

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
CAMPUS GOVERNADOR VALADARES
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DA VIDA
DEPARTAMENTO DE FARMÁCIA

RAFAELA MARCELINO ROSA XAVIER

**AVALIAÇÃO DE ÍNDICES DE IDENTIDADE E QUALIDADE DE AMOSTRAS
DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM, EM COMPARAÇÃO COM ÓLEO
DE SOJA: PROBLEMATIZAÇÃO E PROPOSTA DE POTENCIAIS MÉTODOS
ELETROANALÍTICOS**

GOVERNADOR VALADARES,

2023

RAFAELA MARCELINO ROSA XAVIER

**AVALIAÇÃO DE ÍNDICES DE IDENTIDADE E QUALIDADE DE AMOSTRAS
DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM, EM COMPARAÇÃO COM ÓLEO
DE SOJA: PROBLEMATIZAÇÃO E PROPOSTA DE POTENCIAIS MÉTODOS
ELETROANALÍTICOS**

Artigo elaborado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, requisito obrigatório à obtenção de menção da disciplina e título de bacharel em farmácia.

Orientador: Wesley William Golçalves Nascimento

Coorientadora: Andrea Alves Simiqueli

Coorientadora: Michele Correa Bertoldi

GOVERNADOR VALADARES,

2023

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Marcelino Rosa Xavier, Rafaela .

Avaliação de Índices de Identidade e Qualidade de amostras de Azeite de Oliva Extravirgem, em Comparação com Óleo de Soja: Problematização e Proposta de Potenciais Métodos Eletroanalíticos / Rafaela Marcelino Rosa Xavier. -- 2023.

10 f. : il.

Orientador: Wesley William Gonçalves Nascimento

Coorientadoras: Andrea Alves Simiqueli , Michele Correa Bertoldi

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade

Federal de Juiz de Fora, Campus Avançado de Governador

Valadares, Instituto de Ciências da Vida - ICV, 2023.

1. Detecção de Adulteração. 2. Métodos analíticos. 3.

Espectroscopia de Impedância Elétrica. 4. Inovação tecnológica. I.

William Gonçalves Nascimento , Wesley , orient. II. Alves Simiqueli ,

Andrea , coorient. III. Correa Bertoldi, Michele , coorient. IV. Título.

RAFAELA MARCELINO ROSA XAVIER

Artigo elaborado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, requisito obrigatório à obtenção de menção da disciplina e título de bacharel em farmácia.

Aprovada em: 13 de dezembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Presidente da Banca: Wesley William Gonçalves Nascimento
Universidade Federal de Juiz de Fora / *Campus- Gv*

Examinadora 1: Andrea Alves Simiqueli
Universidade Federal de Juiz de Fora / *Campus- Gv*

Examinador 2: Maiara Roodrigues Salvador
Universidade Federal de Juiz de Fora / *Campus- Gv*

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e namorado que me inspiram e me auxiliaram na realização da conclusão do curso de Farmácia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a oportunidade de conclusão desta etapa a Deus, por iluminar meu caminho, pela minha vida, e por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo do curso.

Agradeço aos meus pais, irmão, cunhada, sobrinho e meu namorado Lucas, por nunca medirem esforços para me ajudar, apoiar, incentivar, por acreditarem no meu potencial e compreenderem minha ausência enquanto eu me dedicava a realização deste trabalho.

Ao professor Wesley por ter sido meu orientador e ter desempenhado tal função com dedicação e amizade, às professoras Andrea e Michele por terem sido minhas coorientadoras e desempenharem esta função com muita dedicação. Aos professores Ângelo e Maiara por toda colaboração para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Agradeço por todo ensinamento, correções e auxílio prestados por vocês.

EPÍGRAFE

“ Entregas o teu caminho ao teu Deus,
confia nele, e o mais ele fará. ”

Salmos 37: 5.

O trabalho a seguir foi desenvolvido seguindo as normativas para submissão de artigos acadêmicos do periódico **Research, Society and Development**, disponível no seguinte sítio eletrônico: <<https://rsdjournal.org/index.php/rsd/about/submissions>>.

Avaliação de Índices de Identidade e Qualidade de amostras de Azeite de Oliva Extravirgem, em Comparação com Óleo de Soja: Problematização e Proposta de Potenciais Métodos Eletroanalíticos

Assessment of Identity and Quality Indexes of Extra Virgin Olive Oil Samples, in Comparison with Soybean Oil: Problematization and Proposal of Potential Electroanalytical Methods

Evaluación de índices de identidad y calidad de muestras de aceite de oliva virgen extra, en comparación con el aceite de soja: problematización y propuesta de posibles métodos electroanalíticos

Rafaela Marcelino Rosa Xavier; Maiara Rodrigues Salvador; Michele Correa Bertoldi; Ângelo Márcio Leite Denadai; Andrea Alves Simiqueli; Wesley William Gonçalves Nascimento.

Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Governador Valadares – Minas Gerais – Brasil.

Resumo

A indústria de produção de azeite é um segmento importante no Brasil e no mundo, com impactos significativos na economia do setor alimentício e, tem sido o principal alvo de fraudes e adulterações alimentares na última década devido seu alto valor nutricional e econômico, o que representa uma ameaça à segurança alimentar. A adulteração mais comum no azeite extravirgem (EVOO) é a adição de óleos comestíveis mais baratos e de baixa qualidade, especialmente óleo de soja e azeite refinado. Portanto, este trabalho tem como objetivo comparar indicadores de identidade e qualidade em amostras comerciais de EVOO e óleo de soja, utilizando métodos tradicionais, discutindo e problematizando possíveis limitações desses métodos na detecção de adulterações. Além disso, foram realizados estudos de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS) em EVOO e óleo de soja para avaliar o potencial uso desta técnica como método complementar para autenticar e controlar a adulteração de EVOO. Os resultados indicaram que os métodos oficiais (coeficiente de extinção específico e índice de saponificação), são capazes de identificar a adição de óleo de soja na proporção de 25% (v/v) e as técnicas eletroanalíticas aparecem como uma boa alternativa por apresentarem diferenças significativas em seus espectros contribuindo, no futuro, para a caracterização e controle de qualidade de óleos vegetais, além de, serem técnicas de fácil aquisição de dados e, portanto, rápidas, práticas e de baixo custo. O EIS tem sido usado para detectar adulteração em outros alimentos (por exemplo, leite e mel).

Palavras-chave: Detecção de Adulteração; Métodos analíticos; Espectroscopia de Impedância Elétrica; Inovação tecnológica.

Abstract

The olive oil production industry is an important segment in Brazil and the world, with significant impacts on the economy of the food sector and has been the main target of fraud and food adulteration in the last decade due to its high nutritional and economic value, which represents a threat to food security. The most common adulteration in extra virgin olive oil (EVOO) is the addition of cheaper, low-quality edible oils, especially soybean oil and refined olive oil. Therefore, this work aims to compare identity and quality indicators in commercial samples of EVOO and soybean oil, using traditional methods, discussing and problematizing possible limitations of these methods in detecting adulterations. Additionally, Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) studies were performed on EVOO and soybean oil to evaluate the potential use of this technique as a complementary method to authenticate and control EVOO adulteration. The results indicated that the official methods (specific extinction coefficient and saponification index) are capable of identifying the addition of soybean oil in a proportion of 25% (v/v) and electroanalytical techniques appear as a good alternative as they present differences significant in their spectra contributing, in the future, to the characterization and quality control of vegetable oils, in addition to being techniques for easy data acquisition and, therefore, fast, practical and low cost. EIS has been used to detect adulteration in other foods (e.g. milk and honey).

Keywords: Adulteration Detection; Analytical Methods; Electrical Impedance Spectroscopy; Technology Innovation.

Resumen

La industria productora de aceite de oliva es un segmento importante en Brasil y el mundo, con importantes impactos en la economía del sector alimentario y ha sido el principal blanco de fraude y adulteración de alimentos en la última década debido a su alto valor nutricional y económico, que representa una amenaza para la seguridad alimentaria. La adulteración más común del aceite de oliva virgen extra (AOVE) es la adición de aceites comestibles más baratos y de baja calidad, especialmente aceite de soja y aceite de oliva refinado. Por tanto, este trabajo tiene como objetivo comparar indicadores de identidad y calidad en muestras comerciales de AOVE y aceite de soja, utilizando métodos tradicionales, discutiendo y problematizando posibles limitaciones de estos métodos en la detección de adulteraciones. Además, se realizaron estudios de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS) en AOVE y aceite de soja para evaluar el uso potencial de esta técnica como método complementario para autenticar y controlar la adulteración del AOVE. Los resultados indicaron que los métodos oficiales (coeficiente de extinción específico e índice de saponificación) son capaces de identificar la adición de aceite de soja en una proporción del 25% (v/v) y las técnicas electroanalíticas aparecen como una buena alternativa ya que presentan diferencias significativas en su espectros que contribuirán, en el futuro, a la caracterización y control de calidad de los aceites vegetales, además de ser técnicas de fácil adquisición de datos y, por tanto, rápidas, prácticas y de bajo coste. La EIS se ha utilizado para detectar adulteración en otros alimentos (por ejemplo, leche y miel).

Palabras clave: Detección de manipulación; Métodos analíticos; Espectroscopia de Impedancia Eléctrica; Innovación tecnológica.

1. Introdução

O azeite de oliva é o produto obtido somente do fruto da oliveira (*Olea europaea L.*) excluído todo e qualquer óleo obtido pelo uso de solvente, por processo de re-esterificação ou pela mistura com outros óleos, independentemente de suas proporções. O produto é classificado em azeite de oliva, azeite de oliva refinado e azeite de oliva virgem, de acordo com a matéria-prima, processos de obtenção e procedimentos tecnológicos utilizados (Brasil, 2012). O azeite de oliva virgem é o produto extraído do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle de temperatura adequada, podendo, ainda, ser submetido aos tratamentos de lavagem, decantação, centrifugação e filtração. Este é adicionalmente classificado em função dos seus requisitos de identidade e qualidade incluindo percentual de acidez livre, índice de peróxidos e da extinção específica no ultravioleta, sendo categorizado em extravirgem (acidez $\leq 0,8\%$), virgem (acidez $\leq 2,0\%$) e lampante (acidez $\geq 2,0\%$) (Brasil, 2012).

O Azeite de Oliva Extra Virgem (AOEV) é considerado como um produto agroindustrial de alto valor nutricional, em decorrência da presença de compostos fenólicos e ácidos graxos monoinsaturados em sua composição, o que confere diversos benefícios à saúde dos consumidores, como por exemplo, ação antioxidante, anti-inflamatória, antitumoral e osteoprotetor (Bounegru, 2021). Considerando o seu amplo consumo mundial, alto valor agregado e, conseqüentemente, o alto impacto econômico da sua comercialização, a nível nacional e internacional, o AOEV tem sido alvo de tentativas de fraudes, por meio da adição de produtos de origem vegetal, como óleos comestíveis e azeites com padrão de qualidade inferior, sem a devida descrição no rótulo do produto (Tarapoulouzi, 2022). Sendo assim, o controle eficaz, preciso e rápido de adulterações em azeites de oliva virgem, principalmente o azeite de oliva extra virgem, tem sido de extrema importância para manter a confiabilidade destes produtos no mercado, bem como manter as especificações de qualidade e identidade estabelecidas pela legislação vigente (Brasil, 2012).

Atualmente, são aplicados métodos analíticos padrão e modernos, para identificar possíveis fraudes e adulterações em amostras de azeite de oliva extra virgem. Os métodos analíticos padrão são incorporados no quadro legislativo para garantir a segurança e equidade do comércio de azeite. A nível global, os padrões de comércio de azeite foram desenvolvidos pelo Codex Alimentarius CODEX STAN 33-1981; estes padrões foram adotados pelas principais organizações e países do mundo, pelo Conselho Oleícola Internacional (COI), pela Organização Internacional de Normalização (ISO) e em parte pela União Europeia (EU), descrevendo métodos que avaliam a autenticidade, qualidade e pureza do azeite (Tarapoulouzi, 2022).

No Brasil, os padrões de identidade e qualidade do azeite e os limites de tolerância de cada método analisado estão regulamentados pela Instrução normativa nº 1 de 30 de janeiro de 2012 (Brasil, 2012). Porém, estes métodos podem não identificar adições de adulterantes, por terem sensibilidade limitada. Além disso, são dispendiosos, lentos, utilizam produtos químicos tóxicos, que demandam profissionais treinados para a sua execução, alto consumo de reagentes e preparo da amostra antes da análise.

Desta forma, é descrita na literatura a utilização de outros métodos, como técnicas vibracionais, fluorescência e espectroscopia ultravioleta-visível; técnicas de separação cromatográfica, principalmente cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)) (Tarapoulouzi, 2022) e outras abordagens como o Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) e espectrometria Raman (Jiminez-Lopez, 2020). Entretanto, esses métodos são complexos e laboriosos, demandam uma ampla estrutura analítica e equipamentos de alto custo de aquisição e manutenção, o que dificulta a utilização de processos em linha de produção por indústrias, especialmente de pequeno e médio porte. Desta forma, medidas elétricas surgem como uma metodologia complementar, visto que vem sendo utilizadas para o controle da qualidade e identificação de adulterações em outros alimentos, como a aplicação da espectroscopia de impedância elétrica (EIS) na identificação de fraude ou adulteração em leite e mel (DA SILVA, et al, 2022; NASCIMENTO, et al. 2013). As técnicas eletroanalíticas do tipo EIS possibilitam fácil aquisição de dados e, portanto, são métodos rápidos, práticos e de baixo custo. considerando a importância em verificar a eficácia e precisão dos métodos oficiais de caracterização e avaliação da qualidade de amostras de azeite, bem como a escassez de trabalhos científicos da aplicação da técnica EIS na identificação de adulteração em azeite, o presente artigo objetiva avaliar a identificação de fraudes em azeites de oliva extra virgem, especialmente por adulterações com óleo de soja, a partir de métodos oficiais, caracterizando e discutindo as diferenças observadas por esses métodos para cada tipo de amostra comercial e propositalmente adulterada. Além disso, apresentar de maneira complementar um estudo de EIS com espectros medidos nessas amostras, como uma metodologia potencial para aplicação na caracterização, controle da qualidade e identificação de adulterações em azeites.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras

As amostras de azeite de oliva extra virgem (AOEV) e óleo de soja tipo 2 foram adquiridas em supermercado local na cidade de Governador Valadares - MG, Brasil. As amostras foram mantidas sob condições de temperatura ambiente ($25 \pm 0,5$ °C) e sob proteção da luz.

O AOEV e o óleo de soja utilizados, possuem, respectivamente, origem internacional e nacional. Ambas as amostras comerciais estavam dentro do prazo de validade durante a caracterização físico-química e determinação da impedância elétrica. As análises foram realizadas imediatamente após a abertura das embalagens lacradas dos produtos, até a finalização dos testes 50 dias depois, estando estas armazenadas em local fechado, em temperatura ambiente e protegido da luz.

2.1.1. Preparo de Amostras

2.1.1.1. Métodos de Caracterização Físico-Química

Nas análises de caracterização físico-química, houve a avaliação das amostras comerciais (AOEV e óleo de soja), e da amostra mista em uma proporção de 3:1 (m/m), de AOEV em relação ao óleo de soja, respectivamente. Desta forma, o AOEV adulterado continha 75% de AOEV e 25% óleo de soja.

2.1.1.2. Espectroscopia de Impedância Elétrica

Para viabilizar a análise das amostras de azeite fraudadas com óleo de soja, tornou-se necessária a realização de um pré-tratamento das amostras, pois, não possui capacidade de conduzir sinais elétricos estáveis puros. Logo, adicionou-se o surfactante Tween 80, um surfactante aniônico em concentração de 10% do total da mistura (m/m), antes das análises de impedância elétrica serem executadas.

2.2. Análises dos parâmetros físico-químicos de qualidade

Para a realização da caracterização físico-química das amostras, os métodos utilizados foram os descritos pelo Instituto Adolf Lutz (IAL) (Zenebon, 2008) e American Oil Chemists' Society (AOCS), com modificações (Sociedade Americana de Químicos de Petróleo, 1996), sendo eles Densidade Relativa a 20°C, Índice de Peróxido, Ácidos Graxos Livres, Índice de Saponificação, Coeficiente de Extinção Específica, Índice de Refração e viscosidade (Comportamento reológico - Reômetro Híbrido Dinâmico (DHR1; T.A. Instruments®), com geometria de cilindros concêntricos (aço padrão DIN), acoplado a um cilindro Peltier para controle de temperatura). Todas as análises foram realizadas em triplicata, mantendo o mesmo padrão de vidrarias, temperatura e volume de amostras.

2.3. Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)

As medidas de impedância elétrica foram realizadas em analisador HIOKI, modelo 3170, estimulado por campo elétrico externo alternado com 1 V pico a pico, do tipo onda senoidal, na faixa de frequência de 10 Hz a 2 MHz. Um eletrodo de placa de platina paralelo (constante geométrica $K = 1 \text{ cm}^{-1}$), comumente utilizado para medições de condutividade elétrica de líquidos, foi adaptado ao instrumento. Todas as propriedades elétricas estudadas ($\text{Re}[Z^*]$, $\text{Im}[Z^*]$, Y e Z) foram medidas diretamente pelo analisador de impedância. A Figura 1 mostra o aparato utilizado nos experimentos. A plataforma de software utilizada para obter os espectros e os modelos de correlação foi OriginPro 9.0.0 (64 bits) SR2 b87.

Figura 1: Diagrama simplificado da geometria de uma célula para medições em líquidos.



Fonte: Autoria Própria

3. Resultados e discussão

3.1. Análises dos parâmetros físico-químicos de qualidade

Os parâmetros físico-químicos de qualidade do Azeite de Oliva Extra Virgem e óleo de soja tipo 2 estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de qualidade do Azeite de Oliva Extra Virgem e Óleo de Soja - Tipo 2

	I.P.* (mEq/kg) (p = 0,013)	A.G.L (%)* (p = 0,422)	I.S. (mg KOH/g)* (p= 0,010)	μ a 25 °C (Pa.s)* (p< 0,010)	D.R a 20 °C* (p > 0,050)	I.R * (p <0,050)	K_{270} * (p<0,010)
AOEV	11,040 ± 1,84 ^b	0,80 ± 0,04 ^a	164,33 ± 7,35 ^a	0,068 ± 0,002 ^c	0,91 ± 0 ^a	1,400 ± 0,002 ^a	0,157 ± 0,009504 ^a
Óleo de Soja	5,520 ± 1,84 ^a	0,74 ± 0 ^a	173,53 ± 1,53 ^{a; b}	0,054 ± 0,0003 ^a	0,92 ± 0 ^a	1,440 ± 0,000338 ^b	1,483 ± 0,023 ^c
Amostra Mista	9,813 ± 1,06 ^b	0,74 ± 0 ^a	183,24 ± 4,23 ^b	0,064 ± 0,00015 ^b	0,91 ± 0 ^a	1,407 ± 0,000177 ^a	0,677 ± 0,006 ^b

Fonte: Autoria Própria.

I.P.: Índice de Peróxido; A.G.L (%)*: Ácidos Graxos Livres; I.S. (mg KOH/g)*: Índice de Saponificação; μ a 25 °C (Pa.s)*: Viscosidade; D.R a 20 °C*: Densidade Relativa; I.R *: Índice de refração; K_{270} *: Coeficiente de extinção específica à 270 nm. *Letras diferentes na coluna indicam diferença entre as amostras, ao nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey.*

O teste de Tukey, baseado na amplitude total estudentizada (“studentized range”, em inglês) pode ser utilizado para comparar todo e qualquer contraste entre duas médias de tratamentos. O teste é exato e de uso muito simples quando o número de repetições é o mesmo para todos os tratamentos (Oliveira, 2008). Neste teste, médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si a 5% de significância.

O Índice de Peróxido (I.P.) é um indicador muito sensível no estado inicial de oxidação do azeite, que resulta na deterioração de certos nutrientes, como a vitamina E e ácidos graxos essenciais. A determinação do índice de peróxido baseia-se na determinação de todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio a iodo em meio ácido. Estas substâncias incluem os peróxidos ou outros produtos similares provenientes do processo de oxidação lipídica, os quais podem ser determinados por titulação volumétrica (Mello, 2012). Analisando os resultados I.P da amostra de azeite de oliva extravirgem comercial em comparação à legislação, observou-se que, o resultado obtido foi satisfatório, uma vez que, o valor foi ≤ 20 mEq/kg (Brasil, 2012). Da mesma forma ao comparar o resultado obtido para amostra de óleo de soja comercial o valor encontrado estava de acordo com a instrução normativa nº 46 de 12 de dezembro de 2006 (Brasil, 2006) onde a referência é $>2,5$ mEq/kg. Em contrapartida, analisando os valores de I.P entre o AOEV e o óleo de soja, percebeu-se que há uma diferença significativa quando comparados a legislação; no que se refere ao teste de tukey as amostras de AOEV e amostra mista não diferem entre si a 5% de significância, no entanto ao comparar o óleo de soja com o AOEV e a amostra mista, houve entre elas uma diferença significativa de 5%.

O parâmetro de acidez está diretamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima (fruto ou semente), com a qualidade e o grau de pureza do lipídio e com o processamento (Mello, 2012). Analisando os resultados do AOEV obtidos na tabela 1 e comparando a legislação observou-se que, o valor esperado foi atingido, pois situou-se dentro da faixa de referência $\leq 0,80$ (%), e comparando-o ao óleo de soja e a amostra mista percebeu-se diferença entre eles demonstrando maior concentração de A.G.L ao AOEV, porém, considerando o teste de tukey não há diferença significativa entre elas.

O índice de saponificação (I.S.) indica a quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Os ésteres de baixo peso molecular requerem mais álcali para a saponificação. Portanto, a saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis (Mello, 2012), e quanto maior o índice de saponificação, maior é a concentração de íons na amostra (Dos Santos, et al. 2017; Oliveira, 2016), visto que, a saponificação se dá através da utilização de bases, ou seja, meios alcalis, para neutralizar a amostra. De acordo com a Tabela 1, o valor do I.S obtido para AOEV foi abaixo do determinado pela IN nº 12 de 2012 onde o resultado adequado seria entre 184 – 196 (mg KOH/g), igualmente, o valor obtido para o óleo de soja comercial foi abaixo do recomendado pelo CODEX STAN 210/1999 (CODEX, 1999) em que o valor de referência estaria entre 189 – 195 (mg KOH/g) e, comparadas a amostra mista, as três obtiveram valores distintos. Todavia, ao avaliar o teste de tukey o AOEV demonstrou diferença de 5% de significância comparado ao óleo de soja comercial e a amostra mista, em contrapartida não houve diferença de 5% de significância entre a amostra mista e o óleo de soja comercial.

Para a análise de viscosidade as amostras em estudo foram submetidas a testes reológicos estacionários (viscosimetria), em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} / s^{-1}$), variando de 10 a 1000,0 s^{-1} , a 25 °C. A viscosidade é definida como a resistência da amostra fluida ao escoamento, devido à fricção interna entre as moléculas que compõem a amostra, e quanto maior a fricção interna de um fluido, maior sua viscosidade, bem como a maior concentração de ácidos graxos livres, aumenta a viscosidade do meio, pois a alta viscosidade de óleos vegetais se deve a grande massa molecular e estrutura química do mesmo (Balat, M., 2008). A esta fricção se dá o nome de tensão de cisalhamento, que é a força necessária aplicada tangencialmente em uma área para manter o escoamento do fluido. Além desta, há também a taxa de cisalhamento, onde o deslocamento relativo das partículas ou planos de fluidos está relacionada com a distância entre eles. Os óleos, geralmente, são caracterizados como fluidos Newtonianos, pois deformam-se contínua e irreversivelmente, sob a ação de um sistema de forças, sendo esta deformação conhecida como escoamento e quanto maior a viscosidade menor é a sua condutividade elétrica (De Freitas, et al. 2023). Segundo Ceriani, (2008), o valor da viscosidade absoluta definida para o óleo de soja é de 33,01 Pa.s. Em relação a viscosidade do azeite verifica-se que a mesma ficou abaixo do valor do óleo de soja, indicando que o azeite de oliva é mais insaturado, visto que, triacilgliceróis com maior grau de instauração tendem a serem menos viscosos (Andrade et al, 2017). Desta maneira, analisando a viscosidade encontrada para o AOEV em comparação ao óleo de soja e a amostra mista, observou-se que tanto pelo valor obtido quanto pelo teste de tukey os resultados são diferentes entre si, tendo maior viscosidade o AOEV e diferença de 5% de significância entre os três respectivamente.

A determinação da densidade relativa a 20 °C, juntamente com o índice de saponificação e o índice de refração estão relacionados apenas com as características específicas de cada óleo vegetal como comprimento de cadeias e número de insaturações. Semelhante ao índice de saponificação, a determinação da densidade relativa do azeite é útil para a verificação do peso molecular médio da gordura (Mello, 2012), bem como a do óleo de soja. Ao analisar a tabela 1 o AOEV e a amostra mista obtiveram valores idênticos, enquanto que o óleo de soja comercial se difere das outras duas amostras com resultado pouco acima, porém, considerando o teste de tukey não há diferença nas entre as amostras ao nível de 5% de significância. Os resultados obtidos por Morais (2012), corroboram no que se refere ao valor encontrado para o óleo de soja, pois o valor obtido por ele foi de 0,925.

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de saturação das ligações, compostos de oxidação e tratamento térmico. Este índice aumenta com o aumento do número de duplas ligações conjugadas e com o tamanho da cadeia hidrocarbonada. Valores altos do índice de refração podem indicar a presença de possíveis impurezas. Conforme o índice de refração diminui, aumenta o grau de saturação (Mello, 2012). Nesta análise, percebeu-se que, o óleo de soja foi a amostra que obteve o maior índice, e todas as amostras obtiveram valores diferentes entre si, porém, analisando o teste de tukey as amostras de AOEV e óleo de soja comercial não obtiveram diferenças ao nível de 5% de significância; a diferença de 5% de significância pôde ser observada entre as estas amostras e a amostra mista.

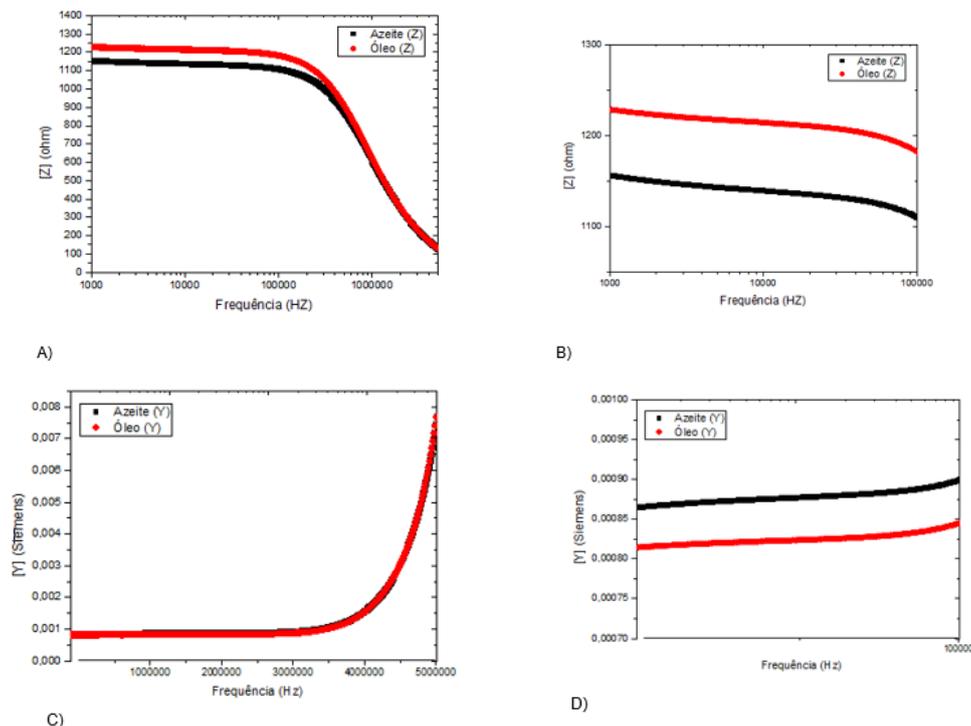
A análise espectrofotométrica do azeite de oliva na região do ultravioleta pode fornecer informações sobre possíveis compostos oxidados anormais presentes no azeite extra virgem, fornecendo informações sobre o estado de conservação, identidade e alterações causadas pelo processamento. Os hidroperóxidos conjugados absorvem a 232 nm, enquanto os produtos de oxidação secundária (aldeídos e cetonas) absorvem a outros comprimentos de onda (262, 268, 270 e 274 nm). Quando se trata de um óleo refinado, os trienos e dienos conjugados formados durante o processo de refinação também absorvem a 270nm (Mello, 2012). O coeficiente de extinção específica a 270 nm para a amostra de azeite mostrou-se dentro dos padrões estabelecidos, com valores abaixo de 0,22 para um azeite do tipo extravirgem. O valor de absorbância inferior a 0,22 para um azeite indica um produto proveniente de uma matéria-prima de boa qualidade e proveniente de práticas corretas de produção (Mello, 2012). Assim sendo, o resultado obtido por este método na amostra de AOEV foi satisfatória uma vez que, o valor identificado estava dentro da faixa de referência ≤ 22 (Brasil, 2012), e pelo teste de tukey as três amostras mostraram diferença ao nível de 5% de significância entre si. De Oliveira (2010) corrobora com o resultado obtido pelo AOEV, pois o valor adquirido por eles foi de 0,22.

3.2. Análise por espectroscopia de Impedância Elétrica

Com o objetivo de avaliar os perfis de comportamentos elétricos de amostras de azeite e óleo sob o ponto de vista eletroquímico e correlacionar com as hipóteses levantadas nos experimentos de reologia e pelos métodos oficiais discutidos, foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância elétrica, uma vez que esta técnica fornece diversas grandezas que podem ser utilizadas para estudar características específicas de materiais e que podem indicar potencial de uso da técnica para avaliação de adulterações em azeites por adições de óleos de soja. Neste trabalho foram escolhidos para discussão o módulo de impedância (Z), sua parte real ($\text{Re}[Z^*]$) e imaginária ($\text{Im}[Z^*]$), além do módulo de admitância (Y).

A Figura 1 apresenta os espectros dos módulos de impedância elétrica (Z) e admitância (Y), ambos plotados em função da frequência de oscilação do campo elétrico. É importante destacar que em um circuito de corrente alternada (AC), a impedância é o parâmetro análogo à resistência em um circuito de corrente contínua (CC), enquanto a admitância (inversa da impedância, $Y = 1/Z$), é um parâmetro análogo a condutância e está relacionado a condutividade elétrica.

Figura 2: A) e B) Impedância Elétrica (Z); C) e D) Admitância Elétrica (Y) para AOEV óleo de soja. Experimentos realizados a 25 °C.



Fonte: Autoria Própria.

A escolha por avaliar os espectros em frequências acima de 1 KHz, se deu para evitar regiões onde ocorrem efeitos de interação com eletrodo, chamados efeitos de adsorção. Em frequências abaixo de 1kHz, são observados valores elevados de impedância para todas as amostras, devido ao fato de que baixas frequências de oscilação do campo elétrico implicam em um tempo suficientemente longo para favorecer a adsorção de íons na superfície do eletrodo, impedindo parcialmente o transporte de cargas.

Na faixa de 10^3 Hz a 10^6 Hz, encontra-se a região predominantemente condutiva. Esse perfil foi atribuído à falta de tempo para favorecer os efeitos adsorptivos e à sincronia dos íons livres ao campo elétrico oscilante, que por sua vez passam a responder quase imediatamente ao campo elétrico, dominando a resposta elétrica nesta região.

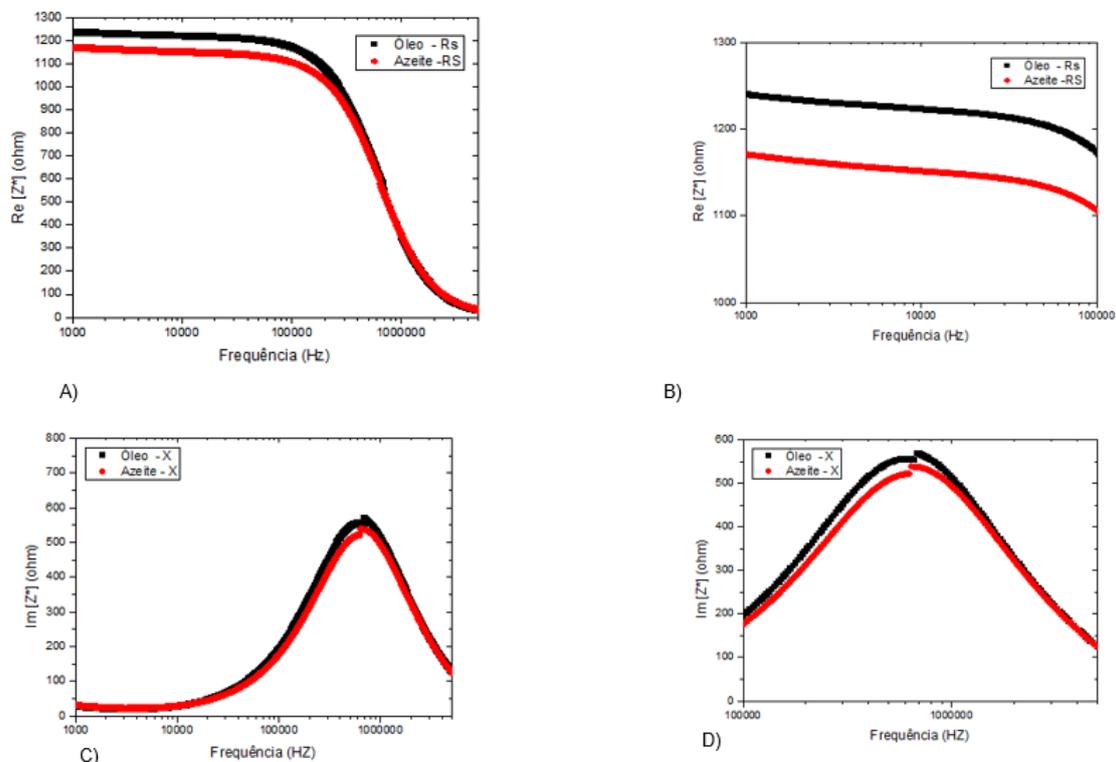
É possível observar nas Figuras 1a. e 1c. que para a região de frequências acima de 10^6 Hz, os valores de impedância convergem para zero (enquanto os valores de admitância divergem para o infinito). Este comportamento é previsto pelos modelos matemáticos para estudo de impedância em materiais em função da frequência (Nascimento et al, 2020). Acima desta faixa de frequência, as contribuições dos dipolos moleculares passam a ter importância na resposta elétrica global, intensificando o movimento sincronizado dos íons com o campo elétrico oscilante e reduzindo os movimentos aleatórios, restando apenas os efeitos de resistência do corpo (Gaforio, et al. 2019). Consequentemente, há uma redução substancial na impedância média, que se reflete como uma convergência das curvas.

Analisando os platôs dos espectros de impedância nas frequências de 10^3 Hz a 10^6 Hz, observa-se que o azeite puro apresentou valores de impedância em torno de 1150 ohms, enquanto a impedância do óleo de soja ficou em torno de 1225 ohms. O azeite puro apresentou valores de admitância em torno de 0,875 mS, enquanto a admitância do óleo de soja ficou em torno de 0,825 mS. Tomando como referência o valor da impedância no valor arbitrário de 10^4 Hz (Z_{10000}), observa-se que a impedância é menor para a amostra de azeite em relação ao óleo de soja (o meio fica mais condutivo).

A impedância elétrica é uma grandeza que depende diretamente da resistividade da solução, que por sua vez depende da viscosidade do meio e da concentração de portadores de carga (Jimenez-Lopez, 2020). Considerando que a viscosidade é uma variável antagonista à concentração iônica na definição do valor final da impedância, para avaliar o peso dessas duas variáveis no seu valor final, também foram analisadas suas partes real e imaginária. A parte real $Re[Z^*]$ refere-se à energia dissipada pelo sistema via efeito Joule (resistência), enquanto a parte imaginária $Im[Z^*]$ mede a energia armazenada de forma capacitiva

(reatância). Estes efeitos capacitivos e/ou resistivos (dependendo da natureza do material) podem ser visualizados por picos de $\text{Im}[Z^*]$ e por passos dos espectros da parte real $\text{Re}[Z^*]$.

Figura 3: A) e B) Parte real da impedância ($\text{Re}[Z^*]$); C) e D) parte imaginária ($\text{Im}[Z^*]$) da impedância elétrica para AOEV óleo de soja. Experimentos realizados a 25°C.



Fonte: Autoria Própria

A Figura 2 mostra que os valores de $\text{Re}[Z^*]$ diminuem em função da frequência e tendem a zero para 10⁶ Hz. Para valores de $\text{Im}[Z^*]$ tendem a zero para altas e também baixas frequências. Há um pico para os valores de $\text{Im}[Z^*]$ posicionado 10⁶ Hz. Estes resultados estão de acordo com os previstos pelos modelos matemáticos de impedância complexa (Nascimento et al. 2020).

Tanto os valores de $\text{Re}[Z^*]$ quanto de $\text{Im}[Z^*]$ foram superiores para as amostras de óleo de soja em relação ao azeite em toda a faixa de frequência. Como resultado, há maior condução de portadores de carga e menor resistência. Para altas frequências todas as amostras tendem a zero devido aos efeitos de polarização e resistência do corpo.

Porém, os resultados de $\text{Im}[Z^*]$ indicaram que as amostras possuem um comportamento capacitivo significativo, com acúmulo máximo de cargas na região de MHz, com tendência de variação na intensidade e na posição dos picos, dependendo se são amostras de azeite ou óleo de soja. Devido a isto, a menor concentração de ácidos graxos presente no óleo de soja reduziu a viscosidade do meio, o que é fundamental para reduzir a tendência do sistema em acumular cargas. Assim, o aumento da concentração, além de tornar o meio mais condutivo, também contribuiu para torná-lo menos capacitivo.

Os valores de frequência, obtidos nos picos de máximo da parte imaginária (ω_{max}), estão relacionados ao tempo de relaxação do sistema: $\omega_{\text{max}} = 1/2\tau$, que mede o tempo em que o sistema orientado por uma excitação externa (campo elétrico), leva para retornar ao seu estado natural (estático).

Os resultados demonstram diferenças entre os espectros de todas as quatro grandezas elétricas avaliadas, medidos nas amostras de azeite em relação ao óleo de soja. Foi observado um perfil mais condutivo, para amostras de azeite comparado ao óleo. Isso faz com que haja uma maior mobilidade iônica dos portadores de carga presente acarretando em uma maior admitância

e menor impedância. Também implica em maior acúmulo de carga, o que gera maior energia associada a campos elétricos internos e assim, maior intensidade de pico da $\text{Im}[Z^*]$. A posição destes picos também fica levemente alterada, sendo posicionada em frequências maiores para o azeite em relação ao óleo de soja. Todas essas diferenças observadas sugerem que a técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS), tem o potencial de ser utilizada para avaliação e identificação de adulterações em azeites, por adições de óleos, especialmente de soja. O trabalho seguirá no sentido de um maior detalhamento destas análises e uma futura proposta de metodologia.

4. Conclusão

Os métodos de caracterização físico-química, especificamente o coeficiente de extinção específica e o índice de saponificação, bem como a viscosidade absoluta das amostras, podem ser utilizados como parâmetros para a identificação de fraude do azeite de oliva extra virgem com óleo de soja tipo 2, na proporção 3:1 (v/v).

A técnica de espectroscopia de impedância elétrica possui um futuro promissor na de verificação da identidade de óleos vegetais, visto que, apresentou diferença perceptível nas medidas de impedância elétrica entre o azeite de oliva extra virgem e o óleo de soja tipo 2, podendo ser aplicado como um método adicional e complementar na detecção de fraude de azeite de oliva extra virgem com amostras de menor valor econômico, como óleos vegetais e azeite de oliva virgem.

5. Referências

ANDRADE, Diegho et al (2017). Azeite de oliva da região da campanha: padrões de identidade e qualidade. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 9, n. 2.

BALAT, M (2008). Modeling vegetable oil viscosity. **Energy Sources, Part A**, v. 30, n. 20, p. 1856-1869.

BOUNEGRU, Alexandra Virginia; APETREI, Constantin (2021). Evaluation of olive oil quality with electrochemical sensors and biosensors: a review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 23, p. 12708.

BRASIL (2006). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 dez.

BRASIL (2012). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 01 de 30 de janeiro de 2012. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 jan.

CERIANI, R.; Paiva, FR; Gonçalves, CB; Batista, EA C.; Meirelles, AJA; J (2008). Química. Eng. 53, 1846.

CODEX, STAN (1981). STAN 33-1981, Standard for olive oils and olive pomace oils. **Food and Agriculture Organization of the Unites Nations**.

CODEX, STAN (1999). STAN 210-1999, Standard for named vegetable oils. **Food and Agriculture Organization of the Unites Nations**.

DA SILVA, Beatriz Duarte Laredo et al (2022). Study of Quality Factor (Q) and Phase Angle (θ) obtained per electrical impedance to characterization and detection adulteration in honey. **Quarks: Brazilian Electronic Journal of Physics, Chemistry and Materials Science**, v. 4.

DE FREITAS., et al (2023). Produção De Biodiesel Com Diversas Matérias Primas e Diferenciação das Fases Biodiesel-Glicerina e Águas de Lavagem com Circuito Divisor de Tensão e Arduino. **Recima21 - Revista Científica Multidisciplinar - Issn 2675-6218, [S. l.]**, v. 4, n. 5, p. e453124.

DE OLIVIERA, Adelson Francisco et al. (2010). Parâmetros físico-químicos dos primeiros azeites de oliva brasileiros extraídos em Maria da Fé, Minas Gerais. *Scientia Agraria*, v. 11, n. 3, p. 255-261.

DOS SANTOS, Gleyson Moura et al (2017). Determinação do índice de acidez em óleos de soja comercializados em supermercados varejistas. **Revista Ciência e Saúde On-line**, v. 2, n. 2.

GAFORIO, José J. et al (2019). Virgin olive oil and health: Summary of the III international conference on virgin olive oil and health consensus report, JAEN (Spain) 2018. **Nutrients**, v. 11, n. 9, p. 2039.

JIMENEZ-LOPEZ, Cecilia et al (2020) . Bioactive compounds and quality of extra virgin olive oil. **Foods**, v. 9, n. 8, p. 1014, 2020.

MELLO, Lucilene Dornelles; PINHEIRO, Marcos Felipe (2012). Aspectos físico-químicos de azeites de oliva e de folhas de oliveira provenientes de cultivares do RS, Brasil. **Alimentos e Nutrição**, v. 23, n. 4, p. 537-548.

MORAIS, A. L. et al. (2012) Caracterização da identidade e controle da qualidade de óleo vegetal, matéria-prima para produção de biodiesel. **Ribeirão Preto, São Paulo**.

NASCIMENTO, Wesley William Gonçalves et al (2013). Development and optimization of an alternative methodology for detection of milk adulteration by water. **Journal of Food Science and Engineering**, v. 3, n. 7, p. 363.

NASCIMENTO, Wesley William Gonçalves et al (2020). Mathematical models for correlating electrical parameters and milk adulterants. **QUARKS: Brazilian Electronic Journal of Physics, Chemistry and Materials Science**, v. 2, n. 1, p. 27-33.

OLIVEIRA. A. F.; STORTO. L.J (2016). **Tópicos em ciência de alimentos: resultados de pesquisas acadêmicas - Volume 2**. São Paulo.

OLIVEIRA, Andréia Fróes Galuci. (2008) Testes estatísticos para comparação de médias. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 5, n. 6, p. 777-788.

SOCIEDADE AMERICANA DE QUÍMICOS DE PETRÓLEO (1996). **Métodos Oficiais e Práticas Recomendadas da Sociedade Americana de Químicos de Petróleo: Características Físicas e Químicas de Óleos, Gorduras e Ceras: Seção I** . Imprensa AOCS.

TARAPOULOUZI, Maria et al (2022). Recent advances in analytical methods for the detection of olive oil oxidation status during storage along with chemometrics, authenticity and fraud studies. **Biomolecules**, v. 12, n. 9, p. 1180.

ZENEON. O; PASCUET. N. S. e TIGLEA. P (2008). **Métodos Físico-Químicos Para Análise de Alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz.