AVALIAÇÃO EXPLORATÓRIA DE AZEITE DE OLIVA EXTRAVIRGEM COM ÓLEOS VEGETAIS POR FTIR-ATR E QUIMIOMETRIA EM PYTHON

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

Universidade Federal do Espírito Santo/Centro Universitário Norte do Estado (CEUNES), Rodovia Governador Mário Covas, Km 60, Bairro Litorâneo - 29932-540 São Mateus-ES, Brasil, autor: poliany.barbosa@ufes.br

Resumo
O azeite extravirgem possui elevado valor nutricional, sensorial e comercial, relacionado à sua composição lipídica. Neste estudo, a região fingerprint foi avaliada por infravermelho com transformada de Fourier combinado a reflectância total atenuada e quimiometria. Foram obtidos 105 espectros, incluindo azeite puro, misturas ≤ 5% com óleos de milho, algodão, girassol e soja, óleo puro e composto comercial. Após interpolação foram obtidas 601 variáveis espectrais. Um script parametrizável em Python integrou o pré-processamento, a auditoria dos grupos e as análises quimiométricas. Os dois primeiros componentes principais (PCA) explicaram 89,2% da variância, enquanto os três primeiros totalizaram 93,5%, com sobreposição parcial entre os grupos. A PERMANOVA indicou diferenças multivariadas entre os grupos (R^2 = 0,485; p = 0,001), sem evidência de diferenças nas dispersões (PERMDISP; p = 0,718). Os perfis apresentaram bandas entre 1465 e 1033 cm^{-1}, compatíveis com vibrações características da matriz lipídica. Assim, o workflow permitiu caracterizar as variações espectrais e mostrou-se promissor para a triagem exploratória de misturas com óleos vegetais.
Palavras-chave: Adulteração. Espectroscopia. Machine learning. Óleos comestíveis.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química

Introdução

A oliveira (*Olea europaea* L.) é uma das espécies mediterrânea mais antigas do mundo, atualmente cultivada em países como o Brasil (Bubulac *et al.*, 2025). Entre os produtos derivados da oliveira, o azeite de oliva extravirgem apresenta elevado valor nutricional, sensorial e comercial, mas também maior vulnerabilidade a fraudes, especialmente pela adição de óleos vegetais de menor custo, como soja, girassol, milho e algodão (Malavi *et al.*, 2023; Tian *et al.*, 2023; Yakar; Karadağ, 2022). A identificação dessas adulterações pode ser analiticamente desafiadora, pela semelhança química entre os óleos, principalmente em baixas concentrações (Meng *et al.*, 2023; Ordoudi; Strani; Cocchi, 2023).

A necessidade de garantir a autenticidade e a segurança dos alimentos têm estimulado o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de detectar fraudes de maneira rápida, confiável e eficiente. Embora métodos convencionais apresentem elevada capacidade analítica, podem exigir maior preparo de amostras, equipamentos de alto custo e pessoal especializado (Bandiera *et al*., 2026; Hashempour-baltork *et al*., 2024).

Nesse contexto, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier associada a reflectância total atenuada (FTIR-ATR) tem se destacado por permitir análises rápidas e não destrutivas (Ordoudi; Strani; Cocchi, 2023). Quando associada à quimiometria, possibilita identificar padrões espectrais e desenvolver modelos de classificação e predição para discriminar amostras autênticas e adulteradas (Garavaglia *et al.*, 2023; Othman *et al.*, 2023; Sun; Liu; Xue, 2024).

Assim, este estudo objetiva desenvolver e avaliar uma abordagem baseada em espectroscopia e quimiometria para a detecção de adulterações, buscando uma estratégia rápida, não destrutiva, eficiente e que garanta a segurança alimentar na cadeia produtiva.

Metodologia

Foram analisadas 105 amostras, compreendendo azeite de oliva extravirgem puro (EVOO_A), misturas de azeite com óleo de soja (EVOO_A+SN), milho (EVOO_A+CORN), algodão (EVOO_A+CT), girassol (EVOO_A+SFO), preparadas em diferentes níveis de adulteração (≤ 5%), além de amostras

de óleo de soja puro (SN), e um óleo composto de comercial (EVOO_A+OC) com 5% de azeite e 95% de óleo de soja incluído como amostra de controle externo.

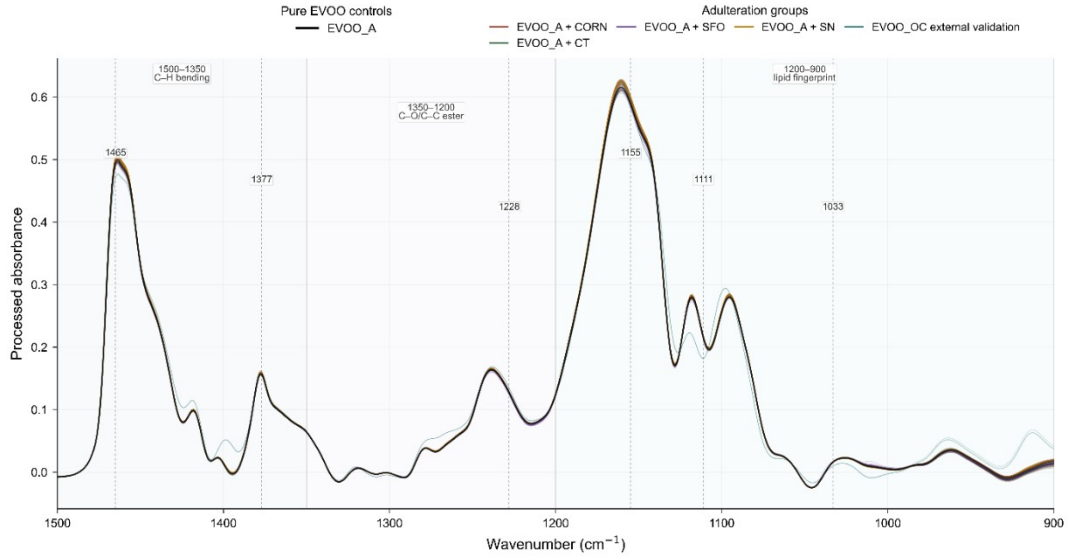
Os espectros foram obtidos por meio do equipamento PerkinElmer Spectrum two com reflectância total atenudada. Os dados foram interpolados para uma grade espectral comum, de modo a assegurar a correspondência entre os números de onda das diferentes amostras, e salvos em arquivos .csv. Em seguida, os dados foram submetidos à correção de linha de base (*baseline*) (Eilers, 2003), suavização com filtro de Savitzky–Golay (Savitzky; Golay, 1964) e normalização por *Standard Normal Variate* (SNV) (Barnes; Dhanoa; Lister, 1989). Após o pré-processamento, cada espectro foi representado por 601 variáveis espectrais. A análise foi baseada na região de fingerprint entre 1500-900 cm^{-1}, porque essa faixa é sensível a deformação e estiramento à composição de ácidos graxos e à presença de adulterantes em óleos e gorduras (Özdikicierler *et al.*, 2025).

Para o processamento e a análise dos dados, foi desenvolvido um script parametrizável em Python v3.14, permitindo a leitura automatizada dos arquivos, o pré-processamento dos espectros, a verificação da composição e consistência dos grupos amostrais e análises quimiométricas. O desempenho e a interpretação dos modelos foram avaliados com a quimiometria clássica, por exemplo a análise dos componentes principais (PCA), agrupamento hierárquico (HCA) e análise dos perfis espectrais.

Resultados

Na região de fingerprint (1500–900 cm^{-1}), as curvas de absorbância pré-processadas apresentaram contornos semelhantes e sobreposição em grande parte do intervalo analisado. A figura indica bandas próximas de 1465, 1377, 1228, 1155, 1111 cm^{-1}. Em alguns intervalos, as curvas correspondentes ao azeite puro, às misturas experimentais e à amostra externa não foram coincidentes, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Perfis espectrais do azeite extravirgem (EVOO_A), das misturas com óleos de milho (EVOO_A+CORN), algodão (EVOO_A+CT), girassol (EVOO_A+SFO) e soja (EVOO+A_SN), e da amostra externa (EVOO_OC), na região de 1500–900 cm^{-1}. As linhas verticais indicam as frequências de 1465, 1377, 1228, 1155, 1111 cm^{-1}.

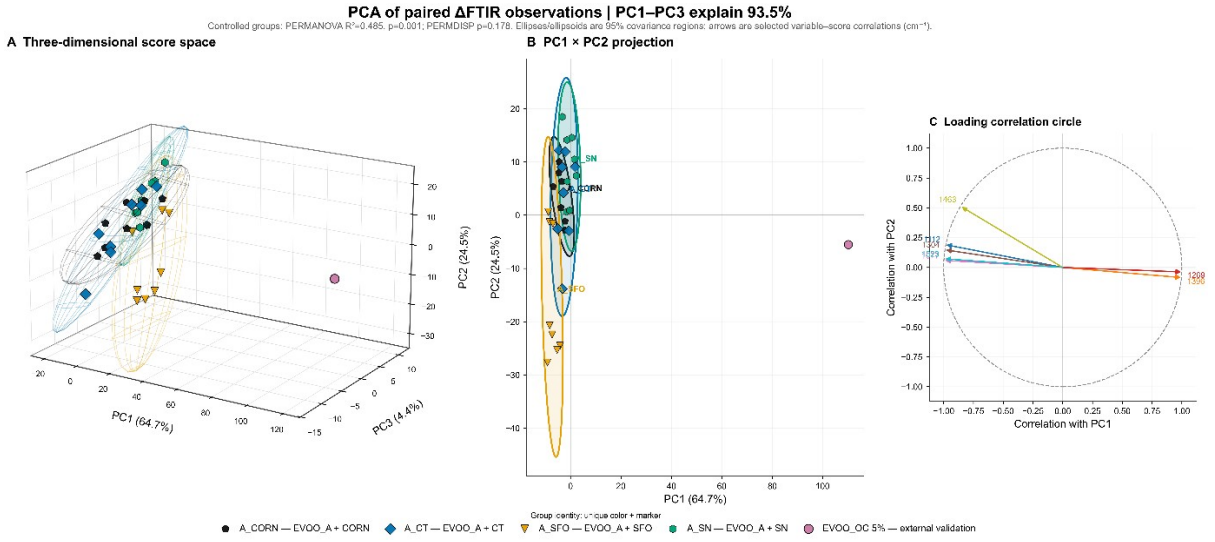


Fonte: Elaborada pela autora (2026).

Na análise de componentes principais (PCA) das diferenças espectrais pareadas, PC1, PC2 e PC3 explicaram 64,7%, 24,5% e 4,4% da variância, respectivamente (Figura 2A). Informando variância acumulada 89,2% em PC1 e PC2, e 93,5% para os três componentes. Nos espaços tridimensional e bidimensional, os grupos experimentais ocuparam regiões parcialmente sobrepostas. A amostra externa foi projetada em uma posição mais positiva de PC1 e fora da região ocupada pelos demais pontos na projeção PC1 × PC2 (Figura 2B). O círculo de correlação apresentou variáveis espectrais

orientadas em sentidos positivos e negativos de PC1, com diferentes correlações com PC2 (Figura 2C). Para os grupos controlados, foram obtidos R^2 = 0,485 e p = 0,001 na PERMANOVA e p = 0,718 na PERMDISP.

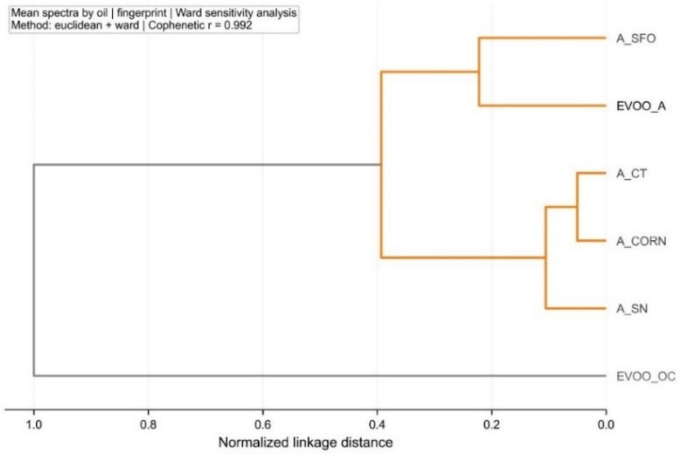
Figura 2. Análise de componentes principais das observações pareadas de ΔFTIR. (A) Distribuição tridimensional dos escores; (B) projeção nos componentes PC1 e PC2; e (C) círculo de correlação das variáveis espectrais selecionadas. PC1, PC2 e PC3 explicaram, respectivamente, 64,7%, 24,5% e 4,4% da variância, totalizando 93,5%. As cores e os símbolos identificam os grupos, e as elipses representam as regiões de covariância de 95%.



Fonte: Elaborada pela autora (2026).

A análise de agrupamento hierárquico evidenciou a formação de dois principais agrupamentos, com coeficiente cofenético de r = 0,992. EVOO_A+CT e EVOO_A+CORN apresentaram maior similaridade, agrupando-se posteriormente com EVOO_A+SN, enquanto A_SFO e EVOO_A formaram um segundo grupo. EVOO_OC apresentou o maior afastamento em relação às demais amostras, indicando maior dissimilaridade espectral na região fingerprint (Figura 3).

Figura 3 - Análise de agrupamento hierárquico (HCA) dos espectros médios na região fingerprint do FTIR-ATR, utilizando distância Euclidiana e método de Ward. O dendrograma evidencia as relações de similaridade entre o azeite extravirgem e as misturas com diferentes óleos vegetais, com coeficiente cofenético de r = 0,992.



Fonte: Elaborada pela autora (2026).

Discussão

A sobreposição dos espectros processados na região de fingerprint 1500–900 cm^{-1} indica similaridade entre os grupos na maior parte do conjunto espectral. No estudo de Chavez-Angel *et al*. (2022), os autores também identificaram similaridade entre azeite extravirgem e diferentes óleos vegetais, conforme observado no presente estudo. Esse resultado corrobora que a sobreposição não indica apenas equivalência entre os grupos, mas reflete a similaridade de suas matrizes lipídicas.

Ao longo do espectro pode-se observar bandas próximas de 1465 e 1377 cm^{-1}, essas regiões são associadas as deformações de CH_2 e CH_3, enquanto sinais em torno de 1228 e 1155 cm^{-1} estão relacionados principalmente a vibrações envolvendo C-O e CH_2 (Hirri *et al*. 2023). A região entre 1464–983 cm^{-1} também apresenta variações relacionadas ao perfil e ao grau de instauração dos ácidos graxos (Özdikicierler *et al*., 2025). Essas informações referem-se as características da matriz lipídica, mas isoladamente não permitem identificar o óleo adulterante.

Portanto, a análise de componentes principais auxilia na compreensão do agrupamento espectral, como pode ser visto nos três primeiros componentes da PCA que explicaram 93,5% da variação encontrada, demonstrando representação exploratória dos dados. Entretanto, como destacado por Chavez-Angel *et al*. (2022) a PCA evidencia padrões e deslocamentos entre amostras, mas não constitui um modelo quantitativo de adulteração.

No contexto exploratório dos dados, R^2 = 0,485 e p = 0,001 na PERMANOVA e p = 0,718 na PERMDISP, indicam que mais da metade da variabilidade observada não está associada aos grupos experimentais, possivelmente ruído instrumental, variabilidade de preparo, ou heterogeneidade dentro dos próprios azeites autênticos.

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) apresentou coeficiente cofenético de r = 0,992, indicando padrões naturais de agrupamento das relações de similaridade. A EVOO_A+CT e EVOO_A+CORN foram os grupos mais próximos, seguidos por EVOO_A+SN, enquanto EVOO_A+SFO ficou mais distante dos demais grupos, sugerindo que os diferentes óleos produzem alterações espectrais de magnitudes distintas. Esse comportamento é compatível com a composição predominantemente triacilglicerídica dos óleos vegetais e com diferenças relacionadas ao perfil de ácidos graxos (Ordoudi *et al*., 2023; Meng *et al.,* 2023). A amostra externa (EVOO_OC) apresentou o maior afastamento, demonstrando que variabilidade entre amostras pode ser comparável ou superior às alterações em baixas concentrações. O perfil FTIR reforça a necessidade de incluir diferentes azeites autênticos na construção dos modelos quimiométricos, reduzindo o risco de classificações incorretas e aumentando sua capacidade de generalização (De Angelis *et al*., 2025).

Assim, este estudo demonstra que modelos futuros devem incorporar maior diversidade de lotes e origens, explorar diferentes regiões espectrais e utilizar métodos supervisionados, como PLS-DA, Random Forest e regressões multivariadas. A validação externa com amostras independentes será essencial para determinar a robustez, a sensibilidade e o limite real de detecção do método em condições mais próximas da aplicação comercial visando a segurança alimentar na cadeia produtiva da olivicultura.

Conclusão

A combinação de FTIR-ATR e quimiometria permitiu evidenciar diferenças multivariadas entre o azeite extravirgem e as misturas avaliadas. As análises permitiram explorar e testar visualmente os agrupamentos em sua composição e verificar se as diferenças não são apenas reflexos da heterogeneidade dos grupos. Portanto, a abordagem apresenta potencial para triagem exploratória de adulterações, porém sua aplicação em autenticação.

Referências

BANDIERA A; Camerlingo A; Sanna N; Zazza C; Benelli A; Massantini R; Moscetti R. Comparing Deep And Classical Chemometrics: Can Cnn Enhance The Accuracy Of Evoo Adulteration Detection From Spectral Data? **FOOD CONTROL**, [*s. l.*], 2026.

BARNES, R. J.; DHANOA, M. S.; LISTER, S. J. Standard Normal Variate Transformation and De-Trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. **Applied Spectroscopy**, [*s. l.*], v. 43, n. 5, p.

772–777, jul. 1989. Disponível em: https://journals.sagepub.com/doi/10.1366/0003702894202201. Acesso em: 18 set. 2026.

BUBULAC, L.; BOGDAN-ANDREESCU, C. F.; VOICA, D. V.; CRISTEA, B. M.; CHIȘ, M. S.; SLĂVESCU, D. A. From Olive Oil to Pomace: Sustainable Valorization Pathways Linking Food Processing and Human Health. **Applied Sciences**, [*s. l.*], v. 15, n. 19, p. 10717, 4 out. 2025. Disponível em: https://www.mdpi.com/2076-3417/15/19/10717. Acesso em: 27 jul. 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. Disponível em: https://www.mdpi.com/2304-8158/11/9/1304. Acesso em: 22 ago. 2026.

DE ANGELIS, D.; TOTARO, M. P.; CAPONIO, F.; FACCIA, M.; SQUEO, G. Could the quality characteristics of virgin olive oil influence its geographical classification using untargeted infrared spectroscopy and chemometrics? **Food Chemistry: X**, [*s. l.*], v. 28, p. 102548, maio 2025. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2590157525003955. Acesso em: 6 jul. 2026.

EILERS, P. H. C. A Perfect Smoother. **Analytical Chemistry**, [*s. l.*], v. 75, n. 14, p. 3631–3636, 1 jul. 2003. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac034173t. Acesso em: 18 set. 2026.

GARAVAGLIA, J.; DA COSTA, J. R. O.; MENEZES, R. C. R.; DAL BOSCO, S. M.; MACHADO, I. C. K.; OLIVARES MERINO, I.; SÁNCHEZ VILLASCLARAS, S. Characteristics and sensory assessment of extra virgin olive oils produced in two different zones of Brazil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [*s. l.*], v. 100, n. 4, p. 303–315, abr. 2023. Disponível em: https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aocs.12670. Acesso em: 18 jul. 2026.

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. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666154324001601. Acesso em: 21 ago. 2026.

HIRRI, A.; BOUCHAFRA, H.; ZARAYBY, L.; KASRATI, A.; OTMANI, I. S. E. Development of fast analytical method for the detection and quantification of Moroccan picholine extra virgin olive oil adulteration using MIR spectroscopy and chemometrics tools. **Current Chemistry Letters**, [*s. l.*], v. 12, n. 3, p. 579–586, 2023. Disponível em: http://www.growingscience.com/ccl/Vol12/ccl_2023_13.pdf. Acesso em: 22 ago. 2026.

MALAVI, D.; NIKKHAH, A.; RAES, K.; VAN HAUTE, S. Hyperspectral Imaging and Chemometrics for Authentication of Extra Virgin Olive Oil: A Comparative Approach with FTIR, UV-VIS, Raman, and GC-MS. **Foods**, [*s. l.*], v. 12, n. 3, p. 429, 17 jan. 2023. Disponível em: https://www.mdpi.com/2304-8158/12/3/429. Acesso em: 12 jun. 2026.

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. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030881462202790X. Acesso em: 29 jun. 2026.

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. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/28/1/337. Acesso em: 13 jul. 2026.

OTHMAN, S.; MAVANI, N. R.; HUSSAIN, M. A.; RAHMAN, N. A.; MOHD ALI, J. Artificial intelligence-based techniques for adulteration and defect detections in food and agricultural industry: A review. **Journal of Agriculture and Food Research**, [*s. l.*], v. 12, p. 100590, jun. 2023. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666154323000972. Acesso em: 12 jun. 2026.

ÖZDIKICIERLER, O.; AKCAN, T.; ERGÖNÜL, P. G.; KARACAN, E. Rapid detection of virgin olive oil adulteration via chemometric analysis of raw differential scanning calorimetry data and pretreated fourier transform infrared spectroscopy. **European Food Research and Technology**, [*s. l.*], v. 251, n. 9, p. 2617–2631, set. 2025. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s00217-025-04803-0. Acesso em: 22 ago. 2026.

SAVITZKY, Abraham.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, [*s. l.*], v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1 jul. 1964. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60214a047. Acesso em: 18 set. 2026.

SUN, X.; LIU, F.; XUE, X. Machine learning combined with electrochemical sensor for rapid detection of Sudan Red I in food. **Journal of Food Measurement and Characterization**, [*s. l.*], v. 18, n. 1, p. 95–104, jan. 2024. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/s11694-023-02150-w. Acesso em: 21 ago. 2026.

TIAN, M.; BAI, Y.; TIAN, H.; ZHAO, X. The Chemical Composition and Health-Promoting Benefits of Vegetable Oils—A Review. **Molecules**, [*s. l.*], v. 28, n. 17, p. 6393, 1 set. 2023. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/28/17/6393. Acesso em: 21 ago. 2026.

YAKAR, Y.; KARADAĞ, K. IDENTIFYING OLIVE OIL FRAUD AND ADULTERATION USING MACHINE LEARNING ALGORITHMS. **Química Nova**, [*s. l.*], 2022. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=9497&nomeArquivo=AR2022-0116.pdf. Acesso em: 21 ago. 2026.

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).