



ISABELA CRISTINA SANTOS E SOUZA

**POTENCIAL DE LEDS INVERTIDOS COMO SENSORES DE
TRANSMITÂNCIA PARA DETECÇÃO DE ÓLEO DE SOJA EM
AZEITE DE OLIVA**

LAVRAS - MG

2020

ISABELA CRISTINA SANTOS E SOUZA

**POTENCIAL DE LEDS INVERTIDOS COMO SENSORES DE TRANSMITÂNCIA
PARA DETECÇÃO DE ÓLEO DE SOJA EM AZEITE DE OLIVA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
Curso de Engenharia de Alimentos,
para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes
Orientador

Prof. Dr. Roney Alves da Rocha
Coorientador

LAVRAS - MG

2020

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Souza, Isabela Cristina Santos e.

Potencial de LEDs Invertidos Como Sensores de
Transmitância Para Detecção De Óleo De Soja Em Azeite de
Oliva/ Isabela Cristina Santos e Souza. - 2020.

38 p.

Orientador(a): Cleiton Antônio Nunes.

Coorientador(a): Roney Alves da Rocha.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2020.
Bibliografia.

1. Fraude. 2. Alimento. 3. Qualidade. I. Nunes, Cleiton
Antônio. II. Rocha, Roney Alves da. III. Título.

ISABELA CRISTIAN SANTOS E SOUZA

**POTENCIAL DE LEDS INVERTIDOS COMO SENSORES DE TRANSMITÂNCIA
PARA DETECÇÃO DE ÓLEO DE SOJA EM AZEITE DE OLIVA**

**POTENTIAL OF INVERTED LEDS AS TRANSMITTANCE SENSORS FOR DETECTION OF
SOYA OIL IN OLIVE OIL**

Trabalho de conclusão de curso
apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
Curso de Engenharia de Alimentos,
para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA 10 de Junho de 2020.
Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes
Profa. Dra. Ana Carla Marques Pinheiro
Mestra Amanda Carolina Souza Andrada Anconi

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes
Orientador

Prof. Dr. Roney Alves da Rocha
Coorientador

LAVRAS - MG

2020

A minha irmã, Marina que mesmo com a ingenuidade de uma criança conseguiu entender minha necessidade de estar longe para realizar esse aprendizado, mostrando preocupação e um imenso amor por mim. Ela fez que todo tempo em que passamos separadas se tornasse imperceptível quando nos reencontrávamos.

A minha mãe, Inês Cristina meu exemplo, por fazer com que eu me sentisse amada e amparada por todos os caminhos de minha vida, mesmo quando não concordava com todos os destinos.

Ao meu pai, Luiz Carlos por todo ensinamento, por fazer questão de estar presente em todas as fases de minha vida e dar suporte para que eu pudesse realizar meus sonhos.

Aos meus tios Terezinha, Fátima e Nelson, minha prima Ana Paula e meus avós por toda ajuda, amizade, apoio e amor.

A vocês, toda minha enorme gratidão e amor.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A minha irmã Marina, pelo carinho, cuidado, amor e ensinamentos que fazem com que eu sempre traga em minha vida a importância pela família e que me dá a força para vencer;

Aos meus pais, tios e avós, por todo apoio, conselhos, cuidados e pelo carinho que têm por mim;

Ao Professor Dr. Cleiton Antônio Nunes, pela excelente orientação, aprendizado, atenção, pela oportunidade concedida, pela confiança em mim depositada e principalmente pela compreensão, que são de grande valia para o meu crescimento pessoal e profissional.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), por tornar possível esta conquista;

Ao Departamento de Ciência de Alimentos (DCA), por todo apoio, amparo e suporte;

Ao Laboratório de Eletrônica do Departamento de Ciência da Computação (DCC) pela ajuda na construção do protótipo;

Ao Professor Dr. Roney Alves da Rocha, pela Co-orientação e por ceder o espaço do Laboratório de Simulação de Processos para a realização da montagem do protótipo;

Ao Professor Dr. Alexandre de Paula Peres, por todo amparo no desenvolvimento desse trabalho em circunstâncias especiais;

A minha amiga Thais Sales, pelos conselhos e valiosas dicas;

Aos amigos e coordenadores do Centro Acadêmico de Engenharia de Alimentos (CAEAL) e Núcleo de Estudos em Qualidade de Alimentos (Nuquali) por toda amizade, ensinamentos e imenso crescimento pessoal e profissional que pude receber e compartilhar, vocês foram minha família dentro da UFLA;

Aos amigos, professores e funcionários do Departamento de Ciência dos Alimentos, pelo grande aprendizado, amizade e serviços prestados;

Ao meu amigo Daniel B., pelo tempo dispensado em conversas, conselhos, por toda a atenção, ajuda, consideração e por partilhar bons momentos comigo;

À minha grande amiga Fernanda A., por todo carinho, atenção, cuidados, apoio e compartilhar comigo minhas conquistas, por fazer questão de estar presente mesmo estando longe e alegrar meus dias;

À todos os amigos do curso, e da vida, que de alguma forma contribuíram para esta conquista, que me fizeram adquirir muitos valores e aprendizado, e por me motivarem a continuar.

“Daqui a vinte anos, você ficará mais desapontado com as coisas que não fez do que com as que fez. Então jogue fora as amarras. Navegue para longe da zona de segurança. Pegue os ventos alísios em suas velas. Explore. Sonhe. Descubra.” (Mark Twain)

RESUMO

No atual contexto econômico, tornam-se necessários novos estudos e o desenvolvimento de técnicas capazes de identificar e caracterizar os parâmetros de qualidade de alimentos, principalmente no que se refere à detecção de fraudes. Em contrapartida, novas técnicas de monitoramento de qualidade também podem ser utilizadas para fins de ajudar a detectar de forma rápida e eficaz falhas em processos industriais que podem ocasionar a alteração ou até mesmo falha no produto final, para que um produto de má qualidade não chegue à mesa do consumidor. Neste trabalho foi avaliada a possibilidade de utilizar LEDs (light emitting diode) de ultravioleta como transmissor e receptor para quantificar a intensidade da luz que passa através de amostras de azeite de oliva extra virgem contendo diferentes percentuais de óleo de soja. O estudo permitiu concluir que a inversão dos terminais do LED UV e posterior amplificação de seu sinal permitem utilizá-lo como um sensor com resultados de R^2 de 98,48% que sugere excelente correlação entre os percentuais de azeite e as respostas do dispositivo.

Palavras-chave: Fraude. Alimento. Qualidade.

ABSTRACT

In the current economic context, new studies and development of techniques capable of identifying and characterizing the parameters of food quality become necessary, especially regard fraud detection. On the other hand, new quality monitoring techniques can also be used to help quickly and effectively detect flaws in industrial processes that can cause changes or even failures in the final product, so that a poor quality product does not arrive at the consumer's table. In this work, the possibility of using ultraviolet LEDs (light emitting diode) as a transmitter and receiver was evaluated to quantify the intensity of the light that passes through samples of extra virgin olive oil containing different percentages of soybean oil. The study concluded that the inversion of the UV LED terminals and subsequent amplification of its signal allows it to be used as a sensor with R^2 results of 98.48%, which suggests an excellent correlation between the percentages of oil and the device response.

Keywords: Fraud. Food. Quality.

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|----|
| Gráfico 1 - Regressão polinomial da leitura do sinal do detector em relação a diferentes percentuais de adulteração..... | 31 |
| Gráfico 2 - Dispersão entre a adulteração teórico (%) em relação a adulteração predito (%). | 33 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Oliveira..... | 19 |
| Figura 2 - LED..... | 26 |
| Figura 3 - Circuito eletrônico (diagrama elétrico). | 29 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Limites de tolerância de parâmetros de qualidade do azeite de oliva e do óleo de oliva..... | 20 |
| Tabela 2 - Relação entre variância, desvio padrão e erro do sinal em diferente percentagem de adulteração..... | 32 |
| Tabela 3 - Relação entre adulteração teórico e predito em percentagem..... | 33 |

LISTA DE ABREVIATURAS

LED Diodos Emissores de Luz

Art. Artigo

UV Ultravioleta

LISTA DE SIGLAS

| | |
|----------|---|
| A.C | Antes de Cristo |
| LOA | O mundo da Oliva |
| CNNPA | Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos |
| RDC | Resoluções das Diretoria Colegiada |
| COI | Conselho Internacional do Azeite |
| MAPA | Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento |
| NEC42 | Número Equivalente de Carbono 42 |
| CG | Cromatografia Gasosa |
| CLAE | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência |
| EIP | Espectroscopia no Infravermelho Próximo |
| EITF | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier |
| TF Raman | Espectroscopia Raman de transformada de Fourier |
| RMN | Espectroscopia por ressonância magnética nuclear, |
| EM | Espectrometria de massa |
| RTA | Reflexão Total Atenuada |
| RMN-P | Ressonância Magnética Nuclear de Próton |
| TNT | Trinitrotolueno |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO..... | 18 |
| 2.1 | Azeite de oliva..... | 18 |
| 2.1.1 | Aspectos nutricionais..... | 21 |
| 2.2 | Adulteração..... | 21 |
| 2.3 | Métodos para identificação de adulteração..... | 23 |
| 2.4 | Métodos modernos para identificação de adulteração..... | 24 |
| 3 | LED..... | 25 |
| 3.1 | Uso de LED invertido como sensor analítico..... | 26 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 28 |
| 4.1 | Escolha dos óleos..... | 28 |
| 4.2 | Desenvolvimento do protótipo..... | 28 |
| 4.3 | Preparação das amostras..... | 29 |
| 4.4 | Leitura das amostras..... | 29 |
| 4.5 | Análise estatística..... | 30 |
| 4.6 | Outras análises..... | 30 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 30 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 34 |
| 7 | REFERÊNCIAS..... | 35 |

1. INTRODUÇÃO

A origem da oliveira, na sua forma primitiva, remonta à Era Terciária – antes do nascimento do homem – e situa-se, segundo vários autores, na Ásia Menor, na Síria ou Palestina, região onde foram descobertos vestígios de instalações de produção de azeite e fragmentos de vasos datados do início da Idade do Bronze. Os egípcios, 6.000 A.C., atribuíam a Ísis, mulher de Osíris, Deus supremo da sua mitologia, o mérito de ensinar a cultivar a oliveira. Por volta de 3000 A.C., a oliveira já era cultivada por todo o “Crescente Fértil”, cuja dispersão pela Europa mediterrânica ficou a dever-se à civilização grega. Os gregos e os romanos eram grandes entusiastas e produtores de azeite e igualmente pródigos em descobrir aplicações para o azeite, desde elemento culinário, elemento para a saúde como medicamento, pomada, perfume, combustível para iluminação, lubrificante de alfaias ou até mesmo para impermeabilizante de tecidos (LOA, 2016).

As importações brasileiras de azeite estão aumentando constantemente nos últimos anos. Ao longo da safra 2017/18, ocorreu um aumento de 28%, que chegou a um recorde de 76.816 toneladas. Somente os Estados Unidos e a Itália importam mais azeite do que o Brasil. E a produção doméstica é responsável por menos de um por cento do que os brasileiros consomem. (DAWSON, 2018) A produção no país em 2018, foi de 150.000 litros de azeite, 43% a mais do que em 2017 (GONZALEZ-LAMAS, 2019).

Para que o azeite seja comercializado no Brasil, precisa estar dentro dos padrões exigidos pela ANVISA, sendo o azeite extra virgem o produto extraído do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle de temperatura, mantendo-se a natureza original do produto e observando os valores dos parâmetros de qualidade com base em análises físico-químicas que o qualificarão (AUED-PIMENTEL *et al.*, 2008, MAPA, 2012).

O azeite de oliva é um dos alimentos mais adulterados no mundo (OLMSTED, 2019). Com o intuito de se detectar fraudes em azeites de oliva com outros óleos vegetais de composição química parecida, muitas técnicas analíticas vêm sendo empregadas isoladamente ou associadas a outras metodologias, visando complementar informações e elucidar a adulteração (BECKER, 2004).

Embora já existam métodos analíticos e equipamentos bastante precisos e confiáveis para

a quantificação de componentes químicos dos alimentos, esses apresentam o inconveniente do preço alto e de não poderem ser facilmente transportados para operações em campo e dentro de plantas de processos industriais por não apresentarem caráter móvel.

Com isso, neste trabalho foi avaliada a possibilidade de utilizar um LED de ultravioleta para quantificar a intensidade da luz que passa através de amostras de azeite de oliva extra virgem contendo diferentes percentuais de óleo de soja. Objetivou-se também o desenvolvimento de um protótipo com o diferencial na tentativa da utilização de dois LEDs que trabalham um como fornecedor de luz e outro como sensor da luz que foi transmitida. Por seu caráter inovador e baixo custo, o aparelho traz a possibilidade de realizar análises de maneira fácil e rápida em toda cadeia de distribuição do azeite. Adicionando uma nova ferramenta em combate a adulteração em azeite de oliva.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Azeite de Oliva

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 esterificação ou pela mistura com outros óleos, independentemente de suas proporções. Sendo reesterificação processo que promove o rearranjo dos ácidos graxos livres na molécula do glicerol, por reações químicas ou enzimáticas.

Segundo a INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 1, DE 30 DE JANEIRO DE 2012 o azeite de oliva e o óleo de bagaço de oliva, de acordo com a matéria-prima, com o processo de obtenção e com os procedimentos tecnológicos aplicados, são classificados nos grupos a seguir, sendo que a informação relativa ao grupo cabe ao responsável pelo produto.

- **Azeite de oliva virgem:** o produto extraído do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle de temperatura, mantendo-se a natureza original do produto; o azeite assim obtido pode, ainda, ser submetido aos tratamentos de lavagem, decantação, centrifugação e filtração;
- **Azeite de oliva:** o produto constituído pela mistura de azeite de oliva refinado com azeite de oliva virgem ou com azeite de oliva extra virgem;

- **Azeite de oliva refinado:** o produto proveniente de azeite de oliva do grupo azeite de oliva virgem mediante técnicas de refino que não provoquem alteração na estrutura glicéridica inicial;
- **Óleo de bagaço de oliva:** o produto constituído pela mistura de óleo de bagaço de oliva refinado com azeite de oliva virgem ou com azeite de oliva extra virgem;
- **Óleo de bagaço de oliva refinado:** o produto proveniente do bagaço do fruto da oliveira mediante técnica de refino que não provoque alteração na estrutura glicéridica inicial (MAPA, 2012).

Figura 1 – Oliveira



Fonte: <https://www.greenme.com.br/viver/saude-e-bem-estar/4406-folha-oliveira-prevencao-diabetes-hipertensao>

Qualidade do azeite

O padrão oficial de classificação do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva é relatado na INSTRUÇÃO NORMATIVA No 1, DE 30 DE JANEIRO DE 2012 que considera seus requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem. Os requisitos de qualidade do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva são definidos em função do percentual de acidez livre, índice de peróxidos e da extinção específica no ultravioleta, conforme mostrado na Tabela 1 (MAPA, 2012).

Tabela 1 - Limites de tolerância de parâmetros de qualidade do azeite de oliva e do óleo de oliva

| Grupo | Azeite de Oliva Virgem | | | Azeite de Oliva | Azeite de Oliva Refinado | Óleo de Bagaço de Oliva | Óleo de Bagaço de Oliva Refinado | |
|--|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | Tipo | Extra virgem | Virgem | Lampante | Único | Único | Único | Único |
| Acidez Livre (%) | | Menor ou Igual a 0,80 | Menor ou Igual a 2,00 | Maior que 2,00 | Menor ou Igual a 1,00 | Menor ou Igual a 0,30 | Menor ou Igual a 1,00 | Menor ou Igual a 0,30 |
| Índice de Peróxidos (mEq/Kg) | | Menor ou Igual a 20,0 | | (*) | Menor ou Igual a 15,00 | Menor ou Igual a 5,00 | Menor ou Igual a 15,00 | Menor ou Igual a 5,00 |
| Extinção Específica no Ultravioleta | 270nm | Menor ou Igual a 0,22 | Menor ou Igual a 0,25 | (*) | Menor ou Igual a 0,90 | Menor ou Igual a 1,1 | Menor ou igual a 1,70 | Menor ou igual a 2,00 |
| | Delta K | Menor ou Igual a 0,01 | | (*) | Menor ou Igual a 0,15 | Menor ou Igual a 0,16 | Menor ou Igual a 0,18 | Menor ou Igual a 0,20 |
| | 232nm | Menor ou Igual a 2,50 | Menor ou Igual a 2,60 | (*) | (*) | (*) | (*) | (*) |

(*) Não se aplica.

Fonte: INSTRUÇÃO NORMATIVA No 1, DE 30 DE JANEIRO DE 2012

Como mostrado na tabela o azeite de oliva virgem, azeite de oliva, azeite de oliva refinado, óleos de bagaço de oliva e o óleo de bagaço de oliva refinado de acordo com os parâmetros de qualidade estabelecidos são classificados em tipos, podendo, ainda, ser enquadrados como fora de tipo e desclassificado.

O azeite de oliva denominado comum é classificado como azeite do grupo azeite de oliva virgem do tipo lampante e não pode ser destinado diretamente à alimentação humana, porém poderá ser refinado para enquadramento no grupo azeite de oliva ou no grupo azeite de oliva refinado, ou, ainda, destinado a outros fins que não seja para alimentação humana como diz a INSTRUÇÃO NORMATIVA No 1, DE 30 DE JANEIRO DE 2012 (MAPA, 2012).

2.1.1. Aspectos Nutricionais

Dentre os óleos vegetais comestíveis comercializados mundialmente, o azeite de oliva é um dos mais importantes e antigos do mundo, sendo largamente usado nos países que margeiam o Mediterrâneo. É raro existir, dentre os óleos vegetais não refinados, um "flavour" mais apreciado do que o do azeite de oliva virgem (GOODACRE; KEL; BIANCHI, 1993). Apresenta, ainda, algumas propriedades nutricionais que faz com que os habitantes do Mediterrâneo tenham menor incidência de doenças coronarianas do que povos de outras regiões, que consomem mais gorduras saturadas (KIRITSAKIS; MARKAKIS, 1987).

Azeite extra virgem é bastante nutritivo. Contém quantidades modestas de vitaminas E e K e ácidos graxos benéficos. De acordo com Departamento de Agricultura dos EUA uma colher de sopa (13,5 gramas) de azeite contém 14% de gordura saturada, 73% de gordura monoinsaturada (principalmente ácido oleico) 13% de Vitamina E do consumo diário recomendado (CDR), 7% de Vitamina K(CDR) (U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 2019).

Os antioxidantes são biologicamente ativos, e alguns deles podem ajudar a combater doenças graves (desenvolvimento de aterosclerose e câncer). Os principais antioxidantes do óleo incluem o oleocanthal anti-inflamatório e a oleuropeína, uma substância que protege o colesterol LDL da oxidação. Algumas pessoas criticaram o azeite por ter uma alta proporção de ômega-6 para ômega-3 (acima de 10: 1). No entanto, sua quantidade total de gorduras polinsaturadas ainda é relativamente baixa, assim não deve ser motivo de preocupação (GUNNARS, 2019).

2.2. Adulteração

A adulteração em azeite de oliva é tão velha como sua prática. A primeira menção escrita ao azeite, em tabletes cuneiformes em Ebla, Síria, no século 24 a.C., por exemplo, descreve inspetores reais que visitavam moinhos de azeite em busca de práticas fraudulentas. Os romanos também desenvolveram regulamentos rígidos sobre o azeite. De acordo com um recurso da indústria na história do azeite, as ânforas romanas, ou frascos onde o azeite era guardado, eram cuidadosamente inscritas para mostrar onde o azeite foi produzido, quem o produziu, quando foi produzido e a quantidade e qualidade de óleo. Nos últimos tempos, a ciência moderna exaltou as virtudes do azeite extra virgem por seu valor nutricional, alto teor de antioxidantes (incluindo vitamina E) e baixo teor de gordura saturada, quando comparado a outros óleos. De fato, a

adulteração de óleo de oliva continua a atrair atenção global em uma variedade de mídias, desde as principais exposições em revistas de notícias até os laboratórios de pesquisa e os tribunais (PALMER, 2014). Pesquisadores da Universidade da Califórnia no Davis Olive Center, por exemplo, divulgaram as descobertas de um famoso estudo de 2010 que mostra que mais de dois terços do azeite extra virgem vendido na Califórnia não é extra virgem, e em alguns casos nem mesmo é azeite (FRANKEL et al., 2010).

Há dois grandes tipos de adulteração em óleos e gorduras comestíveis: misturar um óleo de prensagem a frio com um refinado e substituir óleos e gorduras mais caros por mais baratos. O azeite virgem vem sendo adulterado com graus mais baixos de azeite (azeite refinado ou de bagaço) e outros óleos vegetais mais baratos (por exemplo, avelã, girassol, soja, algodão, milho, noz e óleo de canola) (AZADMARD-DAMIRCHI; TORBATI, 2015).

Toda essa adulteração é repreensível do ponto de vista comercial, é claro, mas não se podem subestimar os riscos à saúde. A Europa e a Espanha, em particular, ainda podem recordar um caso infame de 1981, no qual o óleo de colza adulterado com anilina e vendido como azeite nos bairros da classe trabalhadora de Madri causou quase 700 mortes e até 25.000 intoxicações. Madri agora abriga o Conselho Oleícola Internacional (COI), uma organização intergovernamental criada pelas Nações Unidas que representa os países responsáveis por mais de 95% da produção mundial de azeite, a maioria dos quais ocorre na Itália, Grécia, Portugal e Espanha. O COI é responsável pela administração do Acordo Internacional sobre Azeite e Azeitona de Mesa e pela regulamentação dos padrões internacionais (GRIFFITHS, 2010).

A Instrução Normativa MAPA nº 49 de 22/12/2006 contém o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados, a Amostragem, os Procedimentos Complementares e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados. Nele é encontrada a classificação de óleos mistos ou compostos que são descritos como produtos obtidos a partir da mistura de óleos de duas ou mais espécies vegetais, inclusive a mistura de óleos vegetais com azeite de oliva. Segundo essa instrução normativa azeites de oliva com adição de outros óleos vegetais deveriam ser classificados por seus fabricantes como óleos mistos ou compostos em vez de azeite de oliva, como é chamado por empresas que sabem da mistura existente no produto mas ainda assim continua descrevendo seu produto como azeite de oliva para lucrar com a venda do produto (MAPA, 2006).

A legislação sanitária distingue com precisão fraude, adulteração, e ambas de falsificação.

Considera-se “adulteração” a ação em que os alimentos são elaborados em condições contrárias às especificações legais ou com matéria-prima alterada ou impura, que contenham substâncias não permitidas, inclusive corantes e aromatizantes não autorizados. Ocorre “falsificação” quando os produtos forem elaborados, preparados e expostos ao consumo com forma, características e rotulagem que constituem privilégio ou exclusividade de outros, sem que seus legítimos proprietários tenham dado autorização ou quando forem usadas denominações diferentes da aprovada em regulamentos. Finalmente, ocorre “fraude” quando um produto tem elementos modificados total ou parcialmente; é elaborado com a intenção de dar falsa impressão sobre sua qualidade; tem suprimido ou substituído compostos visando aumento de ganho em detrimento de sua composição normal ou valor nutritivo; é conservado com substâncias proibidas; e a declaração na rotulagem não condiz com o contido na embalagem ou recipiente (LORENZONI, 2017).

A Lei nº 9.677, de julho de 1998 no Art. 272 diz que “Corromper, adulterar, falsificar ou alterar substância ou produto alimentício destinado a consumo, tornando-o nociva à saúde ou reduzindo-lhe o valor nutritivo” possui como pena a “reclusão, de 4 (quatro) a 8 (oito) anos, e multa” o documento ainda diz que: “Incorre nas penas deste artigo quem fabrica, vende, expõe à venda, importa, tem em depósito para vender ou, de qualquer forma, distribui ou entrega a consumo a substância alimentícia ou o produto falsificado, corrompido ou adulterado”(BRASIL, 1998).

2.3. Métodos para Identificação de Adulteração

Alguns parâmetros químicos podem indicar a adulteração do azeite de oliva com outros óleos vegetais. Os principais são descritos a seguir.

Extinção Específica no ultravioleta: A análise de azeites em determinados comprimentos de onda de UV pode ser usada para avaliar a oxidação dos óleos e também pode indicar a presença de um azeite refinado no azeite virgem.

Ácidos graxos: A composição dos ácidos graxos é um indicador útil de pureza ou presença de outros óleos que não o azeite. Altos níveis de ácidos graxos trans podem indicar a presença de azeite refinado ou de outros óleos vegetais refinados em um azeite virgem.

2-palmitato gliceril: Informações adicionais são obtidas através da determinação de quais ácidos graxos estão localizados na posição 2 (meio) do triglicerídeo. Altos níveis de ácidos graxos saturados na posição 2 são indicativos de adulteração com um óleo interesterificado.

ECN42 (número equivalente de carbono 42): O ECN42 é um teste que mede o nível de triglicerídeos trilinoleína e triglicerídeos semelhantes. A trilinoleína é um triglicerídeo abundante em óleos como girassol, colza e semente de uva, mas praticamente ausente no azeite de oliva.

Esteróis: O conteúdo total de esteróis e a medição de esteróis individuais (colesterol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol, delta-7 estigmastenol e beta-sitosterol) fornecem uma indicação de autenticidade. O beta-sitosterol está presente em níveis particularmente altos em relação aos outros esteróis do azeite. Altos níveis de brassicasterol indicam a presença de óleo de colza e altos níveis de delta-7-estigmastenol indicam a presença de óleo de girassol.

Ceras e dióis: Os níveis de ceras e dióis (eritrodiol e uvaol) são muito mais altos no azeite extraído com solvente (óleo de bagaço de oliva ou óleo de resíduo de oliva) do que em outros azeites. O azeite virgem, obtido pela prensagem da fruta, contém níveis mais baixos desses componentes do que o óleo de bagaço de azeitona mais barato.

Estigmastadienos: Alguns testes indicam se o óleo foi branqueado durante o processo de refino. Os estigmastadienos são formados quando os componentes do esterol são expostos às altas temperaturas do processo de refino. Não é permitido refinar o azeite virgem, portanto, um nível relativamente alto de estigmastadienos é um bom indicador da presença de óleos refinados mais baratos.

Gosto: Muitos argumentam que as características sensoriais do óleo são as que mais importam, mas mesmo o palato mais sensível não consegue detectar todos os casos de adulteração. O teste de sabor ajuda a indicar idade, qualidade e ranço (GRIFFITHS, 2010).

2.4. Métodos Modernos para Identificação de Adulteração

A composição química dos azeites varia amplamente, dependendo da variedade de frutas, grau de maturação, condições ambientais, região de cultivo e técnicas de processamento e armazenamento. Essas propriedades estão relacionadas não apenas à composição de ácidos graxos de sua matriz lipídica, mas principalmente, à presença de vários compostos menores, como polifenóis, tocoferóis e carotenóides. Nos últimos anos, muitos estudos têm sido realizados

com o objetivo de caracterizar e classificar o azeite usando diversas técnicas, como cromatografia (CG, CLAE) e espectroscopia (EIP, EITF, TR Raman, RMN e EM) (HONG et al., 2017).

Em particular, o EITF associado a quimiometria é capaz de distinguir 100% das misturas de azeite com um teor de azeite superior ou inferior a 500 g kg⁻¹. Os espectros RTA-EITF de óleos vegetais podem ser usados para distinguir azeites de diferentes categorias e variedades de outros óleos comestíveis, como óleo de girassol, milho, soja e canola (DE LA MATA et al., 2012).

A RMN tem sido amplamente utilizada para desenvolver métodos analíticos precisos de impressão digital para autenticação ou certificação da origem geográfica dos azeites, auxiliados por análises quimiométricas adequadas. A principal vantagem do RMN é que a técnica não requer preparação complicada da amostra e a determinação de espécies químicas muito diferentes pode ser realizada em um único experimento (HONG et al., 2017).

3. LED

LEDs, do inglês Light Emitter Diodes (Diodos emissores de luz) são pequenos dispositivos sob a forma de luzes coloridas presentes nos equipamentos optoeletrônicos, brinquedos e em muitas outras aplicações. Os diodos emissores de luz são diferentes dos bulbos ordinários porque não têm um filamento a quebrar ou se queimar, pelo qual geram pouco calor. Os LEDs são diodos que têm a propriedade de produzir luz quando uma determinada corrente elétrica flui através deles. Assim como uma característica intrínseca de qualquer diodo, têm a propriedade de deixar fluir a corrente (eletricidade) somente em um sentido e não no sentido oposto (POSSATTO, 2011).

O LED foi criado por Nick Holonyac, em 1963 primeiramente desenvolvido na cor vermelha e com uma intensidade luminosa considerada baixa. Uma de suas principais utilidades era de apenas sinalizar o modo ligado ou desligado de equipamentos. Com o tempo, os LEDs foram sendo aprimorados e desenvolvidos em outros comprimentos de onda e diferentes cores, como amarelo, verde e laranja. Muito aprimoramento e contribuições de diferentes cientistas levaram a criação do atual LED (DAHL, 2008).

Figura 2 – LED



Fonte: <https://www.autocorerobotica.com.br/led-uv-alto-brilho-5mm>

Nos termos mais simples, um diodo emissor de luz é uma junção de dois tipos diferentes de materiais semicondutores, esta junção é chamada junção n-p. Tanto o material tipo n quanto o do tipo p são formados pela adição de um número predeterminado de átomos de impureza no material semicondutor alterando significativamente as características do material semicondutor (POSSATTO, 2011).

3.1. Uso de LED invertido como sensor analítico

Os sensores químicos baseados em LED empregados na área da saúde são cada vez mais populares, pois podem ser não invasivos, simples, de baixo custo, fabricado em uma variedade de configurações e fácil de usar. Eles podem ser utilizados para monitorar nosso ambiente em busca de fontes de riscos à saúde, como poluentes no ar, material particulado, pesticidas e compostos orgânicos voláteis (O'TOOLE; DIAMOND, 2007).

Devido a surtos como febre aftosa, o vírus da gripe de frango e a encefalopatia espongiforme bovina são de extrema importância. Sensores químicos baseados em LED também foram aplicados ao monitoramento de produtos alimentícios. (O'TOOLE; DIAMOND, 2007).

Pacquit et al. (2006) empregaram um detector baseado em LED para monitorar a deterioração de peixes. O sensor na embalagem contém o verde de bromocresol sensível ao pH, que responde através de alterações visíveis a compostos voláteis básicos de deterioração, como trimetilamina, amônia e dimetilamina, coletivamente denominados nitrogênio básico volátil total (PACQUIT et al., 2007).

Na indústria de alimentos os LEDs têm sido utilizados como fontes de luz com diferentes comprimentos de onda de excitação (400 nm e diferentes visíveis) para classificar e determinar

perfeitamente a qualidade de méis com diferentes origens botânicas (eucalipto, limão, laranja, alecrim e flores mistas), xarope de arroz, azeite virgem extra e azeite de qualidade inferior (refinado e bagaço) (TORRECILLA, 2017).

Um dos trabalhos utilizando LEDs como sensores foi desenvolvido para possibilitar o uso de seu smartphone para analisar seu café da manhã, almoço e jantar. Com o novo LED infravermelho de banda larga da Osram Opto Semiconductors. A empresa está usando a tecnologia de conversor para emissores de infravermelho pela primeira vez. O resultado é um LED que emite luz infravermelha de banda larga em um comprimento de onda de 650 a 1.050 nanômetros (nm), abrindo a espectrometria de infravermelho para o mercado consumidor. Uma opção seria um sensor compacto como um pen drive, que seria usado com um aplicativo de smartphone apropriado para medir calorias, frescor ou conteúdo nutricional (OSRAM, 2016).

Outra tecnologia na área de alimentos é um método espectrofotométrico simples e barato para a determinação simultânea de Tartrazina, Amarelo Quinolina, Amarelo Pôr do Sol, Carmoisina e Azul Brilhante em produtos alimentares comerciais, com o auxílio de um fotocolorímetro portátil de feixe duplo. O método baseia-se na diferença das proporções de absorção nas absorbâncias máximas de dois compostos ou três compostos. O dispositivo proposto usa diodo vermelho-verde-azul como fonte de luz e resistor dependente de luz como detector (SOROURADDIN; ROSTAMI; SAADATIA, 2011).

Os sensores químicos baseados em LED ainda não foram usados e explorados com sua capacidade total. Além das vantagens mencionadas anteriormente, os LEDs estão cada vez mais disponível em pacotes menores (por exemplo, montagem em superfície), menor custo, alta eficiência e disponibilidade em comprimentos de onda cada vez mais baixos. Esta última característica é importante para abrir aplicações analíticas em regiões espectrais que atualmente exigem o uso de lâmpadas de deutério, como a detecção direta de muitas espécies orgânicas. Essas melhorias contínuas, por sua vez, facilitarão o desenvolvimento de dispositivos portáteis, autônomos, dispositivos analíticos de baixo custo e sensores ópticos que abrirão novas aplicações. Claramente, os LEDs continuarão sendo um componente cada vez mais importante para futuros dispositivos analíticos e sensores ópticos (O'TOOLE; DIAMOND, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Escolha dos óleos

Levando em consideração que o trabalho tem como foco a adulteração de azeite de oliva, o óleo escolhido para o desenvolvimento do trabalho foi o azeite de oliva extra virgem de uma marca que foi aprovado pelo teste de qualidade desenvolvido pela PROTESTE - Associação Brasileira de Defesa do Consumidor (PROTESTE, 2020). Um óleo de soja refinado foi usado nas misturas.

Os dois produtos foram comprados no supermercado local da cidade de Lavras. Para o desenvolvimento do experimento foi utilizado somente uma embalagem de cada produto.

4.2. Desenvolvimento do protótipo

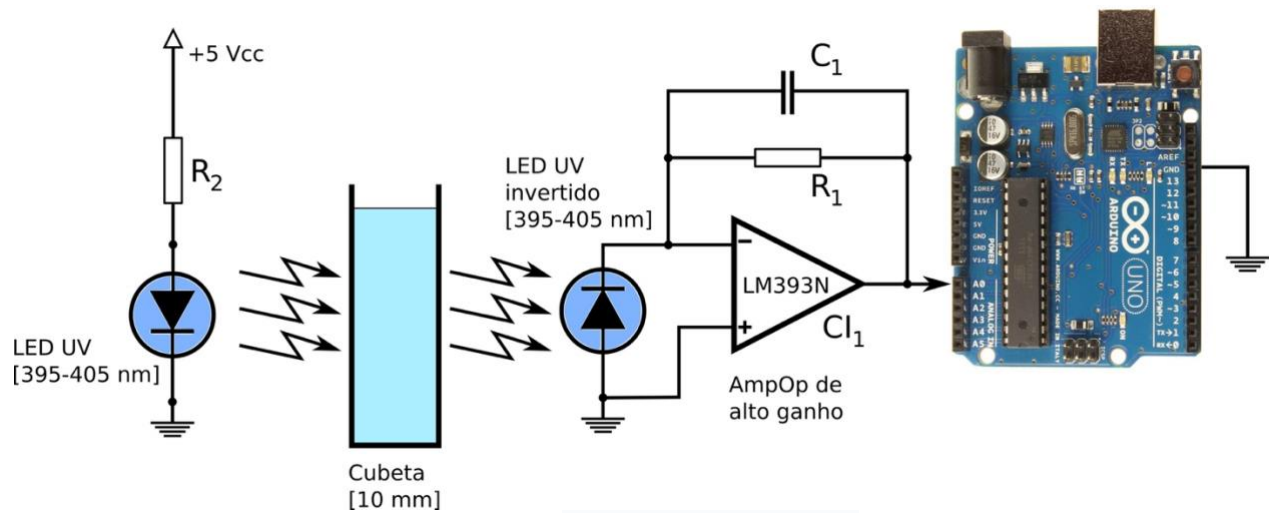
A montagem do protótipo foi realizada no Laboratório de Simulação de Processos do Departamento de Ciências dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras. Para que funcionasse como sensor, e não como emissor de luz, um LED de ultravioleta (395-405 nm) foi conectado ao contrário, permutando-se a posição dos terminais ânodo e cátodo na entrada não inversora de um amplificador operacional LM393N. Como fonte emissora de luz foi utilizado um LED de mesmo tipo e comprimento de onda. A escolha do LED como fonte de emissão de luz foi feita pelo fato dele possuir um preço muito baixo e tamanho pequeno (compatível com o tamanho do protótipo).

A saída do amplificador operacional foi conectada à entrada analógica de um Arduino UNO, o qual foi utilizado para fazer a leitura e registro dos valores de intensidade de luz através das amostras. Os dados foram transmitidos para um computador de forma numérica, tabelados por um programa em C++, que também foi responsável para dar ordens de início e final das análises e compilar os dados.

Foi utilizada uma cubeta descartável de poliestireno com caminho óptico de 10 mm e transmitância na faixa 340-800 nm na leitura das amostras.

O circuito eletrônico (Figura 3) que deu suporte para os dispositivos compostos no protótipo foi desenvolvido no Laboratório de Eletrônica do Departamento de Ciência da Computação da Universidade Federal de Lavras.

Figura 3 – Circuito eletrônico (diagrama elétrico).



Fonte: Do autor (2020)

4.3. Preparo das amostras

O preparo das amostras foi realizado no Laboratório de Operações Unitárias do Departamento de Ciências dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras. As amostras foram preparadas em diferentes concentrações que variaram desde 0% de azeite extra virgem de oliva até 100% de azeite extra virgem com incrementos de 10%. Para a montagem de diferentes concentrações foram utilizado copos de plástico descartáveis de 50 mL.

Na primeira amostra foi adicionado somente óleo de soja, ou seja, 100% de adulteração, 0% de azeite extra virgem de oliva. A segunda amostra foi composta por 90% de óleo de soja e 10% de azeite extra virgem de oliva. A terceira amostra 80% de óleo de soja e 20% de azeite extra virgem de oliva. As próximas concentrações seguiram a mesma progressão (10 em 10 por cento) até que se encontrasse 100% de azeite extra virgem de oliva na última amostra, ou seja, 0% de adulteração.

4.4. Leitura das amostras

Alíquotas da solução foram transferidas de cada copo plástico para cubetas com as suas concentrações já ajustadas. Foi utilizado como branco uma solução de óleo de soja preparada do mesmo modo que as amostras, mas sem adição de Azeite extra virgem de oliva. As amostras diluídas como descritas no preparo da amostra, foram submetidas à varredura uma por uma no

protótipo de LED ultravioleta, após a imediata adição e diluição do azeite extra virgem de oliva para que apresentassem o valor mais real para leitura. Desta forma, foi avaliada a influência da razão óleo de soja em azeite extra virgem de oliva sobre a resposta do procedimento.

4.5. Análise estatística

O experimento foi realizado em triplicata e 6 repetições. O programa estatístico utilizado foi o software estatístico SAS Studio. Os dados obtidos e tabelados pelo programa C++ foram compilados e transformados em gráficos de diferentes percentuais de adulteração em relação ao sinal e posteriormente em uma regressão polinomial e, por fim, gráfico de dispersão com a percentagem predita pelo modelo.

4.6. Outras análises

Um multímetro foi utilizado para desenvolver testes de verificação de funcionamento do LED que, ao receber luz, produz em seus terminais uma pequena diferença de potencial em volts. Essa diferença de potencial é proporcional à quantidade de luz que incide no LED, viabilizando assim a execução do experimento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por meio das medidas, foi possível observar uma excelente correlação entre os percentuais de azeite e a intensidade do sinal. A variação do sinal em função da variação da proporção azeite de oliva e óleo de soja foi nítida. Na medida em que o teor de azeite de oliva nas amostras aumentou, o sinal foi se apresentando mais forte. Como forma de avaliar a qualidade do ajuste do modelo foi utilizado o coeficiente de determinação que basicamente indica quanto o modelo foi capaz de explicar os dados coletados. Considerando que $0 \leq R^2 \leq 100$, o R^2 de 98,48% obtido para o experimento indica um bom ajuste.

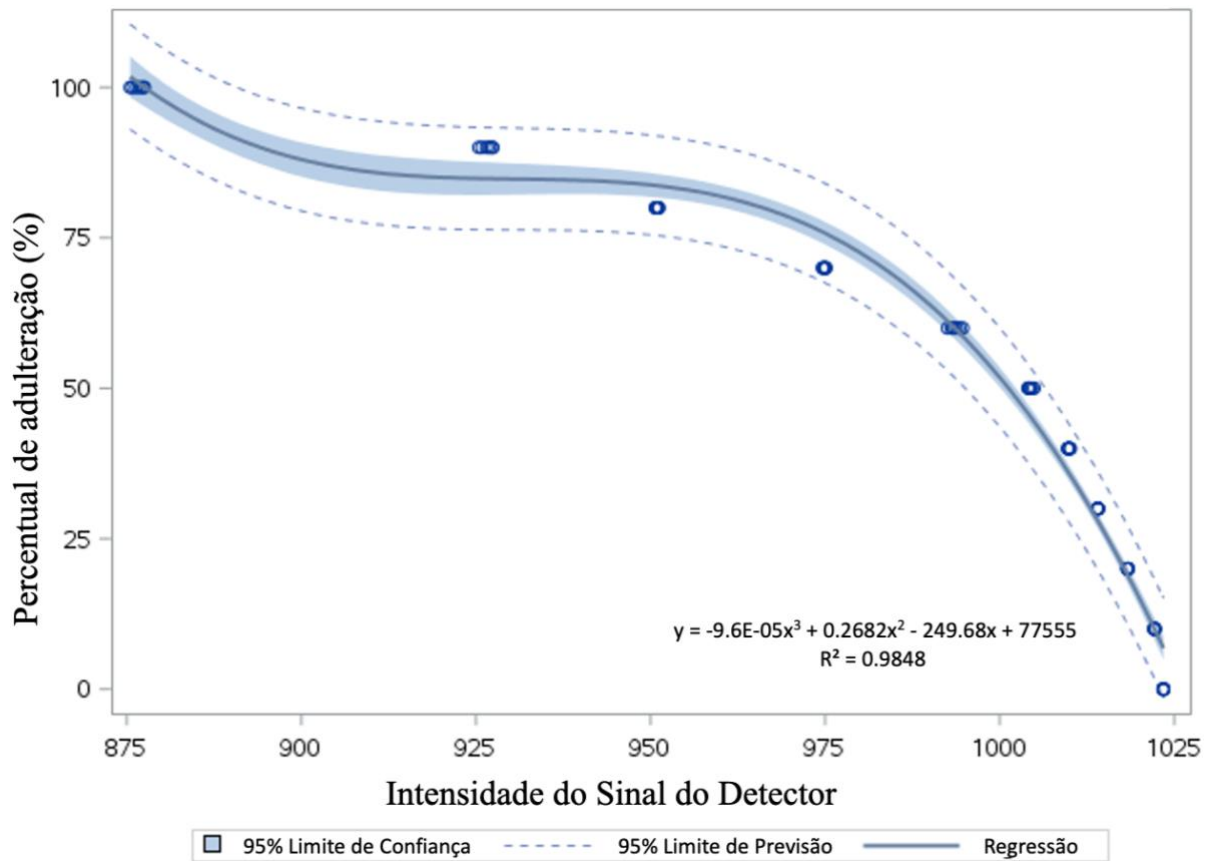
Para uma melhor visualização dos dados foi realizada uma regressão polinomial. (Gráfico 1) O ajuste dos dados também foi feito levando em consideração a leitura do sinal do detector que pode ser encontrado no eixo x e a relação a diferentes percentuais de adulteração que pode ser encontrada no eixo y.

É importante ressaltar que foi adicionado no gráfico o limite de confiança que representa

um intervalo de confiança que se refere a uma gama de valores que provavelmente conterá o valor de um parâmetro de população desconhecida, como a média, com base nos dados amostrados dessa população (SANTOS, 2017).

Juntamente com o limite de confiança foi obtido no gráfico um limite de previsão. Um intervalo de predição é um intervalo de confiança para previsões derivadas de modelos de regressão linear e não linear. É um intervalo que provavelmente conterá o valor de resposta de uma nova observação individual em configurações especificadas de seus preditores (SANTOS, 2017).

Gráfico 1 – Regressão polinomial da leitura do sinal em relação a diferentes percentuais de adulteração.



Foi verificada uma maior taxa de variação na intensidade do sinal quando o nível de adulteração foi maior, sobretudo entre 100 e 75 % de adulteração; entre 75 e 0 % de adulteração a intensidade do sinal teve uma taxa de variação menor com a variação da porcentagem de

adulteração. O mesmo aconteceu para o desvio padrão (Tabela 2). Uma das hipóteses para a variação no sinal da amostra foi a possível ocorrência de uma solubilização ou dispersão dos compostos de azeite de oliva na amostra, causando variações na sensibilidade do sensor.

A faixa de erro no experimento foi de $\pm 0,0043$ em 0% de adulteração e de $\pm 0,3270$ em 100% de adulteração.

Tabela 2 – Relação entre variância, desvio padrão e erro do sinal em diferente percentagem de adulteração.

| Adulteração (%) | Média do Sinal do Detector | Variância | Desvio Padrão | Erro |
|------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------|-------------|
| 0 | 1023.44 | 0.00011 | 0.01049 | 0.0043 |
| 10 | 1022.16 | 0.00087 | 0.02944 | 0.0120 |
| 20 | 1018.33 | 0.00042 | 0.02041 | 0.0083 |
| 30 | 1014.05 | 0.00042 | 0.02041 | 0.0083 |
| 40 | 1009.90 | 0.01723 | 0.13125 | 0.0536 |
| 50 | 1004.39 | 0.10579 | 0.32525 | 0.1328 |
| 60 | 993.62 | 0.63350 | 0.79593 | 0.3249 |
| 70 | 974.89 | 0.03548 | 0.18836 | 0.0769 |
| 80 | 950.92 | 0.03474 | 0.18638 | 0.0761 |
| 90 | 926.55 | 0.61126 | 0.78183 | 0.3192 |
| 100 | 876.55 | 0.64174 | 0.80108 | 0.3270 |

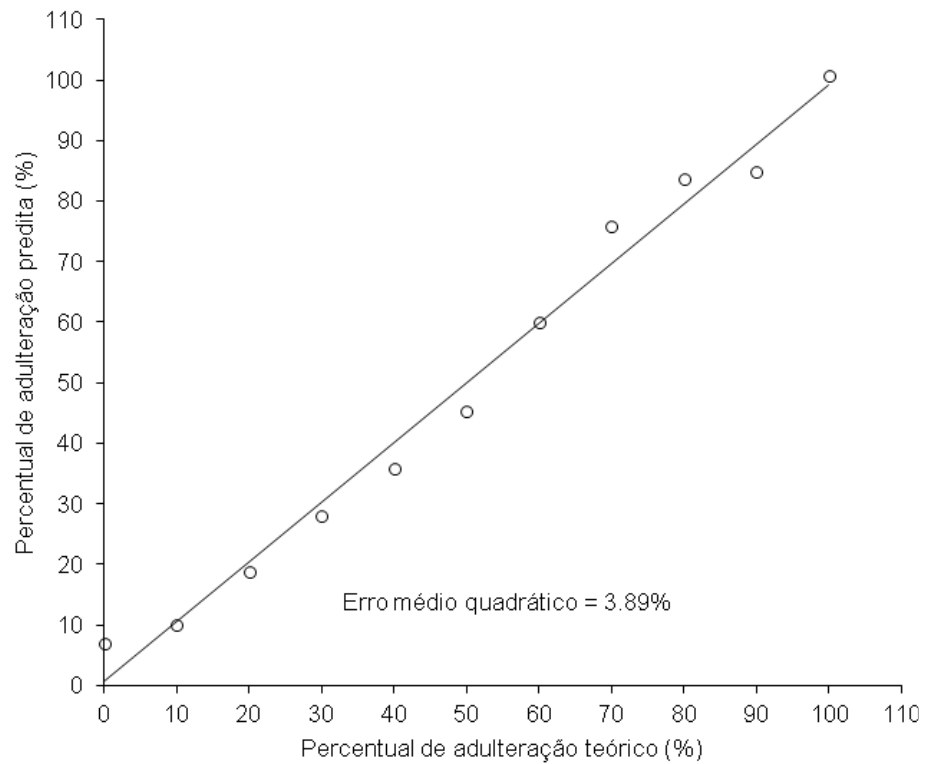
Foi feita a predição do percentual de adulteração nas amostras de calibração a partir da equação do modelo para avaliar sua capacidade preditiva (Tabela 3), bem como uma comparação gráfica entre os valores teóricos e preditos (Gráfico 2).

O erro médio entre a adulteração teórica e a predita teve uma margem que variou de forma não uniforme conforme a mudança nos valores de adulteração, tendo assim razão desconhecida. Uma das hipóteses que se avaliou foi a possível solubilização ou dispersão de alguns compostos do azeite no óleo de soja ou ainda interferência de luminosidade nas amostras durante a análise. Todas as análises (em triplicatas) e 6 repetições foram feitas durante o decorrer de um dia, ocorrendo assim uma diferença de luminosidade vinda do ambiente, mesmo as análises estando dentro das paredes do protótipo.

Tabela 3 – Relação entre adulteração teórico e predito em percentagem.

| Adulteração Teórico (%) | Adulteração Predito (%) | Erro (%) |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| 0 | 6.86 | -6.86 |
| 10 | 10.00 | 0.00 |
| 20 | 18.90 | 1.10 |
| 30 | 27.96 | 2.04 |
| 40 | 35.93 | 4.07 |
| 50 | 45.28 | 4.72 |
| 60 | 59.93 | 0.07 |
| 70 | 75.83 | -5.83 |
| 80 | 83.66 | -3.66 |
| 90 | 84.82 | 5.18 |
| 100 | 100.85 | -0.85 |

Gráfico 2 – Dispersão entre a adulteração teórica (%) em relação a adulteração predita (%)



O gráfico de dispersão entre a adulteração teórica em relação a adulteração predita mostrou uma correlação positiva forte onde há uma clara tendência nos dados que aparecem próximos da linha que possuem valor do erro zero. Quando a variável X aumenta, é esperado conjuntamente um aumento na variável Y. A pouca dispersão dos dados indica que essa tendência é forte. A medida de erro mais comumente usada para aferir a qualidade do ajuste de um modelo é a chamada raiz do erro médio quadrático. Ela é a raiz do erro médio quadrático da diferença entre a predição e o valor real. O erro médio quadrático foi de 3.89%, que pode ser considerado relativamente baixo quando comparado aos altos níveis de adulteração que comumente ocorrem neste tipo de produto.

6. CONCLUSÃO

A inversão dos terminais do LED UV e a posterior amplificação de seu sinal permitiram utilizá-lo como um sensor capaz de gerar sinal proporcional à concentração de óleo de soja em azeite de oliva.

O sensor se mostrou eficiente, pois conseguiu captar a mínima variação de concentração de óleo de soja no meio.

Um importante aspecto do trabalho foi o baixíssimo custo comparado com outras metodologias que podem ser usadas na detecção de fraude em azeite de oliva. Outro ponto a ser considerado é a inovação ao usar LEDs ultravioletas como gerador e receptor de luz, função essa que normalmente faz outros métodos se tornarem caros por possuírem altíssimo valor no mercado e relativamente pouco “tempo de vida”. A fonte de luz usada no protótipo desenvolvido possuiu valor muito baixo.

Um fator limitante do protótipo é o seu design, que precisa ser melhorado e otimizado para que se torne realmente possível a sua utilização portátil assim como foi planejada. Por ser o primeiro protótipo feito, o foco foi dado na metodologia e capacidade do aparelho em gerar dados úteis para a análise de misturas em azeite de oliva.

7. REFERÊNCIAS

AUED-PIMENTEL, S. et al. **Azeite de oliva: incidência de adulterações entre os anos de 1993 a 2000**. Rev. Inst. Adolfo Lutz. Disponível em:< <https://pesquisa.bvs.br/brasil/resource/pt/ses-176>>. Acesso em: 27 Apr. 2020.

AZADMARD-DAMIRCHI, S; TORBATI, M. **Adulterations in Some Edible Oils and Fats and Their Detection Methods**. Journal of Food Quality and Hazards Control. Disponível em:<<http://jfqhc.ssu.ac.ir/article-1-143-fa.pdf>>. Acesso em: 28 Jan. 2020.

BECKER, D. **Quantificação de Fitosteróis em Azeite de Oliva (olea europaea) por Cromatografia em Fase Gasosa**. Disponível em:
<http://www.repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/254695/1/Becker_DeniseFabianaSilvestre_M.pdf>. Acesso em: 1 mar. 2020.

BRASIL. **Lei nº 9.677, de 2 de julho de 1998**. Institui o Código Civil. Diário Oficial da União. Disponível em:< <https://presrepublica.jusbrasil.com.br/legislacao/103301/lei-de-crimes-contra-a-saude-publica-lei-9677-98?print=true>>. Acesso em: 28 Jan. 2020.

DAHL, R. **Light-Emitting Diodes: A Primer**. Photonics Media. Disponível em:< https://www.photonics.com/Articles/Light-Emitting_Diodes_A_Primer/a36706>. Acesso em: 30 Apr. 2020.

DAWSON, D. **Olive Oil Imports Reach Record in Brazil**. Disponível em:
<<https://www.oliveoiltimes.com/business/south-america/olive-oil-imports-reach-record-high-in-brazil/65892>>. Acesso em: 28 Jan. 2020.

DE LA MATA, P et al. **Olive oil assessment in edible oil blends by means of ATR-FTIR and chemometrics**. Food Control n. 23, p. 449–455, 2012.

FRANKEL, E. et al. **Tests indicate that imported “extra virgin” olive oil often fails international and USDA standards**, Jul. 2010. Disponível em: <<https://olivecenter.ucdavis.edu/media/files/oliveoilfinal071410updated.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2020

GONZALEZ-LAMAS, R. **Mixed Fortunes From 2019 Harvest in Brazil**. Disponível em: <https://www.oliveoiltimes.com/world/mixed-fortunes-from-2019-harvest-in-brazil/66972>. Acesso em: 28 Jan. 2020.

GOODACRE, R.; KEL, D. B.; BIANCHI, G. Rapid assessment of the adulteration of virgin olive oils by other seed oils using pyrolysis mass spectrometry and artificial neural networks. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. London, v. 63, p. 297 – 307, 1993.

GRIFFITHS, R. **Testing Olive Oil Authenticity**. Food Quality & Safety. Disponível em: <<https://www.foodqualityandsafety.com/article/testing-olive-oil-authenticity/?singlepage=1>>. Acesso em: 28 Jan. 2020.

GUNNARS, K. **Why Extra Virgin Olive Oil Is the Healthiest Fat on Earth**. Disponível em: <<https://www.healthline.com/nutrition/extra-virgin-olive-oil>>. Acesso em: 25 Fev 2020.

HONG, E. et al. 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.

KIRITSAKIS, A.; MARKAKIS, P. Olive oil: a review. **Advances in Food Research**. New York, v. 31, p. 453 – 483, 1987.

LOA. **History of the Olive Tree**. Disponível em: <<https://www.loa.pt/a-historia>>. Acesso em: 28 Jan. 2020.

LORENZONI, O. **Projeto De Lei N.º 7.001, De 2017. v. 2017, p. 1–8, 2017.** Disponível em: <https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=7AAE1D24C068C90B1A74E86728DF3F2C.proposicoesWebExterno2?codteor=1564518&filename=Avulso+-PL+7664/2017>. Acesso em: 28 Jan. 2020

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Secretaria de Defesa Agropecuária. **Instrução Normativa N° 1**, Brasil, 2012.

O'TOOLE, M; DIAMOND, D. **Absorbance based light emitting diode optical sensors and sensing devices.** Sensors, v. 8, n. 4, p. 2453–2479, 2008.

OLMSTED, L. **5 Fake Foods And Food Scams You Need To Avoid.** Disponível em: <<https://www.forbes.com/sites/larryolmsted/2019/02/17/5-fake-foods-and-food-scams-you-need-to-avoid/#65200d582f26>>. Acesso em: 1 mar. 2020.

Osram Debuts IR LED for Food Analysis. LEDinside. Disponível em:<https://www.ledinside.com/products/2016/11/osram_debuts_ir_led_for_food_analysis>. Acesso em: 21 Apr. 2020.

PACQUIT, A. et al. **Development of a smart packaging for the monitoring of fish spoilage.** Food Chemistry 2007, n. 102, p. 466-470, 2007.

PACQUIT, A. et al. **Development of a volatile amine sensor for the monitoring of fish spoilage.** Talanta 2006, n. 69, p. 515-520, 2006.

PALMER, S. **Detecting Adulteration in Olive Oil.** Food Quality & Safety. Disponível em:<<https://www.foodqualityandsafety.com/article/detecting-adulteration-in-olive-oil/>>. Acesso em: 28 Jan. 2020.

POSSATTO J. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico microcontrolado, utilizando diodos emissores de luz (LEDs) como fonte de excitação luminosa.** São Carlos: UFSCar, 2011.p.96.

PROTESTE. **Testes de Azeite Extravirgem: Veja qual é o melhor.** Disponível em:<<https://www.proteste.org.br/alimentacao/azeite/teste/comparacao-de-azeite/results>>. Acesso em: 15 Mai. 2020.

SANTOS, V. **Qual a diferença entre intervalo de confiança, previsão e tolerância?** FM2S. Disponível em:< <https://www.fm2s.com.br/intervalo-de-confianca-previsao/>>. Acesso em: 28 Jan. 2020.

SOROURADDIN, M; ROSTAMI, A; SAADATI, M. **A simple and portable multi-colour light emitting diode based photocolourimeter for the analysis of mixtures of five common food dyes.** Food Chemistry. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814611000276?via%3Dihub>>. Acesso em: 21 Apr. 2020.

TORRECILLA, Jose S. **Application of light emitting diode to determine the quality of food.** 6th International Conference on Food Safety & Regulatory Measures. 2017

U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **FoodData Central Search Results.** Disponível em: <<https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/171413/nutrients>>. Acesso em: 13 jun. 2020.