AVALIAÇÃO EXPLORATÓRIA DA IDENTIDADE ESPECTRAL DE AZEITES EXTRAVIRGENS E ÓLEOS DE SOJA POR ATR-FTIR E QUIMIOMETRIA

Pedro Henrique Fischer Ferreira, Poliany de Oliveira Barbosa, Lucimara Ribeiro Venial, Flaviane Mendonça Ambrozim, Maristela Vicente Barbosa, Maria de Fátima Pereira dos Santos.

Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES), Rodovia Governador Mário Covas, Km 60 - Bairro Litorâneo - 29932-540 - São Mateus, ES, Brasil, pedrohfischerf@gmail.com.

Resumo
O óleo de soja é uma matriz relevante em estudos de autenticidade de azeite de oliva extravirgem, devido à disponibilidade, baixo custo e semelhança espectral com outras matrizes lipídicas. Este trabalho avaliou, de forma exploratória, o uso da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR) associado à quimiometria para investigar cinco amostras comerciais de azeite extravirgem, dois óleos de soja e um óleo composto (95% óleo de soja e 5% azeite de oliva). Foram analisadas três réplicas espectrais por grupo, com ênfase na região de impressão digital espectral (*fingerprint*). Apresentou-se elevada semelhança global, mas observou-se diferenças de intensidade, principalmente entre 1500 e 900 cm^{-1}. A distância RMS após pré-processamento por SNV indicou distâncias menores entre óleo composto e azeites, enquanto a PCA posicionou o óleo composto no lado das amostras com predominância de óleo de soja, evidenciando que as abordagens capturam aspectos complementares. Os resultados indicam que ATR-FTIR e quimiometria evidenciaram diferenças e podem apoiar etapas futuras de triagem e modelagem.
Palavras-chave: Azeite de oliva extravirgem. Óleo de soja. ATR-FTIR. *Fingerprint*. PCA.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química.

Introdução

O azeite de oliva extravirgem é um produto de elevado valor comercial, associado à qualidade sensorial, composição lipídica e interesse nutricional. Essa valorização torna o produto suscetível a problemas de autenticidade, especialmente quando óleos vegetais de menor custo são empregados para simular ou substituir parcialmente sua composição. Entre esses óleos, o óleo de soja aparece com frequência em estudos de detecção de adulteração por ser amplamente disponível, economicamente acessível e quimicamente próximo de outras matrizes formadas majoritariamente por triacilgliceróis (Hashempour-Baltork *et al.*, 2024; Meng *et al.*, 2023).

A análise espectroscópica de óleos vegetais é desafiadora porque diferentes matrizes lipídicas compartilham bandas intensas associadas a grupos funcionais semelhantes, como C-H, C=O e C-O. Dessa forma, a diferenciação entre azeite e óleo de soja não costuma depender de uma única banda isolada, mas de pequenas variações distribuídas ao longo do espectro. A região *fingerprint* é particularmente relevante nesse contexto, pois concentra sinais relacionados a vibrações de ligações C-O, C-C e deformações de grupos presentes nos ácidos graxos e nos triacilgliceróis (Ordoudi; Strani; Cocchi, 2023).

A espectroscopia ATR-FTIR apresenta vantagens para triagem por ser rápida, direta, não destrutiva e exigir pouco preparo de amostra. Quando associada a ferramentas quimiométricas, como análise de componentes principais (PCA), distâncias espectrais e modelos supervisionados, essa técnica pode auxiliar na visualização de agrupamentos, na identificação de regiões informativas e na avaliação inicial de fluxos computacionais aplicados à autenticação de alimentos (Alkhatib *et al.*, 2026; Chavez-Angel *et al.*, 2022).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar, de forma exploratória, a identidade espectral de azeites de oliva extravirgens e óleos de soja por ATR-FTIR, investigando a similaridade entre cinco amostras comerciais de azeite, dois óleos de soja em diferentes condições de armazenamento e um óleo composto constituído por 95% de óleo de soja e 5% de azeite de oliva. Além disso, buscou-se verificar se o fluxo computacional implementado em Python para o tratamento dos dados espectrais foi capaz de capturar diferenças coerentes entre as amostras.

Metodologia

O estudo utilizou cinco amostras comerciais de azeite de oliva extravirgem, identificadas como EVOO_A, EVOO_AL, EVOO_G, EVOO_P_N e EVOO_SA. Também foram avaliados dois óleos de soja: um óleo de soja novo (OIL_SN), com fabricação em março de 2026 e validade em setembro de 2026, e um óleo de soja previamente utilizado e mantido em laboratório (OIL_SO), fabricado em maio de 2022 e com validade até fevereiro de 2023. Como amostra adicional de comparação, foi analisado um óleo composto comercial constituído por 95% de óleo de soja e 5% de azeite de oliva, identificado como OIL_CP_5.

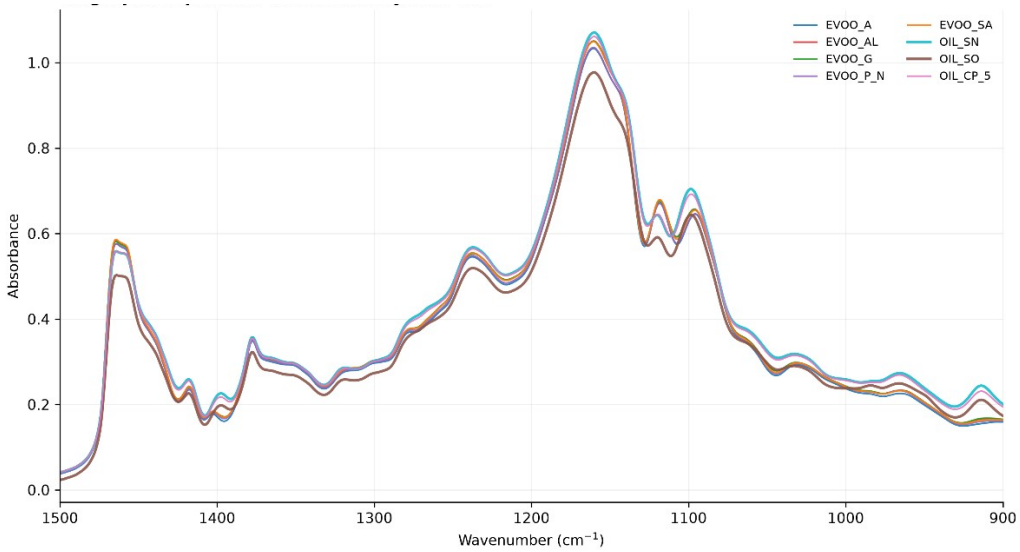
Os espectros foram adquiridos por ATR-FTIR, em equipamento PerkinElmer Spectrum 2. Para cada grupo amostral, foram realizadas análises em triplicata, onde foram utilizadas para obtenção dos espectros médios representativos de cada grupo, empregados nas comparações por RMS e PCA. Entre as leituras, o cristal ATR foi limpo antes da aquisição do espectro seguinte, a fim de reduzir possíveis interferências por resíduos da amostra anterior. A análise contemplou o espectro completo disponível e recortes da região *fingerprint*, com ênfase no intervalo entre 1500 e 900 cm^{-1} e nas variações mais informativas entre 1430 e 1100 cm^{-1}.

O tratamento dos dados foi realizado em Python, incluindo inspeção dos espectros médios, ampliação da região analisada, pré-processamento por *Standard Normal Variate* (SNV), cálculo de distância RMS entre os espectros de azeite e as amostras de comparação com predominância de óleo de soja, e análise de componentes principais (PCA). Neste artigo, priorizou-se a análise exploratória da identidade espectral, sem reportar modelos quantitativos de adulteração, uma vez que o objetivo foi avaliar a estrutura do conjunto e a capacidade do fluxo computacional de reconhecer diferenças entre os grupos.

Resultados

Os espectros médios na região *fingerprint* mostraram elevada semelhança global entre os azeites extravirgens, os óleos de soja e o óleo composto, como apresentado na Figura 1. Esse comportamento era esperado, pois todas as amostras pertencem a matrizes lipídicas com bandas dominantes associadas aos mesmos grupos funcionais. Mesmo assim, pequenas diferenças relativas de intensidade foram observadas ao longo do intervalo analisado, principalmente nas regiões próximas de 1465, 1377, 1230-1160, 1117-1097 e abaixo de 1000 cm^{-1}.

Figura 1 - Espectros médios na região *fingerprint* de azeites extravirgens, óleos de soja e óleo composto.

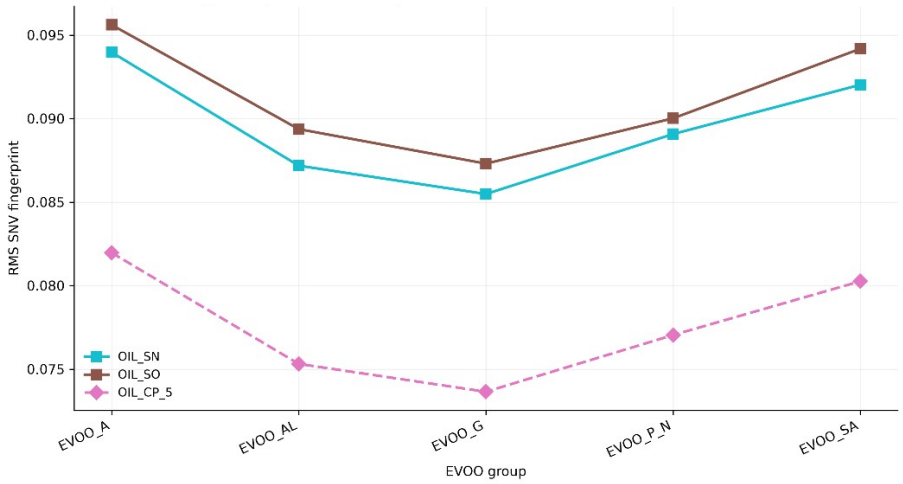


Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 1, o óleo de soja novo (OIL_SN) apresentou perfil visualmente muito próximo ao conjunto dos azeites em várias regiões do espectro, com intensidades ligeiramente superiores em alguns pontos do intervalo *fingerprint*. O óleo composto (OIL_CP_5) acompanhou comportamento próximo ao óleo de soja novo em parte das bandas avaliadas. Já o óleo de soja armazenado (OIL_SO) mostrou menor intensidade relativa em regiões importantes do espectro, especialmente próximo às bandas mais intensas entre 1200 e 1090 cm^{-1}. Essa diferença sugere que o histórico da amostra de soja, incluindo uso prévio, tempo de armazenamento e validade, pode influenciar o perfil espectral observado.

A distância RMS foi utilizada como medida exploratória de similaridade espectral após pré-processamento por SNV. Valores menores indicam maior proximidade entre os espectros comparados na região *fingerprint*. Como mostrado na Figura 2, as distâncias em relação ao OIL_SO foram maiores do que aquelas observadas para OIL_SN e OIL_CP_5. O OIL_CP_5 apresentou as menores distâncias pela métrica, enquanto OIL_SN permaneceu mais próximo dos azeites do que OIL_SO. Entre os azeites avaliados, EVOO_G apresentou a menor distância em relação às referências de soja, seguido por EVOO_AL e EVOO_P_N. Por outro lado, EVOO_A e EVOO_SA apresentaram os maiores valores de distância, indicando menor proximidade espectral relativa com os óleos de soja avaliados.

Figura 2 - Distância RMS, após SNV, entre cada grupo de azeite extravirgem e as amostras OIL_SN, OIL_SO e OIL_CP_5.

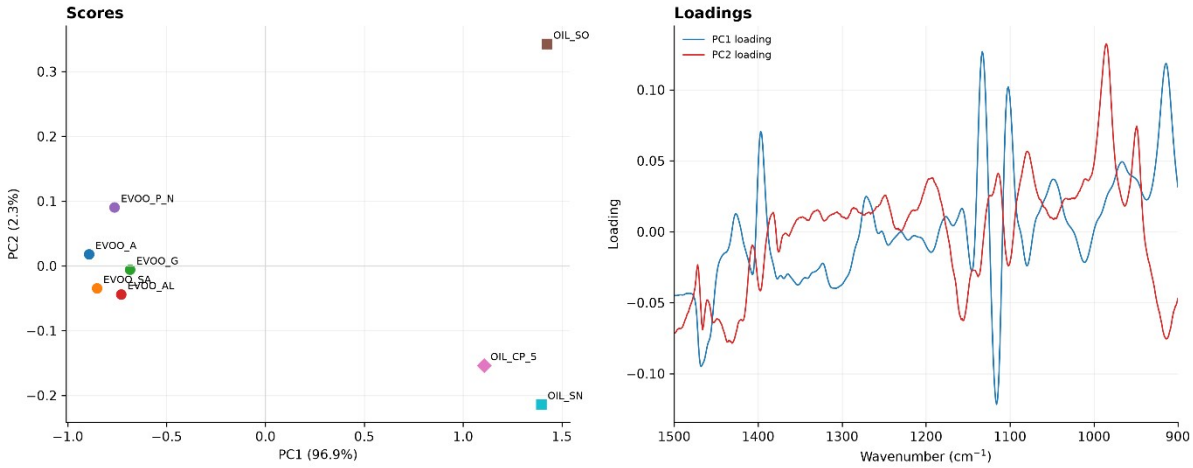


Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Os valores observados na Figura 2 ficaram em uma faixa relativamente estreita, aproximadamente entre 0,074 e 0,096, reforçando que a separação entre azeites e óleos de soja depende de variações sutis no *fingerprint*. O fato de OIL_CP_5 ter apresentado menor distância para todos os azeites sugere que, no conjunto avaliado, ele apresentou maior similaridade espectral com os azeites extravirgens do que o OIL_SO e OIL_SN. Esse resultado deve ser interpretado com cautela, pois a métrica usada avalia a proximidade entre perfis espectrais normalizados, não a composição química total da amostra.

A PCA permitiu visualizar a estrutura do conjunto a partir da identidade espectral das amostras. As duas primeiras componentes explicaram 99,2% da variância total, sendo 96,9% em PC1 e 2,3% em PC2, como apresentado na Figura 3. No gráfico de scores, os cinco azeites ficaram agrupados no lado negativo de PC1, enquanto os óleos de soja e o óleo composto foram posicionados no lado positivo. Esse resultado indica que PC1 concentrou a principal diferença espectral entre os azeites e as amostras com predominância de óleo de soja.

Figura 3 - PCA da identidade espectral na região *fingerprint*: *scores* e *loadings*.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Além da separação em PC1, a PC2 diferenciou o óleo de soja armazenado (OIL_SO) do óleo de soja novo (OIL_SN). O OIL_SO apresentou score positivo em PC2, enquanto OIL_SN e OIL_CP_5 ficaram em posição negativa. Esse comportamento reforça que as duas amostras de óleo de soja não são equivalentes do ponto de vista espectral. O óleo composto, por sua vez, permaneceu no mesmo lado dos óleos de soja em PC1 e mais próximo de OIL_SN do que dos azeites, comportamento coerente com sua composição majoritária de óleo de soja.

A análise dos *loadings* indicou que as regiões próximas de 1460-1370, 1230-1090 e 1000-900 cm^{-1} contribuíram para a separação observada na PCA. Essas faixas estão associadas a vibrações características de matrizes lipídicas, como deformações de grupos C-H e vibrações envolvendo ligações C-O e C-C de ésteres. Assim, os resultados sugerem que a distinção entre os grupos não depende de uma alteração isolada, mas do conjunto de pequenas diferenças distribuídas na região *fingerprint*.

Discussão

A alta semelhança visual entre os espectros reforça a principal dificuldade da autenticação de óleos vegetais por FTIR: as matrizes possuem composição geral parecida e, por isso, compartilham muitas bandas de absorção. Esse comportamento é coerente com a literatura, que aponta a necessidade de métodos multivariados para extrair informação de pequenas variações espectrais em estudos de autenticidade de azeite (Meng *et al.*, 2023; Ordoudi; Strani; Cocchi, 2023).

Apesar dessa semelhança, os resultados mostraram que o processamento aplicado foi capaz de organizar diferenças entre os grupos. As variações nas distâncias obtidas para OIL_SN, OIL_SO e OIL_CP_5 indicam que a escolha da amostra de referência influencia a interpretação de proximidade entre os perfis. Em aplicações de triagem, isso é importante porque modelos construídos com apenas um tipo de óleo de soja podem representar de forma limitada a variabilidade real dessa matriz. Portanto, a inclusão de diferentes amostras comerciais, lotes e condições de armazenamento deve ser considerada em etapas posteriores.

A separação observada na PCA também sugere que a região *fingerprint* contém informação útil para reconhecer identidade espectral. Entretanto, a análise não deve ser interpretada como prova de quantificação ou de detecção de adulteração em amostras desconhecidas. Para esse tipo de aplicação, seria necessário ampliar o número de amostras, incluir validação externa, controlar possíveis efeitos de envelhecimento e comparar os resultados com análises químicas independentes.

O uso do óleo composto OIL_CP_5 foi útil como amostra de comparação, pois permitiu verificar se o fluxo computacional posicionaria essa amostra mais próxima dos óleos de soja ou dos azeites. O posicionamento observado na PCA e a proximidade visual com OIL_SN sugerem coerência do processamento aplicado, uma vez que sua composição, formada por 95% de óleo de soja e 5% de azeite de oliva, justifica a maior proximidade espectral com as amostras de óleo de soja. Assim, o

conjunto de resultados sustenta o uso do ATR-FTIR e da análise em Python como etapa preliminar para triagem, seleção de regiões espectrais e desenvolvimento futuro de modelos supervisionados.

Conclusão

A avaliação exploratória de azeites extravirgens, óleos de soja e óleo composto por ATR-FTIR mostrou que as amostras apresentam grande semelhança espectral global, mas diferenças sutis na região *fingerprint*. A comparação por distância RMS indicou que, entre as referências avaliadas, OIL_CP_5 e OIL_SN apresentaram menores distâncias em relação aos azeites do que OIL_SO, sugerindo influência da condição da amostra de referência. A PCA explicou 99,2% da variância nas duas primeiras componentes e separou os azeites das amostras com predominância de óleo de soja principalmente em PC1, enquanto PC2 diferenciou as duas amostras de óleo de soja. Os resultados indicam que, no conjunto avaliado, a associação entre ATR-FTIR e quimiometria foi capaz de evidenciar diferenças de identidade espectral e pode auxiliar etapas iniciais de triagem. Como continuidade, recomenda-se ampliar a base amostral, incluir diferentes lotes e amostras comerciais de óleo de soja e azeite, investigar, de forma controlada, efeitos de armazenamento, uso prévio e tempo de validade e validar modelos supervisionados com amostras independentes.

Referências

ALKHATIB, M.; ALASSA, I.; ALKHATIB, S.; QURIE, M.; MAREI, A.; QUTOB, A.; NASSAR, A.; QUTOB, M. Quantitative determination of olive oil adulteration with cheap oils using ATR-FTIR spectroscopy. **Food Chemistry**, [*s. l.*], v. 508, p. 148455, abr. 2026.

CHAVEZ-ANGEL, E.; PUERTAS, B.; KREUZER, M.; SOLIVA FORTUNY, R.; NG, R. C.; CASTRO-ALVAREZ, A.; SOTOMAYOR TORRES, C. M. Spectroscopic and Thermal Characterization of Extra Virgin Olive Oil Adulterated with Edible Oils. **Foods**, [*s. l.*], v. 11, n. 9, p. 1304, 29 abr. 2022.

HASHEMPOUR-BALTORK, F.; VALI ZADE, S.; MAZAHERI, Y.; MIRZA ALIZADEH, A.; RASTEGAR, H.; ABDIAN, Z.; TORBATI, M.; AZADMARD DAMIRCHI, S. Recent methods in detection of olive oil adulteration: State-of-the-Art. **Journal of Agriculture and Food Research**, [*s. l.*], v. 16, p. 101123, jun. 2024.

MENG, X.; YIN, C.; YUAN, L.; ZHANG, Y.; JU, Y.; XIN, K.; CHEN, W.; LV, K.; HU, L. Rapid detection of adulteration of olive oil with soybean oil combined with chemometrics by Fourier transform infrared, visible-near-infrared and excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy: A comparative study. **Food Chemistry**, [*s. l.*], v. 405, p. 134828, mar. 2023.

ORDOUDI, S. A.; STRANI, L.; COCCHI, M. Toward the Non-Targeted Detection of Adulterated Virgin Olive Oil with Edible Oils via FTIR Spectroscopy & Chemometrics: Research Methodology Trends, Gaps and Future Perspectives. **Molecules**, [*s. l.*], v. 28, n. 1, p. 337, 1 jan. 2023.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), do Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN) e do Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas (LaPAQui).