

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

JASSANA BERNICKER DE MAGALHÃES

IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM
COM ÓLEOS DE MILHO E CANOLA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

PINHALZINHO

2022

JASSANA BERNICKER DE MAGALHÃES

**IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM
COM ÓLEOS DE MILHO E CANOLA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELÉTRICA**

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 do Centro de Educação Superior do Oeste - CEO, da Universidade do Estado de Santa Catarina - Udesc.

Orientador: Prof. Dr. Weber da Silva Robazza.

PINHALZINHO

2022

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

Magalhães, Jassana Bernicker de

Identificação de adulteração de azeite de oliva extra virgem com óleos de milho e canola através da espectroscopia de impedância elétrica / Jassana Bernicker de Magalhães. -- 2022.

80 p.

Orientador: Weber da Silva Robazza

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. Circuito elétrico equivalente. 2. Óleos vegetais. 3. Fraude alimentar. 4. Agrupamento em clusters. I. Robazza, Weber da Silva. 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.

JASSANA BERNICKER DE MAGALHÃES

**IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM
COM ÓLEOS DE MILHO E CANOLA ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELÉTRICA**

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 do Centro de Educação Superior do Oeste - CEO, da Universidade do Estado de Santa Catarina - Udesc.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Weber da Silva Robazza

Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Membros:



Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão

Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)



Prof. Dr. João Paulo Bender

Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

Profa. Dra. Heveline Enzweiler (Suplente)

Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Pinhalzinho, 25 de fevereiro de 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço infinitamente a Deus!

Agradeço muito à minha família! À minha mãe, meu pai, minhas irmãs e meu sobrinho. Embora não mais presentes fisicamente, minha irmã mais velha e meu pai se fazem presentes em meu pensamento, guiando todos os meus passos, eternamente!

Um agradecimento especial à minha querida vó materna que faleceu no período em que eu redigia a dissertação e que sempre torceu por mim.

Também agradeço às minhas amigas que apoiam e incentivam.

Sou grata ao meu orientador Weber da Silva Robazza, por ter sanado dúvidas, pela sua compreensão, imensa paciência, por estar sempre disposto em auxiliar e principalmente por ter aceitado me orientar no mestrado e ser alicerce na pesquisa.

Meus agradecimentos ao laboratório Apher, ao professor responsável pelo laboratório Alessandro Cazonatto Galvão pelo auxílio nos experimentos e sua orientanda Karoline pela parceria. Também agradeço à empresa Bionexus Tecnologia®, que é a empresa desenvolvedora do espectrômetro utilizado nas análises.

No mais, agradeço à Universidade do Estado de Santa Catarina, também à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina pelo apoio financeiro na pesquisa.

Obrigada a todos!

RESUMO

A comercialização e o consumo seguro do azeite de oliva extra virgem são muito importantes para a população. Este produto é um alvo potencial de adulterações e estudos acerca de técnicas para avaliar as adulterações são de suma necessidade. Portanto, este estudo teve o objetivo de avaliar a viabilidade da aplicação da espectroscopia de impedância elétrica para analisar a adulteração do azeite extra virgem com óleos de milho e de canola. Para tal fim, amostras de azeite extra virgem foram adulteradas artificialmente em frações volumétricas entre 0,0 e 1,0 (v/v) com os óleos de milho e de canola e foi acrescentado etanol a estas amostras para a solubilização parcial. Foram aplicados 4 modelos de circuitos elétricos equivalentes para ajustar os dados experimentais da impedância e diagramas de Nyquist dos dois modelos que forneceram os melhores resultados foram elaborados. Finalmente, através da análise de componentes principais e do agrupamento hierárquico em componentes principais, foi possível separar as amostras em grupos conforme suas propriedades estatísticas. Como resultados, os modelos de circuito elétrico com elemento de fase constante e de Becchi-Helmholtz foram os mais adequados para descrever os resultados e foi possível distinguir todas as amostras adulteradas do tratamento controle. As amostras podem ser divididas em 3 clusters, denominados como controle, baixa adulteração e alta adulteração.

Palavras-chave: Circuito elétrico equivalente; Óleos vegetais; Fraude alimentar; Agrupamento em *clusters*.

ABSTRACT

The commercialization and safe consumption of extra virgin olive oil are of great importance. This product is a potential target of adulterations and studies regarding techniques to assess adulterations are of utmost necessity. Therefore, this study had the objective of evaluating the feasibility of electric impedance spectroscopy to identify extra virgin olive oil adulteration with maize and canola oils. To accomplish this task samples of extra virgin olive oil were adulterated with maize and canola oils at volume fractions ranging between 0.0 and 1.0 (v/v). Besides, ethanol was added to these samples for partial solubilization. Four models of equivalent electrical circuits were fitted to the experimental data and Nyquist diagrams of the two models that furnished the best fits were built. Through principal component analysis and hierarchical clustering into principal components, samples were grouped and classified according to their statistical similarities. As a result, the models with a constant phase element and of Becchi-Helmholtz best described the experimental data and all samples were distinguished from the control treatment. Samples could be classified into three groups, nominated as control, low adulteration and high adulteration.

Keywords: Equivalent electrical circuit; Plant oils; Food fraud; Cluster grouping.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural dos TAGs e o modo pelo qual são constituídos.	21
Figura 2 - Identificação de TAG, DAG, MAG e ácido graxo na forma livre	22
Figura 3 - Extração contínua do azeite de oliva em fluxograma	23
Figura 4 - O plano de Argand-Gauss	30
Figura 5 - Demonstração de um circuito elétrico com elementos em paralelo e do tipo <i>RC</i> . ..	31
Figura 6 - Camada dupla (modelo de Becchi-Helmholtz).....	32
Figura 7 - Equipamentos utilizados na extração líquido-líquido.....	38
Figura 8 - Aparato contendo o espectrômetro de impedância elétrica	39
Figura 9 - Diagrama do circuito de Becchi-Helmholtz	40
Figura 10 - Diagrama do circuito com CPE.	40
Figura 11 - Diagrama do circuito de camada dupla.....	41
Figura 12 - Diagrama do circuito com elemento ressonante.	41
Figura 13 - Espectros de EIS do azeite extra virgem, óleo de milho, óleo de canola e etanol.	45
Figura 14 - Espectro de impedância obtido para a adulteração do azeite de oliva extra virgem com óleo de milho após a adição de etanol.	45
Figura 15 - Espectro de impedância obtido para a adulteração do azeite de oliva extra virgem com óleo de canola após a adição de etanol	46
Figura 16 - Diagrama de Nyquist obtido para o circuito com CPE para as amostras adulteradas com óleo de milho	47
Figura 17 - Parâmetro <i>R</i> em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de milho	48
Figura 18 - Parâmetro <i>C</i> em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de milho.....	48
Figura 19 - Parâmetro <i>p</i> em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de milho.....	49
Figura 20 - Diagrama de Nyquist obtido para o circuito com CPE para as amostras adulteradas com óleo de canola	50
Figura 21 - Parâmetro <i>R</i> em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de canola.....	51
Figura 22 - Parâmetro <i>C</i> em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de canola.....	51

Figura 23 - Parâmetro p em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de canola.....	52
Figura 24 - Diagrama de Nyquist obtido para o circuito de Becchi-Helmholtz para as amostras adulteradas com óleo de milho	53
Figura 25 - Diagrama de Nyquist obtido para o circuito de Becchi-Helmholtz para as amostras adulteradas com óleo de canola	53
Figura 26 - Dendrograma obtido para amostras adulteradas com óleo de milho	57
Figura 27 - Mapa de fatores obtido para amostras adulteradas com óleo de milho	57
Figura 28 - Dendrograma obtido para amostras adulteradas com óleo de canola.....	58
Figura 29 - Mapa de fatores obtido para amostras adulteradas com óleo de canola	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes ácidos graxos.	22
Tabela 2 - Azeite de oliva extra virgem e seus parâmetros qualitativos e sensoriais.....	26
Tabela 3 - Ácidos graxos e suas concentrações no azeite de oliva extra virgem.	26
Tabela 4 - Identificação das amostras de azeite de oliva extra virgem adulteradas.	37
Tabela 1A - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração com óleo de milho.	71
Tabela 1B - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração com óleo de canola.	75
Tabela 1C - Técnicas aplicadas em azeite extra virgem para avaliar adulteração com outros óleos vegetais.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abiove	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
a.C	Antes de Cristo
AIC	Critério de Informação de Akaike
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BIC	Critério de Informação Bayesiano
CPE	Elemento de Fase Constante
DAGs	Diacilgliceróis
Deaq	Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química
EIS	Espectroscopia de Impedância Elétrica
Epagri	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
FT-MIR	Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier
GC	Cromatografia Gasosa
GC-MS	Espectrometria de Massa por Cromatografia Gasosa
HCA	Análise de Agrupamento Hierárquico
HCPC	Agrupamento Hierárquico em Componentes Principais
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IN	Instrução Normativa
IOC	Conselho Oleícola Internacional
LC	Cromatografia Líquida
MAE	Erro Absoluto Médio
MAGs	Monoacilgliceróis
Mapa	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MRPE	Erro Relativo Percentual Médio
MS	Espectrometria de Massa
NIRS	Espectroscopia no Infravermelho Próximo
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
PCA	Análise de Componentes Principais
PCR	Reação em Cadeia da Polimerase
PLS	Mínimos Quadrados Parciais

PLS-DA	Análise Discriminante de Mínimos Quadrados Parciais
POF	Pesquisa de Orçamentos Familiares
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
RMSE	Raiz do Erro Quadrático Médio
RS	Rio Grande do Sul
SC	Santa Catarina
TAGs	Triacilgliceróis
Udesc	Universidade do Estado de Santa Catarina
UHPLC-CAD	Cromatografia Líquida de Ultra-alta Performance com Detecção de Aerossol Carregado
UV-IMS	Espectrometria de Mobilidade Iônica de Fotoionização Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

kg	Quilograma
km ²	Quilômetro quadrado
COOH-	Ácido carboxílico
CH ₃ -	Metil
cm	Centímetro
%	Por cento
≤	Menor ou igual
nm	Nanômetro
mEq/Kg	Miliequivalente por quilograma
>	Maior
ω	Frequência angular
f	Frequência
π	Número pi
Z	Impedância elétrica
Z_{Re} ou Z'	Impedância real
Z_{Im} ou Z''	Impedância imaginária
j	Unidade imaginária
φ	Ângulo de fase
$ Z $	Módulo da impedância elétrica
\tan	Tangente
C	Capacitor
L	Indutor
R	Resistor
C_{dl}	Capacitância de camada dupla
NaCl	Cloreto de sódio
CuSO ₄	Sulfato de cobre
K ₂ HPO ₄	Fosfato dipotássico
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
K	Kelvin
mL	Mililitro
°C	Grau Celsius

Hz	Hertz
MHz	Mega-Hertz
Σ	Somatório
Z_{pred}	Valor da impedância predito
Z_{exp}	Valor da impedância observado experimentalmente
θ	Teta
Ω	Ohm
Φ_v	Fração volumétrica
pF	Picofarads
kHz	Quilo-Hertz
<	Menor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1	CARACTERIZAÇÕES EM DIFERENTES ÂMBITOS.....	19
3.1.1	Estado de SC e Brasil.....	19
3.1.2	Olivicultura em âmbito internacional.....	20
3.2	AZEITE DE OLIVA E OUTROS ÓLEOS VEGETAIS.....	20
3.2.1	Composição dos óleos vegetais.....	20
3.2.2	Produção, composição e características do azeite, óleo de milho e óleo de canola.....	23
3.2.2.1	<i>Azeite de oliva extra virgem.....</i>	23
3.2.2.2	<i>Óleo de milho.....</i>	24
3.2.2.3	<i>Óleo de canola.....</i>	24
3.2.3	Legislação.....	25
3.3	FRAUDES ALIMENTARES E TÉCNICAS PARA IDENTIFICAR FRAUDES.....	27
3.3.1	Fraudes alimentares.....	27
3.3.2	Técnicas para identificar fraudes.....	27
3.4	TÉCNICA ANALÍTICA EIS.....	28
3.4.1	Definição da EIS.....	29
3.4.2	Modelos de circuitos elétricos equivalentes.....	30
3.4.2.1	<i>Modelo de circuito com camada dupla.....</i>	31
3.4.2.2	<i>Modelo do circuito de Becchi-Helmholtz.....</i>	32
3.4.2.3	<i>Modelo de circuito com CPE.....</i>	32
3.4.2.4	<i>Modelo de circuito com ressonância.....</i>	33
3.4.3	Diagramas de Nyquist e de Bode.....	33
3.4.4	Utilização da EIS.....	33
3.5	EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E SOLUBILIDADE.....	34
4	METODOLOGIA.....	36
4.1	MATERIAIS.....	36
4.1.1	Substâncias e reagentes utilizados.....	36

4.1.2	Preparação das amostras.....	36
4.1.2.1	<i>Adulteração do azeite.....</i>	36
4.1.2.2	<i>Adição de solvente.....</i>	37
4.2	MÉTODOS.....	37
4.2.1	Extração líquido-líquido.....	37
4.2.2	Técnica EIS.....	38
4.2.3	Modelagem.....	39
4.2.3.1	<i>Circuito 1 - Becchi-Helmholtz.....</i>	39
4.2.3.2	<i>Circuito 2 - CPE.....</i>	40
4.2.3.3	<i>Circuito 3 - Camada dupla.....</i>	41
4.2.3.4	<i>Circuito 4 - Circuito com ressonância.....</i>	41
4.2.4	Análise estatística.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA.....	44
5.2	MODELOS DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES.....	46
5.2.1	Circuito com CPE - adulteração com óleo de milho.....	46
5.2.2	Circuito com CPE - adulteração com óleo de canola.....	49
5.2.3	Circuito de Becchi-Helmholtz.....	52
5.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	54
5.4	QUIMIOMETRIA.....	56
6	CONCLUSÕES.....	60
	REFERÊNCIAS.....	61
	APÊNDICE A - AVALIAÇÃO DOS AJUSTES REALIZADOS PARA OS MODELOS DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES PARA ADULTERAÇÃO COM ÓLEO DE MILHO.....	71
	APÊNDICE B - AVALIAÇÃO DOS AJUSTES REALIZADOS PARA OS MODELOS DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES PARA ADULTERAÇÃO COM ÓLEO DE CANOLA.....	75
	APÊNDICE C - TÉCNICAS PARA AVALIAR ADULTERAÇÃO DE AZEITE COM OUTROS ÓLEOS VEGETAIS.....	79

1 INTRODUÇÃO

O setor da produção de alimentos é muito susceptível à adulteração e fraudes. Vários fatores incluindo a globalização e a lucratividade, além da complexidade das interações que ocorrem entre os diferentes participantes do setor levam a esse panorama (WADOOD *et al.*, 2020).

Com efeito, a lucratividade em vista no setor faz com que esta adulteração ou ainda deturpação de forma criminal seja instigada. Este tipo de ação se denomina fraude alimentar e se refere tanto às matérias-primas, como às embalagens ou alimentos (KENDALL *et al.*, 2019). Vários fatores específicos, como o local, escala em que são produzidos os alimentos, nível de complexidade, cadeia logística e matérias-primas, devem ser considerados para o melhor entendimento do problema, pois acabam relacionando-se a potencialidade e ao tipo (BUTLER *et al.*, 2021).

De acordo com previsões realizadas pelo Conselho Oleícola Internacional (IOC, na sigla em inglês), estima-se um consumo de mais de 3.185.500 toneladas de azeite de oliva no mundo em relação a 2020-2021. Além disso, no que diz respeito ao consumo por habitante, no Brasil foram consumidos 0,4 kg em 2018-2019 (IOC, [2020?]). Em âmbito global, por ano, o custo da ocorrência de fraudes no setor alimentício fica em torno de 49 bilhões de dólares (MCGRATH *et al.*, 2018). Observa-se também que no Brasil, os estudos que as envolvem encontram-se concentrados no estado de São Paulo, e que isso pode ser resultado do estado ser um grande centro de faculdades e laboratórios de pesquisa (TIBOLA *et al.*, 2018). Embora não seja ainda um grande produtor a nível nacional, a produção de azeite de oliva tem crescido no estado de Santa Catarina (SC).

Os óleos vegetais são alimentos que apresentam expressiva ocorrência de fraudes e dentre os diferentes óleos, o azeite de oliva se sobressai nestes incidentes (ESTEKI; SHAHSAVARI; SIMAL-GANDARA, 2018; TIBOLA *et al.*, 2018). A presença de adulterações com óleos mais baratos, como palma, canola, milho e girassol é observada com frequência e, em muitas ocasiões, o produto denominado azeite de oliva extra virgem é, na verdade, o azeite que é considerado virgem (CASADEI *et al.*, 2021).

O azeite de oliva extra virgem é um dos produtos mais adulterados, fato este motivado pelo seu alto valor agregado devido aos fatores relacionados a sua produção, suas características sensoriais, seu papel fundamental na alimentação do mediterrâneo e ao fato de ser um produto considerado saudável (CASADEI *et al.*, 2021).

Desta maneira, torna-se imprescindível o emprego de técnicas analíticas que sejam capazes de auxiliar na identificação de adulterações no azeite de oliva extra virgem. Para que estas técnicas possam ser empregadas de forma efetiva nos diferentes segmentos do setor produtivo, é necessário que elas tenham um custo aceitável, boa precisão e resposta de curto prazo (TIBOLA *et al.*, 2018; VAN RUTH; HUISMAN; LUNING, 2017).

Neste contexto, uma alternativa útil é a Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS, na sigla em inglês) que, na verdade, é uma técnica experimental antiga. Entretanto, somente recentemente a EIS passou a ser empregada para estudos com alimentos (GABRIELLI, 2020). A partir da investigação de Esteki, Shahsavari e Simal-Gandara (2018), verificou-se o emprego predominante de outras técnicas de espectroscopia, que não a EIS, para abordar a autenticidade alimentar.

Além disso, observa-se em geral que mais de uma técnica analítica pode ser empregada para identificação de alguns casos envolvendo fraudes (TIBOLA *et al.*, 2018). Logo, a EIS pode ser combinada com outro método para a identificação de adulterações em azeite de oliva extra virgem. Portanto, o presente estudo objetivou avaliar a viabilidade da EIS em conjunto com a solubilização dos óleos em etanol, para a verificação da adulteração do azeite de oliva extra virgem com os óleos de milho e de canola.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficácia da técnica de espectroscopia de impedância elétrica associada à prévia solubilização em etanol de azeite de oliva extra virgem adulterado com óleos de milho e de canola.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Verificar o limite de detecção da técnica utilizada no estudo;
- b) Analisar quais modelos de circuitos elétricos equivalentes são mais adequados para reproduzir os resultados experimentais;
- c) Comparar a precisão da técnica a outros métodos encontrados na literatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CARACTERIZAÇÕES EM DIFERENTES ÂMBITOS

3.1.1 Estado de SC e Brasil

A população brasileira de acordo com o censo demográfico de 2010 realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) era de 190.755.799 milhões, sendo que a população do estado de SC no período era igual a 6.248.436 milhões (IBGE, 2011). Além disso, 8.510.345,538 km² correspondem à área deste país e 95.730,684 km² correspondem à área do estado (IBGE, 2021). Devido às suas características geográficas e climáticas, o país ocupa posição de destaque na produção mundial de alimentos.

O estado de SC possui um papel importante na produção nacional de alimentos, principalmente no que diz respeito a suínos, cebolas, maçãs, mexilhões e ostras. Além disso, o estado também produz aves, mel e fumo. Finalmente, merecem ser mencionados itens como bananas, milho, batatas, alho, arroz e leite (EPAGRI, 2020).

No censo agropecuário de 2017, consta que 80 toneladas de azeitona foram produzidas em SC, enquanto no país foram produzidas 1.205 toneladas (IBGE, [2019]). O Brasil está entre os países que mais importam azeites de oliva e os azeites classificados como virgens (IOC, 2021). No censo não constam dados sobre a produção de canola em SC, mas referente ao Brasil foram produzidas 18.845 toneladas. Por sua vez, no que diz respeito ao milho, em grãos, foram produzidas 88.099.622 toneladas no Brasil e em SC o total foi de 2.915.691 toneladas (IBGE, [2019]).

Quanto aos óleos vegetais, conforme dados de 2018 da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove), 192.644 toneladas ao dia corresponderam à capacidade nacional de processamento. Já para o estado de SC, o valor diário da capacidade de processamento ficou em 2.900 toneladas. Além disso, no estado, 199 toneladas/dia eram referentes a capacidade de envase e 600 toneladas/dia ao refino. No Brasil, esses valores foram de 14.180 e 22.594 toneladas/dia, respectivamente (ABIOVE, 2018).

Já no que concerne à olivicultura, apesar da produção estadual ser relativamente baixa, a pesquisa sobre o assunto já ocorre há bastante tempo por meio de estudos conduzidos pela Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri). No estado, um total de cerca de 70 hectares são dedicados a esta cultura, sendo que em determinadas localidades a produção se mostra satisfatória, com quantia produzida de azeite de oliva extra

virgem superior a 1.000 litros no ano de 2019 (AGROPECUÁRIA CATARINENSE, 2019). Um fator importante é que seu estado vizinho, o Rio Grande do Sul (RS), já vem se destacando muito na produção de azeite, inclusive tendo recebido diferentes prêmios a nível internacional (SILVEIRA; ALVES, 2021). De acordo com o censo agropecuário 2017, o estado do RS apresentou uma produção de 527 toneladas de azeitonas (IBGE, [2019]).

Finalmente, de acordo com os valores apresentados pela Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) do período 2017-2018 (IBGE, 2020), um total de 0,270 kg/ano de azeite foram adquiridos por cada indivíduo no Brasil e 0,296 kg/ano foram adquiridos por cada indivíduo em SC. As aquisições anuais de óleo de milho no estado e no país foram iguais a 0,141 kg/indivíduo e 0,158 kg/indivíduo, respectivamente. Por sua vez, os valores para o óleo de canola foram iguais a 0,011 kg/indivíduo e 0,051 kg/indivíduo, respectivamente. Sobre a categoria de óleos e gorduras, os números equivalem a 6,642 kg/indivíduo, 5,329 kg/indivíduo referente a óleos, no âmbito nacional e 7,763 kg/indivíduo de óleos e gorduras, sendo 5,780 kg/indivíduo de óleos, no estado. Estes dados indicam uma maior aquisição do azeite em relação aos dois óleos vegetais, tanto a nível estadual quanto nacional, maior aquisição do azeite a nível estadual e os números para a categoria alimentar de óleos e gorduras e óleos no geral em SC apresentam-se maiores do que os nacionais.

3.1.2 Olivicultura em âmbito internacional

Segundo relatos antigos, o que envolve características culturais, históricas, econômicas e ambientais da região do Mediterrâneo, registros apontam a presença da olivicultura desde 6.500 a.C. Observa-se também que atualmente o continente europeu é o maior produtor mundial de azeitonas e que este tipo de cultura é encontrada em 58 países abrangendo cinco continentes (VILAR; PEREIRA, 2018).

3.2 AZEITE DE OLIVA E OUTROS ÓLEOS VEGETAIS

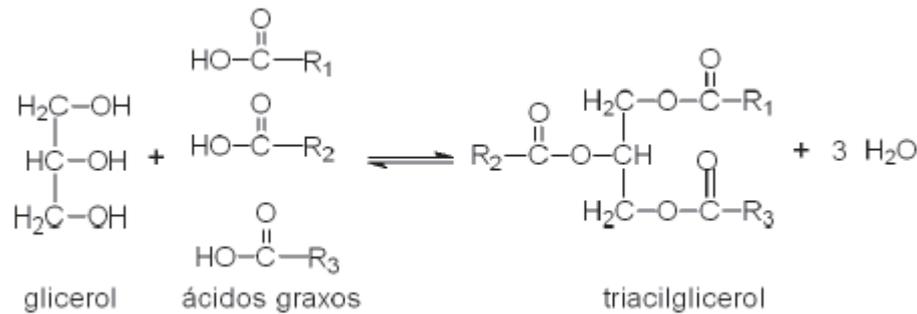
3.2.1 Composição dos óleos vegetais

A composição dos óleos vegetais é baseada predominantemente nos Triacilgliceróis (TAGs), os quais não se distribuem igualmente entre os diferentes óleos. Além disso, os ácidos graxos presentes nos diferentes óleos não são iguais e apresentam uma configuração de

isomeria de posição diversificada. Para tanto, ressalta-se a importância dos óleos vegetais na alimentação dos indivíduos, como fonte lipídica (INDELICATO *et al.*, 2017).

A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural dos TAGs e de sua constituição. Na mesma figura estão identificadas as moléculas de glicerol e de ácidos graxos.

Figura 1 - Fórmula estrutural dos TAGs e o modo pelo qual são constituídos



Fonte: Merçon (2010, p. 78).

O grupamento ácido carboxílico (COOH-) e o grupamento metil (CH₃-) estão presentes nos ácidos graxos e em extremidades diferentes. O número de átomos de carbono presentes varia entre 4 e 24 nos ácidos graxos (DELUCCHI *et al.*, 2019). Na Tabela 1 estão apresentados diferentes ácidos graxos.

Os ácidos graxos podem ser classificados como insaturados, caso apresentem ligações duplas entre carbonos. Estes ácidos graxos são caracterizados por baixos pontos de fusão e por apresentarem-se na forma líquida à temperatura ambiente. Quando apresentam mais de uma ligação dupla, como é o caso dos ácidos linoleico e linolênico, eles são denominados de poli-insaturados e, caso contrário, são denominados de monoinsaturados (como o ácido oleico) (DELUCCHI *et al.*, 2019). Por outro lado, quando não há ligações duplas, os ácidos graxos são considerados saturados (MARCHAND, 2010).

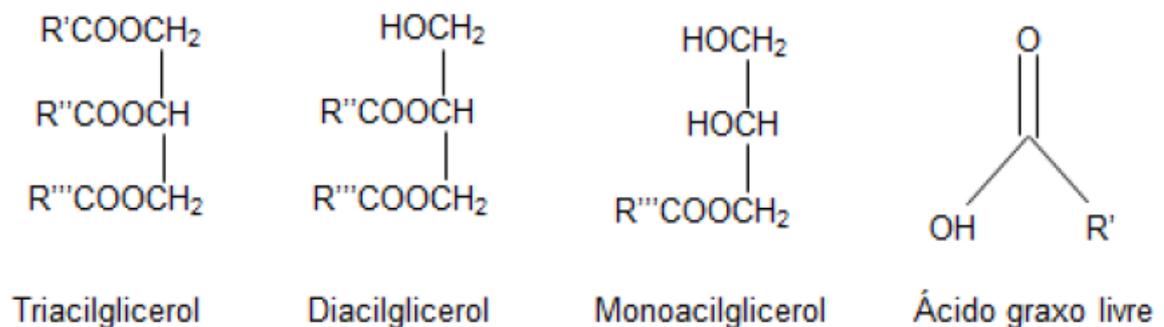
Outros compostos encontrados em menor concentração nos óleos incluem os ácidos graxos livres, os fosfolipídios, os Diacilgliceróis (DAGs), os Monoacilgliceróis (MAGs), bem como os minerais e a água. Embora estejam presentes em menores quantidades, estes compostos afetam de forma relevante as propriedades dos óleos, como as características químicas e físicas (CHEN; MCCLEMENTS; DECKER, 2011). A Figura 2 apresenta as fórmulas estruturais de alguns destes compostos.

Tabela 1 - Diferentes ácidos graxos

Ácido graxo por denominação sistemática	Ácido graxo por denominação trivial	Símbolo	Ácido graxo por quantidade de carbono e ligação dupla
Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico	M	C14:0
Ácido <i>cis</i> -9-hexadecenóico	Ácido palmitoleico	Po	C16:1
Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico	P	C16:0
Ácido <i>cis</i> -10-heptadecenóico	Ácido margaroleico	Mo	C17:1
Ácido heptadecanóico	Ácido margárico	Ma	C17:0
Ácido <i>cis</i> -9-12-15-octadecatrienóico	Ácido linolênico	Ln	C18:3
Ácido <i>cis</i> -9-12-octadecadienóico	Ácido linoleico	L	C18:2
Ácido <i>cis</i> -9-octadecenóico	Ácido oleico	O	C18:1
Ácido 12-hidroxi-octadec-9-enóico	Ácido ricinoleico	Rn	C18:1, OH
Ácido octadecanóico	Ácido esteárico	S	C18:0
Ácido <i>cis</i> -11-eicosenóico	Ácido gadoleico	G	C20:1
Ácido eicosanóico	Ácido araquídico	A	C20:0
Ácido docosanóico	Ácido behênico	B	C22:0
Ácido tetracosanóico	Ácido lignocérico	Li	C24:0

Fonte: Adaptado de Indelicato *et al.* (2017, p. 3).

Figura 2 - Identificação de TAG, DAG, MAG e ácido graxo na forma livre



R', R'', R''' = cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas

Fonte: Rezende (2015, p. 12).

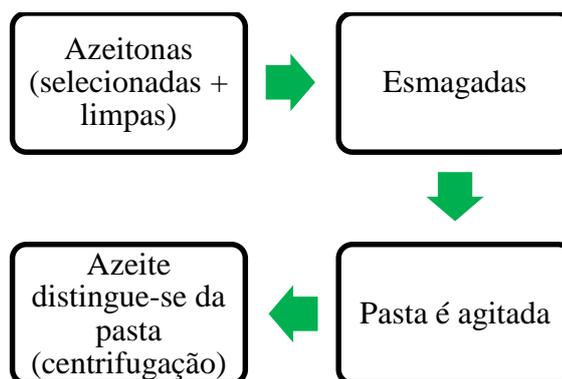
3.2.2 Produção, composição e características do azeite, óleo de milho e óleo de canola

3.2.2.1 Azeite de oliva extra virgem

A extração de azeites de oliva virgens é realizada por meio de procedimentos unicamente mecânicos ou até mesmo físicos (termicamente). Eles são provenientes da árvore de oliveira (*Olea europaea* L.) através da azeitona. Apenas a lavagem, a centrifugação, a decantação e a filtração, são usadas na sua produção (IOC, 2019). A Oleaceae se refere à família desta oliveira. Dependendo de como ela é cultivada e do seu tipo de cultivar, irão mudar o seu porte, a coloração da sua madeira e a densidade da sua copa (VIEIRA NETO *et al.*, 2008).

Esta planta gera a pequena drupa (azeitona), com 0,6-2 cm de diâmetro e comprimento de 1-4 cm. Nota-se que mais azeite é produzido quando a azeitona tem uma coloração variando entre verde-palha e roxa. Outra característica é que os tecidos como endocarpo (caroço), pericarpo (pele) e mesocarpo (polpa), fazem parte da azeitona, assim como uma semente (VIEIRA NETO *et al.*, 2008). A Figura 3 apresenta um fluxograma mostrando as etapas envolvidas para a extração do azeite de oliva. Além dos estágios de extração, aspectos como temperatura e umidade durante o armazenamento devem ser considerados para se manter a boa qualidade do produto (MALVIS *et al.*, 2019).

Figura 3 - Extração contínua do azeite de oliva em fluxograma



Fonte: Elaborada pela autora (2021), com base em Vieira Neto *et al.* (2008).

O azeite de oliva extra virgem apresenta valor inquestionável, sendo identificado como um “ouro líquido” (JIMENEZ-LOPEZ *et al.*, 2020). De acordo com o estudo realizado por Zambiasi *et al.* (2007), a composição observada para o azeite de oliva extra virgem foi de aproximadamente 12,98% de ácidos graxos saturados, sendo deste total, 8,70% de ácido

palmítico (C16:0), 3,47% de ácido esteárico (C18:0), 0,46% de ácido araquídico (C20:0), 0,17% de ácido margárico (C17:0), 0,13% de ácido behênico (C22:0) e 0,05% de ácido lignocérico (C24:0). O mesmo estudo apontou que as amostras eram compostas por cerca de 87,02% de ácidos graxos insaturados, sendo 76,34% de ácido oleico (C18:1), 8,64% de ácido linoleico (C18:2), 0,75% de ácido linolênico (C18:3), 0,51% de ácido palmitoleico (C16:1), 0,34% de ácido gadoleico (C20:1), 0,25% de ácido miristoleico (C17:1) e 0,19% de ácido docosodienóico (C22:2). Em outro estudo, Malvis *et al.* (2019) encontraram uma concentração de 77,1% de ácido oleico e 11,5% de ácido palmítico em azeites de oliva extra virgem.

3.2.2.2 Óleo de milho

O óleo de milho refinado é constituído principalmente por ácidos graxos poli-insaturados e possui tocoferóis naturais (como a vitamina E). Ele apresenta uma coloração amarela clara e pálida e sua produção advém do gérmen do milho. Primeiro obtém-se o óleo de milho virgem e depois há o refino químico e físico. É da indústria produtora da farinha pré-cozida, que o gérmen do milho advém, sendo um subproduto. O óleo de milho é um produto muito utilizado na culinária latino americana. Alguns alimentos são temperados com ele e outros são fritos (NAVAS HERNÁNDEZ; CARRASQUERO DURÁN, 2020).

Na pesquisa de Zambiasi *et al.* (2007), com óleo de milho brasileiro, foi obtida uma proporção de 13,87% de ácidos graxos saturados, sendo que em 10,47% era composto por ácido palmítico, 2,02% por ácido esteárico, 0,76% por ácido behênico, 0,39% por ácido araquídico, 0,15% por ácido lignocérico e 0,08% por ácido margárico. Já no que diz respeito aos ácidos graxos insaturados (86,13%), foi observada uma concentração de 60,38% de ácido linoleico, 24,23% de ácido oleico, 0,99% de ácido linolênico, 0,28% de ácido gadoleico, 0,20% de ácido nervônico e 0,05% de ácido miristoleico.

3.2.2.3 Óleo de canola

A oleaginosa canola *Brassica napus* L. var *oleífera* pertence ao gênero *Brassica* e à família das crucíferas (TOMM *et al.*, 2009). Em relação aos óleos de girassol, de milho e de soja, o processamento do óleo de canola é similar, mas por ter clorofila em uma elevada concentração, passa por uma etapa de branqueamento (UNGER, 2011).

O óleo de canola é caracterizado pela presença de ácidos graxos monoinsaturados em grande quantidade e ácidos saturados em concentração baixa, o que resulta em características diferenciadas. Além do mais, em países como os Estados Unidos, no qual o óleo de soja é o mais consumido, o consumo de óleo de canola é crescente em vista de seus benefícios ao coração e de seu tipo de constituição quanto a ácidos graxos (PRZYBYLSKI; ESKIN, 2011).

Em estudo conduzido por Zambiasi *et al.* (2007), os valores observados da proporção de cada ácido graxo insaturado no óleo de canola foram iguais a 62,41% de ácido oleico, 20,12% de ácido linoleico, 8,37% de ácido linolênico, 1,54% de ácido gadoleico, 0,26% de ácido nervônico, 0,21% de ácido palmitoleico e 0,11% de ácido eicosadienóico, totalizando 93,02% de ácidos graxos insaturados. Já no que concerne aos ácidos graxos saturados (6,98%), os valores foram de 3,75% de ácido graxo palmítico, 1,87% de ácido esteárico, 0,64% de ácido araquídico, 0,35% de ácido behênico, 0,27% de ácido lignocérico, 0,06% de ácido mirístico e uma proporção de 0,04% de ácido margárico.

3.2.3 Legislação

A nível de Brasil, em relação à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), enquadram-se para os óleos vegetais, a Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) nº 481, de 15 de março de 2021 e a Instrução Normativa (IN) nº 87, de 15 de março de 2021 (ANVISA, 2021; BRASIL, 2021a; BRASIL, 2021b).

Para tanto, consta na IN nº 1, de 30 de janeiro de 2012 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), que “Constatada a presença de outros óleos não provenientes do fruto da oliveira no azeite de oliva e no óleo de bagaço de oliva, o produto será considerado desclassificado.” (BRASIL, 2012, p. 6). Portanto, não se pode ter outro tipo de óleo, como óleo de milho ou de canola, no produto de azeite de oliva extra virgem.

Na Tabela 2, estão apresentados parâmetros qualitativos e sensoriais exigidos pela legislação brasileira para o azeite de oliva extra virgem. Além destes, há outros tipos de parâmetros sobre ele que são estabelecidos em legislação (BRASIL, 2012). A nível internacional, no que corresponde a azeite, os parâmetros são estabelecidos pelo *Codex Alimentarius* (2017) e pelo IOC (2019). A Tabela 3 mostra as proporções estabelecidas de ácidos graxos em azeite de oliva extra virgem (BRASIL, 2018).

Tabela 2 - Azeite de oliva extra virgem e seus parâmetros qualitativos e sensoriais

Parâmetro	Valores
Qualitativo	
Acidez livre	$\leq 0,80\%$
Extinção específica no ultravioleta	270 nm: $\leq 0,22$ Delta K: $\leq 0,01$ 232 nm: $\leq 2,50$
Índice de peróxidos	$\leq 20,0$ mEq/Kg
Sensorial	
Mediana do frutado	> 0
Mediana do defeito	0

Fonte: Adaptado de Brasil (2012, p. 7-8).

Tabela 3 - Ácidos graxos e suas concentrações no azeite de oliva extra virgem

Ácido graxo	%
18:1t	$\leq 0,05$
18:2t + 18:3t	$\leq 0,05$
C14:0	$\leq 0,05$
C16:0	7,50-20,0
C16:1	0,3-3,5
C17:0	$\leq 0,3$
C17:1	$\leq 0,3$
C18:0	0,5-5,0
C18:1	55,0-83,0
C18:2	3,5-21,0
C18:3	$\leq 1,0$
C20:0	$\leq 0,6$
C20:1	$\leq 0,4$
C22:0	$\leq 0,2$
C24:0	$\leq 0,2$

Fonte: Adaptado de Brasil (2018, p. 5).

3.3 FRAUDES ALIMENTARES E TÉCNICAS PARA IDENTIFICAR FRAUDES

3.3.1 Fraudes alimentares

Fraudes alimentares ocorrem de forma corriqueira em muitos países, tendo suas incidências aumentadas em anos recentes, incluindo episódios com azeite de oliva. Alguns casos de alimentos fraudados que merecem ser citados incluem a mistura de carne de cavalo com carne bovina na Europa em 2013. Nos anos de 2008 e 2011 houve ocorrências na China, em 2008 foi com o leite em pó, no qual havia melamina e em 2011 houve casos envolvendo o óleo de sarjeta. Essa frequência de eventos se torna preocupante por gerar prejuízos econômicos e danos à saúde dos consumidores (PENG *et al.*, 2017). No Brasil, o propósito de adulterar um alimento para ganhos financeiros através da substituição e/ou diluição do produto é a forma predominante de fraude alimentar (TIBOLA *et al.*, 2018).

Sobre o produto de azeite de oliva em especial, sua adulteração ocorre através da adição de outros óleos de preços mais baixos. Este produto é muito susceptível a estas ações, devido à sua qualidade, seu ótimo sabor e por ter um valor elevado. É por vantagens econômicas que estes episódios acontecem, além de uma possível contaminação no processamento de forma não intencional (APARICIO *et al.*, 2013). Os óleos de milho e de canola são exemplos de óleos alimentares encontrados no comércio com um preço inferior ao do azeite de oliva extra virgem.

Em estudo de revisão abrangendo o período compreendido entre 2007 e 2017 envolvendo fraudes que aconteceram no Brasil sobre produtos alimentares, os óleos vegetais ficaram na segunda colocação em número de ocorrências (21%), atrás apenas de leite e produtos derivados com um percentual de 38% (TIBOLA *et al.*, 2018). De acordo com outra análise, incluindo estudos realizados no mesmo período, identificou-se um percentual de 34% sobre autenticidade de óleos comestíveis, sendo este o maior percentual envolvendo um alimento específico (ESTEKI; SHAHSAVARI; SIMAL-GANDARA, 2018).

Além de prejudicar o consumidor, estes eventos podem penalizar as empresas que não desrespeitam a legislação, uma vez que estas têm custos maiores de produção e são afetadas por uma eventual perda de credibilidade do produto (MOY, 2018).

3.3.2 Técnicas para identificar fraudes

A autenticação alimentar é, muitas vezes, realizada através da obtenção de impressões digitais químicas dos compostos presentes no sistema estudado. Algumas técnicas utilizadas neste contexto incluem a Espectrometria de Massa por Cromatografia Gasosa (GC-MS, na sigla em inglês) e a Ressonância Magnética Nuclear (NMR, na sigla em inglês). Posteriormente, uma técnica quimiométrica como, por exemplo, a Análise de Componentes Principais (PCA, na sigla em inglês) ou a Análise Discriminante de Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA, na sigla em inglês) pode ser empregada para tratamento e/ou análise dos resultados (MEDINA *et al.*, 2019).

A Espectrometria de Massa (MS, na sigla em inglês), seguida da Reação em Cadeia da Polimerase (PCR, na sigla em inglês) e da Cromatografia Líquida (LC, na sigla em inglês), são muito comuns para a verificação se um dado alimento é fraudado ou não (HONG *et al.*, 2017). Neste mesmo campo de aplicação, Tibola *et al.* (2018) verificaram a maior incidência da identificação molecular por PCR e dos métodos de cromatografia.

Entretanto, algumas dificuldades estão associadas ao uso de técnicas como as espectroscopias Raman, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, na sigla em inglês) e U-Vis, da Cromatografia Gasosa (GC, na sigla em inglês), da Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC, na sigla em inglês) e da técnica de DNA. As desvantagens correspondem ao preparo amostral complexo, uso de solventes tóxicos e tempo elevado empregado nas cromatografias, além da análise estatística complicada diante dos muitos dados gerados nas espectroscopias (GONZÁLEZ-PEREIRA *et al.*, 2021). O que dificulta também a realização de muitas análises é toda uma estrutura necessária para a execução e o custo elevado.

Para a identificação da adulteração de azeite de oliva extra virgem com outros óleos de menor qualidade e preço, é utilizada com frequência a MS aplicada de forma conjunta ou não com cromatografia, FTIR e espectroscopia Raman (PRZYKAZA *et al.*, 2021). Observa-se também que a cromatografia é uma das técnicas aplicadas, mas demanda um elevado custo e tempo. Em geral, é necessária a combinação das técnicas oficiais com as abordagens mais modernas, pois a sensibilidade das metodologias que são oficializadas é inferior (MEENU; CAI; XU, 2019). Portanto, é desejável que sejam realizadas mais pesquisas sobre técnicas analíticas para detecção de adulterantes no azeite de oliva extra virgem. Neste contexto, a técnica EIS pode ser útil para tal finalidade e pode apresentar algumas vantagens em relação a outras técnicas.

3.4 TÉCNICA ANALÍTICA EIS

3.4.1 Definição da EIS

A EIS consiste na aplicação de diferentes frequências de um sinal (corrente ou tensão) de corrente alternada a uma amostra e no monitoramento da resposta (via impedância elétrica) do material estudado para cada frequência empregada. Ela pode ser descrita em formulação matemática como uma tensão do tipo senoidal $V(\omega, t)$ onde a frequência f é dada por $f = \omega/2\pi$, sendo ω a frequência angular do sinal. Representando-se a corrente elétrica que atravessa a amostra por $I(\omega, t)$ e a impedância elétrica do sistema por $Z(\omega, t)$, então de acordo com a Lei de Ohm (SACCO, 2018):

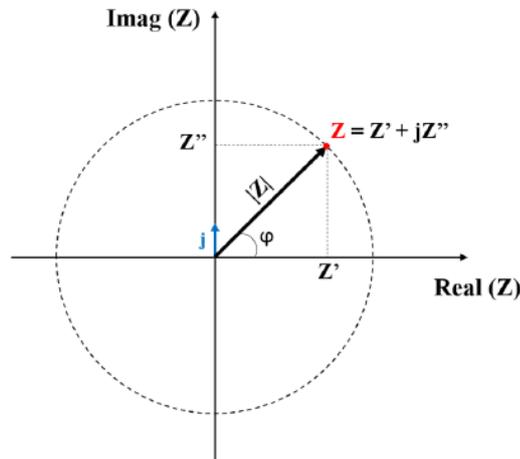
$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = |Z(\omega)| e^{j\varphi} = |Z(\omega)|(\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (1)$$

Conforme mostra a Equação 1, para fins de conveniência, a impedância resultante pode ser decomposta matematicamente em uma componente real ($Z_{Re}(\omega)$ ou $Z'(\omega)$) e uma componente imaginária ($Z_{Im}(\omega)$ ou $Z''(\omega)$), onde j é a unidade imaginária. Na mesma equação, o ângulo de fase é representado pela letra grega φ (SACCO, 2018). Através dessa representação, a impedância elétrica pode ser descrita como um vetor no plano de Argand-Gauss (plano complexo), conforme indicado na Figura 4. Seguem da figura as Equações 2 e 3, que expressam as relações entre o módulo da impedância elétrica, $|Z(\omega)|$, a componente real, a componente imaginária e o ângulo de fase (RODRIGUES, 2019).

$$\varphi(\omega) = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)}\right) \quad (2)$$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z_{Re}(\omega))^2 + (Z_{Im}(\omega))^2} \quad (3)$$

Figura 4 - O plano de Argand-Gauss



Fonte: Rodrigues (2019, p. 18).

Do ponto de vista físico, a impedância elétrica consiste na resistência à passagem de corrente elétrica alternada que atravessa um circuito elétrico. Em um circuito real, estão presentes vários elementos, tais como resistores, condutores e indutores, entre outros. A impedância assume diferentes formas para cada elemento e a corrente alternada oscila ao longo do tempo (ALEXANDER; SADIKU, 2013; CHOI *et al.*, 2020).

A EIS é uma técnica baseada nas propriedades elétricas do sistema estudado. Em essência, a resposta (impedância) do sistema para cada frequência do sinal de corrente alternada aplicada é mensurada e a partir daí é possível realizar inferências sobre a composição e sobre as interações que ocorrem entre as substâncias constituintes do sistema estudado (ATES, 2011).

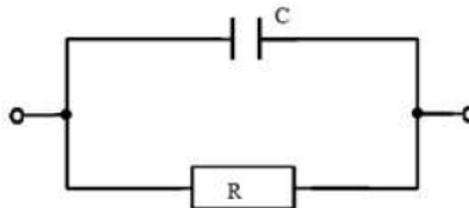
3.4.2 Modelos de circuitos elétricos equivalentes

Um circuito elétrico simples é definido pelos componentes elétricos que o constituem e a distribuição dos mesmos ao longo do circuito (ALEXANDER; SADIKU, 2013). No que envolve a técnica EIS, para fins de modelagem, considera-se que as moléculas componentes do sistema eletroquímico estudado se comportam como os elementos de um circuito elétrico equivalente, cuja impedância se assemelha aos resultados obtidos experimentalmente através do espectro. Dessa forma, Capacitores (C), Indutores (L) e/ou Resistores (R) e/ou outros componentes mais complexos, como o elemento de *Warburg* e o Elemento de Fase Constante (CPE, na sigla em inglês), são inseridos em determinada configuração, cuja impedância

equivalente se aproxime o máximo possível dos resultados experimentais (CHOI *et al.*, 2020; GROSSI; RICCÒ, 2017).

Os elementos mais comuns encontrados nos circuitos equivalentes são os resistores e os capacitores. No caso do resistor, a impedância é dada pela componente real da impedância, enquanto que a componente imaginária é nula. As resistências estão associadas à transferência de carga (reação na interface) e à solução sendo analisada (RODRIGUES, 2019). O capacitor consiste em duas placas ou dois eletrodos nos quais um dielétrico ou isolante é inserido entre eles. As placas possuem aspectos condutores e cargas opostas ficam armazenadas na interface ao material dielétrico. A energia retida em campo elétrico é um fator característico do capacitor, que vai retendo o deslocamento de carga (SANTOS, 2007). A impedância desse elemento é dada pela componente imaginária e a componente real é nula. O parâmetro mais importante para se descrever capacitores é a capacitância, a qual está relacionada à retenção de carga e depende, por exemplo, do tipo de dielétrico presente (RODRIGUES, 2019). A Figura 5 apresenta um típico circuito contendo um Resistor e um Capacitor (RC) associados em paralelo.

Figura 5 - Demonstração de um circuito elétrico com elementos em paralelo e do tipo RC



Fonte: Silva (2020, p. 28).

No caso de ser necessária a inclusão de efeitos magnéticos, deve-se incluir no circuito equivalente o indutor, o qual é descrito pela sua indutância (SANTOS, 2007). Em resumo, o resistor, o capacitor e o indutor, possuem suas impedâncias elétricas individuais, sendo estas dadas por $Z = R$, quando se trata do resistor, $Z = 1/j\omega C$ no caso do capacitor e $Z = j\omega L$ para o indutor (ALEXANDER; SADIKU, 2013).

3.4.2.1 Modelo de circuito com camada dupla

Nos estudos envolvendo a EIS, quando os eletrodos são inseridos na amostra, ocorre um fenômeno na interface eletrodo-amostra, o qual é conhecido como camada dupla. De um

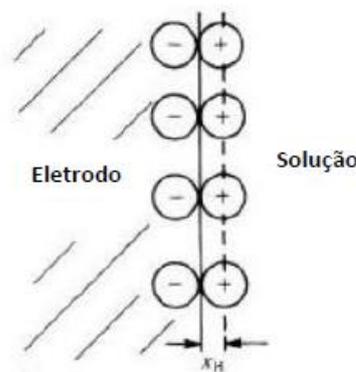
modo geral, dependendo da natureza da substância estudada, as cargas positivas vão se aproximar do eletrodo negativo e um fenômeno análogo é observado para as cargas negativas em relação ao eletrodo positivo. Este fenômeno é modelado através de um capacitor sendo este representado por um fator denominado de capacitância de camada dupla (C_{dl}) (KISZA, 2002).

De maneira complementar, Uddin *et al.* (2018) também descrevem que as cargas da amostra se dissociam na interface entre eletrodo e solução, sendo atribuída a esta uma diferença de potencial interfacial. Neste caso, íons com solvatação tanto negativos como positivos se fazem presentes na superfície, dispendo-se de mesma forma e conforme se manifesta o campo elétrico, para a interface ou em modo contrário orientam-se os elétrons livres.

3.4.2.2 Modelo do circuito de Becchi-Helmholtz

Este foi o primeiro modelo de circuito equivalente que levou em conta a camada dupla. Utiliza um capacitor para descrever a camada dupla, o qual está associado em paralelo com uma resistência que descreve a condutividade da solução sendo estudada e este conjunto está associado em série com um capacitor que também descreve a solução (FONTES; ALLEONI, 2006; TERUYA, 2008). A representação da camada dupla pelo modelo de Becchi-Helmholtz pode ser vista na Figura 6, para a relação eletrodo-solução.

Figura 6 - Camada dupla (modelo de Becchi-Helmholtz)



Fonte: Duarte (2018, p. 37).

3.4.2.3 Modelo de circuito com CPE

Este circuito é semelhante ao circuito de Becchi-Helmholtz, mas no circuito com CPE, o capacitor que descreve a solução é substituído por um CPE. O CPE é um elemento de circuito teórico que leva em conta a não idealidade do capacitor (HUANG; SHIH; MANSFELD, 2010; TERUYA, 2008).

3.4.2.4 Modelo de circuito com ressonância

Se um indutor estiver presente em um circuito elétrico, é observada a ressonância e o circuito contendo Resistores, Indutores e Capacitores é conhecido como *RLC* (BATTELLI; FEČKAN, 2015; SOUZA, 2016). Na frequência ressonante, que se pode dizer também como frequência natural, há variação da energia do sistema em uma amplitude em limite máximo (SOUZA, 2016).

3.4.3 Diagramas de Nyquist e de Bode

Para se descrever os dados experimentais de EIS, são geralmente usados dois tipos de diagramas: de Nyquist e de Bode, segundo Hassan, Ahmadi e Kerman (2020). O diagrama de Nyquist consiste em plotar-se a componente imaginária da impedância em função da componente real, enquanto o diagrama de Bode é obtido plotando-se uma das componentes da impedância em função do logaritmo da frequência.

Quanto ao diagrama de Nyquist, na parte que condiz a impedância imaginária, em seu lado negativo se tem uma reta em paralelo para o capacitor e em seu lado positivo para o indutor, já na parte da impedância real, em um ponto se reflete a impedância do resistor, que não depende da frequência e mostra-se como resistência ôhmica (SANTOS, 2007).

3.4.4 Utilização da EIS

Grossi *et al.* (2019b), obtiveram sucesso em diferenciar e quantificar as soluções de NaCl, CuSO₄, K₂HPO₄ e Na₂CO₃ usando um sistema de EIS. Em soluções contendo sacarose caracterizadas como aquosas, Chakraborty *et al.* (2017), fizeram uso da impedância para identificar adulteração por carbonato de sódio. Outra pesquisa utilizou a EIS em emulsificações feitas com óleo e água, na qual foram abordados aspectos referentes à divisão de fases e estabilização (SHAHIDI *et al.*, 2017).

Entre as aplicações da EIS envolvendo os alimentos, alguns estudos possibilitaram a investigação da presença de substâncias ou elementos tóxicos, microrganismos e adulteração, além da caracterização de matérias-primas, entre outras aplicações (CAICEDO-ERASO; DÍAZ-ARANGO; OSORIO-ALTURO, 2019). Em um trabalho de revisão, Grossi e Riccò (2017), abordaram a sua utilização em leite e seus derivados, frutas, biscoitos, óleos, carnes, entre outros, sendo diversas as aplicações provindas dela.

A EIS também foi utilizada para investigar os efeitos causados pela secagem e congelamento-descongelamento na polpa de berinjela, através de diferentes modelos de circuitos elétricos equivalentes (WU; OGAWA; TAGAWA, 2008). Outra aplicação por meio da impedância, foi identificar a acidez de frutas cítricas (JUANSAH *et al.*, 2012).

A relação da quantidade de sólidos solúveis totais de sucos de maçã com impedância, resistência, admitância e condutância foi avaliada para diferentes frequências testadas (ŻYWICA; BANACH, 2015). Segundo Cortes *et al.* (2015), Z'' , Z' e a resistência extracelular tornam-se critérios válidos para a identificação do processo de senescência de pitaias.

A adulteração de leite comercial com soro de leite, ureia ou água provinda da torneira, pelo uso de sensor de impedância fundamentado no ângulo de fase constante foi identificada com sucesso (DAS, S. *et al.*, 2011).

3.5 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E SOLUBILIDADE

Os óleos vegetais são principalmente compostos por combinações de ácidos graxos. Os ácidos graxos são moléculas compostas por cadeias mais ou menos longas de hidrocarbonetos e um grupamento ácido carboxílico em uma de suas extremidades. É uma tarefa difícil se separar misturas compostas por diferentes óleos vegetais, uma vez que se trata de uma mistura complexa constituída por um número muito grande de ácidos graxos. Uma ferramenta adicional que pode ser empregada de forma complementar à EIS consiste na adição prévia de álcoois às misturas de ácidos graxos. Como a solubilização dos diferentes ácidos graxos em um determinado álcool varia devido à diferença de polaridade de cada ácido, a qual depende do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos, é possível que uma mistura formada por diferentes óleos seja separada em fases após a adição de um álcool (MARTINS; LOPES; ANDRADE, 2013).

Sobre óleos quanto a TAGs e um solvente, quando se tem uma polaridade distinta, duas fases resultam e no que se refere a constituintes de ácidos graxos livres desta forma é

proporcionado que sejam removidos (BATISTA *et al.*, 1999). Agregado a isso, fatores como pressão, temperatura e fugacidade das espécies químicas individuais, em igualdade para as fases líquidas, na ocorrência de um equilíbrio líquido-líquido são fatores de determinação (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Em óleos vegetais este tipo de equilíbrio de fases foi aplicado com uso de etanol e metanol (separados), pelos autores Andreatta e Arposio (2014), os óleos eram de milho, soja, girassol e também utilizou-se azeite. O procedimento no estudo foi realizado entre as temperaturas de 303,2 K e 338,2 K e sob pressão atmosférica.

O solvente de etanol também foi empregado no equilíbrio líquido-líquido por Follegatti-Romero *et al.* (2010), quanto aos óleos de farelo de arroz, de girassol, de soja, de semente de algodão e de palma, também sobre a oleína de palma. Em outra pesquisa também se investigou com etanol, os óleos de farelo de arroz, de soja e de semente de algodão (TAGs), os MAGs, os DAGs e ácidos graxos comerciais de ácido graxo oleico e linoleico e um dos pontos que os autores identificaram é que a fase de etanol é a fase de escolha dos ácidos graxos e dos MAGs e a fase de óleo é dos DAGs (SHIOZAWA *et al.*, 2015).

4 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no laboratório de Termofísica Aplicada (Apher) do Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química (Deaq), no *campus* de Pinhalzinho/SC da Universidade do Estado de Santa Catarina (Udesc).

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Substâncias e reagentes utilizados

As amostras de azeite de oliva extra virgem, óleo de milho e óleo de canola foram adquiridas no comércio local de Pinhalzinho/SC. O etanol utilizado para solubilizar as amostras era da Sigma-Aldrich®.

4.1.2 Preparação das amostras

A preparação das amostras envolveu a adulteração do azeite de oliva e o uso de um solvente. As misturas foram preparadas em células de vidro encamisadas (90 mL), diretamente para a extração líquido-líquido e foram feitas em triplicata. A amostra com solvente puro foi alocada diretamente para a técnica EIS, também em triplicata. Da mesma forma, amostras puras (sem etanol) de azeite de oliva extra virgem, óleo de milho e óleo de canola foram alocadas para EIS, para uma análise prévia dos seus espectros.

4.1.2.1 Adulteração do azeite

Na adulteração do azeite de oliva extra virgem, considerou-se como óleos adulterantes, o óleo de milho e o óleo de canola. Foram utilizadas diferentes frações volumétricas (v/v) de adulterante, sendo utilizadas as seguintes frações: 0,0 (controle); 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1,0, para cada óleo adulterante. Desta forma, foram obtidas 11 misturas binárias compostas pelo azeite de oliva extra virgem e cada adulterante. As frações e suas respectivas amostras podem ser vistas na Tabela 4, elas foram calculadas para 45 mL.

Tabela 4 - Identificação das amostras de azeite de oliva extra virgem adulteradas

Fração volumétrica (v/v)	Amostras
0,0	Controle
0,1	Amostra 1
0,2	Amostra 2
0,3	Amostra 3
0,4	Amostra 4
0,5	Amostra 5
0,6	Amostra 6
0,7	Amostra 7
0,8	Amostra 8
0,9	Amostra 9
1,0	Amostra 10

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

4.1.2.2 Adição de solvente

Foram adicionados 45 mL de etanol a cada amostra apresentada na Tabela 4. Portanto, metade da solução (45 mL) a ser solubilizada, consistia em azeite adulterado e a outra metade em solvente puro (45 mL). A amostra controle também foi preparada do mesmo modo. Além disso, preparou-se uma amostra em 30 mL do solvente puro, identificada como Amostra 11, para a leitura direta no espectrômetro.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Extração líquido-líquido

Na extração líquido-líquido foram utilizados os equipamentos apresentados na Figura 7 (agitadores, células de vidro encamisadas e banho termostático mantido a 20 °C). Após a preparação das soluções com o etanol conforme descrito anteriormente, as células de vidro encamisadas contendo as soluções foram vedadas e agitadas através de barras magnéticas. Este procedimento durou 1 hora e, em seguida, as soluções foram deixadas em descanso por mais 1 hora.

Pela obtenção de duas fases, retirou-se da fase superior (rica em etanol) uma amostragem de 30 mL, fazendo-se uso de seringa descartável (10 mL) com agulha esterilizada e a amostra foi diretamente colocada em tubo de ensaio. Os tubos de ensaio com as respectivas amostras foram separados para as medidas de EIS. Esse procedimento foi realizado em triplicata e executado de forma próxima a Andreatta e Arposio (2014).

Figura 7 - Equipamentos utilizados na extração líquido-líquido

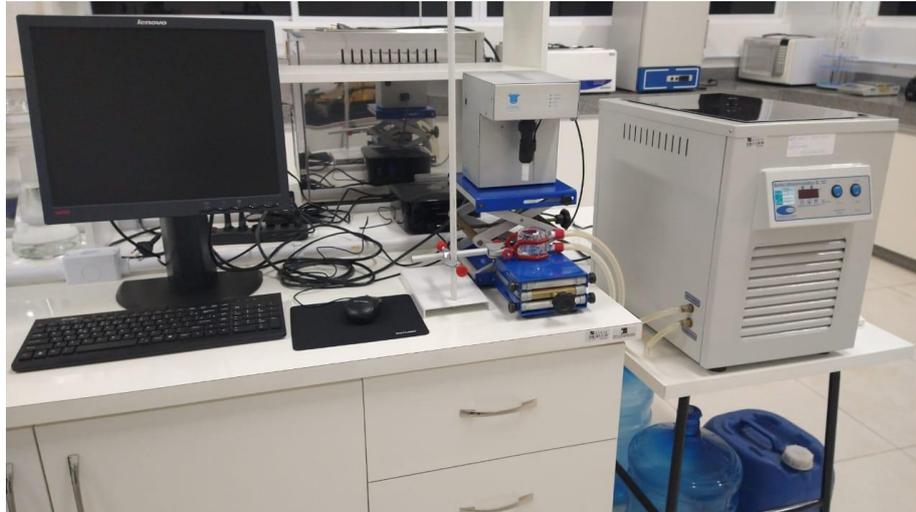


Fonte: Elaborada pela autora (2021).

4.2.2 Técnica EIS

Para a realização das medidas espectroscópicas, introduziram-se 30 mL da amostra a ser analisada em uma célula de vidro de 32 mL. A célula com a amostra foi ajustada junto aos eletrodos constituídos de ouro. Em seguida, foi realizada a análise dos espectros. O módulo da impedância elétrica ($|Z|$) foi medido em 28 pontos com frequência variando entre 100 Hz e 0,852 MHz. As leituras foram realizadas em quintuplicata. O aparato experimental utilizado pode ser visto na Figura 8, a qual mostra um Espectrômetro de Impedância Elétrica da Bionexus Tecnologia®, um banho termostático, para controle de temperatura (20 °C), ligado diretamente à célula de vidro e um computador que apresentava os dados obtidos nas leituras feitas com o espectrômetro, por meio do *Software* BIOSpec EIE v1.19.12.2.

Figura 8 - Aparato contendo o espectrômetro de impedância elétrica



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

4.2.3 Modelagem

Para análise dos resultados obtidos nos espectros de EIS, foram utilizados 4 modelos de circuito elétrico equivalente, os quais estão apresentados a seguir. A impedância é expressa na forma dada pela Equação 4.

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (4)$$

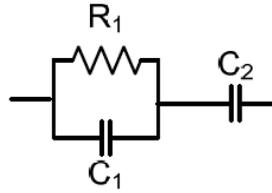
O módulo da impedância elétrica pode ser calculado através da Equação 5.

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z_{Re}(\omega))^2 + (Z_{Im}(\omega))^2} \quad (5)$$

4.2.3.1 Circuito 1 - Becchi-Helmholtz

O diagrama representando o circuito de Becchi-Helmholtz está apresentado na Figura 9. Pode ser demonstrado que a impedância resultante deste circuito é dada pela Equação 6 (TERUYA, 2008).

Figura 9 - Diagrama do circuito de Becchi-Helmholtz



Fonte: Teruya (2008, p. 22).

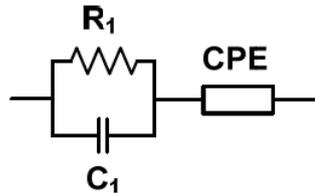
$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1+(\omega C_1 R_1)^2} - j \left(\frac{\omega C_1 R_1^2}{1+(\omega C_1 R_1)^2} + \frac{1}{\omega C_2} \right) \quad (6)$$

Na Equação 6, C_1 representa a capacitância da camada dupla, R_1 representa a resistência da solução e C_2 corresponde à capacitância da solução.

4.2.3.2 Circuito 2 - CPE

A Figura 10 apresenta o diagrama do circuito com CPE usado no presente estudo e a Equação 7 é a equação correspondente a este circuito elétrico.

Figura 10 - Diagrama do circuito com CPE



Fonte: Teruya (2008, p. 29).

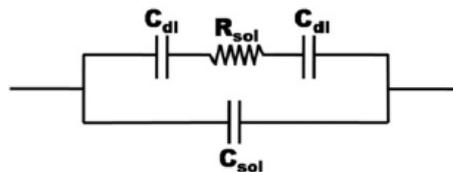
$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1+(\omega R_1 C_1)^2} - j \left(\frac{\omega C_1 R_1^2}{1+(\omega R_1 C_1)^2} \right) + \frac{1}{(j\omega T)^p} \quad (7)$$

As heterogeneidades do sistema são comumente corrigidas através da substituição do capacitor pelo CPE (TERUYA, 2008). Conforme explanação de Lensch *et al.* (2019), o expoente p é um parâmetro empírico que assume valores entre 0 e 1. Quando este parâmetro é superior a 0,5, o CPE apresenta características mais próximas a um capacitor e para valores inferiores a 0,5, ele se aproxima de um resistor, apresentando maior resistividade conforme o valor resultante é menor. O parâmetro empírico T pode assumir qualquer valor.

4.2.3.3 Circuito 3 - Camada dupla

A Figura 11 exibe o diagrama para um circuito de camada dupla também adotado no presente estudo. As Equações 8, 9 e 10 indicam o cálculo da impedância equivalente (CHAKRABORTY *et al.*, 2017).

Figura 11 - Diagrama do circuito de camada dupla



Fonte: Chakraborty *et al.* (2017, p. 136).

$$Z_1(\omega) = R_{sol} - j \frac{2}{\omega C_{dl}} \quad (8)$$

$$Z_2(\omega) = -j \frac{1}{\omega C_{sol}} \quad (9)$$

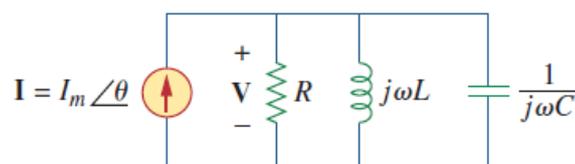
$$|Z(\omega)| = \frac{|Z_1||Z_2|}{|Z_1+Z_2|} \quad (10)$$

Nestas equações, o parâmetro C_{sol} representa a capacitância da solução, R_{sol} representa a resistência da solução e C_{dl} representa a capacitância da camada dupla que surge na interface eletrodo-solução (CHAKRABORTY *et al.*, 2017).

4.2.3.4 Circuito 4 - Circuito com ressonância

A Figura 12 apresenta o circuito elétrico com elemento ressonante. A Equação 11 apresenta a impedância resultante do circuito.

Figura 12 - Diagrama do circuito com elemento ressonante



Fonte: Alexander e Sadiku (2013, p. 634).

$$Z(\omega) = R - j \left(\frac{\frac{L}{C}}{\omega L + \frac{1}{\omega C}} \right) \quad (11)$$

4.2.4 Análise estatística

Para se ajustar os quatro modelos selecionados de circuito elétrico equivalente aos dados experimentais do espectro de impedância foi utilizado o *Software R* versão 3.6.3 (R CORE TEAM, 2020).

Com o intuito de se determinar qual modelo descreve melhor os resultados experimentais, foram utilizados 5 índices estatísticos diferentes: a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE, Equação 12), o Erro Absoluto Médio (MAE, Equação 13), o Erro Relativo Percentual Médio (MRPE, Equação 14), o Critério de Informação de Akaike (AIC, Equação 15) e o Critério de Informação Bayesiano (BIC, Equação 16).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (Z_{pred} - Z_{exp})^2}{n}} \quad (12)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum |Z_{pred} - Z_{exp}| \quad (13)$$

$$MRPE = \frac{100}{n} \sum \frac{|Z_{pred} - Z_{exp}|}{Z_{exp}} \quad (14)$$

$$AIC = -2 \log(Lp) + 2[(p + 1) + 1] \quad (15)$$

$$BIC = -2 \log(Lp) + [(p + 1) + 1] \log(n) \quad (16)$$

Nas Equações de 12 a 16, Z_{pred} representa o valor da impedância predito pelo modelo, Z_{exp} representa o valor da impedância observado experimentalmente, n é o número de pontos experimentais, p é o número de parâmetros ajustáveis do modelo e Lp corresponde ao máximo da função de verossimilhança obtida após o ajuste. O modelo que apresenta o menor valor dos cinco índices é aquele que melhor descreve o conjunto de dados experimentais. Os dois modelos que forneceram os melhores resultados para os cinco índices foram plotados na forma de diagrama de Nyquist (Z_{Im} versus Z_{Re}), a partir dos valores estimados para os parâmetros ajustáveis.

Na modelagem da relação dos diferentes parâmetros do circuito elétrico de mais destaque (θ) com cada fração volumétrica da adulteração do azeite com os óleos adulterantes individuais (v), aplicou-se a Equação 17, na qual os parâmetros θ_0 , k e n são empíricos.

$$\theta(v) = \theta_0 e^{-kv^n} \quad (17)$$

Para determinar o nível detectável dos adulterantes estudados no azeite de oliva extra virgem através da EIS, realizou-se conforme Kassambara (2017), a PCA e o Agrupamento Hierárquico em Componentes Principais (HCPC, na sigla em inglês). Em resumo, a PCA consiste em uma técnica quimiométrica que é empregada para reduzir a dimensionalidade e o ruído dos dados, enquanto que o HCPC também é uma técnica quimiométrica que pode ser empregado após a PCA para classificar o conjunto de amostras em grupos de acordo com suas similaridades estatísticas.

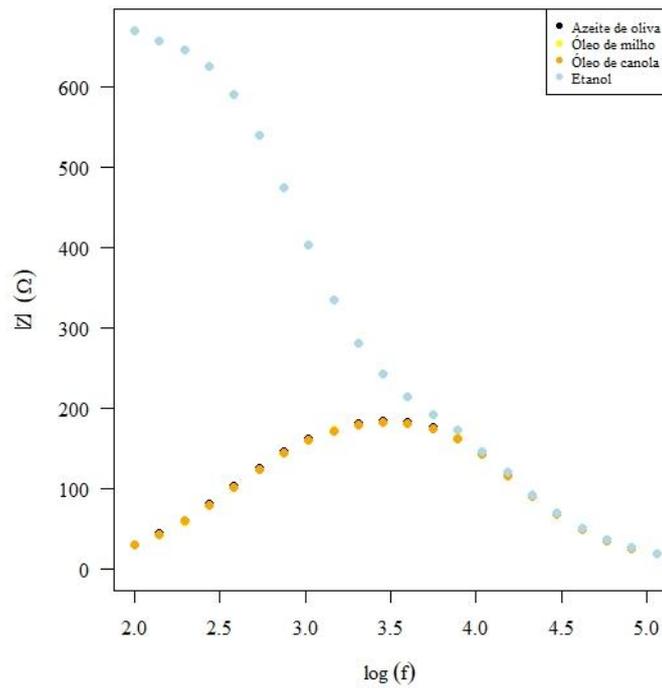
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA

Na análise preliminar realizada através da EIS de amostras de azeite de oliva extra virgem, óleo de milho e óleo de canola, constatou-se que os espectros dos três tipos de óleos vegetais eram praticamente idênticos, conforme mostra a Figura 13. Por essa razão, optou-se pela adição de etanol às amostras, levando em conta a diferente solubilização delas, para possível discriminação dos espectros. Esta semelhança entre os espectros se deve ao fato de que a impedância resultante para os óleos vegetais tem uma característica capacitiva, uma vez que estas substâncias são isolantes elétricos (VALLI *et al.*, 2016).

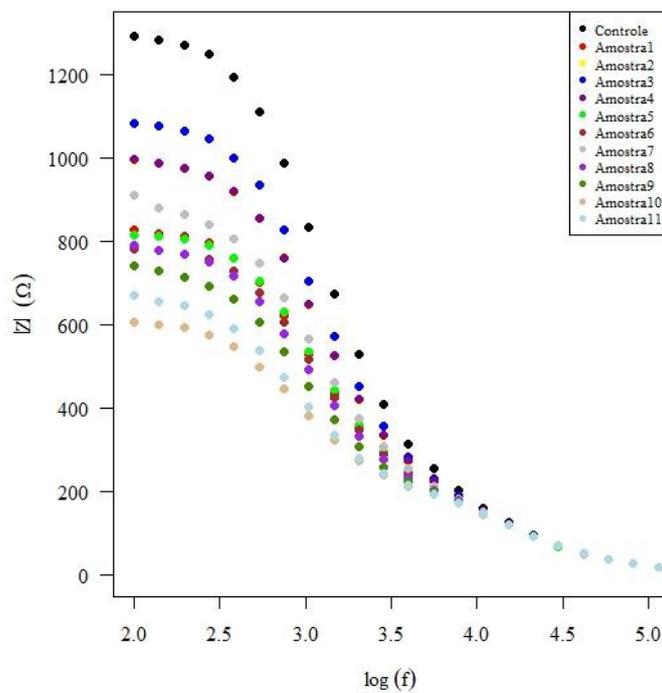
Desta forma, os dados experimentais descrevendo a adulteração do azeite de oliva extra virgem com outro óleo vegetal, foram obtidos através da prévia solubilização parcial das amostras em etanol e de posteriores espectros individuais advindos da EIS em relação ao extrato obtido de uma das fases, neste caso, da fase superior (rica em etanol). Os resultados obtidos para o azeite adulterado com óleo de milho estão apresentados na Figura 14 e os resultados obtidos para a adulteração com óleo de canola estão apresentados na Figura 15. A partir dessas duas figuras, é possível verificar que há uma diferenciação entre os espectros da amostra controle e das adulteradas principalmente na região de baixas frequências. A diferença entre a amostra controle e todas as amostras adulteradas pode ser percebida através de uma simples inspeção visual dos espectros, não sendo necessária a aplicação de nenhuma técnica estatística sofisticada para distinguir as amostras. Entretanto, não se observou um comportamento monotônico dos espectros, uma vez que, por exemplo, o espectro da amostra 3 (adulteração com óleo de milho) ficou mais próximo do espectro do controle do que o espectro da amostra 1 (Figura 14), sendo observados casos semelhantes para a adulteração com óleo de canola.

Figura 13 - Espectros de EIS do azeite extra virgem, óleo de milho, óleo de canola e etanol



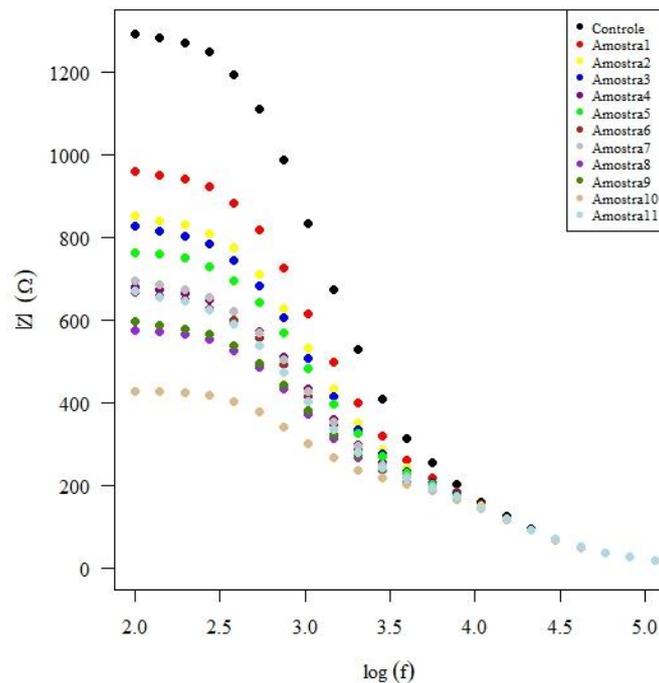
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 14 - Espectro de impedância obtido para a adulteração do azeite de oliva extra virgem com óleo de milho após a adição de etanol



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 15 - Espectro de impedância obtido para a adulteração do azeite de oliva extra virgem com óleo de canola após a adição de etanol



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

5.2 MODELOS DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES

5.2.1 Circuito com CPE - adulteração com óleo de milho

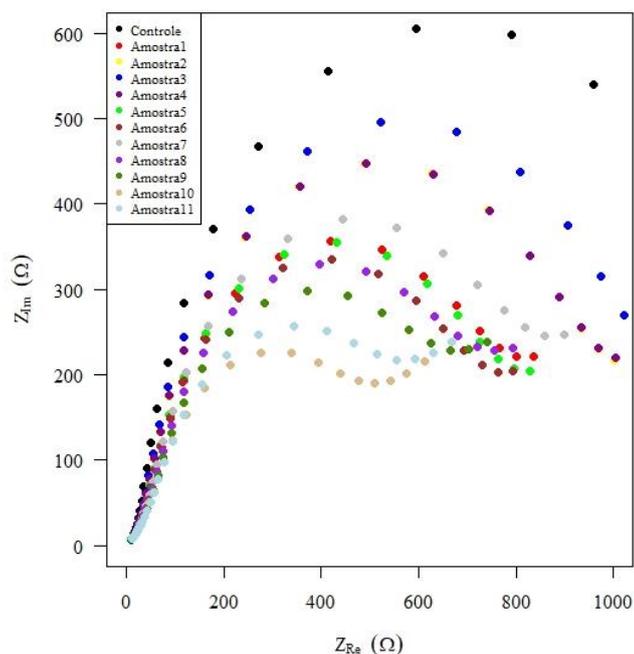
A partir do ajuste dos quatro diferentes modelos de circuitos elétricos equivalentes aos dados experimentais envolvendo adulteração com óleo de milho, verificou-se que os dois modelos que apresentaram os melhores ajustes foram o modelo de Becchi-Helmholtz e o do circuito com CPE. O modelo com CPE foi o modelo que se destacou entre todos eles com RMSE inferior a $10,36 \Omega$, MAE inferior a $20,63 \Omega$, AIC inferior a $265,96$ e BIC abaixo de $271,29$, conforme consta na Tabela 1A (Apêndice A). Os resultados obtidos para todos os ajustes encontram-se no Apêndice A.

Para o ajuste do modelo com CPE aos dados experimentais, o parâmetro T foi previamente fixado de forma empírica em 10^{-10} , após teste baseado em valores propostos por Teruya (2008). Em geral, o nível de significância foi inferior a $0,001$, indicando que os parâmetros obtidos após o ajuste podem ser considerados como estatisticamente significantes. No caso do modelo de Becchi-Helmholtz, os valores obtidos para os índices estatísticos foram um pouco superiores conforme descrito na Tabela 1A.

A Figura 16 mostra o diagrama de Nyquist obtido após o ajuste do modelo de circuito elétrico com CPE ($T=10^{-10}$) para as amostras de azeite de oliva extra virgem adulteradas com óleo de milho. Neste diagrama, a capacitância está mais associada à componente imaginária e a resistência está mais associada à componente real (HASSAN; AHMADI; KERMAN, 2020). Conforme Choi *et al.* (2020), a frequência angular tende para zero no lado direito do diagrama de Nyquist, enquanto no lado esquerdo do semicírculo, ela tende ao infinito (região de frequência elevada). Através da análise da Figura 16, verifica-se que há uma sobreposição das curvas para as diferentes amostras, sendo que não é possível se efetuar uma distinção nítida entre elas. A maior distinção possível é observada entre a amostra controle e as demais, principalmente para valores elevados das componentes real e imaginária da impedância. Já o diagrama de Nyquist da amostra de etanol puro se mostrou próximo dos diagramas das amostras com maior concentração de adulterante.

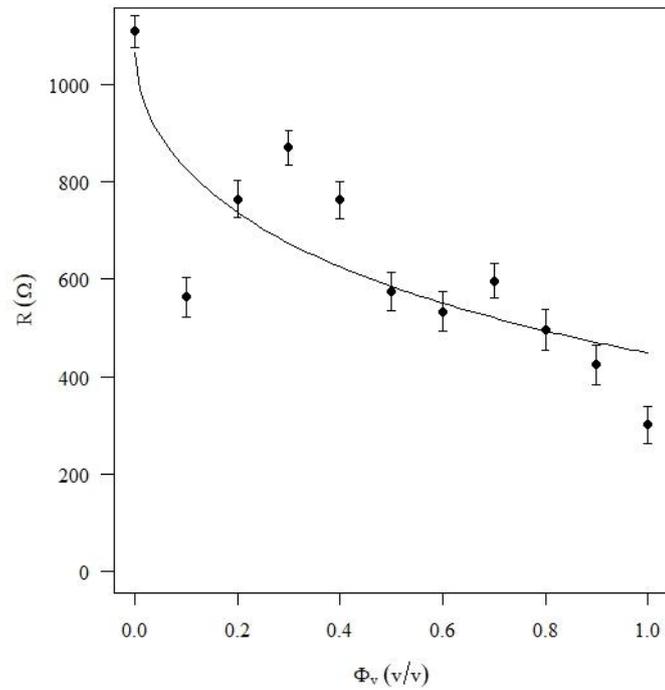
Um dos parâmetros obtidos após ajuste do modelo com CPE é a resistência R . A Figura 17 apresenta o gráfico para o parâmetro R em função da fração volumétrica de óleo de milho adicionada. É possível observar que a resistência elétrica diminui com o aumento da fração de adulterante, o que sugere um aumento da condutividade da amostra composta por azeite e óleo de milho conforme a fração de óleo de milho aumenta, o que vai de encontro com a abordagem de Uddin *et al.* (2018) sobre resistência.

Figura 16 - Diagrama de Nyquist obtido para o circuito com CPE para as amostras adulteradas com óleo de milho



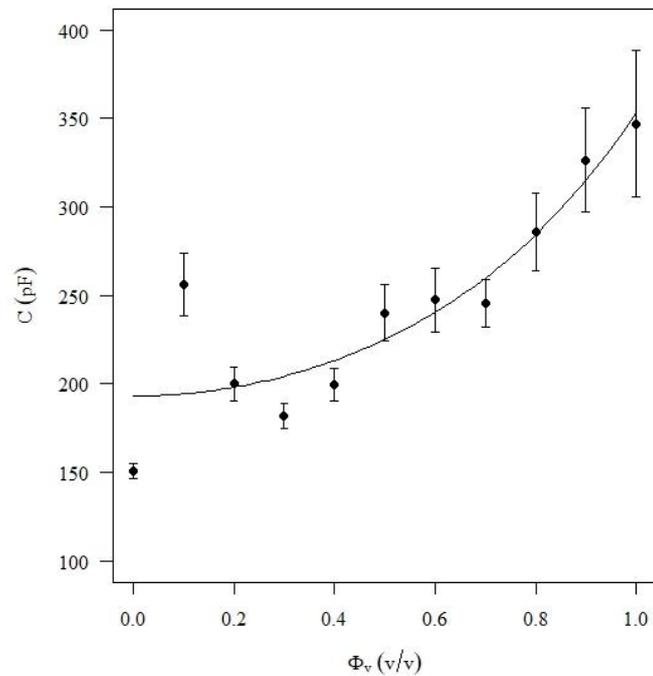
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 17 - Parâmetro R em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de milho



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 18 - Parâmetro C em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de milho

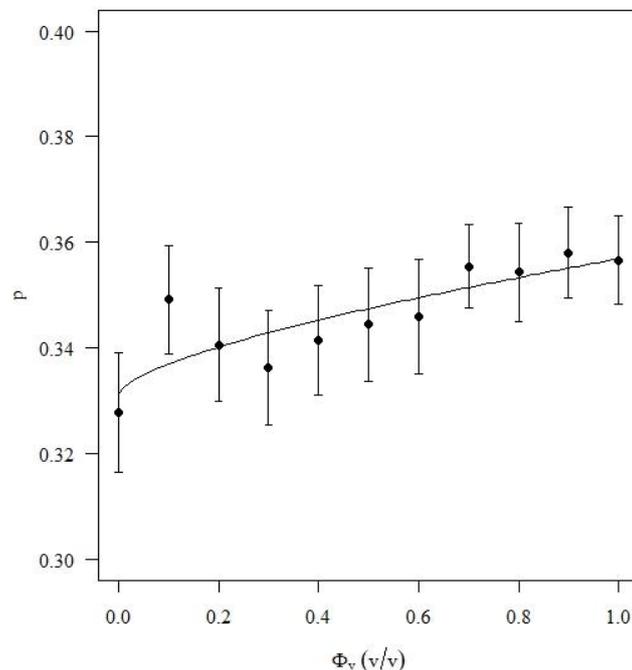


Fonte: Elaborada pela autora (2021).

A Figura 18 exibe o gráfico obtido para o parâmetro C obtido após ajuste do modelo do circuito com CPE em função da fração de adulterante. Observa-se um aumento da capacitância conforme óleo de milho é adicionado ao azeite de oliva extra virgem. Portanto, é possível inferir-se que estas amostras adulteradas armazenam mais energia e este parâmetro também se torna relevante para a quantificação da adulteração.

A dependência do parâmetro empírico p do modelo de circuito com CPE em função da fração volumétrica de adulterante está expressa na Figura 19. A partir dos valores obtidos, conclui-se de acordo com Lensch *et al.* (2019), que o CPE para as amostras estudadas tem características de um elemento resistivo. Assim como a capacitância, o parâmetro p aumenta com a concentração de adulterante. Logo, os três parâmetros ajustáveis do modelo de circuito equivalente com CPE exibem um comportamento bem definido em função da fração volumétrica de óleo de milho e podem ser empregados para quantificar o adulterante.

Figura 19 - Parâmetro p em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de milho



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

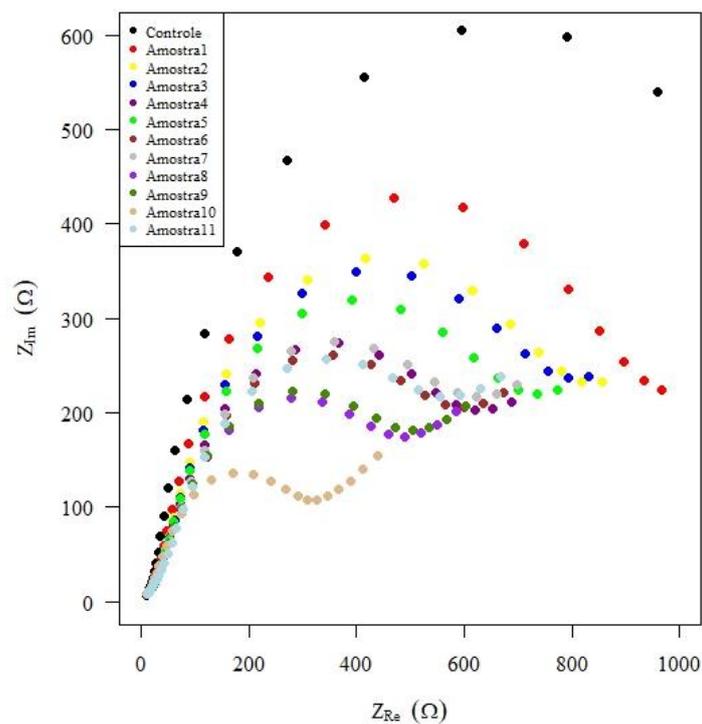
5.2.2 Circuito com CPE - adulteração com óleo de canola

A Figura 20 apresenta o diagrama de Nyquist obtido através dos parâmetros obtidos com o modelo de circuito com CPE para as amostras de azeite de oliva extra virgem adulteradas com óleo de canola. O comportamento observado é um pouco mais definido que o

das amostras adulteradas com óleo de milho, uma vez que para baixas concentrações de óleo de canola, os diagramas estão localizados mais próximos do controle. As demais observações são semelhantes às feitas para a adulteração com óleo de milho. Detalhes dos ajustes estão apresentados na Tabela 1B (Apêndice B).

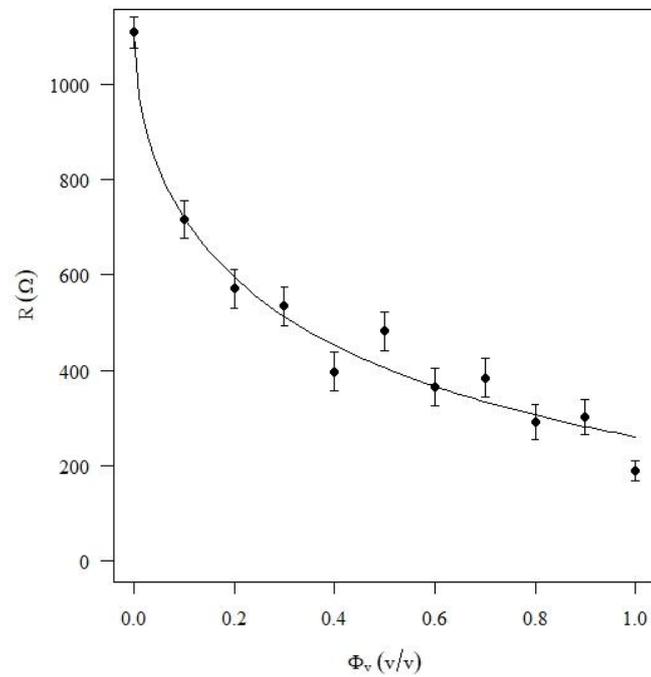
As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os gráficos para os parâmetros R , C e p gerados após ajuste do modelo de circuito CPE em função da fração volumétrica de óleo de canola. De um modo geral, o comportamento dos parâmetros foi semelhante ao observado para as amostras adulteradas com óleo de milho. Portanto, todas as observações efetuadas para a adulteração com óleo de milho são válidas para as amostras adicionadas com óleo de canola.

Figura 20 - Diagrama de Nyquist obtido para o circuito com CPE para as amostras adulteradas com óleo de canola



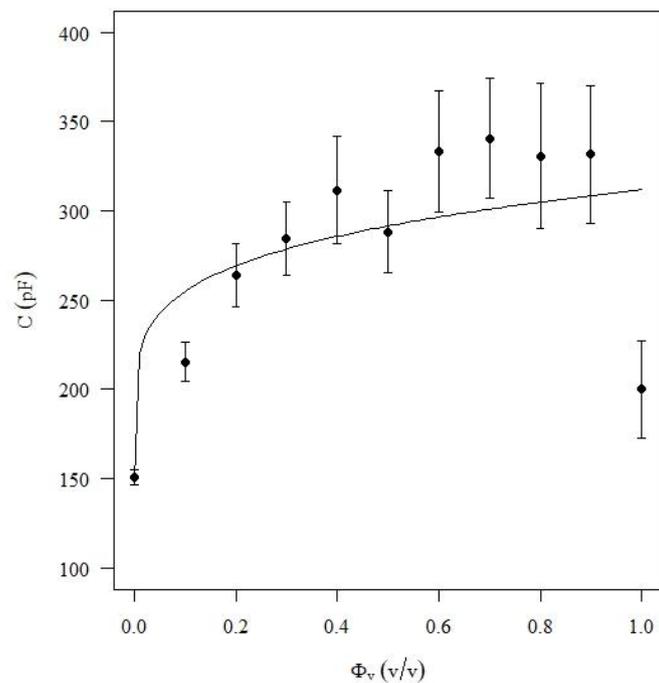
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 21 - Parâmetro R em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de canola



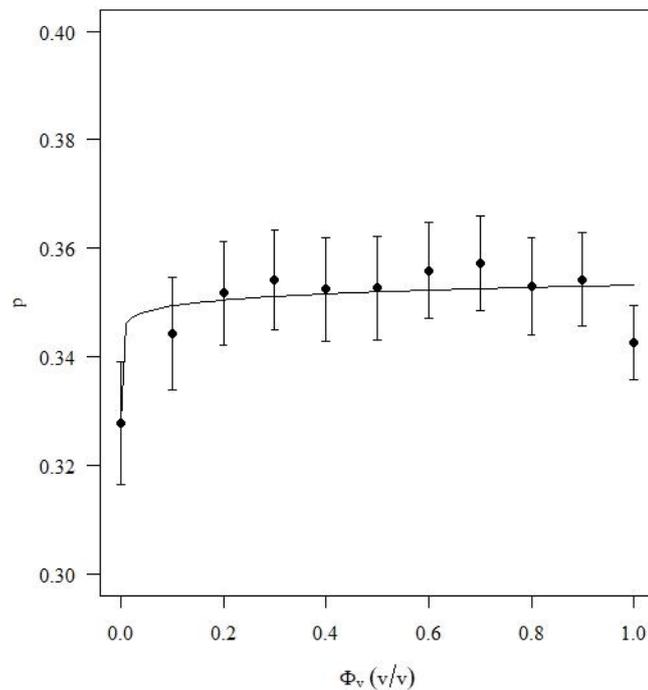
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 22 - Parâmetro C em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de canola



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 23 - Parâmetro p em função da fração volumétrica de azeite após o ajuste do modelo do circuito com CPE para a adulteração com óleo de canola



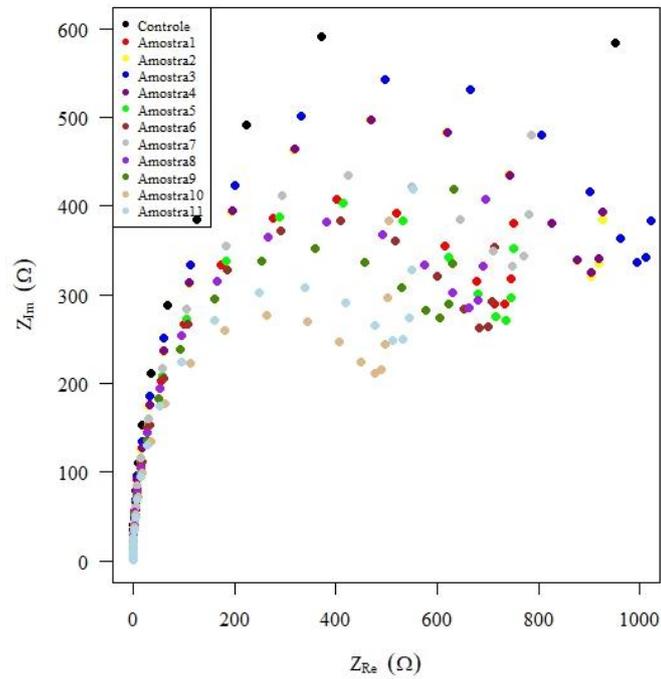
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

5.2.3 Circuito de Becchi-Helmholtz

Os diagramas de Nyquist obtidos após o ajuste do modelo do circuito de Becchi-Helmholtz para as amostras adulteradas com óleo de milho e de canola estão apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Em geral, a qualidade do ajuste para este modelo foi ligeiramente inferior em relação ao modelo com CPE (ver Apêndices). Os diagramas de Nyquist para este circuito têm a forma aproximada de um semicírculo conforme obtido por Teruya (2008). A porção final do diagrama (valores mais elevados da componente real da impedância) se aproxima de uma reta e corresponde à dupla camada (TERUYA, 2008).

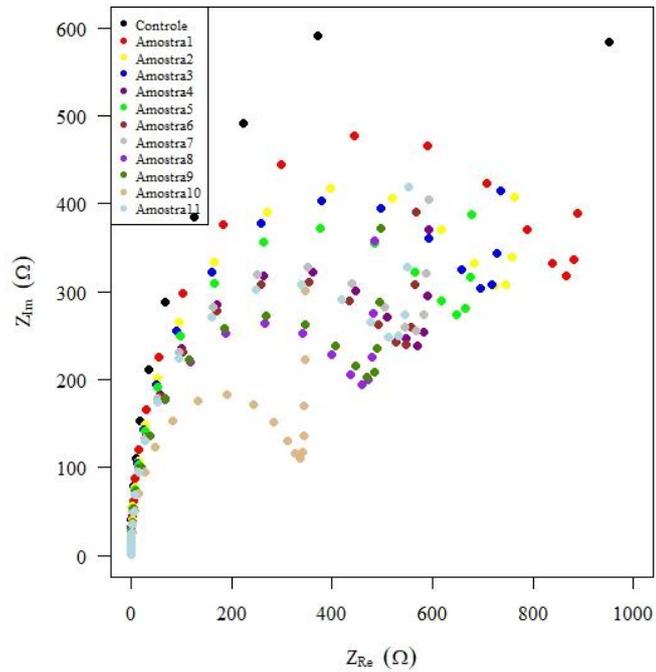
O comportamento dos parâmetros R_1 , C_1 e C_2 em função da fração volumétrica de óleo de milho e de óleo de canola no azeite foi aproximadamente equivalente aos resultados obtidos para o modelo de circuito com CPE e não será discutida em maiores detalhes. Como o ajuste do modelo com CPE foi superior, a discussão se concentrou nos resultados obtidos para esse circuito equivalente.

Figura 24 - Diagrama de Nyquist obtido para o circuito de Becchi-Helmholtz para as amostras adulteradas com óleo de milho



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 25 - Diagrama de Nyquist obtido para o circuito de Becchi-Helmholtz para as amostras adulteradas com óleo de canola



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

O melhor ajuste obtido para o circuito com CPE pode ser um reflexo da ocorrência de um desvio da idealidade do comportamento capacitivo (HUANG; SHIH; MANSFELD, 2010). Como para ambos os tipos de adulteração o CPE se mostrou mais resistivo, esse comportamento pode ter sido ocasionado por uma resistência de difusão gerada pelo deslocamento de íons nessa região de difusão (CASARI, 2014). Pelo fato de valores mais altos de p terem sido apresentados pelas amostras adulteradas do que pela amostra controle, infere-se que há mais íons nas amostras adulteradas.

5.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

No geral, a EIS desponta como uma técnica rápida (duração de aproximadamente 1 minuto e com resultado imediato), prática (somente inserção da amostra em uma célula de vidro), de adequada precisão experimental (com detecção de 10% de adulterante) e de bom custo (aproximadamente 3 mil reais). O que levaria mais tempo seria a preparação da amostra, com a necessidade de uso de etanol. Além disso, modelos de circuitos elétricos equivalentes confirmam sua eficácia e auxiliam na análise do comportamento das amostras.

Em uma pesquisa realizada com EIS e que avaliava mangas, encontrou-se a possibilidade de mangas cruas e mangas maduras serem discriminadas através da capacitância e da resistência (REHMAN *et al.*, 2011). Em outro estudo com EIS, realizado na faixa entre 50 Hz e 1 MHz, que envolvia laranjas, no que corresponde às fases do amadurecimento, foram observadas alterações na impedância, nas duas componentes da impedância e no ângulo de fase. Os autores verificaram que no avanço do amadurecimento elevou-se a impedância e o peso se reduziu. O ajuste destaque no estudo foi dado por um modelo com um CPE (CHOWDHURY *et al.*, 2017).

Em contrapartida, em estudo que usou o modelo de Helmholtz, assim como outros modelos clássicos de dupla camada, como o de Gouy-Chapman e o de Stern, nenhum dos modelos gerou bons resultados para descrever os dados experimentais (GONGADZE *et al.*, 2009).

Sorvetes foram investigados por Grossi *et al.* (2008), os quais demonstraram que a avaliação da presença de microrganismos por meio da impedância é viável. Outro estudo sobre a identificação de aditivos químicos artificiais em sucos naturais foi feito com EIS empregando um circuito equivalente com CPE. Na discriminação dos compostos utilizados na pesquisa, os parâmetros R e n (CPE), foram selecionados como parâmetros adequados (NAKONIECZNA *et al.*, 2016).

Parâmetros elétricos, assim como parâmetros ópticos, possuem uma significativa dependência para distintas espécies florais de mel e com a alteração de conteúdo de adulterante (sacarose) presente, isso em resultado do uso de EIS e de Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT-MIR, na sigla em inglês) (DAS, C. *et al.*, 2017). A EIS foi adotada também por Durante *et al.* (2016), para averiguar leite adulterado. Os autores relatam, entre outras conclusões, que as melhores frequências, quanto ao leite adulterado ser analisado, foram próximas a 30 kHz.

Um sistema portátil semelhante à EIS foi aplicado para avaliar a acidez livre de azeite de oliva virgem. Os autores abordam que há dissociação dos ácidos graxos livres quando em solução hidroalcoólica, em que a condutância equivalente se eleva, a qual aumenta se houver mais ácidos graxos livres e do mesmo modo mais íons (GROSSI *et al.*, 2019a). Este fato pode explicar o que pode ter ocorrido quando o etanol e os óleos foram misturados na presente pesquisa, em que provavelmente houve a dissociação dos ácidos graxos livres. E, desta forma, foi possível a discriminação das amostras, pelo fato da condutividade aumentar, o que sugere que há mais ácidos graxos livres e mais íons na fase rica em etanol dos óleos adulterantes.

Um resultado envolvendo a resistência equivalente, semelhante ao encontrado neste estudo, foi obtido em outra pesquisa com azeite extra virgem e óleo de girassol alto oleico prensado a frio. Os autores verificaram que o azeite em seu percentual mais elevado investigado por eles para o óleo de girassol, apresentou uma maior resistência equivalente. Os autores atribuíram esse resultado ao fato do óleo de girassol ser mais condutivo, possivelmente porque contém mais íons (RADOVANOVIC *et al.*, 2021).

Uma característica que se faz muito importante no estudo com os óleos vegetais comestíveis investigados é que o azeite de oliva extra virgem é um óleo com mais ácidos graxos monoinsaturados e com menos ácidos graxos poli-insaturados do que o óleo de canola e o óleo de milho (ZAMBLAZI *et al.*, 2007). Este comportamento pode estar ligado à solubilidade destes óleos no etanol e ao comportamento da fase rica em etanol obtida da solubilidade parcial destes óleos.

No que diz respeito às frequências empregadas na EIS ou em técnicas voltamétricas, o uso a partir de 1 Hz até frequências de MHz se faz comum em óleos (VALLI *et al.*, 2016). Desse modo, as frequências utilizadas nesse estudo se enquadram nesse padrão, pois variaram entre 100 Hz e 0,852 MHz. Lizhi, Toyoda e Ihara (2008), em frequências entre 100 Hz e 1 MHz, estudaram ácidos graxos e óleos e entre os resultados foi identificado que, nos óleos analisados houve uma influência significativa da composição de ácidos graxos na constante

dielétrica. Além disso, uma constante dielétrica maior foi obtida em óleos de milho e de canola em relação ao azeite, conforme agrupamento dos óleos.

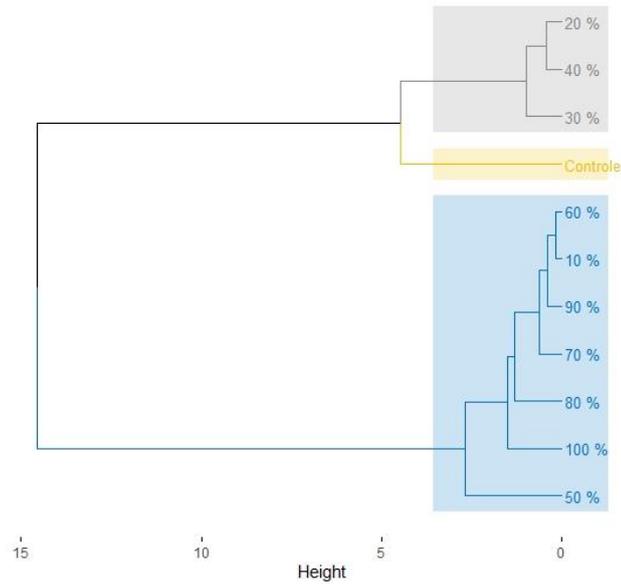
Na Tabela 1C (Apêndice C), estão listados alguns trabalhos científicos da literatura, versando sobre técnicas analíticas aplicadas para avaliar a adulteração de azeite de oliva extra virgem com outros óleos vegetais. A precisão apresentada corresponde ao nível mínimo identificado dos adulterantes. Foi dada preferência por estudos que continham óleo de milho ou óleo de canola como adulterantes e escolheu-se um estudo em que o adulterante era azeite.

Na linha de adulteração, como pode ser identificado na Tabela 1C (Apêndice C), a técnica de Espectroscopia Dielétrica foi explorada por Lizhi, Toyoda e Ihara (2010), quanto ao mesmo tipo que foi utilizado nesta pesquisa em azeite extra virgem, de adulterante, ou seja, óleo vegetal. Entre os óleos adulterantes estavam o óleo de milho e óleo de canola que foram tidos como sendo do tipo ácido linoleico e linolênico de baixo teor, com identificação a 5%.

5.4 QUIMIOMETRIA

Embora o espectro de impedância tenha sido suficiente para se identificar a amostra controle em relação às amostras adulteradas, foram empregadas técnicas quimiométricas para se avaliar o comportamento estatístico das diferentes amostras. Neste contexto, foi empregada a PCA para diminuir o ruído dos dados experimentais seguido da análise de separação em *clusters*. A Figura 26 apresenta o dendrograma obtido para a adulteração com óleo de milho. Através da Figura 26, é possível observar que as amostras, de acordo com suas similaridades estatísticas, podem ser classificadas em três grupos: um composto apenas pelo controle, outro pelas amostras 2, 3 e 4 e o último pelas demais amostras. Fica claro que a EIS empregada foi eficaz para discriminar as amostras. A única incoerência nos resultados é que a amostra com 10% de adulterante foi incluída no mesmo grupo das amostras com mais adulterante.

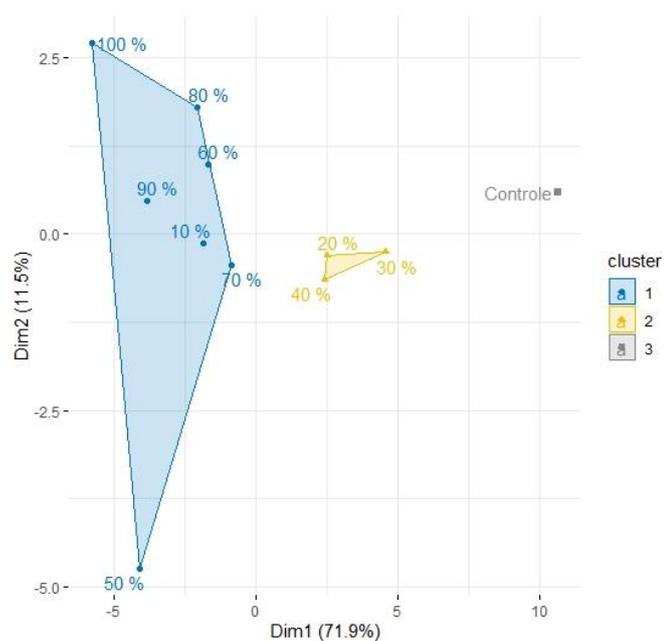
Figura 26 - Dendrograma obtido para amostras adulteradas com óleo de milho



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

A Figura 27 apresenta o mesmo diagrama agora ilustrado com o mapa de fatores. Segundo este diagrama, o grupo constituído pelo controle encontra-se bem afastado dos demais, enquanto há uma menor separação entre os outros grupos, os quais podem ser classificados como sendo de baixa adulteração e alta adulteração.

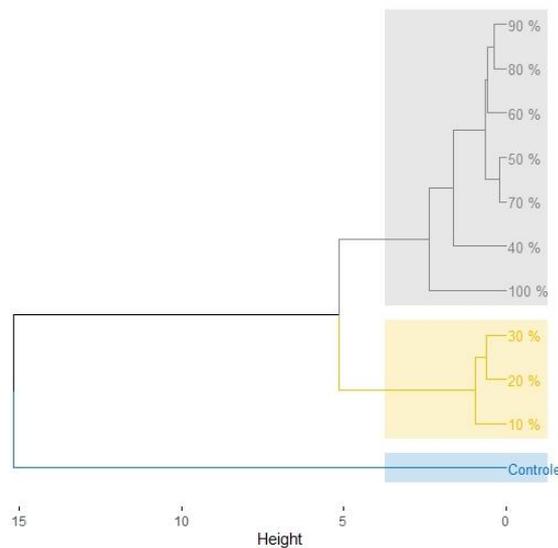
Figura 27 - Mapa de fatores obtido para amostras adulteradas com óleo de milho



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

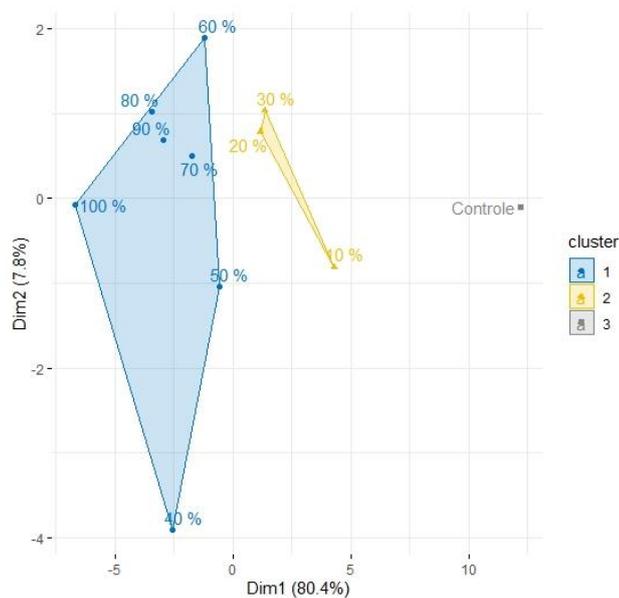
O dendrograma obtido para as amostras adulteradas com óleo de canola está representado na Figura 28. Conforme se pode observar na Figura 28, as amostras podem novamente ser classificadas em três grupos, mas os resultados estão mais coerentes, uma vez que um grupo é constituído pelo controle, enquanto outro é constituído pelas amostras 1, 2 e 3 (com menor concentração de adulterante) e outro pelas demais amostras. O mapa de fatores apresentado na Figura 29 ilustra esse comportamento, sendo parecido com o obtido para a adulteração com óleo de milho.

Figura 28 - Dendrograma obtido para amostras adulteradas com óleo de canola



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 29 - Mapa de fatores obtido para amostras adulteradas com óleo de canola



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Alguns estudos utilizam as técnicas analíticas em conjunto com métodos quimiométricos para análise de alimentos. Uma pesquisa avaliou a adulteração de óleo de palma com banha, fazendo uso de espectroscopia de impedância (portátil e sem fio). Foram aplicadas frequências entre 5 kHz a 100 kHz e temperatura de 45 °C. Os percentuais utilizados de adulteração foram de 0,1%, 0,5%, 1%, 5% e 10%. Foi observado que a impedância resultante diminuiu na presença de uma maior quantidade de banha. Através do emprego de PCA, foi possível identificar diferença entre as quantidades testadas e houve uma boa previsão das quantidades através de Mínimos Quadrados Parciais (PLS, na sigla em inglês) (SAIRIN *et al.*, 2019). Por outro lado, em estudo com espectroscopia dielétrica, que avaliou a adulteração de óleo de gergelim com óleo de colza, não foi possível identificar precisamente as quantidades de adulterante através da PCA (FIROUZ; RASHVAND; OMID, 2021).

Conforme a Tabela 1C (Apêndice C), outra pesquisa aplicou Espectrometria de Massa de Ionização por Eletropulverização de Infusão Direta e a adulteração do azeite de oliva extra virgem foi feita em 1-20% com azeite comum. Eles também fizeram uma Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA, na sigla em inglês) e PCA. Houve a separação entre as amostras adulteradas e não adulteradas de azeite de oliva extra virgem, identificando 1% (ALVES *et al.*, 2010). Com o uso de Cromatografia Líquida de Ultra-alta Performance com Detecção de Aerossol Carregado (UHPLC-CAD, na sigla em inglês), também se obteve uma precisão de 10% na identificação do óleo de canola, avaliando perfis de TAGs e fazendo uso de PCA (GREEN *et al.*, 2020).

Através da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIRS, na sigla em inglês), se conseguiu chegar a uma detecção de 2,7% de óleo de milho no azeite de oliva extra virgem, com uso de PCA (VANSTONE *et al.*, 2018). Com Espectrometria de Mobilidade Iônica de Fotoionização Ultravioleta (UV-IMS, na sigla em inglês) e análises aplicadas, também se identificou 10% de óleo de milho (GARRIDO-DELGADO; MUÑOZ-PÉREZ; ARCE, 2018). E, através de Língua Eletrônica Voltamétrica e análises, identificou-se concentração inferior a 10% de óleo de milho em azeite de oliva extra virgem (APETREI; APETREI, 2014).

6 CONCLUSÕES

Através da prévia solubilização parcial dos óleos, com uso da fase rica em etanol, foi possível analisar a adulteração do azeite de oliva extra virgem com óleo de milho e com óleo de canola pela EIS. Os espectros de módulo de impedância se diferenciaram para a maioria das amostras, principalmente em baixos valores da frequência, com uma tendência de diminuir pela adição de óleo de milho ou de canola no azeite. Com isso já foi possível verificar de forma consistente, a adulteração de no mínimo 10% de óleo de canola e 10% de óleo de milho. Os dois modelos de circuitos elétricos equivalentes que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram o com CPE e o de Becchi-Helmholtz. Os parâmetros individuais se mostraram de grande utilidade para avaliar a adulteração.

Através da análise de PCA e HCPC, foram verificados diferentes *clusters*, em especial, da amostra controle, de percentuais baixos e de percentuais elevados, de ambos os adulterantes. Ao comparar a precisão da EIS acoplada a uma prévia solubilidade parcial de amostras em etanol com outras técnicas, a precisão para a identificação da adulteração com óleo de milho e óleo de canola foi considerada muito boa e independente do uso de ferramentas quimiométricas. Diante disso, o uso da EIS, torna-se viável para a discriminação de várias frações volumétricas do óleo de milho e do óleo de canola no azeite. Isto é de grande importância para produtores, indústria, fiscalização e consumidores, pois é uma alternativa de técnica analítica, que não é demorada, é de baixo custo, é prática e tem precisão satisfatória tanto experimental como por meio de análises.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Gerência de Processos Regulatórios. Gerência-Geral de Regulamentação e Boas Práticas Regulatórias. Terceira Diretoria. **Biblioteca de alimentos**. [Brasília, DF]: Anvisa, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/regulamentacao/legislacao/bibliotecas-tematicas/arquivos/biblioteca-de-alimentos>. Acesso em: 21 jun. 2021.
- AGROPECUÁRIA CATARINENSE. Florianópolis: Epagri, v. 32, n. 3, set./dez. 2019.
- ALEXANDER, C. K.; SADIKU, M. N. O. **Fundamentals of electric circuits**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2013.
- ALVES, J. de O.; NETO, W. B.; MITSUTAKE, H.; ALVES, P. S. P.; AUGUSTI, R. Extra virgin (EV) and ordinary (ON) olive oils: distinction and detection of adulteration (EV with ON) as determined by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry and chemometric approaches. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 24, n. 13, p. 1875-1880, 2010.
- ANDREATTA, A. E.; ARPOSIO, A. Liquid-liquid equilibrium in mixtures containing propane-1,2,3-triol and mixtures containing vegetable oils at atmospheric pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 9, p. 2773-2780, 2014.
- APARICIO, R.; MORALES, M. T.; APARICIO-RUIZ, R.; TENA, N.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L. Authenticity of olive oil: mapping and comparing official methods and promising alternatives. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 2025-2038, 2013.
- APETREI, I. M.; APETREI, C. Detection of virgin olive oil adulteration using a voltammetric e-tongue. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 108, p. 148-154, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). **Pesquisa de capacidade instalada da indústria de óleos vegetais - 2018**. São Paulo: Abiove, 2018. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas/pesquisa-de-capacidade-instalada-da-industria-de-oleos-vegetais-2018/>. Acesso em: 5 jun. 2021.
- ATES, M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 1, p. 1-10, 2011.
- BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short-chain alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1360-1364, 1999.
- BATTELLI, F.; FEČKAN, M. On the existence of solutions connecting singularities in nonlinear RLC circuits. **Nonlinear Analysis**, v. 116, p. 26-36, 2015.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 1, de 30 de janeiro de 2012**; estabelece o regulamento técnico do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva e os limites de tolerância. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, n.

23, p. 5-8, 1 fev. 2012. Disponível em:

<https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=01/02/2012&jornal=1&pagina=5&totalArquivos=112>. Acesso em: 22 jun. 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 24, de 18 de junho de 2018**; altera a Instrução Normativa MAPA nº 1, de 1 de fevereiro de 2012. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, n. 117, p. 5-6, 20 jun. 2018. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=20/06/2018&jornal=515&pagina=5>. Acesso em: 23 jun. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Instrução Normativa nº 87, de 15 de março de 2021**; estabelece a lista de espécies vegetais autorizadas, as designações, a composição de ácidos graxos e os valores máximos de acidez e de índice de peróxidos para óleos e gorduras vegetais. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, n. 51, p. 261-263, 17 mar. 2021a. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=17/03/2021&jornal=515&pagina=261&totalArquivos=316>. Acesso em: 21 jun. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução de Diretoria Colegiada nº 481, de 15 de março de 2021**; dispõe sobre os requisitos sanitários para óleos e gorduras vegetais. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, n. 51, p. 249-250, 17 mar. 2021b. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=515&pagina=249&data=17/03/2021>. Acesso em: 21 jun. 2021.

BUTLER, F.; LUIJCKX, N. L.; MARVIN, H. J. P.; BOUZEMBRAK, Y.; MOJTAHED, V. Role of analytical testing for food fraud risk mitigation - a commentary on implementation of analytical fraud testing: role of analytical testing for food fraud mitigation. **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 301-307, 2021.

CAICEDO-ERASO, J. C.; DÍAZ-ARANGO, F. O.; OSORIO-ALTURO, A. Espectroscopia de impedancia eléctrica aplicada al control de la calidad en la industria alimentaria. **Ciencia y Tecnología Agropecuaria**, v. 21, n. 1, p. 1-20, 2019.

CASADEI, E.; VALLI, E.; PANI, F.; DONARSKI, J.; GUBERN, J. F.; LUCCI, P.; CONTE, L.; LACOSTE, F.; MAQUET, A.; BRERETON, P.; BENDINI, A.; TOSCHI, T. G. Emerging trends in olive oil fraud and possible countermeasures. **Food Control**, v. 124, n. 107902, p. 1-9, 2021.

CASARI, M. P. **Uso da espectroscopia por impedância para a medição da fração volumétrica de água em emulsões de água e óleo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

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.

CHEN, B.; MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Minor components in food oils: a critical review of their roles on lipid oxidation chemistry in bulk oils and emulsions. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, n. 10, p. 901-916, 2011.

CHOI, W.; SHIN, H.-C.; KIM, J. M.; CHOI, J.-Y.; YOON, W.-S. Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, v. 11, n. 1, p. 1-13, 2020.

CHOWDHURY, A.; SINGH, P.; BERA, T. K.; GHOSHAL, D.; CHAKRABORTY, B. Electrical impedance spectroscopic study of mandarin orange during ripening. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 11, n. 4, p. 1654-1664, 2017.

CODEX ALIMENTARIUS. **Standard for olive oils and olive pomace oils codex stan 33-1981**. [Rome]: Codex Alimentarius, 2017. Disponível em: http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B33-1981%252FCXS_033e.pdf. Acesso em: 23 jun. 2021.

CONSELHO OLEÍCOLA INTERNACIONAL (IOC). **Consumption**. [Madrid]: IOC, [2020?]. Disponível em: <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2021/03/IOC-Olive-Oil-Dashboard.html#consumption-1>. Acesso em: 11 maio 2021.

CONSELHO OLEÍCOLA INTERNACIONAL (IOC). **Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils**. COI/T.15/NC No 3/Rev. 15. Madrid: IOC, 2019. Disponível em: <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2020/07/Trade-standard-T15-NC3-Rev15-EN.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2021.

CONSELHO OLEÍCOLA INTERNACIONAL (IOC). **World trade in olive oil and table olives**. [Madrid]: IOC, 2021. Disponível em: <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2021/05/IOC-Imports-2020-21.html>. Acesso em: 25 maio 2021.

CORTES, H.; EDGAR, V.; SUÁREZ, R.; CASTILLO, J.; GONÇALVES, L. M.; BUENO, P. R. Pitahaya aging diagnostic by impedance/capacitance spectroscopy. **Food Analytical Methods**, v. 8, p. 126-129, 2015.

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.

DAS, S.; SIVARAMAKRISHNA, M.; BISWAS, K.; GOSWAMI, B. Performance study of a 'constant phase angle based' impedance sensor to detect milk adulteration. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 167, n. 2, p. 273-278, 2011.

DELUCCHI, C.; PERCIBALDI, M.; TREJO, M.; EYHÉRABIDE, G. Mejoramiento genético del perfil de ácidos grasos del aceite de maíz. **Revista de Investigaciones Agropecuarias**, v. 45, n. 2, p. 159-181, 2019.

- DUARTE, R. C. de O. **Estudo eletroquímico a partir de traços de íons metálicos encontrados em soluções recicladas de baterias chumbo-ácido**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.
- DURANTE, G.; BECARI, W.; LIMA, F. A. S.; PERES, H. E. M. Electrical impedance sensor for real-time detection of bovine milk adulteration. **IEEE Sensors Journal**, v. 16, n. 4, p. 861-865, 2016.
- EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA (EPAGRI). **Relatório técnico de atividades - 2019/2020**. Florianópolis: Epagri, 2020. 156 p. (Epagri, Documentos, 328). Disponível em: <https://www.epagri.sc.gov.br/index.php/solucoes/publicacoes/documento/>. Acesso em: 18 maio 2021.
- ESTEKI, M.; SHAHSAVARI, Z.; SIMAL-GANDARA, J. Use of spectroscopic methods in combination with linear discriminant analysis for authentication of food products. **Food Control**, v. 91, p. 100-112, 2018.
- FIROUZ, M. S.; RASHVAND, M.; OMID, M. Rapid identification and quantification of sesame oils adulteration using low frequency dielectric spectroscopy combined with chemometrics. **LWT**, v. 140, n. 110736, p. 1-10, 2021.
- FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; SILVA, C. A. S. da.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Mutual solubility of pseudobinary systems containing vegetable oils and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 8, p. 2750-2756, 2010.
- FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 6, p. 589-608, 2006.
- GABRIELLI, C. Once upon a time there was EIS. **Electrochimica Acta**, v. 331, n. 135324, p. 1-20, 2020.
- GARRIDO-DELGADO, R.; MUÑOZ-PÉREZ, M. E.; ARCE, L. Detection of adulteration in extra virgin olive oils by using UV-IMS and chemometric analysis. **Food Control**, v. 85, p. 292-299, 2018.
- GONGADZE, E.; PETERSEN, S.; BECK, U.; VAN RIENEN, U. Classical models of the interface between an electrode and an electrolyte. *In*: COMSOL CONFERENCE, 2009, Milan. **Proceedings**. [Burlington]: COMSOL, 2009. p. 1-7. Disponível em: <https://www.comsol.fr/paper/download/44928/Gongadze.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2021.
- GONZÁLEZ-PEREIRA, A.; OTERO, P.; FRAGA-CORRAL, M.; GARCIA-OLIVEIRA, P.; CARPENA, M.; PRIETO, M. A.; SIMAL-GANDARA, J. State-of-the-art of analytical techniques to determine food fraud in olive oils. **Foods**, v. 10, n. 484, p. 1-21, 2021.
- GREEN, H. S.; LI, X.; DE PRA, M.; LOVEJOY, K. S.; STEINER, F.; ACWORTH, I. N.; WANG, S. C. A rapid method for the detection of extra virgin olive oil adulteration using

UHPLC-CAD profiling of triacylglycerols and PCA. **Food Control**, v. 107, n. 106773, p. 1-7, 2020.

GROSSI, M.; LANZONI, M.; POMPEI, A.; LAZZARINI, R.; MATTEUZZI, D.; RICCÒ, B. Detection of microbial concentration in ice-cream using the impedance technique. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, n. 11, p. 1616-1623, 2008.

GROSSI, M.; PALAGANO, R.; BENDINI, A.; RICCÒ, B.; SERVILI, M.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; TOSCHI, T. G. Design and in-house validation of a portable system for the determination of free acidity in virgin olive oil. **Food Control**, v. 104, p. 208-216, 2019a.

GROSSI, M.; PAROLIN, C.; VITALI, B.; RICCÒ, B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) characterization of saline solutions with a low-cost portable measurement system. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 22, n. 1, p. 102-108, 2019b.

GROSSI, M.; RICCÒ, B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. **Journal of Sensors and Sensor Systems**, v. 6, n. 2, p. 303-325, 2017.

HASSAN, Q.; AHMADI, S.; KERMAN, K. Recent advances in monitoring cell behavior using cell-based impedance spectroscopy. **Micromachines**, v. 11, n. 590, p. 1-23, 2020.

HONG, E.; LEE, S. Y.; JEONG, J. Y.; PARK, J. M.; KIM, B. H.; KWON, K.; CHUN, H. S. Modern analytical methods for the detection of food fraud and adulteration by food category. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 12, p. 3877-3896, 2017.

HUANG, Y.; SHIH, H.; MANSFELD, F. Concerning the use of constant phase elements (CPEs) in the analysis of impedance data. **Materials and Corrosion**, v. 61, n. 4, p. 302-305, 2010.

INDELICATO, S.; BONGIORNO, D.; PITONZO, R.; DI STEFANO, V.; CALABRESE, V.; INDELICATO, S.; AVELLONE, G. Triacylglycerols in edible oils: determination, characterization, quantitation, chemometric approach and evaluation of adulterations. **Journal of Chromatography A**, v. 1515, p. 1-16, 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Áreas territoriais**. 2020. ed. [Rio de Janeiro]: IBGE, 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/15761-areas-dos-municipios.html?edicao=30133&t=acesso-ao-produto>. Acesso em: 19 maio 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo agropecuário 2017: resultados definitivos**. [Rio de Janeiro]: IBGE, [2019]. Disponível em: https://censoagro2017.ibge.gov.br/templates/censo_agro/resultadosagro/agricultura.html?localidade=0&tema=76234. Acesso em: 20 maio 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **POF - Pesquisa de orçamentos familiares**. [Rio de Janeiro]: IBGE, 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/educacao/24786-pesquisa-de-orcamentos-familiares-2.html?edicao=27139&t=resultados>. Acesso em: 24 maio 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Sinopse do censo demográfico 2010**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011. 261 p. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv49230.pdf>. Acesso em: 19 maio 2021.

JIMENEZ-LOPEZ, C.; CARPENA, M.; LOURENÇO-LOPES, C.; GALLARDO-GOMEZ, M.; LORENZO, J. M.; BARBA, F. J.; PRIETO, M. A.; SIMAL-GANDARA, J. Bioactive compounds and quality of extra virgin olive oil. **Foods**, v. 9, n. 1014, p. 1-31, 2020.

JUANSAH, J.; BUDIASTRA, I. W.; DAHLAN, K.; SEMINAR, K. B. The prospect of electrical impedance spectroscopy as non-destructive evaluation of citrus fruits acidity. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 2, n. 11, p. 58-64, 2012.

KASSAMBARA, A. **Practical guide to principal component methods in R**. 1. ed. [S. l.]: STHDA, 2017.

KENDALL, H.; CLARK, B.; RHYMER, C.; KUZNESOF, S.; HAJLSLOVA, J.; TOMANIOVA, M.; BRERETON, P.; FREWER, L. A systematic review of consumer perceptions of food fraud and authenticity: a european perspective. **Trends in Food Science & Technology**, v. 94, p. 79-90, 2019.

KISZA, A. The capacitance of the electric double layer of electrodes in molten salts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 534, n. 2, p. 99-106, 2002.

LENSCH, H.; BASTUCK, M.; BAUR, T.; SCHÜTZE, A.; SAUERWALD, T. Impedance model for a high-temperature ceramic humidity sensor. **Journal of Sensors and Sensor Systems**, v. 8, n. 1, p. 161-169, 2019.

LIZHI, H.; TOYODA, K.; IHARA, I. Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 2, p. 151-158, 2008.

LIZHI, H.; TOYODA, K.; IHARA, I. Discrimination of olive oil adulterated with vegetable oils using dielectric spectroscopy. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 2, p. 167-171, 2010.

MALVIS, A.; SIMON, P.; DUBAJ, T.; SLÁDKOVÁ, A.; HÁZ, A.; JABLONSKÝ, M.; SEKRETÁR, S.; SCHMIDT, S.; KREPS, F.; BURCOVÁ, Z.; HODAIFA, G.; SURINA, I. Determination of the thermal oxidation stability and the kinetic parameters of commercial extra virgin olive oils from different varieties. **Journal of Chemistry**, v. 2019, n. 4567973, p. 1-8, 2019.

MARCHAND, V. Trans fats: what physicians should know. **Paediatrics & Child Health**, v. 15, n. 6, p. 373-378, 2010.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. de. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.

MCGRATH, T. F.; HAUGHEY, S. A.; PATTERSON, J.; FAUHL-HASSEK, C.; DONARSKI, J.; ALEWIJN, M.; VAN RUTH, S.; ELLIOTT, C. T. What are the scientific

challenges in moving from targeted to non-targeted methods for food fraud testing and how can they be addressed? - spectroscopy case study. **Trends in Food Science & Technology**, v. 76, p. 38-55, 2018.

MEDINA, S.; PERESTRELO, R.; SILVA, P.; PEREIRA, J. A. M.; CÂMARA, J. S. Current trends and recent advances on food authenticity technologies and chemometric approaches. **Trends in Food Science & Technology**, v. 85, p. 163-176, 2019.

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**, v. 91, p. 391-408, 2019.

MERÇON, F. O que é uma gordura *trans*? **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 2, p. 78-83, 2010.

MOY, G. G. The role of whistleblowers in protecting the safety and integrity of the food supply. **Nature Partner Journals Science of Food**, v. 2, n. 8, p. 1-5, 2018.

NAKONIECZNA, A.; PASZKOWSKI, B.; WILCZEK, A.; SZYPLÓWSKA, A.; SKIERUCHA, W. Electrical impedance measurements for detecting artificial chemical additives in liquid food products. **Food Control**, v. 66, p. 116-129, 2016.

NAVAS HERNÁNDEZ, P. B.; CARRASQUERO DURÁN, A. Chemical and sensory characterization of corn oil flavoured by citrus. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, p. 1-11, 2020.

PENG, G.-J.; CHANG, M.-H.; FANG, M.; LIAO, C.-D.; TSAI, C.-F.; TSENG, S.-H.; KAO, Y.-M.; CHOU, H.-K.; CHENG, H.-F. Incidents of major food adulteration in Taiwan between 2011 and 2015. **Food Control**, v. 72, p. 145-152, 2017.

PRZYBYLSKI, R.; ESKIN, N. A. M. Oil composition and properties. *In*: DAUN, J. K.; ESKIN, N. A. M.; HICKLING, D. (ed.). **Canola: chemistry, production, processing, and utilization**. Urbana: AOCS Press, 2011. p. 189-227.

PRZYKAZA, K.; NIKOLAICHUK, H.; KOZUB, A.; TOMASZEWSKA-GRAS, J.; PERSURIC, Z.; PAVELIC, S. K.; FORMAL, E. Newly marketed seed oils. What we can learn from the current status of authentication of edible oils. **Food Control**, v. 130, n. 108349, p. 1-13, 2021.

R CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. Version 3.6.3. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2020. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso em: 4 mar. 2020.

RADOVANOVIC, M.; ILIC, M.; PASTOR, K.; ACANSKI, M.; PANIC, S.; SRDIC, V. V.; RANDJELOVIC, D.; KOJIC, T.; STOJANOVIC, G. M. Rapid detection of olive oil blends using a paper-based portable microfluidic platform. **Food Control**, v. 124, n. 107888, p. 1-9, 2021.

REHMAN, M.; ABU IZNEID, B. A. J. A.; ABDULLAH, M. Z.; ARSHAD, M. R. Assessment of quality of fruits using impedance spectroscopy. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 6, p. 1303-1309, 2011.

REZENDE, D. B. de. **Remoção de ácidos graxos livres do óleo da polpa do fruto da macaúba projeto básico visando o acoplamento em usinas de biodiesel**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

RODRIGUES, D. R. **Estudo sobre o emprego de quimiometria em espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

SACCO, A. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: a short review. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 27, p. 22-31, 2018.

SAIRIN, M. A.; AMIRA, N.; AZIZ, S. A.; SUCIPTO, S.; ROKHANI, F. Z. Design of portable wireless impedance spectroscopy for sensing lard as adulterant in palm oil. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 230, n. 012021, p. 1-9, 2019. International Conference on Green Agro-industry and Bioeconomy, 2018, East Java, Indonesia.

SANTOS, A. R. dos. **Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SHAHIDI, S. (EHSAN); KOCH, C. R.; BHATTACHARJEE, S.; SADRZADEH, M. Dielectric behavior of oil-water emulsions during phase separation probed by electrical impedance spectroscopy. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 243, p. 460-464, 2017.

SHIOZAWA, S.; BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium data for fatty systems containing monoacylglycerols and diacylglycerols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 8, p. 2371-2379, 2015.

SILVA, G. F. da. **Aplicação da técnica de espectroscopia de impedância de corrente alternada na caracterização de matrizes cimentícias**. 2020. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia Civil) - Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, 2020.

SILVEIRA, D.; ALVES, E. **Safra gaúcha de azeite de oliva atinge 200 mil litros e conquista prêmios internacionais**. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural, 2021. Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/safra-gaucha-de-azeite-de-oliva-atinge-200-mil-litros-e-conquista-premios-internacionais>. Acesso em: 31 ago. 2021.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA, W. G. de. **Análise experimental da transmissão de energia sem fios por modos ressonantes**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Uberlândia, [Uberlândia], 2016.

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

TIBOLA, C. S.; SILVA, S. A. da.; DOSSA, A. A.; PATRICIO, D. I. Economically motivated food fraud and adulteration in Brazil: incidents and alternatives to minimize occurrence. **Journal of Food Science**, v. 83, n. 8, p. 2028-2038, 2018.

TOMM, G. O.; WIETHÖLTER, S.; DALMAGO, G. A.; SANTOS, H. P. dos. **Tecnologia para produção de canola no Rio Grande do Sul**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2009. 41 p. html. (Embrapa Trigo. Documentos Online, 113). Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do113.htm. Acesso em: 21 jun. 2021.

UDDIN, M. S.; DAS, H. T.; MAIYALAGAN, T.; ELUMALAI, P. Influence of designed electrode surfaces on double layer capacitance in aqueous electrolyte: insights from standard models. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 445-453, 2018.

UNGER, E. H. Processing. *In*: DAUN, J. K.; ESKIN, N. A. M.; HICKLING, D. (ed.). **Canola: chemistry, production, processing, and utilization**. Urbana: AOCS Press, 2011. p. 163-188.

VALLI, E.; BENDINI, A.; BERARDINELLI, A.; RAGNI, L.; RICCÒ, B.; GROSSI, M.; TOSCHI, T. G. Rapid and innovative instrumental approaches for quality and authenticity of olive oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 11, p. 1601-1619, 2016.

VAN RUTH, S. M.; HUISMAN, W.; LUNING, P. A. Food fraud vulnerability and its key factors. **Trends in Food Science & Technology**, v. 67, p. 70-75, 2017.

VANSTONE, N.; MOORE, A.; MARTOS, P.; NEETHIRAJAN, S. Detection of the adulteration of extra virgin olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometric techniques. **Food Quality and Safety**, v. 2, n. 4, p. 189-198, 2018.

VIEIRA NETO, J.; OLIVEIRA, A. F. de.; OLIVEIRA, N. C. de.; DUARTE, H. da S. S.; GONÇALVES, E. D. **Aspectos técnicos da cultura da oliveira**. Belo Horizonte: Epamig, 2008. 56 p. (Epamig. Boletim Técnico, 88). Disponível em: <http://www.epamig.br/download/bt88-aspectos-tecnicos-da-cultura-da-oliveira/?wpdmdl=1879&refresh=6193d9934df7d1637079443>. Acesso em: 16 nov. 2021.

VILAR, J.; PEREIRA, J. E. (coord.). **International olive growing: worldwide analysis and summary**. 1. ed. Spain: Fundación Caja Rural de Jaén, 2018.

WADOOD, S. A.; BOLI, G.; XIAOWEN, Z.; HUSSAIN, I.; YIMIN, W. Recent development in the application of analytical techniques for the traceability and authenticity of food of plant origin. **Microchemical Journal**, v. 152, n. 104295, p. 1-13, 2020.

WU, L.; OGAWA, Y.; TAGAWA, A. Electrical impedance spectroscopy analysis of eggplant pulp and effects of drying and freezing-thawing treatments on its impedance characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 2, p. 274-280, 2008.

ZAMBIAZI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M. W.; MENDONÇA, C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 111-120, 2007.

ŻYWICA, R.; BANACH, J. K. Simple linear correlation between concentration and electrical properties of apple juice. **Journal of Food Engineering**, v. 158, p. 8-12, 2015.

**APÊNDICE A - AVALIAÇÃO DOS AJUSTES REALIZADOS PARA OS MODELOS
DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES PARA ADULTERAÇÃO COM
ÓLEO DE MILHO**

Tabela 1A - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração
com óleo de milho

(continua)

Modelo de circuito	RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Amostra controle (0,0 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	54,20168	16,93718	23,51959	261,5023	266,8311
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	3,988438	12,88068	48,49811	239,2034	244,5322
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	18,42836	12,98537	28,22317	243,6208	248,9496
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	32,85885	13,74098	14,20622	249,8263	255,1551
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	43,52654	15,00997	15,15274	255,0716	260,4004
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	55,99712	33,8827	17,32357	305,1745	309,1711
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	255,9888	224,9738	281,2515	399,4148	403,4114
Circuito 4 - Ressonante	11,74628	98,53896	425,367	353,7611	359,0899
Amostra 1 (0,1 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	74,31263	25,67123	33,44554	283,4267	288,7555
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	9,011963	18,48121	61,12453	259,9122	265,241
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,24448	19,2196	34,74995	266,0619	271,3907
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	48,53989	20,84544	19,27719	272,5710	277,8998
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	61,26339	22,87719	23,77811	277,5214	282,8502
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	54,74301	43,41749	21,69488	318,3626	322,3592
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	150,3400	144,1825	247,2206	373,8170	377,8136
Circuito 4 - Ressonante	46,79235	77,16271	430,0651	336,6725	342,0013
Amostra 2 (0,2 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	65,8317	21,48517	29,28054	274,4199	279,7487
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	6,81108	15,8669	55,69369	251,3153	256,6441
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	25,37479	16,29184	31,82531	256,8899	262,2188
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	42,25535	17,52468	17,05149	263,3537	268,6825
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	54,15418	19,20498	20,24514	268,4164	273,7452
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	64,95136	41,7605	20,0949	316,6679	320,6645

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 1A - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração com óleo de milho

(continuação)

Modelo de circuito	RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	188,1477	174,9452	262,1197	384,9277	388,9244
Circuito 4 - Ressonante	33,62068	85,87989	428,2396	343,8962	349,225
Amostra 3 (0,3 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	62,12163	19,95417	27,5517	270,2467	275,5756
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	5,953838	14,94795	52,68029	247,4172	252,746
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	23,16556	15,25994	30,20733	252,6566	257,9854
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	39,29257	16,33396	15,90308	259,0513	264,3801
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	50,80894	17,87187	18,7636	264,1567	269,4855
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	66,68494	40,52436	19,38347	314,8503	318,8469
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	207,4623	190,4893	268,1631	389,8424	393,839
Circuito 4 - Ressonante	27,88904	89,43723	424,0432	346,8896	352,2184
Amostra 4 (0,4 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	65,51155	21,76218	29,1994	274,4155	279,7443
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	6,109521	15,87043	55,77525	250,831	256,1598
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	24,74271	16,29605	31,82804	256,4226	261,7514
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	41,70885	17,52784	16,87127	263,009	268,3379
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	53,69302	19,24307	20,09278	268,2006	273,5294
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	63,67778	41,51367	20,04523	316,0019	319,9985
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	189,1026	174,9166	261,8561	384,939	388,9356
Circuito 4 - Ressonante	32,27139	86,25433	425,4946	344,1891	349,5179
Amostra 5 (0,5 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	70,56022	24,52461	32,44646	280,8664	286,1952
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	9,563129	18,00799	58,43026	258,711	264,0398
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	29,28687	18,60814	33,30942	264,3968	269,7256
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	46,30135	20,08818	18,64476	270,4512	275,78
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	58,17137	21,98182	23,04459	275,1113	280,4401
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	53,86168	41,57187	21,14021	316,0046	320,0012
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	155,1608	145,5441	249,334	374,1531	378,1497
Circuito 4 - Ressonante	46,52093	78,17087	430,2108	337,3436	342,6724

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 1A - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração com óleo de milho

(continuação)

Modelo de circuito	RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Amostra 6 (0,6 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	71,5468	25,42697	32,976	282,9084	288,2372
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	10,35083	18,71944	59,03654	261,3119	266,6407
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,23443	19,35077	33,65266	266,8839	272,2128
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	47,11489	20,88394	18,99255	272,7226	278,0514
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	58,89508	22,8486	23,53782	277,2304	282,5593
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	47,55185	40,51487	21,25684	314,4940	318,4906
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	150,5235	139,1584	244,8455	371,5783	375,5750
Circuito 4 - Ressonante	46,25891	77,29755	427,2878	336,4864	341,8152
Amostra 7 (0,7 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	69,89284	24,03297	31,66527	279,9077	285,2365
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	1,20917	16,28641	64,50890	251,0784	256,4072
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	23,35253	16,83943	36,16122	257,8922	263,2210
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	42,84422	18,52820	18,42934	266,1463	271,4751
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	56,43830	20,89907	21,66600	272,5521	277,8809
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	55,93135	41,67540	20,82710	316,2564	320,2530
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	160,3435	152,3579	251,4198	376,8552	380,8518
Circuito 4 - Ressonante	36,28824	82,26281	428,5196	341,2346	346,5635
Amostra 8 (0,8 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	76,55104	27,34627	34,81387	286,1714	291,5003
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,626294	18,83271	63,5176	260,8376	266,1664
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,09414	19,66351	35,88764	267,4687	272,7975
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	49,15900	21,49747	19,66887	274,4658	279,7946
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	62,43650	23,81907	24,71777	279,7816	285,1104
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	48,73769	43,03406	22,09492	317,6801	321,6767
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	138,9780	134,4613	240,5977	369,8883	373,8849
Circuito 4 - Ressonante	48,84028	75,12739	424,9656	334,9711	340,2999
Amostra 9 (0,9 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	78,92787	28,52424	36,2368	288,7741	294,1029

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 1A - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração com óleo de milho

(conclusão)

Modelo de circuito	RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,643851	19,33225	66,53122	262,2876	267,6165
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,96920	20,37302	37,58761	269,3843	274,7132
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	50,29298	22,4136	20,68524	276,6615	281,9903
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	63,77846	25,00291	25,84275	282,1428	287,4717
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	41,23459	42,14054	22,44353	316,5798	320,5764
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	126,3743	123,2266	234,6454	364,9529	368,9495
Circuito 4 - Ressonante	52,97174	72,29021	428,1851	332,6102	337,9391
Amostra 10 (1,0 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	71,89137	30,11355	36,67856	290,2739	295,6027
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,181999	20,61765	65,84237	265,9549	271,2837
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	26,02849	21,41622	37,62688	271,7209	277,0497
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	41,12552	23,14852	20,78255	277,7041	283,0329
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	52,91152	25,86171	25,17748	282,6592	287,9880
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	21,61982	36,37682	21,85583	306,8995	310,8961
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	111,8563	102,2014	222,6375	354,0722	358,0688
Circuito 4 - Ressonante	59,03746	67,98287	427,1580	328,5847	333,9135
Amostra 11 (etanol)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	78,78878	30,26814	37,57059	291,4772	296,8060
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,62245	20,20889	67,65763	264,8158	270,1446
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,11520	21,39066	38,30419	271,8308	277,1596
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	48,08891	23,57681	21,22044	278,879	284,2078
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	61,14274	26,43061	26,62129	284,3154	289,6443
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	29,08343	39,89941	22,66059	312,6436	316,6402
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	113,7641	109,166	224,8062	358,1492	362,1458
Circuito 4 - Ressonante	57,05849	68,95395	423,4707	329,7145	335,0433

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

**APÊNDICE B - AVALIAÇÃO DOS AJUSTES REALIZADOS PARA OS MODELOS
DE CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES PARA ADULTERAÇÃO COM
ÓLEO DE CANOLA**

Tabela 1B - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração
com óleo de canola

(continua)

Modelo de circuito	RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Amostra controle (0,0 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	54,20168	16,93718	23,51959	261,5023	266,8311
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	3,988438	12,88068	48,49811	239,2034	244,5322
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	18,42836	12,98537	28,22317	243,6208	248,9496
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	32,85885	13,74098	14,20622	249,8263	255,1551
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	43,52654	15,00997	15,15274	255,0716	260,4004
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	55,99712	33,8827	17,32357	305,1745	309,1711
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	255,9888	224,9738	281,2515	399,4148	403,4114
Circuito 4 - Ressonante	11,74628	98,53896	425,367	353,7611	359,0899
Amostra 1 (0,1 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	69,33586	23,05587	30,74073	277,542	282,8709
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,138499	16,57561	57,31462	253,8523	259,1811
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	26,88852	17,10327	32,62071	259,7307	265,0596
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	44,65535	18,46243	17,56507	266,3789	271,7077
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	57,11567	20,25557	21,4447	271,5168	276,8457
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	65,46454	43,60368	20,84096	318,8866	322,8833
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	176,4817	167,4608	257,8031	382,5216	386,5182
Circuito 4 - Ressonante	37,64834	83,22134	425,1915	341,7739	374,1027
Amostra 2 (0,2 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	75,52988	25,85971	33,76705	283,6022	288,931
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,449414	18,00226	62,38835	258,2991	263,6279
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	29,57898	18,81472	35,37643	264,9205	270,2493
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	48,8106	20,52291	19,32367	272,0281	277,357
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	62,16689	22,65666	23,90592	277,3966	282,7255
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	57,90728	44,68922	21,97443	320,0544	324,051

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 1B - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração com óleo de canola

(continuação)

Modelo de circuito	RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	148,8326	145,6986	247,3289	374,5524	378,5491
Circuito 4 - Ressonante	46,90469	77,21052	428,7955	336,8931	342,2219
Amostra 3 (0,3 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	77,83479	26,60931	34,84168	285,3075	290,6364
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,430587	18,24719	63,29672	259,1127	264,4415
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,45894	19,15608	35,80542	266,1086	271,4374
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	50,30542	20,99445	19,63281	273,4968	278,8256
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	64,04586	23,26482	24,86929	279,0175	284,3463
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	55,75962	45,00293	22,48428	320,6473	324,6439
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	140,7299	139,9711	242,8801	372,3254	376,322
Circuito 4 - Ressonante	49,84454	75,4437	424,463	335,436	340,7648
Amostra 4 (0,4 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	75,13595	28,14501	35,90102	287,8237	293,1526
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	10,12417	19,903	63,65324	264,4659	269,7947
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	31,02572	20,79439	36,32356	270,5947	275,9235
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	48,18823	22,63549	20,63606	276,7941	282,1229
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	60,3575	25,01154	25,67002	281,5736	286,9024
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	35,55609	39,73444	22,03074	312,6928	316,6894
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	124,869	117,2831	233,0741	361,9408	365,9374
Circuito 4 - Ressonante	56,72485	71,01243	430,4604	331,2774	336,6062
Amostra 5 (0,5 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	76,31156	27,1892	34,98349	286,1472	291,4761
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	8,807082	18,94618	63,05997	261,5781	266,907
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,81567	19,83656	35,79213	268,067	273,3958
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	49,39073	21,64337	19,92427	274,8012	280,13
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	62,33552	23,99366	24,97661	279,9107	285,2395
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	47,24768	42,50835	22,08327	317,098	321,0947
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	136,4932	131,7035	240,1247	368,617	372,6137
Circuito 4 - Ressonante	51,29768	74,22716	427,7787	334,0951	339,4239

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 1B - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração com óleo de canola

(continuação)

Modelo de circuito	RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Amostra 6 (0,6 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	75,70017	28,93102	36,45855	289,2213	294,5502
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	8,810511	20,06289	65,52297	264,6151	269,9439
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,04806	21,06095	37,32199	270,9976	276,3265
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	47,28191	23,0131	20,92618	277,4729	282,8018
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	59,66838	25,6393	25,89535	282,5045	287,8333
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	31,40184	39,40094	22,2274	311,6884	315,685
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	119,8506	112,5715	229,1574	359,7122	363,7088
Circuito 4 - Ressonante	56,57901	70,18684	429,4524	330,679	336,0079
Amostra 7 (0,7 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	78,00919	29,02679	36,73754	289,3810	294,7098
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	8,400671	19,71821	66,14048	263,5945	268,9233
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,91039	20,80067	37,52896	270,4602	275,789
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	49,29810	22,8496	20,91964	277,4088	282,7376
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	62,29558	25,46614	26,21939	282,6981	288,0269
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	35,72802	40,78837	22,45723	314,3024	318,299
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	120,6121	116,1895	230,796	361,5743	365,5709
Circuito 4 - Ressonante	56,44314	70,5579	427,8248	331,0011	336,3299
Amostra 8 (0,8 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	65,15705	29,63661	36,32805	289,5341	294,8629
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,994692	20,92168	64,12661	267,0518	272,3807
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	25,09934	21,46553	36,86383	272,1958	277,5246
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	38,94582	22,97017	20,59064	277,5649	282,8938
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	50,09888	25,47246	24,73258	282,1299	287,4587
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	18,99372	35,10787	21,65746	304,6061	308,6027
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	110,7873	98,96843	221,5387	352,2396	356,2362
Circuito 4 - Ressonante	61,91545	66,96687	428,9953	327,6884	333,0172
Amostra 9 (0,9 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	69,47796	29,21376	36,10897	288,8351	294,1639

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 1B - Valores dos índices estatísticos para cada amostra e modelo, para adulteração com óleo de canola

(conclusão)					
Modelo de circuito	RMSE	MAE	MRPE	AIC	BIC
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,310319	20,29585	64,70522	265,3266	270,6554
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	25,35328	20,94007	37,04424	270,8111	276,1399
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	39,88357	22,55016	20,56697	276,5479	281,8768
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	51,20087	25,08914	24,71261	281,3373	286,6661
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	21,09965	35,45396	21,61462	305,2758	309,2724
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	112,6026	101,3936	223,1464	353,5595	357,5561
Circuito 4 - Ressonante	60,00674	68,15404	429,7167	328,6784	334,0072
Amostra 10 (1,0 v/v)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	38,31284	25,63652	29,11451	280,5248	285,8536
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	10,10185	17,85771	58,54201	258,0073	263,3362
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	0,1739214	16,8566	33,69445	259,3654	264,6942
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	9,305801	17,21086	16,91468	262,8529	268,1817
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	17,54021	19,14169	14,91994	267,5756	272,9044
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	1,223925	25,10253	19,57356	283,0782	287,0748
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	98,54102	76,49018	208,6749	337,5001	341,4968
Circuito 4 - Ressonante	68,54431	62,6834	431,0264	324,1913	329,5202
Amostra 11 (etanol)					
Circuito 1 - Becchi-Helmholtz	78,78878	30,26814	37,57059	291,4772	296,8060
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-10}$)	7,622447	20,20889	67,65763	264,8158	270,1446
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-9}$)	30,1152	21,39066	38,30419	271,8308	277,1596
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-8}$)	48,08891	23,57681	21,22044	278,879	284,2078
Circuito 2 - CPE ($T=10^{-7}$)	61,14274	26,43061	26,62129	284,3154	289,6443
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-7}$)	29,08343	39,89941	22,66059	312,6436	316,6402
Circuito 3 - Camada dupla ($C_{sol}=10^{-8}$)	113,7641	109,166	224,8062	358,1492	362,1458
Circuito 4 - Ressonante	57,05849	68,95395	423,4707	329,7145	335,0433

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

APÊNDICE C - TÉCNICAS PARA AVALIAR ADULTERAÇÃO DE AZEITE COM OUTROS ÓLEOS VEGETAIS

Tabela 1C - Técnicas aplicadas em azeite extra virgem para avaliar adulteração com outros óleos vegetais

(continua)

Técnica	Adulterantes	Principais resultados	Precisão	Referência
Espectroscopia dielétrica	Óleos de milho, canola, soja, cártamo, gergelim e perilla	- Os espectros resultantes, sobre a elevação da quantidade (0%-100%) em azeite de oliva, de óleo de canola, como de óleo de milho, de soja, de gergelim e perilla, acabaram se elevando; - Na aplicação que eles fizeram de PCA, no que diz respeito às quantidades discriminadas, obtiveram sucesso; - Já sobre quantidades previstas, tiveram êxito com um modelo sobre PLS; - Apontam que há necessidade de que com PCA e PLS, seja feita uma melhor avaliação da adulteração com tipo de óleo similar (cártamo).	<5% 5% - óleos de milho, canola, soja e gergelim; 2% - óleo de perilla.	Lizhi, Toyoda e Ihara (2010)
Espectrometria de massa de ionização por eletropulverização de infusão direta	Azeite comum	- A adulteração foi identificada com sucesso, pelo uso de PCA e HCA.	1%	Alves <i>et al.</i> (2010)
Espectroscopia no infravermelho próximo	Óleos de milho, girassol, canola e soja	- Amostras com adulteração foram distinguidas da amostra sem adulteração por PCA, tratando-se particularmente de óleo de milho como adulterante (2,7% a 25%); - Em ausência de amostragem sem adulterante (controle), também se identificou a presença de óleos de milho, de canola, de soja e de girassol por PCA com modelagem independente suave de analogia de classe.	Análise com amostra não adulterada: 2,7% - óleo de milho. Análise sem amostra não adulterada: 20% - milho; 20% - girassol; 15% - soja; 10% - canola.	Vanstone <i>et al.</i> (2018)
Espectrometria de mobilidade iônica de fotoionização ultravioleta	Óleos de milho, girassol e sementes	- A diferenciação do azeite com estes óleos adulterantes é dada por PC-LDA-kNN; - PLS: quantificação do adulterante.	10%	Garrido-Delgado, Muñoz-Pérez e Arce (2018)
Cromatografia líquida de ultra-alta performance com detecção de aerossol carregado	Óleos de canola, soja, semente de uva, girassol com alto teor oleico e	- Por PCA, através dos TAGs, foi possível verificar estas adulterações.	10% - óleo de canola; 10% - óleo de soja; 10% - óleo de cártamo;	Green <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Elaborada pela autora (2021), com base nas referências acima identificadas.

Tabela 1C - Técnicas aplicadas em azeite extra virgem para avaliar adulteração com outros óleos vegetais

(conclusão)

Técnica	Adulterantes	Principais resultados	Precisão	Referência
	cártamo com alto teor oleico		5% - óleo de semente de uva; 5% - óleo de girassol.	
Língua eletrônica voltamétrica	Óleos de soja, girassol e milho	- Através de PLS houve correlações ótimas de sinais voltamétricos e conteúdo de polifenóis; - Pela origem botânica dos óleos testados, se deu por quimiometria, diferenciação e classificação; - Na identificação dos óleos adulterantes (<10%) tiveram bom êxito com PLS-DA e PLS.	<10%	Apetrei e Apetrei (2014)

Fonte: Elaborada pela autora (2021), com base nas referências acima identificadas.