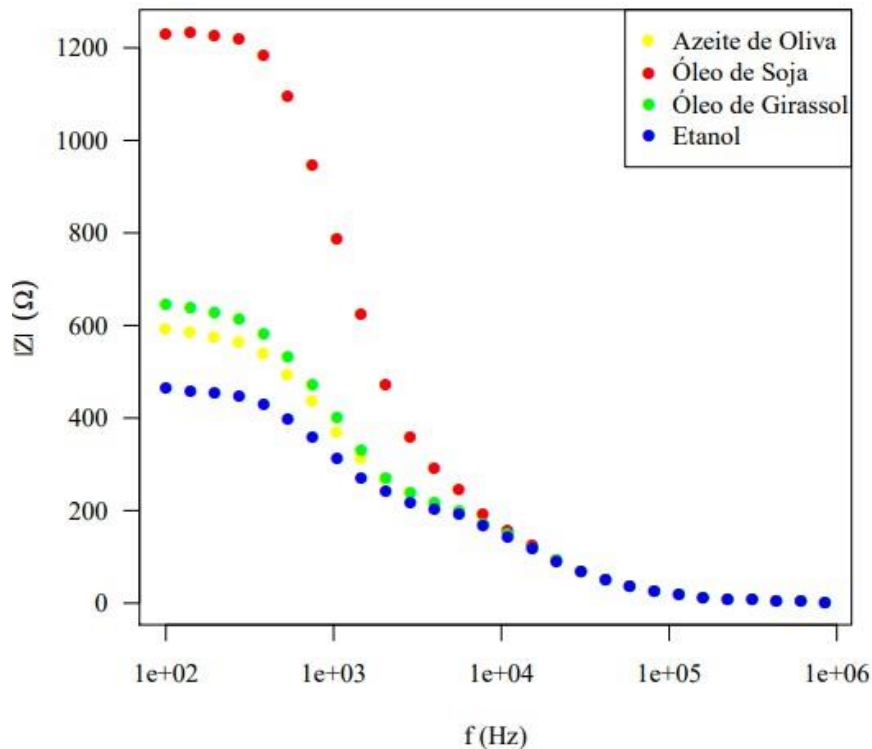
Figura 9 – Gráfico de Dispersão da mediada dos módulos de impedância dos óleos puros e etanol



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Na análise da Figura 9, é possível verificar que a impedância do azeite de oliva puro e dos óleos vegetais puros, ficam em valores muito aproximados, de forma que fica praticamente impossível distinguir os resultados dos tratamentos. Em contraste, a Figura 10 demonstra que o azeite de oliva e os óleos vegetais após serem solubilizados em etanol, resultam em espectros bem diferentes.

Figura 10 – Gráfico de Dispersão da mediada dos módulos de impedância dos óleos solubilizados e etanol



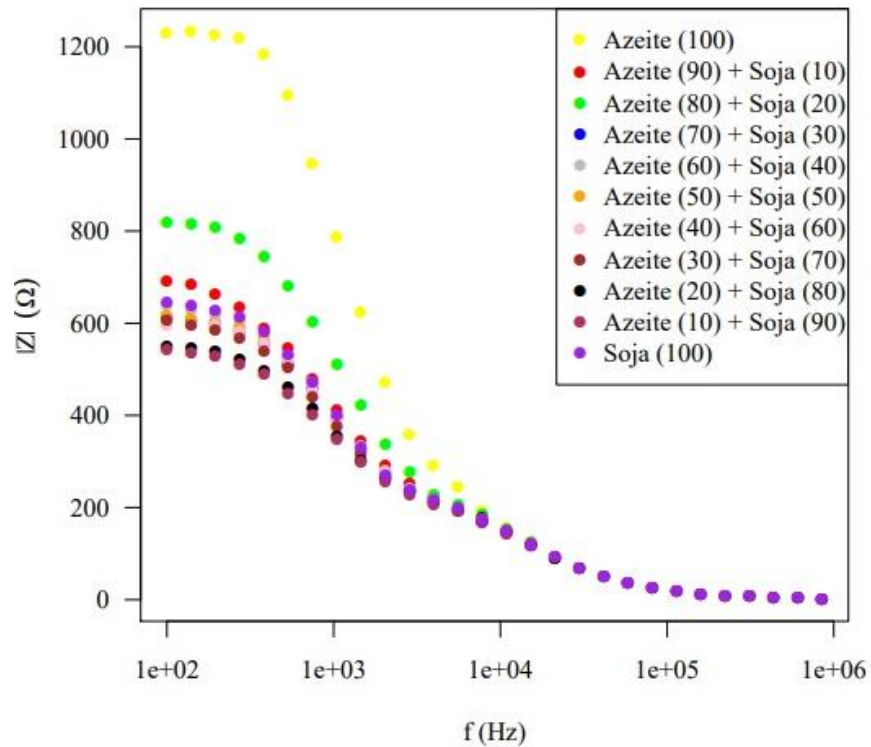
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Neste gráfico, é possível observar que o azeite de oliva puro e o óleo de girassol possuem impedâncias mais próximas, quando comparado ao óleo de soja. Porém, em uma fiscalização realizada pelo MAPA, foi verificado que a fraude mais comum é a mistura do azeite de oliva com óleo de soja, corantes e aromatizantes artificiais (BRASIL, 2021).

O equilíbrio líquido-líquido é uma alternativa de desacidificação no refino químico ou físico de óleos vegetais. Dessa forma, parte dos ácidos carboxílicos são removidos com etanol anidro. Observa-se que, quanto menor o comprimento da cadeia do soluto (ácido graxo de cadeia curta), maior sua solubilidade em etanol (MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016).

A Figura 11 apresenta os espectros do azeite de oliva puro e/ou adulterado com óleo de soja e solubilizado em etanol em escala logarítmica.

Figura 11 – Gráfico de Dispersão da mediada dos módulos de impedância do azeite de oliva pura e/ou adulterado com óleo de soja solubilizados

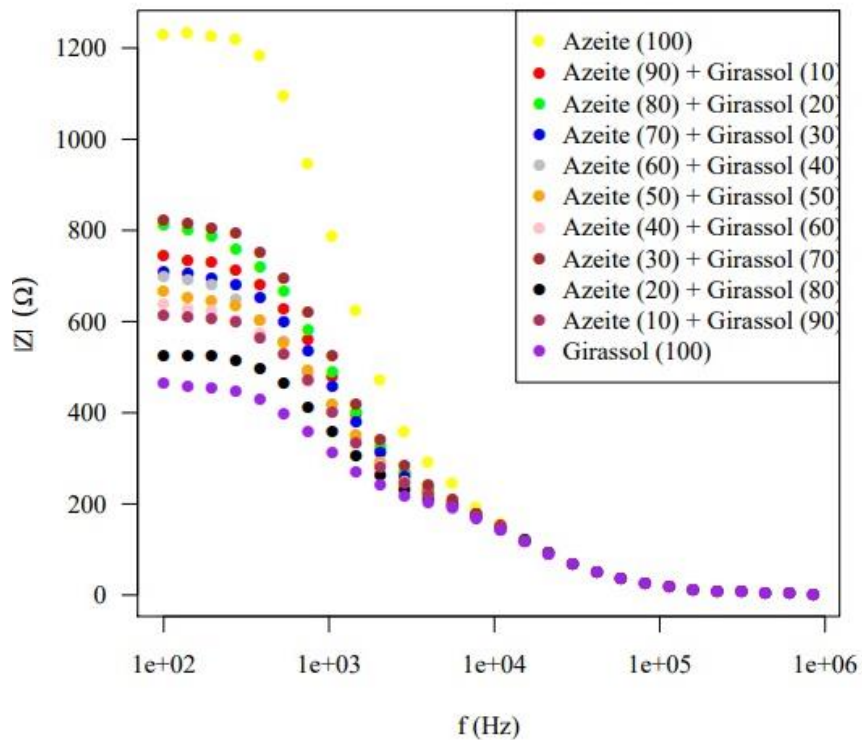


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A análise da Figura 11 permite verificar que em baixas frequências, os valores experimentais do módulo da impedância das diferentes amostras variam mais do que em frequências maiores. É possível identificar com clareza a amostra do azeite de oliva puro. Portanto, é possível afirmar que é possível identificar as amostras adulteradas.

Da mesma forma, a Figura 12 ilustra os espectros do azeite de oliva puro e/ou adulterado com óleo de girassol e solubilizado em etanol em escala logarítmica. Neste tipo de adulterante, é possível perceber uma maior diferença do módulo de impedância em função da frequência entre as amostras adulteradas.

Figura 12 –Gráfico de Dispersão da mediada dos módulos de impedância do azeite de oliva pura e/ou adulterado com óleo de girassol solubilizados



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Em uma pesquisa realizada por May, Homrich e Ceriani (2016), foi possível perceber que os ácidos carboxílicos de cadeia curta, nesse caso ácido butírico, ácido valérico e ácido caprílico são facilmente removidos do óleo de semente de girassol refinado usando etanol anidro como solvente. Justifica-se pelo fato de que ácidos carboxílicos de cadeia curta tendem a ter um menor coeficiente de atividade na presença de solvente, do que no diluente, o que favorece sua migração.

2.3.2 Modelagem dos Circuitos Elétricos Equivalentes

Foi realizado o ajuste matemático com o pacote “nlstools” do software R. Porém, inicialmente, não foi possível obter boas estimativas para os parâmetros. Por essa razão, os valores de T1 e Csol foram fixados e os modelos foram ajustados para que os demais parâmetros dos modelos fossem estimados.

Os valores individuais dos índices estatísticos são observados na Tabela 4, na qual, pode-se observar que o circuito equivalente com elemento de fase constante gerou um melhor

ajuste em relação aos demais para todas as amostras. Os modelos de circuito equivalente de Becchi-Helmholtz e Camada Dupla também obtiveram bons ajustes.

Tabela 4 – Índices estatísticos obtidos após o ajuste dos modelos de circuitos equivalentes.

Amostra	Circuito	Índices estatísticos				
		RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Azeite de Oliva (100)	Becchi-Helmholtz	54.2016	16.9371	23.5195	261.5023	266.8311
	Fase Constante	18.4283	12.9853	28.2231	243.6208	248.9496
	Camada Dupla	55.9971	33.8827	17.3235	305.1745	309.1711
Azeite de Oliva (90) + Óleo de Soja (10)	Becchi-Helmholtz	74.7660	28.0432	35.6737	287.5346	292.8634
	Fase Constante	30.6274	20.6852	35.9548	270.1472	275.4761
	Camada Dupla	36.1394	36.1394	22.0310	312.6706	316.6672
Azeite de Oliva (80) + Óleo de Soja (20)	Becchi-Helmholtz	571.6778	108.0370	45.4988	287.5346	292.8634
	Fase Constante	527.5392	102.6774	46.5868	270.1472	275.4761
	Camada Dupla	460.7724	96.9301	24.1290	312.6706	316.6672
Azeite de Oliva (70) + Óleo de Soja (30)	Becchi-Helmholtz	73.9584	27.8914	35.6470	287.2406	292.5694
	Fase Constante	31.0082	20.6665	35.3127	270.5140	275.8428
	Camada Dupla	34.4007	38.8830	22.0164	311.6619	315.6586
Azeite de Oliva (60) + Óleo de Soja (40)	Becchi-Helmholtz	77.3038	28.2675	35.2160	287.5698	292.8986
	Fase Constante	28.8859	19.6789	37.2420	267.2996	272.6284
	Camada Dupla	45.0967	42.6243	22.1230	316.9658	320.9624
Azeite de Oliva (50) + Óleo de Soja (50)	Becchi-Helmholtz	75.8687	28.5994	36.1105	288.5867	293.9156
	Fase Constante	30.2160	20.7058	36.8758	270.2971	275.6259
	Camada Dupla	34.7156	39.7912	22.1336	312.8420	316.8386
Azeite de Oliva (40) + Óleo de Soja (60)	Becchi-Helmholtz	73.5397	25.8537	32.7702	283.6946	289.0234
	Fase Constante	25.2530	17.8012	37.3072	261.8035	267.1323
	Camada Dupla	51.5939	42.5394	21.2701	316.9457	320.9423
Azeite de Oliva (30) + Óleo de Soja (70)	Becchi-Helmholtz	79.0864	28.2705	35.5983	287.9542	293.2830
	Fase Constante	30.2706	19.8393	37.2833	268.0199	273.3487
	Camada Dupla	47.2338	43.8568	22.4662	318.5529	322.5495
Azeite de Oliva (20) + Óleo de Soja (80)	Becchi-Helmholtz	69.8089	29.3883	36.1283	289.0328	294.3616
	Fase Constante	25.9022	21.2370	36.5839	271.3562	276.6850
	Camada Dupla	21.1443	35.6716	21.7470	305.5080	309.5046
Azeite de Oliva (10) + Óleo de Soja (90)	Becchi-Helmholtz	69.7041	29.3574	36.2625	289.1408	294.4696
	Fase Constante	25.0278	21.0007	37.3272	270.7878	276.1166
	Camada Dupla	20.5468	35.4301	21.6414	305.2631	309.2597
Óleo de Soja (100)	Becchi-Helmholtz	78.5310	29.1776	36.7095	289.7099	295.0387
	Fase Constante	31.2549	21.0108	37.4728	270.9933	276.3222

	Camada Dupla	36.3300	41.2088	22.5079	314.7773	318.7739
Azeite de Oliva (90) + Óleo de Girassol (10)	Becchi-Helmholtz	57.7644	20.0009	25.9554	269.2998	274.6286
	Fase Constante	21.9009	15.3361	29.8628	252.9352	258.2641
	Camada Dupla	48.9535	34.5838	17.9783	305.6046	309.6013
Azeite de Oliva (80) + Óleo de Girassol (20)	Becchi-Helmholtz	73.6722	24.7621	33.1293	281.8161	287.1449
	Fase Constante	29.1148	18.3507	34.7159	263.4603	268.7891
	Camada Dupla	59.6995	44.2066	21.7529	319.6796	323.6762
Azeite de Oliva (70) + Óleo de Girassol (30)	Becchi-Helmholtz	75.9440	26.8244	35.0810	285.7281	291.0569
	Fase Constante	30.7720	19.5501	35.6910	267.5121	272.8409
	Camada Dupla	46.6467	42.0196	22.1440	316.7320	320.7286
Azeite de Oliva (60) + Óleo de Girassol (40)	Becchi-Helmholtz	76.4045	28.1984	36.1499	288.0906	293.4195
	Fase Constante	30.9178	20.7013	36.6599	270.0265	275.3553
	Camada Dupla	37.7122	40.6532	22.2623	314.0573	318.0539
Azeite de Oliva (50) + Óleo de Girassol (50)	Becchi-Helmholtz	74.1523	26.6212	34.3305	284.8882	290.2170
	Fase Constante	30.6308	19.7473	34.8598	267.8187	273.1475
	Camada Dupla	46.7965	41.5859	21.7980	315.7417	319.7383
Azeite de Oliva (40) + Óleo de Girassol (60)	Becchi-Helmholtz	72.1756	25.9639	33.0317	283.3499	288.6788
	Fase Constante	28.5266	19.0281	35.0423	265.5055	270.8343
	Camada Dupla	49.0677	41.2214	21.1569	315.3527	319.3493
Azeite de Oliva (30) + Óleo de Girassol (70)	Becchi-Helmholtz	73.4273	24.5296	32.7297	281.6974	287.0262
	Fase Constante	29.4871	18.5546	34.1829	264.0655	269.3944
	Camada Dupla	59.6672	44.0165	21.6776	319.4691	323.4657
Azeite de Oliva (20) + Óleo de Girassol (80)	Becchi-Helmholtz	68.1343	25.4679	32.7453	282.5134	287.8422
	Fase Constante	28.5753	19.6060	33.7181	266.8107	272.1395
	Camada Dupla	39.8921	37.6597	20.6546	310.0785	314.0751
Azeite de Oliva (10) + Óleo de Girassol (90)	Becchi-Helmholtz	75.6860	28.9539	36.3950	289.0289	294.3577
	Fase Constante	30.2388	21.0229	37.0718	270.9182	276.2470
	Camada Dupla	32.0160	39.3045	22.1916	311.8891	315.8857
Óleo de Girassol (100)	Becchi-Helmholtz	58.6136	28.6310	34.3004	286.8221	292.1509
	Fase Constante	15.5399	20.4184	36.0132	268.6424	273.9712
	Camada Dupla	10.8686	31.0443	20.8160	296.8362	300.8328

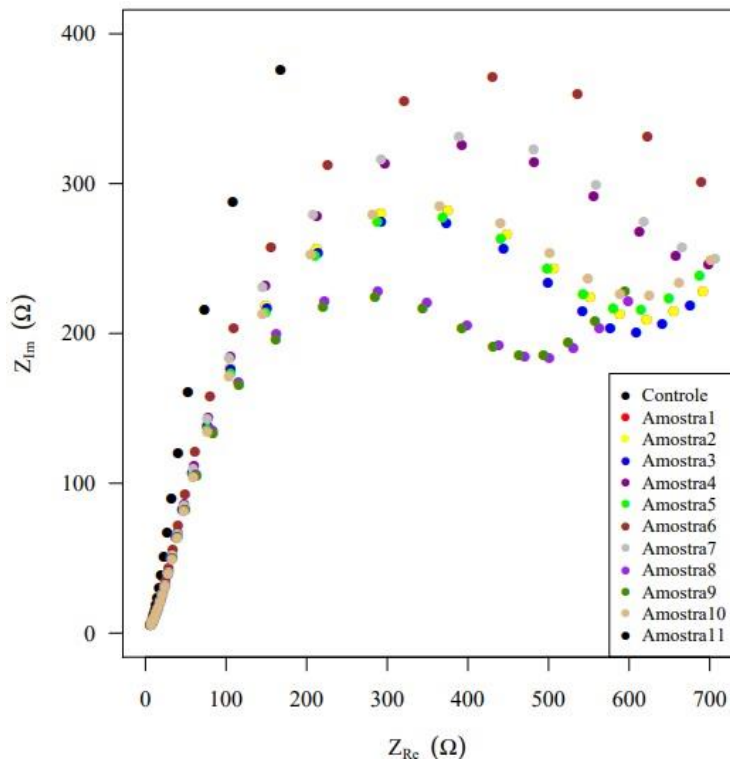
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

O elemento CPE é normalmente utilizado em um circuito em substituição a um capacitor, com o intento de compensar eventuais heterogeneidades no sistema (TERUYA, 2008). Levando em consideração que o azeite de oliva e os óleos vegetais são multicomponentes, justifica-se o motivo do circuito equivalente de fase constante ter gerado melhores ajustes.

2.3.3 Diagrama de Bode e Diagrama de Nyquist

O Diagrama de Nyquist obtido para o azeite de oliva adulterado com óleo de soja é observado na Figura 13. Em que, apresenta o diagrama obtido para a parte imaginária e a parte real da impedância.

Figura 13 – Diagrama de Nyquist do Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Soja

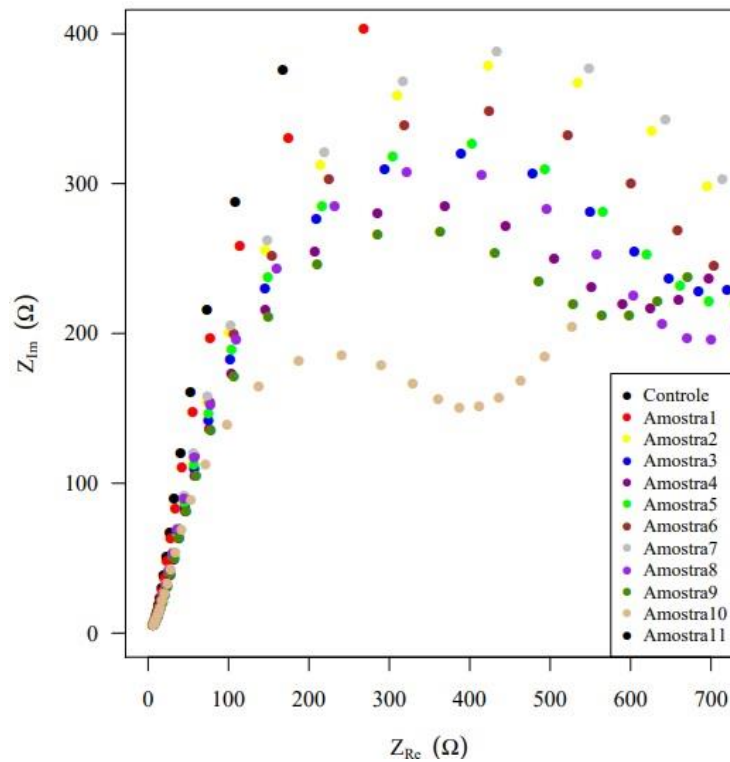


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

É possível perceber que as amostras possuem as impedâncias distintas ao serem adulteradas. Portanto, através da análise da comparação da amostra controle com as amostras adulteradas, é possível identificar a presença do adulterante (óleo de soja).

Na Figura 14 é apresentado o Diagrama de Nyquist do azeite de oliva adulterado com óleo de girassol. O diagrama de Nyquist é uma representação paramétrica das duas componentes cujo parâmetro é a frequência.

Figura 14 – Diagrama de Nyquist do Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Girassol

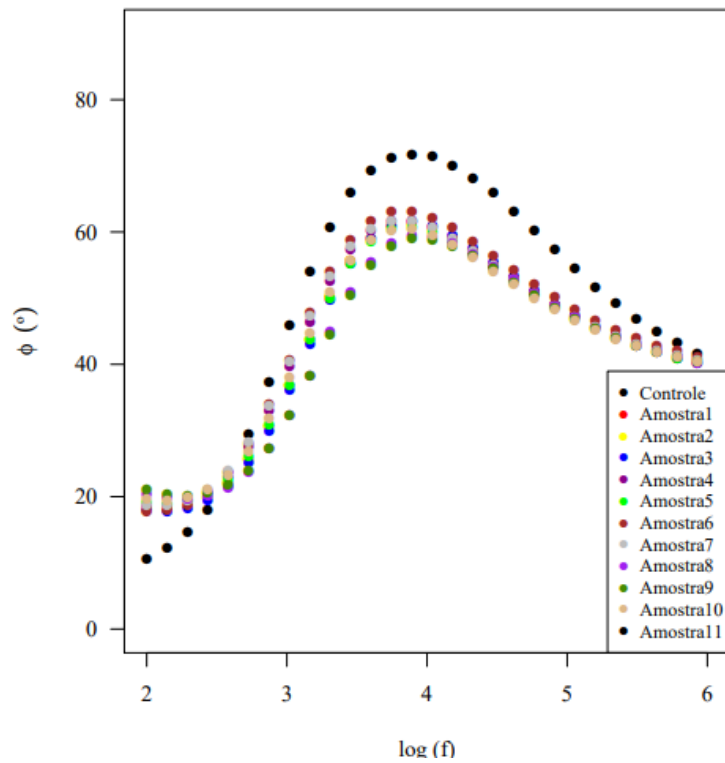


Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Na análise desse diagrama, também é possível distinguir a amostra controle das demais por simples inspeção visual. Portanto, também é capaz de identificar a presença do adulterante (óleo de girassol).

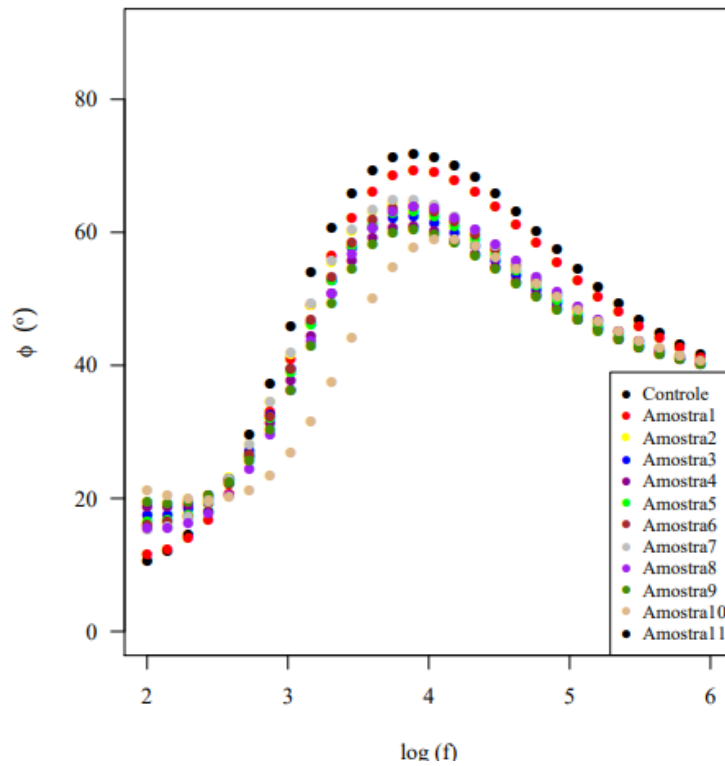
As Figuras 15 e 16 apresentam os diagramas do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência. O Diagrama de Bode do azeite de oliva adulterado com óleo de soja é apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Diagrama de Bode do Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Soja



Na Figura 15 é possível observar que a amostra controle (azeite de oliva puro) teve uma diferença maior do ângulo de fase quando comparado as amostras adulteradas. Portanto, é possível afirmar que é capaz de identificar o adulterante (óleo de soja). A Figura 16 apresenta o Diagrama de Bode do azeite de oliva adulterado com óleo de girassol.

Figura 16 – Diagrama de Bode do Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Girassol



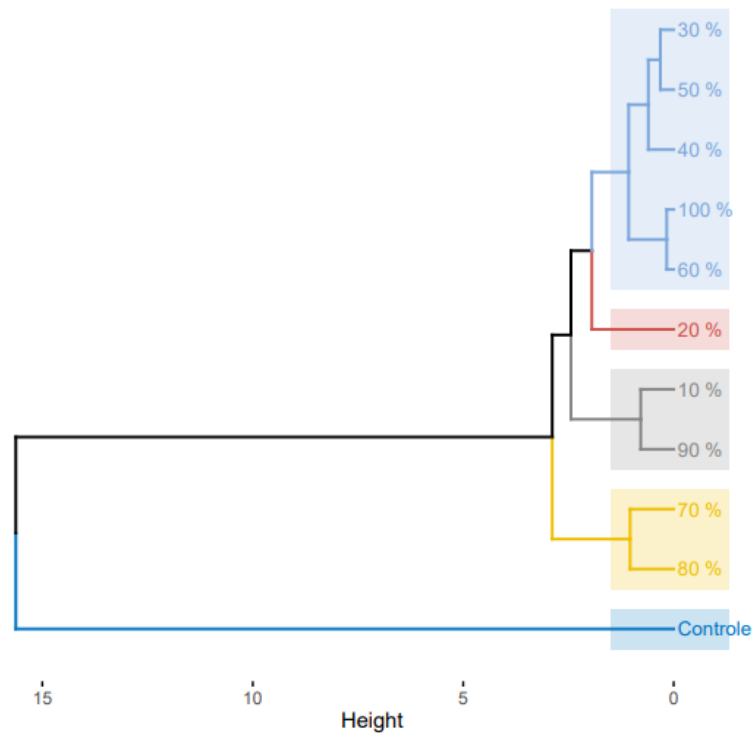
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

O diagrama de Bode da Figura 16 demonstrou menor variação do ângulo de fase da amostra controle. Porém, da mesma forma, também é possível identificar a amostra controle das amostras adulteradas com óleo de girassol.

2.3.4 Análise de agrupamento hierárquico

O dendrograma representando a análise de agrupamento hierárquico do azeite de oliva adulterado com óleo de soja é apresentado na Figura 17.

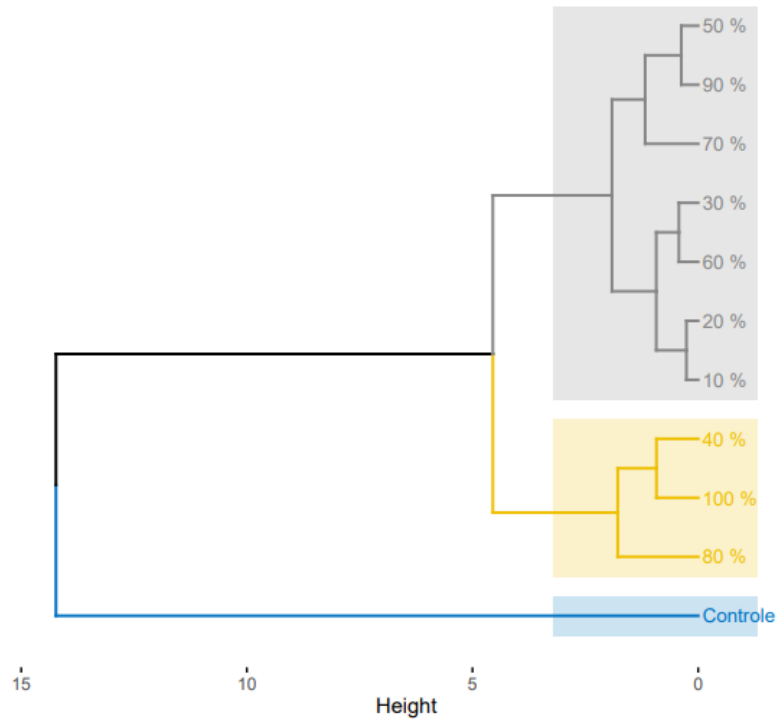
Figura 17 – Dendrograma Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Soja



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

No dendrograma da Figura 17 é possível observar que a amostra controle (azeite de oliva puro) ficou em um grupo separado das amostras adulteradas. De acordo com Alves (2010), é possível diferenciar o azeite de oliva dos outros óleos vegetais devido a diferença de composição dos óleos, principalmente as concentrações de ácidos graxos. O dendrograma do azeite de oliva adulterado com óleo de girassol é apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Dendrograma Azeite de Oliva adulterado com Óleo de Girassol



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Na Figura 18, também é possível observar o grupo separado da amostra controle. Além disso, as amostras adulteradas possuem sua composição mais semelhante, pois foram divididas em menos grupos, do que quando comparadas ao óleo de soja.

3 CONCLUSÕES

A espectroscopia de impedância elétrica associada ao equilíbrio de fases demonstrou ser uma técnica valiosa para a identificação de adulteração no azeite de oliva. Contudo, a EIE isolada, não diferenciou o azeite de oliva e os óleos vegetais. Porém, ao realizar a solubilidade, foi possível diferenciá-los. Isso se deve ao azeite de oliva e os óleos vegetais serem sistemas multicomponentes.

Na EIE, foi observado que em menores frequências, maior é a variação de impedância. Portanto, faz-se necessário para pesquisas futuras, identificar as impedâncias em frequências menores de 100 hertz.

O circuito elétrico equivalente com elemento de fase constante gerou um melhor ajuste em relação aos demais para todas as amostras.

Através do diagrama de Nyquist é possível observar que o azeite de oliva adulterado tanto com óleo de soja, quanto óleo de girassol, possui impedâncias distintas ao serem adulterados. No diagrama de Bode é possível diferenciar com maior qualidade o azeite de oliva puro, das amostras adulteradas.

Através da análise de agrupamento hierárquico foi possível juntar as amostras em grupos, e o azeite de oliva, ficou em um grupo separado quando adulterado com os dois óleos.

Recomenda-se para trabalhos futuros, verificar a possibilidade de utilizar menores quantidades do solvente, e, também, realizar a identificação dos componentes do extrato obtido através do equilíbrio de fases.

4 REFERÊNCIAS

- ABIA. Associação Brasileira da Indústria de Alimentos. **Indústria de alimentos cresce 0,8% em faturamento no primeiro semestre 2020**. 2020. Disponível em: <https://abia.org.br/releases/industria-de-alimentos-cresce-08-em-faturamento-no-primeiro-semester-2020>. Acesso em: 20 ago. 2020.
- ALMEIDA, D. S. **Caracterização de óleos vegetais através da radiação espalhada e análise multivariada**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- ALVES, J. de O. **Espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS) e métodos quimiométricos: caracterização de azeites de oliva (extra virgem e puro) e outros óleos vegetais e quantificação de óleos adulterantes em azeite de oliva extra virgem**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- BELTING, P. C. **Vapor liquid phase equilibrium in the vegetable oil industry**. 2013. 390 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- BEN-AYED, R.; KAMOUN-GRATI, N.; REBAI, A. An Overview of the Authentication of Olive Tree and Oil. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 12, n. 1, p. 218-227, 2013.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Resolução-Rdc Nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 22 set. 2005.
- BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Primeira extração de azeite de oliva no país completa dez anos**. Brasília: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2018. Disponível em: <https://censoagro2017.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/21062-primeira-extracao-de-azeite-de-oliva-no-pais-completa-dez-anos>. Acesso em: 20 ago. 2020.
- BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Agro 2017**. Brasília: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017. Disponível em: <https://censos.ibge.gov.br/2012-agencia-de-noticias/noticias/21062-primeira-extracao-de-azeite-de-oliva-no-pais-completa-dez-anos.html>. Acesso em: 20 ago. 2020.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 1/2012, de 30 de janeiro de 2012. **Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de Oliva**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 01 fev. 2012. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=629707739>. Acesso em: 20 ago. 2020.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Mapa suspende a comercialização de mais de 150 mil garrafas de azeite de oliva em seis estados: ação teve**

como objetivo inibir a venda dos produtos adulterados e evitar que o consumidor seja enganado. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/mapa-suspende-a-comercializacao-de-mais-de-150-mil-garrafas-de-azeite-de-oliva-em-seis-estados> Acesso em: 28 fev. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Fiscalização reprovou 59,7% das amostras de azeite de oliva**: operação isis inspecionou 107 marcas comercializadas em todo o país. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2018. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/fiscalizacao-reprovou-59-7-das-amostras-de-azeite-de-oliva>. Acesso em: 20 ago. 2020.

CANHETA, A. B. DE S.; SANTOS, A. S. E. A. DE C.; SOUZA, J. D. DE; SILVEIRA, E. A. (2020). Traditional Brazilian diet and extra virgin olive oil reduce symptoms of anxiety and depression in individuals with severe obesity: Randomized clinical trial. **Clinical Nutrition**. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2020.05.046>.

CHAKRABORTY, S.; DAS, C.; BERA, N. K.; CHATTOPADHYAY, D.; KARMAKAR, A.; CHATTOPADHYAY, S. Analytical modelling of electrical impedance based adulterant sensor for aqueous sucrose solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 784, p. 133-139, 2017.

CIUCCI, F. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 13, p. 132-139, 2019.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2018. 1120 p.

DAS, C.; CHAKRABORTY, S.; ACHARYA, K.; BERA, N. K.; CHATTOPADHYAY, D.; KARMAKAR, A.; CHATTOPADHYAY, S. FT-MIR supported Electrical Impedance Spectroscopy based study of sugar adulterated honeys from different floral origin. **Talanta**, v. 171, p. 327–334, 2017.

FOSCOLOU, A.; CRITSELIS, E.; PANAGIOTAKOS, D. Olive oil consumption and human health: a narrative review. **Maturitas**, [S.L.], v. 118, p. 60-66, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.maturitas.2018.10.013>.

GROSSI, M.; RICCO, B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. **Journal of Sensors and Sensor Systems**, v. 6, p. 303-325, 2017.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology**: composition, properties and uses. Reino Unido: Blackwell Publishing, 2002. 352 p.

HANDFORD, C. E.; CAMPBELL, K.; ELLIOTT, C. T. Impacts of milk fraud on food safety and nutrition with special emphasis on developing countries. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 130-142, 2016.

INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL. **BRAZIL OLIVE OIL IMPORTS**. 2020.

Disponível em: <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2020/04/IOC-Import-profiles-Brazil-2018-19->. Acesso em: 20 ago. 2020.

LEVENSPIEL, O. **Termodinâmica amistosa para engenheiros**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2002.

LONGO, J. P. N. **Sensors for hydrattes detection based on electrical impedance spectrospectroscopy**. 2020. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

LOPES, A. M.; MACHADO, J. A. T.; RAMALHO, E.; SILVA, V. Milk characterization using electrical impedance spectroscopy and fractional models. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 901-912, 2018.

LOPES, J. M. F. **Espetroscopia de Impedância**: uma visão elétrica e mecânica. 2020. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2020.

MARTINEZ-GONZALEZ, M. A.; MARTÍN-CALVO, N. Mediterranean diet and life expectancy; beyond olive oil, fruits and vegetables. **Current Opinion In Clinical Nutrition And Metabolic Care**, S.L., v. 6, n. 19, p. 401-407, 2016.

MAY, C. P.; HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Pseudoternary liquid-liquidi equilibria for refined sunflower seed oil + carboxylic acids + anhydrous ethanol at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibrium**, São Paulo, v. 427, n. 2016, p. 297-302, jul. 2016.

MEENU, M.; CAI, Q.; XU, B. A critical review on analytical techniques to detect adulteration of extra virgin olive oil. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 91, p. 391-408, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.045>.

MIYANO, K.; YANAGIDA, M.; SHIRAI, Y. Impedance spectroscopy revisited. **Advanced Energy Materials**, v. 10, p. 1903097, 2020.

MOORE, C. C.; SPINK, J.; LIPP, M. Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 118-126, 2012.

OLIVA. **A história de um dos alimentos mais antigos do mundo!** 2016. Disponível em: <http://www.oliva.org.br/azeite/>. Acesso em: 20 ago. 2020.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. Estados Unidos da América: Pretince-Hall Inc., 1999.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.

ROSA, L. N. **Avaliação de propriedades físicas e químicas de óleos vegetais comestíveis empregando-se análises multitabelas**. 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-

Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017.

SILVA, C. A. S. da. **Determinação de dados de equilíbrio líquido – líquido em diferentes sistemas durante a produção de biodiesel**. 2011. 204 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Sp, 2011. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/296861894.pdf>. Acesso em: 21 set. 2020.

SINDHUJA, M.; SARAVANA KUMAR, N.; SUDHA, V.; HARINIPRIYA, S. Equivalent circuit modeling of microbial fuel cells using impedance spectroscopy. **Journal of Energy Storage**, v. 7, p. 136–146, 2016.

STUPIN, D. D.; KUZINA, E. A.; ABELIT, A. A.; KONIAKHIN, S. V.; EMELYANOV, A. E.; NIKOLAEV, D. M.; RYAZANTSEV, M. N.; DUBINA, M. V. Bio-Impedance Spectroscopy: Basics and Applications. **arXiv:2005.03275 [physics.bio-ph]**, 2020, 35p.

TERUYA, M. Y. Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água. **Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais)** - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, 2008.

TIBOLA, C. S.; SILVA, S. A. da; DOSSA, A. A.; PATRÍCIO, D. I. Economically Motivated Food Fraud and Adulteration in Brazil: incidents and alternatives to minimize occurrence. **Journal Of Food Science**, [S.L.], v. 83, n. 8, p. 2028-2038, 18 jul. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1750-3841.14279>.