

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ANDRESSA RAFAELLA DA SILVA BRUNI

**APLICAÇÃO DE QUIMIOMETRIA E ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E
REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA NA AVALIAÇÃO DE CANELA
(*CINNAMOMUM*) ORGÂNICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPO MOURÃO

2021

ANDRESSA RAFAELLA DA SILVA BRUNI

**APLICAÇÃO DE QUIMIOMETRIA E ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E
REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA NA AVALIAÇÃO DE CANELA
(*CINNAMOMUM*) ORGÂNICA**

**ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE FOURIER TRANSFORM
SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRICS FOR ORGANIC
CINNAMON EVALUATION**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Campo Mourão.

Orientadora: Patrícia Valderrama.

CAMPO MOURÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira



ANDRESSA RAFAELLA DA SILVA BRUNI

APLICAÇÃO DE QUIMIOMETRIA E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA NA AVALIAÇÃO DE CANELA (CINNAMOMUM) ORGÂNICA

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Tecnologia De Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Alimentos.

Data de aprovação: 25 de Fevereiro de 2021

Prof.a Patricia Valderrama, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Elton Guntendorfer Bonafe, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Estela Dos Reis Crespan, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Juliana Luna Bilheiro Peixoto, Doutorado - Centro Universitário Ingá

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/02/2021.

Dedico este trabalho aos meus pais, Adelcio e Marli, que sempre compartilharam comigo meus sonhos. Pai, mesmo de longe, te sinto presente.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, por me permitir alcançar essa vitória e estar comigo em todos os passos da minha caminhada, proporcionando saúde e força para superar todos os momentos de dificuldade.

À minha família, em especial a minha mãe Marli por toda compreensão, incentivo, confiança e amor. Às minhas irmãs, Janeiva e Marcia, por todo apoio durante essa jornada e por nunca medirem esforços para me auxiliarem na realização dos meus sonhos. À minha sobrinha, pelos momentos de alegria proporcionados. Sem vocês nada disso faria sentido.

Ao meu pai, que infelizmente não está mais entre nós, mas presente em meu coração. Essa conquista é por você, espero que de algum lugar esteja orgulhoso.

Ao meu namorado por todo companheirismo, amor, paciência, apoio e por vibrar minhas conquistas como se fossem suas.

À minha orientadora Profa. Dra. Patrícia, por toda dedicação, orientação, compreensão, amizade e ensinamentos que contribuíram para minha formação profissional, crescimento científico e intelectual.

Aos amigos que conheci durante essa caminhada, pelas trocas de conhecimento, amizade e companheirismo. Aos de longe, pelo incentivo, palavras de apoio e torcida para concretização dessa etapa.

À UTFPR, por toda estrutura física disponibilizada para realização deste projeto.

Ao PPGTA, pela oportunidade e ao corpo docente pelos conhecimentos transmitidos em todas as aulas ministradas.

Aos professores membros da banca examinadora, por aceitarem o convite para contribuir valiosamente com o projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela bolsa de estudo.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não
sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não
sou o que era antes.”
(Marthin Luther King)

RESUMO

Na atualidade o consumo de alimentos orgânicos aumentou consideravelmente. Alimentos rotulados como orgânicos não devem possuir resíduos de fertilizantes sintéticos, pesticidas químicos, organismos geneticamente modificados, hormônios e antibióticos. Dentre os alimentos orgânicos a canela se destaca por seu sabor característico e compostos bioativos, que apresentam eficiência no combate ao câncer, diabetes mellitus, estresse oxidativo, Alzheimer, Parkinson, entre outras doenças. Uma das principais preocupações ao se tratar de alimentos orgânicos, é a confirmação de sua identidade, uma vez que as técnicas convencionais para essas análises são caras, demandam tempo e preparo de amostra. Metodologias analíticas alternativas baseadas em técnicas mais simples, que tenham como benefícios custos baixos, rápida execução, não serem destrutivas, sem a necessidade do preparo de amostras e nem o emprego de reagentes químicos, são imprescindíveis para esse tipo de análise. Assim, o trabalho teve como objetivo verificar a potencialidade da Espectroscopia na região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (ATR-FT-MIR) acoplada à Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC) para avaliação de 10 amostras comerciais de canela em pó (6 orgânicas e 4 não orgânicas). Como resultados, a proposta se demonstrou eficiente para a avaliação das amostras de canela, diferenciando-as de acordo com a sua classe e constatando as variáveis responsáveis por isso, em que a região espectral acima de 2600 cm^{-1} foi relacionada a distinção das amostras orgânicas, que corresponde a absorção de CH, CH₂, CH₃, NH, NH₂ e OH.

Palavras-chave: Métodos alternativos. MIR. PARAFAC. PCA. Precisão.

ABSTRACT

Currently, the consumption of organic foods has increased considerably. Foods labeled organic should not contain residues of synthetic fertilizers, chemical pesticides, genetically modified organisms, hormones, and antibiotics. Among organic foods, cinnamon stands out for its characteristic flavor and bioactive compounds that are efficient in combating cancer, diabetes mellitus, oxidative stress, Alzheimer, Parkinson, among other diseases. One of the main concerns when dealing with organic foods is their identity, since the conventional techniques for this analysis are expensive, require time and sample preparation. Alternative methodologies based on simpler techniques, which have the benefits of low costs, quick execution, are non-destructive, without the need for sample preparation or the use of chemical reagents, are essential for this type of analysis. Thus, the work aimed to verify the potentials of Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Mi- Infrared Spectroscopy (ATR-FT-MIR) coupled with Parallel Factor Analysis (PARAFAC) for evaluation of 10 commercial samples of powdered cinnamon (6 organic and non-organic). As a result, the proposal proved to be efficient for the evaluation of these cinnamon samples, differentiating them according to their class and verifying the variables for that reason, in with the spectral region above 2600 cm^{-1} was related to the distinction of organic samples, which corresponds to the absorption of CH, CH₂, CH₃, NH, NH₂ and OH.

Keywords: Alternative methods. MIR. PARAFAC. PCA. Precision.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Selo para produtos certificados como orgânicos no Brasil.....	18
Figura 2 - Selo para produtos certificados como orgânicos no Canadá	18
Figura 3 - Construção da matriz X	31
Figura 4 - Decomposição da matriz X em componentes principais por PCA.....	32
Figura 5 - Decomposição realizada pela PARAFAC	33
Figura 6 - Decomposição dos dados em tríades	34
Figura 7 - Espectros MIR das amostras de canela. (A) Espectros brutos. (B) Espectros após pré-processamento com MSC. (—) amostras orgânicas. (—) amostras não orgânicas.	38
Figura 8 - Resultados da PARAFAC. (A) <i>Scores</i> . (B) <i>Loadings</i> das replicatas no fator 1. (C) <i>Loadings</i> relacionados ao perfil espectral no fator 1. (*) replicatas	40
Figura 9 - Resultados dos <i>scores</i> da PCA. As amostras de 1 a 30 são canela orgânica. Amostras de 31 a 50 são canela não orgânica.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS

ALS	Mínimos Quadrados Alternados
ATR	Reflectância Total Atenuada
ATR-FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada
ATR-FT-MIR	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada
CAN	Canadense
CANDECOMP	Decomposição canônica
CE	Conselho Europeu
CGSB	Conselho Padrão Geral Canadense
ComDim	Análise de Componentes Comuns e Pesos Específicos
COR	Regime Orgânico do Canadá
CORCONDIA	Diagnóstico de Consistência do Núcleo
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FAR	Infravermelho Distante
FDA	Análise Fatorial Discriminante
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
¹ H NMR	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
ICP-MS	Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado
IFOAM	Federação Internacional de Movimentos de Agricultura Orgânica
IFPR	Instituto Federal do Paraná
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IRMS	Espectroscopia de Massa de Razão Isotópica
KNN	K-Vizinhos Mais Próximos
LDA	Análise Discriminante Linear
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
MIR	Infravermelho Médio
MSC	Correção de Espalhamento Multiplicativo
NIR	Infravermelho Próximo
NOP	Programa Nacional Orgânico
OMS	Organização Mundial da Saúde

OPLS-DA	Mínimos Quadrados Parciais Ortogonais com Análise Discriminante
PARAFAC	Análise de Fatores Paralelos
PCA	Análise de Componentes Principais
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
PLS-DA	Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante
SIMCA	Modelos Independentes de Similaridade utilizando Componentes
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
UV-Vis	Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Alimentos Orgânicos	16
3.1.2 Panorama Mundial da Produção de Alimentos Orgânicos	19
3.3 Canela	19
3.3.1 Aspectos Gerais Sobre a Canela	19
3.3.2 Cultivo da Canela	20
3.3.3 Propriedades da Canela	22
3.4 Técnicas de Avaliação de Alimentos Orgânicos	23
3.5 Espectroscopia no Infravermelho	25
3.5.1 Histórico da Espectroscopia na Região do Infravermelho	25
3.5.2 Princípio e Aplicações da Espectroscopia no Infravermelho	27
3.5.3 Espectroscopia no Infravermelho Médio	28
3.6 Quimiometria	29
3.7 Análise de Componentes Principais	30
3.8 Análise de Fatores Paralelos	32
3.8.1 Estrutura da PARAFAC	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1 Matéria-prima	36
4.2 Coleta dos Espectros	36
4.3 Processamento dos Dados	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, visualiza-se um aumento expressivo no consumo de alimentos orgânicos (GONZÁLEZ et al., 2019). Tais produtos, se apresentam como uma abordagem alternativa, preferida aos convencionais, por muitos consumidores (LAU et al., 2020), que alegam inúmeros motivos por essa preferência, associados principalmente a saúde pessoal, meio ambiente, bem-estar animal e maior apelo sensorial (GAN; COHEN, 2014).

O Brasil, por ser um país com diversidade de solos e climas, aliado a uma pluralidade cultural, é considerado uma área ideal para a produção de alimentos orgânicos. De acordo com a Lei 10.831/2003, que é a responsável pela regulamentação da produção desses alimentos, a finalidade desse sistema de produção é ofertar produtos saudáveis, isentos de contaminantes intencionais, preservar a diversidade biológica dos ecossistemas naturais, fazer o uso responsável da água, do solo, do ar e dos outros recursos naturais utilizados, dentre outros propósitos, sempre pensando na sustentabilidade e respeitando as relações sociais e culturais (BRASIL, 2003).

Em relação a diferença entre alimentos orgânicos e convencionais, essa se baseia na forma como são produzidos e processados (POPA et al., 2019). Alimentos rotulados como orgânicos não devem conter resíduos de fertilizantes sintéticos, pesticidas químicos, organismos geneticamente modificados, hormônios e antibióticos (GONZÁLEZ et al., 2019).

Entre os alimentos orgânicos, as especiarias se apresentam como uma das culturas mais importantes para comercialização (WILLER et al., 2020). Dentre elas, encontra-se a canela, um alimento com sabor característico, usado como tempero popular por diferentes culturas ao redor do mundo (HAJIMONFAREDNEJAD et al., 2019). O condimento também se destaca em virtude de seus compostos bioativos que apresentam eficiência no combate ao câncer (SADEGHI et al., 2019), diabetes melito (DEYNO et al., 2019; JAMALI et al., 2020) síndrome do ovário policístico (HEYDARPOUR et al., 2020), doenças cardiovasculares (MEHRPOURI; HAMIDPOUR; HAMIDPOUR, 2020), clareamento de pele (SIHOGLU TEPE; OZASLAN, 2020), inflamação e estresse oxidativo (ZHU et al., 2020), além de suas propriedades neuroestimulantes (MOMTAZ et al., 2018; PATEL et al., 2019) antimicrobianas (CHUESIANG; SANGUANDEEKUL; SIRIPATRAWAN, 2021) e antioxidantes (MUHAMMAD et al., 2021).

Uma das preocupações atuais, ao se tratar de alimentos orgânicos como a canela, é a confirmação de sua identidade e/ou autenticidade. Considerando que não existem grandes

diferenças visuais entre os alimentos convencionais e orgânicos, e que a definição de “orgânicos” remete aos métodos de produção e não as características dos produtos, os consumidores ficam submetidos a confiar nos certificados e informações nos rótulos desses produtos. Entretanto, até mesmo esses podem ser fraudulentos (MAIONE et al., 2016). Além disso, as análises para obter esses tipos de informações são caras, demandam tempo e preparo de amostra, e a maioria demandam por metodologias complexas, dificultando a análise de uma quantidade significativa de amostras, constatando a necessidade de métodos analíticos alternativos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; MAIONE et al., 2016).

Dentre os métodos alternativos para esse fim, destaca-se a Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (ATR-FT-MIR, do inglês *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy*). Ela é aplicada em diversas análises de alimentos, como no controle de qualidade (BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019) e na detecção de produtos adulterados (CARAMÊS; ALAMAR; PALLONE, 2019; JOVIĆ, 2016). Comparadas com outras metodologias analíticas, as técnicas espectroscópicas no infravermelho apresentam inúmeras vantagens, pois são rápidas, seguras, não destrutivas, relativamente mais baratas, não necessitam de preparo de amostras, nem o emprego de produtos químicos, conseqüentemente não produzem resíduos tóxicos e são mais ecológicas (CARAMÊS; ALAMAR; PALLONE, 2019).

Para avaliar os dados obtidos de técnicas espectroscópicas e auxiliar na interpretação de seus espectros, muitas vezes se faz necessário a utilização de alguma ferramenta de análise multivariada, conhecida como quimiometria. A mesma consiste no emprego de ferramentas matemáticas para extrair informações úteis dos resultados medidos (FARRES et al., 2019). As ferramentas quimiométricas têm como base a construção de um modelo comportamental utilizando ferramentas estatísticas, podendo lidar com sistemas multivariados e complexos (SZYMAŃSKA et al., 2015). Assim, os dados obtidos pela espectroscopia ATR-FT-MIR são processados com o auxílio de softwares computacionais e neles, são aplicadas as ferramentas quimiométricas, como a análise de fatores paralelos (PARAFAC, do inglês *Parallel Factor Analysis*) empregada no presente estudo.

Diante do exposto, verificando o aumento da demanda por produtos orgânicos e a importância na averiguação desses, para uma maior segurança e confiabilidade dos consumidores, essa pesquisa propôs a avaliação de amostras comerciais de canela orgânica oriundas do Canadá, empregando a ATR-FT-MIR acoplada ao método quimiométrico PARAFAC.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a potencialidade da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada, auxiliada da ferramenta quimiométrica PARAFAC na avaliação de canela em pó orgânica.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a coleta dos espectros ATR-FT-MIR de amostras de canela não orgânica;
- Proceder a coleta dos espectros ATR-FT-MIR de amostras de canela orgânica;
- Verificar a potencialidade da ferramenta PARAFAC para diferenciar as amostras orgânicas;
- Comparar a eficácia da ferramenta PARAFAC com a PCA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Alimentos Orgânicos

Na atualidade, a população mundial se encontra em constante preocupação com o risco da ingestão de alimentos que contenham resíduos químicos (OLIVEIRA et al., 2020). Essa preocupação decorre principalmente pelos casos de doenças registradas em seres humanos e das alterações ambientais, que parecem ter como agentes etiológicos os agroquímicos (BORGUINI; TORRES, 2015). Entre as enfermidades que podem ser manifestadas, Neves et al. (2020) mencionam as doenças cardíacas, respiratórias, cânceres, infertilidade, malformação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais.

Capuano et al. (2013) ressaltam que os consumidores da atualidade estão preocupados com a segurança do que comem e com o uso de pesticidas, hormônios e outras drogas veterinárias na prática agrícola. Além disso, os consumidores estão cada vez mais conscientes de que o cultivo e a agricultura podem servir também para preservar o solo, de tal forma, a aproveitar recursos locais e contribuir para a sustentabilidade.

Diante dessas questões, a agricultura orgânica parece ser uma ferramenta promissora para solucionar simultaneamente essa série de problemas, uma vez que os produtos orgânicos são caracterizados por sua restrição ao uso de pesticidas e fertilizantes sintéticos em seu cultivo (GONZÁLEZ et al., 2019). Além disso, esse sistema de produção é um aliado ao desenvolvimento sustentável (DE-MAGISTRIS; GRACIA, 2016; GAN; COHEN, 2014), saúde humana, ecossistema e solo (CHEKIMA et al., 2017; LAURETI; BENEDETTI, 2018), contribuindo para uma produção mais limpa, minimizando o impacto ambiental e aumentando a alocação eficiente de recursos (VEGA-ZAMORA; TORRES-RUIZ; PARRAS-ROSA, 2019).

Pérez et al. (2019) elucidam a produção de alimentos orgânicos como uma solução para diminuição dos impactos negativos da agricultura convencional. Já Reganold e Wachter (2016) reconhecem os alimentos orgânicos como um sistema de produção de alimentos mais ecológico comparado ao convencional.

Para a comercialização dos produtos orgânicos, esses devem ser certificados por instituições credenciadas, que seguem os critérios regulamentados pela legislação junto ao órgão fiscalizador. De acordo com Kawakami (2016) a certificação orgânica consiste no ato pelo qual um organismo credenciado de avaliação da conformidade fornece uma garantia por

escrito de que uma produção ou um processo claramente identificado foi metodicamente avaliado e está em conformidade com as normas de produção orgânica vigente.

No Brasil, o sistema orgânico de produção está regulamentado através Lei Federal 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que ressalta as normas disciplinares para a produção, tipificação, processamento, envase, distribuição, identificação e certificação da qualidade dos produtos orgânicos, tanto de origem animal, quanto vegetal. De acordo com a mesma...

“...Considera-se sistema orgânico de produção agropecuária todo aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não-renovável, empregando, sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos, a eliminação do uso de organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente (BRASIL, 2003).”

Embora não haja um padrão mundialmente reconhecido para a agricultura orgânica, várias organizações internacionais desenvolveram estruturas básicas contra os quais, os métodos de produção possam ser avaliados (VAN RUTH et al., 2011). Dentre elas, as normas internacionais de referência são a Federação Internacional de Movimentos de Agricultura Orgânica (IFOAM, do inglês *International Federation of Organic Agriculture Movements*) e o *Codex Alimentarius*, que é um programa em conjunto da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, do inglês *Food and Agriculture Organization*) e da Organização Mundial da Saúde (OMS) (SAMMAN et al., 2008).

Nesse cenário tem-se também o Regulamento Europeu CE 834/2007 e 889/2008 que estabelece normas e regulamentos técnicos para produção e comercialização de produtos orgânicos na União Europeia (UNIÃO EUROPEIA, 2007, 2009); o Programa Nacional Orgânico (NOP, do inglês *National Organic Program*), o qual determina os regulamentos técnicos e diretrizes para ingresso de produtos orgânicos nos Estados Unidos (USDA, 2020); a certificação Argentina, sob a Lei Nacional 25.127 de 1998 para a comercialização de produtos orgânicos nesse país, ressaltando os requisitos técnicos e de qualidade para as etapas de produção primária, processamento e comercialização de produtos orgânicos (ARGENTINA, 2016); e ainda, tem-se o regulamento do Regime Orgânico do Canadá (COR, do inglês *Canada Organic Regime*) que descreve os princípios e padrões de gestão dos sistemas de produção orgânica nesse país, este é fundamentado na Lei CAN / CGSB-32.310-2015 e ressalta que...

“...A produção orgânica é um sistema holístico projetado para otimizar a produtividade e adequação de diversas comunidades dentro do ecossistema, incluindo solo, sedimentos e organismos bentônicos; cultivo; gado e pessoas. O principal objetivo da produção orgânica é desenvolver operações sustentáveis e harmoniosas com o meio ambiente (CANADÁ, 2018).”

Ainda, de acordo com a legislação canadense, a agricultura orgânica é baseada: 1) no princípio da saúde, no qual, a mesma deve melhorar e sustentar a saúde do solo, plantas, animais, seres humanos e o planeta como um todo; 2) no princípio da ecologia, baseando-se em sistemas e ciclos ecológicos vivos; 3) princípio da justiça, fundamentado em relações que garantam a justiça em relação ao ambiente comum e as oportunidades de vida; 4) princípio do cuidado, onde a produção orgânica deve ser administrada de maneira responsável de forma a proteger o bem-estar e saúde das atuais e futuras gerações, bem como o meio ambiente (CANADÁ, 2018).

A seguir, nas Figuras 1 e 2, encontram-se os selos que caracterizam o produto como orgânico no Brasil e Canadá, respectivamente.

Figura 1 - Selo para produtos certificados como orgânicos no Brasil



Fonte: VILELA et al. (2019).

Figura 2 - Selo para produtos certificados como orgânicos no Canadá



Fonte: OFC (2021).

3.1.2 Panorama Mundial da Produção de Alimentos Orgânicos

No que se refere ao panorama de produção dos alimentos orgânicos, de acordo com Lima e colaboradores (2019) a área agricultável mundial destinada a cultivos orgânicos aumentou 365%, de 2000 a 2017. Entre 1999 a 2018, a agricultura orgânica saltou de 11 milhões de hectares de terras para 71,5 milhões de hectares, sendo administrada por 2,8 milhões de agricultores, abrangendo mais de 180 países. Nesse último ano mencionado, as vendas de alimentos e bebidas orgânicos atingiram 97 bilhões de dólares (WILLER et al., 2020).

Além dos 71,5 milhões de hectares destinados as produções orgânicas, Willer et al. (2020) destacam que há mais 35,7 milhões de hectares de áreas orgânicas dedicados a outras atividades, como apicultura, extrativismo, aquicultura, florestas e pastoreio em terras não agrícolas, totalizando 107,3 milhões de hectares, embora esse valor possa ser maior, uma vez que muitos países não possuem registros da dimensão de suas áreas destinadas a este fim.

Levando-se em consideração somente as áreas para cultivo orgânico, o Brasil ocupa a décima segunda posição, atrás do Canadá que está na décima primeira posição (LIMA et al., 2019). No entanto, mesmo com o crescimento significativo das áreas agrícolas e de produtores destinados a agricultura orgânica nos últimos anos, Willer e Lernoud (2018) relatam que essa expansão contínua dependerá de alguns desafios, como a necessidade de progressivos incrementos nas áreas de solos de manejo orgânico para atender o consumo, a grande demanda e principalmente, a padronização dos critérios de certificação.

3.3 Canela

3.3.1 Aspectos Gerais Sobre a Canela

Entre os alimentos orgânicos, a canela é um produto que se evidencia, advinda de várias espécies de árvores do gênero *Cinnamomum* (aproximadamente 250 identificadas) e da família dos loureiros Lauraceae (RIBEIRO-SANTOS et al., 2017), é uma árvore tropical nativa do Sri Lanka (LIYANAGE; RANAWAKE; BANDARANAYAKE, 2020). Geralmente a canela mais comercializada é da espécie *Cinnamomum verum*, antigamente chamada de *Cinnamomum zeylanicum*, derivada do ceilão, atualmente também denominada como canela-verdadeira. Embora a espécie *Cinnamomum cassia*, também seja bastante conhecida, mas de qualidade inferior (THOMAS; KURUVILLA, 2012).

A árvore de canela tem capacidade de crescimento de até sete metros em seu estado natural. No entanto, geralmente a mesma é cultivada como arbusto, o que limita sua altura para menos de três metros, uma vez que suas hastes são cortadas frequentemente para produção de novos rebentos para a extração de suas cascas e espinhos (THOMAS; KURUVILLA, 2012).

A maioria das partes dessas árvores, incluindo casca, folhas, frutos, raízes, flores, possuem algum efeito medicinal ou culinário (RANASINGHE et al., 2013). Em relação a sua casca, essa é amplamente utilizada como tempero, decorrente de sua agradável fragrância, sabor quente, doce e aromático, tanto *in natura* quanto cozida. Suas folhas são ovaladas e oblongas, ligeiramente quentes, de sabor amargo e com uma aprazível fragrância, podendo ser cozidas e até mesmo fritas. As flores são arrançadas em panículas, de coloração verde e odor distinto. Enquanto a fruta é uma baga que contém apenas uma semente e torna-se roxo escuro ou preto quando madura (HADDI; FARONI; OLIVEIRA, 2017; THOMAS; KURUVILLA, 2012).

Já sobre a especiaria canela, essa é obtida pela secagem do centro da casca e pode ser comercializada em pó. No entanto, as folhas secas, muitas vezes também compõem algumas misturas de especiarias (THOMAS; KURUVILLA, 2012). Já seu óleo essencial, proveniente de diferentes partes da planta, possui conjuntos de hidrocarbonetos em proporções variadas, com constituintes principais como o cinalmadeído (casca), o eugenol (folha) e a cânfora (raiz), geralmente, utilizado como fonte concentrado de sabor em indústrias de conserva e confeitaria, bem como na medicina no auxílio ao combate a algumas enfermidades (RIBEIRO-SANTOS et al., 2017; THOMAS; KURUVILLA, 2012).

O Brasil importa regularmente, e de diferentes países, quantidades significativas de canela e seus subprodutos, visto a ausência do cultivo comercial dessa especiaria no país. A escassez é resultado da fragilidade da cultura ao clima e tipo de solo que pode acarretar um produto de inferior qualidade. O cultivo da canela em diferentes condições ambientais afeta a planta profundamente de modo que uma mesma espécie ou variedade cultivada em outros países podem diferir daquela de seu país de origem, com conseqüente variação nas concentrações de suas principais substâncias (RIBEIRO et al., 2007).

3.3.2 Cultivo da Canela

Em relação ao cultivo da canela, normalmente suas mudas são plantadas em covas abertas no período chuvoso e cobertas com palhas para proteção contra radiação solar. Para um melhor desenvolvimento, a mesma é cultivada em climas tropicais quentes e úmidos, de baixa

altitude, evitando solos alagados, pois esses, induzem a produção de cascas com sabor amargo (THOMAS; KURUVILLA, 2012).

A primeira colheita da casca da canela é realizada após o segundo ou terceiro ano do plantio e as colheitas subsequentes são realizadas em um intervalo de 12 a 18 meses da anterior. Os galhos colhidos são processados raspando a casca externa e batendo uniformemente para afrouxar a casca interna. O corte da árvore geralmente é realizado em estações chuvosas a partir das porções centrais dos brotos e a qualidade final da casca é obtida por brotos de cor marrom uniforme. Em relação ao momento certo do corte do caule, esse se dá quando o brilho vermelho das folhas jovens se torna verde, indicando o fluxo livre de seiva entre a casca e a madeira. Assim, os rebentos prontos para descascar são removidos dos caules, bem como suas extremidades terminais. A colheita é feita principalmente em duas estações, a primeira em maio e a segunda em novembro, embora a colheita em escala limitada continue ao longo do ano (THOMAS; KURUVILLA, 2012).

Por ser cultivada em ambientes quentes e úmidos, os danos por bactérias, fungos e pragas são inevitáveis em árvores de canela (ZHANG et al., 2019). Em busca de produções com baixas perdas, inseticidas como imidacloprida, clorpirifós e acetamiprida são frequentemente usados principalmente para o tratamento de insetos, mariposas, e demais ameaças importantes na produção de canela (CROSS, 2008; YAMADA; TAKAHASHI; HATANO, 1999; YUE; WILDE; ARTHUR, 2003), bem como os fungicidas carbendazim que têm uma boa prevenção à doenças causadas por bactérias e fungos, (LI, 2009) e difenoconazol para o controle da mancha de fuligem, mosquitos, formigas e podridão. Além do uso de herbicidas que podem prevenir efetivamente as ervas daninhas no pomar de canela (ZHANG et al., 2019).

No entanto, como já mencionado, produtos advindos de sistemas orgânicos de produção se caracterizam por sua restrição ao uso de pesticidas, fertilizantes sintéticos e outros produtos químicos em seu cultivo (GONZÁLEZ et al., 2019), e por isso, árvores de canela que são cultivadas em regimes orgânicos não podem apresentar vestígios de nenhum desses produtos químicos citados acima. Mesmo ficando mais passíveis a perdas por diversas pragas e conseqüentemente um menor rendimento, a produção de alimentos sem a utilização desses produtos, oferece alimentos mais saudáveis, saborosos e que geram menor impacto ambiental, levando-a preferência de muitos consumidores (GAN; COHEN, 2014)

3.3.3 Propriedades da Canela

Os compostos bioativos da canela apresentam inúmeras especificidades, dentre elas, destacam-se as evidências na literatura científica de seus efeitos antidiabéticos (DEYNO et al., 2019; JAMALI et al., 2020; SIHOGLU TEPE; OZASLAN, 2020). Lee e colaboradores (2013) identificaram que o uso de doses apropriadas de óleo essencial de canela exibiu potencial terapêutico no controle glicêmico de diabetes, os autores também averiguaram uma melhora no estresse oxidativo e no ambiente pró-inflamatório do pâncreas. Enquanto Jamali et al. (2020) observaram reduções significativas nas concentrações séricas de triglicerídeos, colesterol total e colesterol LDL (lipoproteína de baixa densidade) com a suplementação de canela em pacientes com diabetes tipo 2. Resultados positivos também foram relatados por Anderson et al. (2016) com a redução da glicemia em jejum, glicose, colesterol total e colesterol LDL em indivíduos com glicemia elevada e por Deyno et al. (2019), também com a diminuição da glicemia em jejum e a resistência à insulina em pacientes com diabetes tipo 2 e pré-diabéticos.

Além do efeito antidiabético, nos últimos anos a atividade antitumoral da canela tem sido demonstrada para inibir a proliferação de várias linhas de células cancerígenas humanas, incluindo células tumorais da mama, leucemia, ovário e pulmão. Koppikar et al. (2010) em seus estudos, observaram que o composto reduziu significativamente a migração de células cancerígenas demonstrando seu potencial quimiopreventivo no câncer do colo do útero. Enquanto Kwon et al. (2009) confirmaram o efeito do composto para inibir o crescimento de células tumorais hematológicas. Sadeghi e colaboradores (2019) e Larasati e Meiyanto (2018) também exploraram os mecanismos de apoptose das células cancerígenas relacionadas ao consumo de canela e de seus principais constituintes. No qual, o composto possui uma mistura de polifenóis com cinamaldeído, que causam a despolarização do potencial da membrana mitocondrial, resultando em apoptose das células cancerígenas (KOPPIKAR et al., 2010).

A canela também é enfatizada por suas características neuroestimulantes (RAO; GAN, 2014). Momtaz et al. (2018) abordaram o composto como uma perspectiva promissora contra a doença de Alzheimer, visto que essa pode induzir modificações epigenéticas da doença, parecendo ser eficaz e segura para o tratamento e prevenção do início e / ou progressão. Outros relatos ainda indicam o produto como um potencial agente terapêutico contra a doença de Parkinson (PATEL et al., 2019).

Ainda na literatura, encontram-se relatos dos efeitos potenciais da canela, para o tratamento de doenças cardiovasculares (MEHRPOURI; HAMIDPOUR; HAMIDPOUR,

2020), síndrome do ovário policístico (HEYDARPOUR et al., 2020), atividade anti-inflamatória (GUNAWARDENA; GOVINDARAGHAVAN; MÜNCH, 2013) e estresse oxidativo (RAO; GAN, 2014).

Por fim, uma de suas propriedades mais importantes, é sua função antimicrobiana, essa vem sendo explorada pela indústria de alimentos para usá-la como conservante ou incorporá-la na embalagem de alimentos como agente antimicrobiano (SIMIONATO et al., 2019). Paudel e colaboradores (2019) testaram uma nano emulsão de óleo de canela contra micro-organismos patogênicos do melão e obtiveram resultados satisfatórios na redução dessas populações, da mesma forma, essas nanoemulsões demonstraram atividade antibacteriana contra as bactérias patogênicas de filés de peixe (CHUESIANG; SANGUANDEEKUL; SIRIPATRAWAN, 2021), e nano emulsões carregadas com eugenol (composto advindo da canela) reduziram significativamente a população das bactérias nativas de suco de laranja (GHOSH; MUKHERJEE; CHANDRASEKARAN, 2014). Enquanto Huang et al. (2019) demonstraram que o óleo da casca da canela foi eficaz na inibição de bactérias deterioradoras de peixe. Resultados positivos também foram encontrados na aplicação óleo de canela encapsulado em embalagens de alimentos (SIMIONATO et al., 2019).

3.4 Técnicas de Avaliação de Alimentos Orgânicos

O interesse dos consumidores pela identidade e autenticidade dos alimentos está aumentando, principalmente quando se trata de produtos de valor agregado, como os alimentos orgânicos (CAPUANO et al., 2013). Uma vez que, o preço premium e a crescente demanda, tornam os produtos orgânicos suscetíveis a fraudes (YULIA; SUHANDY, 2019).

Desde o início da comercialização de alimentos, são relatados inúmeros incidentes relacionados a adulteração de produtos relevantes, no entanto, as detecções dessas adulterações são de extrema dificuldade, visto o aumento da diversidade de produtos e o desenvolvimento contínuo de novas tecnologias de produção. Dentre as alterações, vale ratificar a substituição por ingredientes mais baratos, mas similares; a extensão de alimentos usando adulterantes ou processos de mistura e/ou não declarados; a origem geográfica; e a espécie ou método de produção, como, a falsa alegação orgânica (ESSLINGER; RIEDL; FAUHL-HASSEK, 2014).

Em relação aos alimentos orgânicos, reportam-se vários casos de produtos convencionais rotulados como orgânicos, a exemplo, foram identificadas pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, do inglês *United States Department of Agriculture*)

mais de noventa empresas que vendiam equivocadamente produtos convencionais etiquetados como orgânicos no mercado (USDA Agricultural Marketing Service, 2018), além das inúmeras falsas alegações constatadas na Europa (GIORNALE DI SICILIA, 2017) e América do Sul (LA REPUBBLICA, 2018), necessitando de avaliações regulares de confirmação da identidade de tais alimentos (VAN RUTH et al., 2011).

Diante disso, várias técnicas são utilizadas para avaliação de alimentos orgânicos, dentre elas, tem-se as técnicas cromatográficas, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Arranjo de Diodos (VAN RUTH et al., 2013) e Espectrometria de Massas (XIAO; LI; MA, 2019) bem como a Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização de Chamas (LIU et al., 2020) e Espectrometria de Massas (WANG et al., 2013). No entanto, devido aos seus efeitos adversos a saúde decorrentes dos grandes volumes de solventes tóxicos utilizados e sua baixa potência para determinações qualitativas (ESTEKI; SHAHSAVARI; SIMALGANDARA, 2019), outras técnicas analíticas são consideradas alternativas mais viáveis para esse fim.

Entre as outras técnicas analíticas, a Espectroscopia de Massa de Razão Isotópica (IRMS, do inglês *Isotopic Ratio Mass Spectroscopy*) é a mais empregada. Através da realização da análise de isótopos estáveis de elementos leves como hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e sulfato (CAPUANO et al., 2013), a técnica tem se mostrado satisfatória para a avaliação de salmões orgânicos (MOLKENTIN et al., 2015), sucos de laranjas orgânicas (CUEVAS et al., 2019), batatas, cenouras e repolhos orgânicos (NOVAK et al., 2019), bem como para a diferenciação de chicória orgânica e não orgânica (SINKOVIČ et al., 2020).

Vale ressaltar também o emprego da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (^1H NMR, do inglês *Proton Nuclear Magnetic Resonance*) que é uma técnica utilizada para avaliação do perfil metabólico de alimentos, e devido a essa característica, tem sido promissora para discriminar produtos orgânicos e não orgânicos, como o café (CONSONNI; POLLA; CAGLIANI, 2018), mel (CONSONNI; BERNAREGGI; CAGLIANI, 2019) e uva (LAGHI; PICONE; CAPOZZI, 2014).

A Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) por determinar oligoelementos e ultraoligoelementos de alimentos, também é uma aliada na avaliação de produtos orgânicos como café (BARBOSA et al., 2014), suco de uva (MAIONE et al., 2016), cana de açúcar (BARBOSA et al., 2015), leite (RODRÍGUEZ-BERMÚDEZ et al., 2018) e carne suína (ZHAO et al., 2020).

Ainda, vale ratificar a Espectroscopia no Infravermelho, principalmente na Região do Infravermelho Próximo (NIR, do inglês *Near-Infrared*), na qual, tem-se obtido resultados positivos na autenticação de leites orgânicos (LIU et al., 2018), aspargos (SÁNCHEZ et al., 2013), açúcares (OLIVEIRA et al., 2020), bem como na diferenciação de morangos (AMODIO et al., 2017) e maçãs orgânicas e não orgânicas (SONG et al., 2017). No entanto, quando se refere à Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (MIR, do inglês *Mid-Infrared*), essa possui menos aplicações do que a NIR (GREDILLA et al., 2016), tornando-se necessário a realização de estudos dos quais comprovem a eficácia ou não da técnica na área de avaliação de orgânicos.

3.5 Espectroscopia no Infravermelho

3.5.1 Histórico da Espectroscopia na Região do Infravermelho

A origem da técnica da Espectroscopia no Infravermelho tem início no século XIX com a descoberta da radiação infravermelha no espectro eletromagnético pelo astrônomo e músico Willian Herschel. De apenas um passatempo, a astronomia se tornou uma aliada na realização dos estudos de Herschel sobre o mapeamento de corpos celestes, o levando a valiosas descobertas, como o planeta Urano, além das várias estrelas e nebulosas (BURNS; CIURCZAK, 2007).

A partir do seu interesse pela astronomia, foi despertado no astrônomo a curiosidade sobre as propriedades físicas da radiação eletromagnética na região do visível, acreditando que o discernimento dessas propriedades o ajudaria em seus estudos relacionados aos corpos celestes. Diante disso e sabendo que a luz solar continha todas as cores do espectro e que também era uma fonte de calor, o mesmo se prontificou a realização de um experimento para averiguar quais as cores eram responsáveis pelo aquecimento dos objetos. Para isso, Herschel utilizou um prisma para separação das faixas espectrais associadas à região do visível e um termômetro, monitorando a quantidade de energia associada a cada cor. O mesmo, descobriu que a temperatura aumentava à medida que o termômetro se movimentava de violeta para o vermelho no espectro construído pela luz do sol atravessando o prisma e então, averiguou que a maior temperatura se dava abaixo da luz vermelha, onde não havia radiação visível. Com isso, essa radiação não visível ficou conhecida como “raios caloríficos” (BURNS; CIURCZAK, 2007).

Esse experimento foi de extrema importância, não apenas para a descoberta da radiação infravermelha, como também, para a averiguação de outras formas de luz, além da visível aos olhos humanos, abrindo caminhos para inúmeros outros estudos utilizando faixas espectrais como a região do ultravioleta, infravermelho próximo, médio e distante (BURNS; CIURCZAK, 2007).

A partir desse discernimento, há relatos das primeiras aplicações da técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho, como ferramenta analítica, no período da Segunda Guerra Mundial, no setor de controle de qualidade de algumas indústrias químicas alemãs. Nessa época, já se sabiam que os espectros armazenavam uma gama de informações sobre a amostra e obtinham um elevado potencial para serem utilizados nos mais diversos tipos de análises químicas e físicas. Porém, era praticamente impossível extrair informações quantitativas com a técnica. Por isso, a Espectroscopia no Infravermelho concentrou-se a aplicações qualitativas ou para reforçar hipóteses sobre a estrutura química das espécies (COSTA FILHO; POPPI, 2002).

De início, as aplicações qualitativas restringiam-se na região espectral do infravermelho médio, pois, nessa faixa, observava-se bandas de absorção de grupos orgânicos específicos, tais como, N-H, C-H, O-H e C-C. Porém, em meados dos anos 70, houve uma nova fase de estudos com a espectroscopia, abrangendo as análises quantitativas, devido ao desenvolvimento de espectrofotômetros com transformada de Fourier, da informática, da popularização dos microcomputadores e da introdução de recursos matemáticos mais sofisticados, como as ferramentas quimiométricas. Tudo isso tornou possível a aquisição de maneira simples e rápida de um grande número de dados em uma amostra (BURNS; CIURCZAK, 2007; COSTA FILHO; POPPI, 2002).

Com essas inovações, os estudos qualitativos abriram portas para as regiões espectrais do infravermelho próximo e médio. Na qual, despertou o interesse de grupos acadêmicos de pesquisas, governamentais e industriais, na busca de técnicas que auxiliavam no crescimento da produção e na redução de gastos residuais industriais (BURNS; CIURCZAK, 2007). E a partir de então, essas técnicas vêm sendo amplamente empregadas em projetos desses e demais setores.

3.5.2 Princípio e Aplicações da Espectroscopia no Infravermelho

A Espectroscopia no Infravermelho pode ser definida como uma técnica analítica baseada na interação da luz infravermelha com moléculas na amostra (KARUNAKARAN et al., 2020). O princípio dessa técnica consiste na passagem de um feixe de radiação eletromagnética através de uma amostra, que, em comprimentos de ondas selecionados, atenua a intensidade dessa radiação, uma vez que uma molécula ou um grupo (s) funcional (s) da amostra absorve essa radiação na faixa do infravermelho causando alteração no seu movimento vibracional e rotacional (KAFLE, 2020).

Em relação a radiação infravermelha, essa consiste na faixa do espectro eletromagnético entre o visível e comprimento de onda de micro-ondas (HUCK, 2018). Nessa faixa o espectro ainda é dividido em três regiões, e dependendo da região é possível fazer distinção entre Espectroscopia no Infravermelho Próximo, Infravermelho Médio e Infravermelho Distante (CAPUANO et al., 2013). Na Tabela 1 são apresentados os limites aproximados para cada região.

Tabela 1. Regiões espectrais do infravermelho (NIR – *Near-Infrared*; MIR – *Mid-Infrared*; FAR – *Far-Infrared*).

Região	Intervalo de número de onda (cm ⁻¹)	Região em comprimento de onda (nm)	Região de Frequência (Hz)
NIR	12800 a 4000	780 a 2500	3,8x10 ¹⁴ a 1,2x10 ¹⁴
MIR	4000 a 200	2500 a 5000	1,2x10 ¹⁴ a 6,0x10 ¹²
FAR	200 a 10	5000 a 10000	6,0x10 ¹² a 3,0x10 ¹¹

Fonte: SKOOG et al. (2006).

O emprego da Espectroscopia no Infravermelho é uma das técnicas mais importantes da atualidade, sua aplicação abrange estudos tanto na área de alimentos (BAQUETA et al., 2019; BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019; CARAMÊS; ALAMAR; PALLONE, 2019; KARUNAKARAN et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020; ZHANG et al., 2020), farmacêutica (DÉGARDIN et al., 2016; HATTORI et al., 2018; QUINTELAS et al., 2019), médica (SHAABAN-ALI; MOMENI; DENAULT, 2020; THOLÉN; RICKSTEN; LANNEMYR, 2020; VANPETEGHEM et al., 2020), petroquímica (KHANMOHAMMADI et al., 2012; LOVATTI et al., 2019; NG; MALONE; MINASNY, 2017), entre outras áreas (ALBUQUERQUE et al., 2020; SUGAWARA; HUCK, 2020; YOU et al., 2020). No entanto,

a maioria das aplicações envolvem a região NIR e MIR, enquanto a FAR, ainda é pouco empregada nas análises em geral (GREDILLA et al., 2016).

3.5.3 Espectroscopia no Infravermelho Médio

A Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio fornece informações sobre as características das estruturas químicas e moléculas de uma amostra (BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019). A mesma representa o espectro de absorção de todas as ligações químicas, como O-H, N-H, C=O, C-H e assim por diante (ZHANG, 2012).

Nessa região, os espectros exibem picos bastante definidos que correspondem às transições fundamentais. As bandas são intensas e os picos apresentam intensidades relativamente altas que facilitam a interpretação dos espectros. Além disso, a região da MIR conhecida como região de impressão digital entre 1200-600 cm^{-1} , é de grande utilidade na identificação de compostos, pois, pequenas diferenças na estrutura e constituição das moléculas culminam em poderosas mudanças no perfil e na distribuição dos picos. Tornando-se possível a identificação de determinados compostos comparando seu espectro com os bancos de dados pré-existentes (SKOOG et al., 2006).

Dessa forma, seu uso mais comum se dá na identificação de grupos funcionais químicos em uma amostra (ZHANG, 2012). Karunakaran et al. (2020) ressalta que os picos de absorção da MIR são detrimento das vibrações fundamentais de ligações particulares em um analito e são fáceis de atribuir a diferentes grupos funcionais, o que facilita a realização de análises qualitativas e quantitativas com a técnica (TÜRKER-KAYA; HUCK, 2017).

Sobre a Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR), Baum et al. (2013) ressalta que a mesma consiste em uma técnica de impressão digital mais fina. A técnica coleta simultaneamente dados de alta resolução espectral em uma ampla faixa espectral. O termo FTIR se origina do fato de que uma transformação de Fourier, ou seja, um processo matemático, é necessário para converter os dados brutos no espectro real (HUCK, 2018), o qual, fornece informações mais detalhadas sobre a estrutura química da amostra (SU; ARVANITTOYANNIS; SUN, 2018). Já sobre a reflectância total atenuada (ATR), essa está relacionada com a reflexão de um elemento ótico, como o cristal, que exibe um alto índice de refração. Isso se dá, quando a radiação entra em um cristal de ATR (elemento de reflexão interna de alto índice de refração) e é totalmente refletida. Trata-se de uma técnica indicada para materiais muito absorventes em relação a radiação, ou para amostras muito espessas. A

técnica facilita a aquisição dos espectros no infravermelho médio, pois permite que as amostras sejam analisadas no estado sólido ou líquido com mínima preparação (BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019; STUART; GEORGE; MCINTYRE, 1996). Lu e Rasco (2012) ainda relatam que a ATR se tornou popular para as análises de alimentos, por conceder que as amostras sejam analisadas na presença de água, elemento que absorve fortemente na região do infravermelho.

Em relação às inúmeras vantagens associadas ao uso da Espectroscopia no Infravermelho Médio, comparadas as técnicas tradicionais, incluem-se, tempos de análise rápidos (menos de um minuto por amostra), pequenos tamanhos e mínima preparação de amostra, geralmente envolvendo poucas etapas e ausência de produtos químicos tóxicos ou cancerígenos, custo relativamente baixo, além da capacidade de analisar múltiplos estados físicos (gases, líquidos, sólidos), materiais amorfos, filmes, pós e polímeros e não destruir a amostra (BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019).

Zhang (2012) justifica o motivo pelo qual estuda a técnica MIR, pelas detrações encontradas ao utilizar a NIR. Ao comparar as duas técnicas, a MIR apresenta maior sensibilidade do sinal, enquanto a NIR tem baixa sensibilidade, dificultando a determinação dos componentes de baixa concentração. Outra limitação da NIR, é referente a superposição de muitas bandas de sobretons e combinações diversificadas, que proporcionam uma seletividade estrutural baixa, tornando sua interpretação mais complexa, enquanto na região do infravermelho médio muitas absorções podem ser observadas em posições isoladas.

Porém, mesmo com todas essas características, afim de otimizar ainda mais o uso do equipamento e sua interpretação, ferramentas quimiométricas, também denominadas de quimiometria, são empregadas em conjunto com as técnicas espectrométricas (FARRES et al., 2019).

3.6 Quimiometria

A quimiometria consiste em uma área da química, que emergiu da necessidade de extrair informações químicas que de outra forma estariam soterradas em meio a avalanche de dados produzidos por equipamentos sofisticados, como a Espectroscopia no Infravermelho. Esses equipamentos proporcionam uma série de informações, que para o aproveitamento dessas, torna-se necessário o emprego de ferramentas matemáticas que convertam os dados obtidos, até

então insignificantes, em informações valiosas para determinado composto em análise (FERREIRA, 2015).

Varmuza e Filzmoser (2016) ressaltam a quimiometria como uma disciplina química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para analisar, interpretar e prever dados químicos. Enquanto Otto (1999) define-a como a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, bem como de lógica em química, para planejar ou otimizar procedimentos experimentais e assim, extrair o máximo de informações químicas relevantes através da análise de dados.

Também conhecida como análise multivariada, a quimiometria engloba diversas subáreas, as principais são o planejamento de experimentos, o reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e a calibração multivariada. A primeira tem o objetivo de encontrar quais variáveis que afetam um determinado processo, bem como a interação entre essas variáveis. No reconhecimento de padrões, com base em uma grande quantidade de informações, sejam elas medidas químicas ou espectrais, sobre uma série de objetos, busca-se encontrar agrupamentos de amostras que são semelhantes entre si, para identificar tendência nos dados. Já a calibração multivariada, tem o intuito de proporcionar um modelo que relacione as medidas químicas ou espectrais com uma determinada propriedade de interesse (SOUZA; POPPI, 2012).

Devido a todas essas características, a quimiometria tem demonstrado muitas aplicações na determinação quantitativa e qualitativa de parâmetros químicos para avaliar inúmeros produtos alimentícios (BAJOURB et al., 2018; MILANI et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020). Para esse fim, existem uma diversidade de ferramentas quimiométricas inseridas nas subáreas mencionadas e sua escolha vai depender das características dos conjuntos de dados em análise e do objetivo do experimento. Entre as ferramentas, neste trabalho dar-se-á destaque para a Análise de Fatores Paralelos e a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*).

3.7 Análise de Componentes Principais

A PCA consiste no principal método de reconhecimento de padrões não supervisionado utilizado pelos usuários da quimiometria, introduzida por Karl Pearson em 1901 (GUNASEKARAN; KASIRAJAN, 2017). Tal ferramenta tem como objetivo reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados, de modo a preservar as informações analíticas

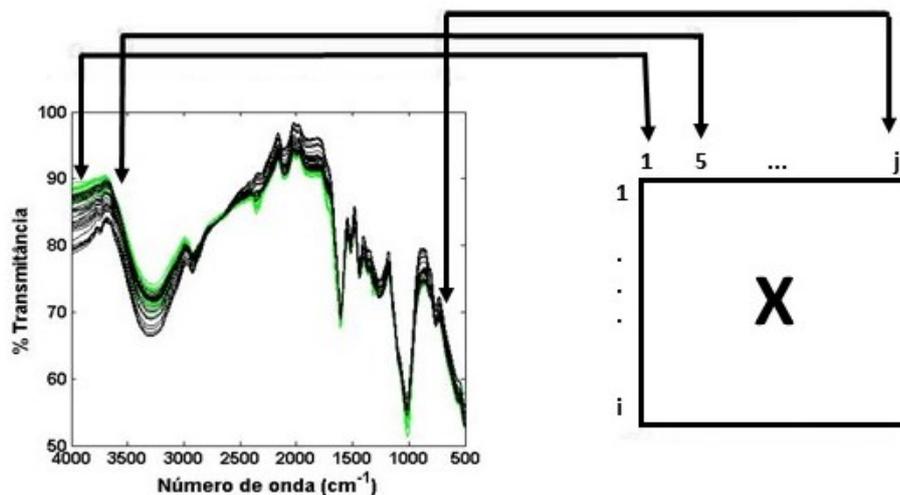
importantes contidas nos dados originais e facilitar a sua interpretação (NOBRE; NEVES 2019).

Para isso, a mesma baseia-se na transformação das variáveis originais possivelmente correlacionadas em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas, conhecidas como Componentes Principais (PCs). Essas por sua vez, são ordenadas de forma que a variância presente nas variáveis originais diminui à medida que a ordem da componente principal diminui. Dessa forma, isso significa que a PC1 possui a maior parte da variabilidade, e portanto, da informação, dos dados originais, e assim sucessivamente (NOBRE; NEVES 2019).

Beebe, Pell e Seasholtz (1998) ressaltam que a PCA é capaz de transformar uma tabela de dados experimentais em gráficos informativos acerca da similaridade entre as amostras e as respectivas variáveis responsáveis por isso. Essa tabela de dados experimentais (matriz X) pode ser representada por valores de parâmetros físico-químicos, resultados de análises sensoriais, conjunto de espectros (UV-Vis, infravermelho), etc. (VALDERRAMA et al., 2015).

Para o uso da PCA em dados experimentais oriundos de espectros MIR, esses são organizados como uma matriz de acordo com a Figura 3.

Figura 3 - Construção da matriz X



Fonte: Adaptado de Valderrama (2005).

Na matriz X , as linhas correspondem às amostras e as colunas, às transmitâncias nos diferentes números de onda medidos. Ao aplicar a PCA nessa matriz, ela é decomposta em um produto de duas matrizes, uma matriz de *scores* (T) e uma matriz de *loadings* (P), e com o conjunto dessas duas matrizes, criam-se novas variáveis, ortogonais entre si, denominadas de

Componentes Principais (WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987), como representado na Figura 4.

Figura 4 - Decomposição da matriz X em componentes principais por PCA

$$\begin{array}{c} m \\ \boxed{X} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} l \\ \boxed{t_1} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p_1^T} \\ l \end{array} + \begin{array}{c} l \\ \boxed{t_2} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p_2^T} \\ l \end{array} + \dots + \begin{array}{c} l \\ \boxed{t_A} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{p_A^T} \\ l \end{array}$$

Fonte: Otto (1999).

Com as novas matrizes, a PCA possibilita a produção de gráficos de *scores* e de *loadings*, permitindo a escolha de duas ou três componentes principais, para a obtenção de gráficos bidimensionais ou tridimensionais, para uma melhor avaliação dos conjuntos de dados. O gráfico dos *scores* ilustra as coordenadas das amostras dadas pelas PCs, possibilitando a identificação de grupos de amostras com comportamento semelhante (amostras próximas entre si) ou diferenciação das mesmas (amostras distantes entre si). Enquanto nos gráficos de *loadings*, visualiza-se quais as variáveis são responsáveis pelo agrupamento detectado nas amostras a partir do gráfico de *scores* (ALESSIO; CANNISTRACI, 2016).

3.8 Análise de Fatores Paralelos

A análise de fatores paralelos foi introduzida em 1970 por Harshman (1970) e simultaneamente por Carrol e Chang (1970) sob o nome CANDECOMP (Decomposição Canônica). Atualmente, denominada de PARAFAC, a ferramenta vem ganhando amplo uso no campo da quimiometria (BRO; KIERS, 2003). A mesma consiste em uma generalização da Análise de Componentes Principais (PCA) bidimensional (ROSA et al., 2019), sendo usada como um método não supervisionado de decomposição de dados organizados de forma tridimensional como um tensor (MURPHY et al., 2013).

No entanto, mesmo apresentada como uma generalização da PCA para dados de ordem superior, suas características são extremamente diferentes dos casos bidimensionais. A exemplo, no PARAFAC não existe problemas de rotação e os espectros puros podem ser recuperados através de dados espectrais. Além do mais, diferentemente da PCA, não se pode estimar os componentes sucessivamente, pois proporcionará um modelo com um ajuste mais

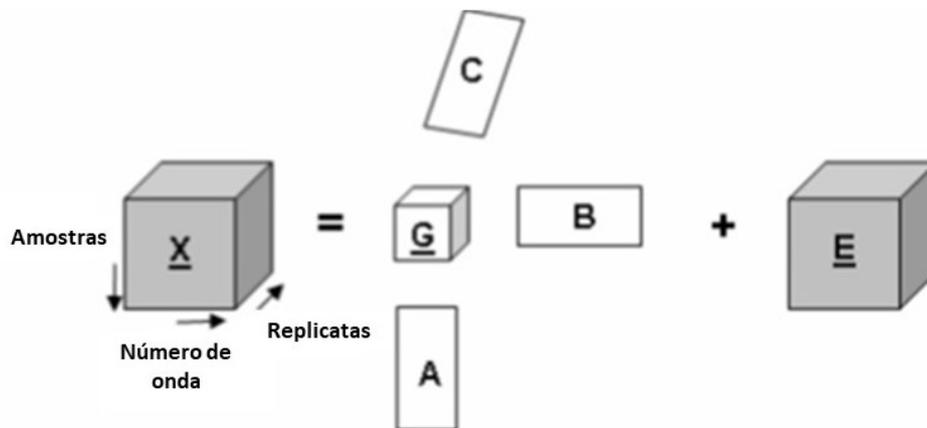
fraco do que se for estimado simultaneamente (ROSA et al., 2019). Porém os modelos são mais simples matematicamente, conseqüentemente, mais robustos e fáceis de interpretar (BRO, 1997).

A seguir, tem-se explicitado a estrutura da decomposição da ferramenta PARAFAC e o algoritmo empregado para a convergência e otimização do modelo.

3.8.1 Estrutura da PARAFAC

A análise de fatores paralelos é um método de decomposição matemática de tensor em três matrizes **A**, **B** e **C** (BAUM et al., 2013). A Figura 5 representa a decomposição efetuada pela ferramenta PARAFAC:

Figura 5 - Decomposição realizada pela PARAFAC



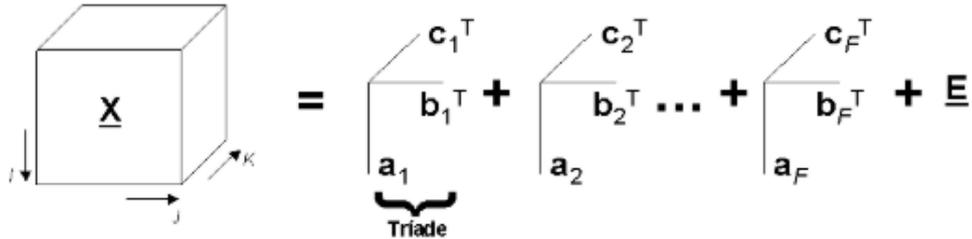
Fonte: Adaptado de Valderrama (2009).

Na PARAFAC, os dados decompostos em tríades são relacionados idealmente por um tensor de núcleo \underline{G} , este é superdiagonal, o que significa que todas as posições da superdiagonal contém um valor unitário, enquanto nas posições restantes contém zero (BAUM et al., 2013). O tensor de núcleo \underline{G} , pode ser eliminado com facilidade da estrutura, conforme a Figura 6, uma vez que o modelo é um produto direto das matrizes **B** e **C** (*loadings*) e pode ser descrito conforme a Equação 1 (VALDERRAMA, 2009).

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} (\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

Onde \otimes representa o produto de Kronecker.

Figura 6 - Decomposição dos dados em tríades



Fonte: Sena; Trevisan; Poppi (2005).

As matrizes **A**, **B** e **C** são descritas pelos elementos a_{if} , b_{jf} e c_{kf} referentes as três dimensões dos dados (BRO, 1997). Valderrama (2009) ressalta que **A** consiste na matriz de *scores* (amostras), enquanto **B** e **C** se refere as matrizes de *loadings* (variáveis), o que culmina em um modelo menos flexível, uma vez que utiliza menos graus de liberdade e assim, determina solução única do sistema.

Quando a ferramenta PARAFAC é empregada para o tratamento de dados oriundos da Espectroscopia no Infravermelho, a matriz **A** contém informações sobre as amostras, matriz **B** fornece informação espectral, e na matriz **C** obtém-se informações acerca das replicatas das amostras.

Para a otimização da ferramenta, o modelo trilinear é ajustado de forma a minimizar a soma dos erros quadrados dos resíduos (e_{ijk}), (GUIZELLINI et al., 2018). Sendo este, apresentado pela Equação 2 (MURPHY et al., 2013):

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad (2)$$

O número de fatores e a escolha desse número para decomposição dos dados e consequentemente, para a determinação da complexidade do modelo, é uma das etapas mais importantes e não há critério absoluto para esse fim. Enquanto x_{ijk} é um elemento do tensor de dados definido pelas dimensões $I \times J \times K$ (GUIZELLINI et al., 2018).

Assim, o primeiro algoritmo proposto e considerado o padrão para ajustar o modelo PARAFAC, de forma a otimizá-lo, é o algoritmo de Mínimos Quadrados Alternados (ALS) (SIMONACCI; GALLO, 2019). O mesmo é empregado para estimar as matrizes de

decomposição da PARAFAC, baseado na ideia de reduzir o problema de otimização para sub problemas menores que podem ser resolvidos iterativamente (TOMASI; BRO, 2006). No caso, o algoritmo agrupa uma quantidade de informações em subconjuntos e estima iterativamente e alternadamente os subconjuntos de informação de forma a minimizar a distância quadrática da informação estimada, e assim minimizar os resíduos, até alcançar a convergência total do algoritmo (LACERDA NETO, 2005; VALDERRAMA, 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

As amostras de canela em pó utilizadas para a realização desse estudo foram provenientes de um comércio local de Halifax (Canadá) em janeiro de 2019. Foram adquiridas amostras de canela orgânica e não orgânica de 10 marcas e lotes diferentes, sendo 6 amostras de canela orgânica e 4 amostras não orgânicas.

Todas as amostras foram rotuladas pelo próprio fabricante como sendo orgânicas ou não orgânicas, e as amostras orgânicas foram certificadas pela Agência Canadense de Regimentação de Alimentos Orgânicos (<http://www.inspection.gc.ca/organic-products/padrões/>).

4.2 Coleta dos Espectros

Todas as medidas foram realizadas no mesmo dia no laboratório de pesquisa do Instituto Federal do Paraná (IFPR), no campus de Umuarama. Esse laboratório era climatizado a 22°C.

Para obtenção dos espectros MIR, esses foram medidos através do espectrofotômetro Cary 630 ATR-FTIR no qual, as amostras foram retiradas de seus respectivos recipientes e colocadas diretamente no cristal de ATR do dispositivo para a leitura. As amostras foram coletadas no modo refletância na região de 500 a 4000 cm^{-1} (32 scans por amostra e resolução de 4 cm^{-1}) obtendo um total de 50 espectros coletados, pois foram realizadas 5 replicatas para cada amostra. As repetições foram feitas afim de verificar a precisão (em nível de repetibilidade), mesmo com a aplicação de uma ferramenta quimiométrica não supervisionada.

4.3 Processamento dos Dados

Os dados coletados na região MIR foram avaliados pela ferramenta quimiométrica PARAFAC e PCA. Os cálculos foram realizados usando o software Matlab R2007B (The MathWorks Inc., Natick, EUA) e caixa de ferramentas *N-way Toolbox* para Matlab versão 3.1. Os princípios matemáticos das ferramentas e o algoritmo utilizado para otimização da PARAFAC foram apresentados nos tópicos 3.7 e 3.8.1.

Como essa proposta foi desenvolvida com um pequeno número de amostras, fez-se necessário o uso de um modelo não supervisionado, o que inviabiliza a autenticação das amostras, pois para esse propósito, é preciso o uso de um método supervisionado.

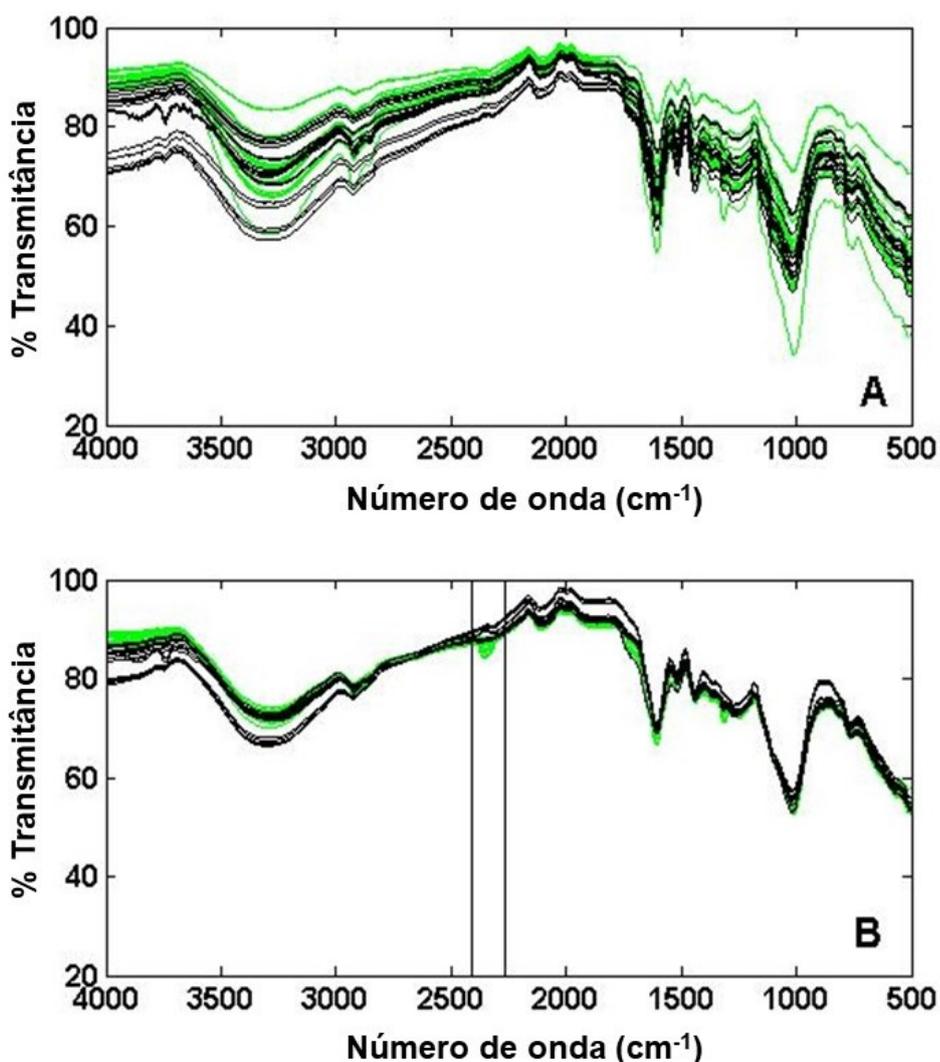
Primeiramente, os espectros foram pré-processados empregando a correção de espalhamento multiplicativo (MSC). Tal correção, utiliza regressão linear das variáveis espectrais versus o espectro médio para compensar os efeitos multiplicativos e aditivos em dados espectrais de amostras sólidas (ISAKSSON; NAES, 1988).

Posteriormente, os dados foram centrados na média e a escolha do número de fatores foi realizada empregando a ferramenta de diagnóstico matemático denominada de Diagnóstico de Consistência do Núcleo (CORCONDIA) (BRO; KIERS, 2003). A ferramenta é baseada na interpretação do modelo PARAFAC assumida como um outro modelo trilinear restrito, o modelo de Tucker3. Nesse caso, o Tucker3 é aplicado ao PARAFAC, e caso haja consistência trilinear no número de fatores escolhido, os elementos da superdiagonal do tensor de núcleo $\underline{\mathbf{G}}$ tendem a apresentar valores próximos a 1 e os outros elementos, valores próximos a 0. Além disso, o valor de CORCONDIA será acima de 90%, que indicará adequação do modelo PARAFAC, consequentemente trilinearidade adequada, enquanto valores próximos a 50% são indicativos de deficiência de trilinearidade e valores em torno de 0% ou negativos apontam inconsistência trilinear (SENA; TREVISAN; POPPI, 2005).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 7, encontram-se os espectros MIR (brutos e pré-processados) das amostras de canela. Através da Figura 7A, pode-se ratificar que os espectros das canelas orgânicas e não orgânicas apresentaram comportamento semelhante. No entanto, alguma distinção pode ser visualizada, o que sugere que a composição orgânica nessas amostras promove diferenças nas vibrações e/ou interações que modificam as frequências das vibrações. Além disso é mostrado o efeito do pré-processamento de correção de espalhamento multiplicativo (MSC) por meio dos espectros (Figura 7B).

Figura 7 - Espectros MIR das amostras de canela. (A) Espectros brutos. (B) Espectros após pré-processamento com MSC. (—) amostras orgânicas. (—) amostras não orgânicas



Fonte: Autoria própria.

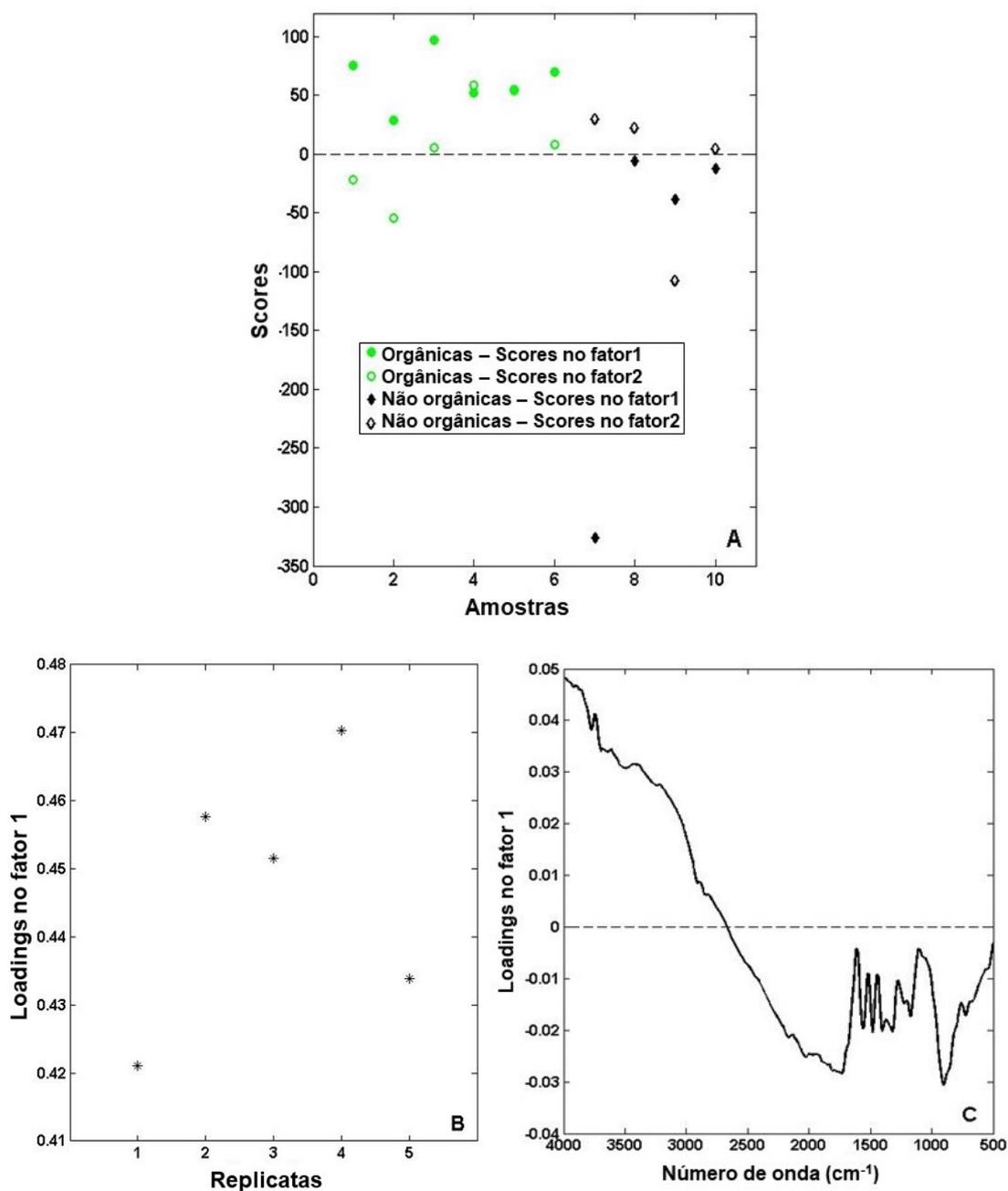
A MSC foi aplicada para superar os diferentes caminhos ópticos percorridos pela luz de uma amostra para outra, para eliminar a variabilidade espectral e otimizar a relação sinal/ruído (FARRES et al., 2019). Este pré-processamento também auxilia a remover a influência dos efeitos físicos nos espectros, sejam eles, o tamanho da partícula, opacidade, rugosidade, entre outros, que não acrescentam informações químicas úteis sobre a amostra e incluem variações espectrais, como o deslocamento da linha de base (SOUZA; POPPI, 2012).

Ainda considerando os espectros pré-processados das amostras, uma diferença visual pode ser observada na região próxima a 2350 cm^{-1} , principalmente entre 2283 a 2400 cm^{-1} . Uma vez que a região corresponde a bandas de absorção de dióxido de carbono (CO_2) (KONG et al., 2020) provavelmente proveniente da respiração do operador da técnica, tais faixas espectrais foram retiradas antes da análise de dados. Karunakaran et al. (2020) relatam que para minimizar as interferências das bandas de absorção de vapor de água e dióxido de carbono, os autores realizam purificação da câmara da amostra com nitrogênio, o que não foi realizado neste trabalho, e por isso essa região de absorção de CO_2 foi eliminada antes da etapa de tratamento dos dados.

Abordagens estatísticas ou análises quimiométricas multivariadas geralmente são desenvolvidas para melhorar o uso e a interpretação desses espectros de infravermelho (FARRES et al., 2019; KAROUI et al., 2010), como é o caso da ferramenta PARAFAC, que foi aplicada aos espectros MIR organizados em matrizes de três vias montadas com dez amostras, cinco repetições e 1817 números de onda, onde a escolha do número apropriado de fatores foi efetuada através dos resultados da ferramenta de diagnóstico matemático Corcondia.

O modelo PARAFAC com arranjo de três vias foi realizado usando 2 fatores (Corcondia = 100) e sem restrições nos três modos, culminando nos resultados mostrados na Figura 8. Rosa et al. (2019) mencionam que a escolha do número de fatores apropriados é um dos pontos cruciais da análise e deve ser o primeiro passo antes de aplicar a PARAFAC. Em suas análises de degradação térmica de óleo de arroz com as técnicas de Espectroscopia NIR e Ultravioleta Visível (UV-Vis) também foram necessários dois fatores para obtenção de uma trilinearidade adequada, em ambos os modelos. Enquanto Guizellini e colaboradores (2018) utilizaram três fatores para analisarem as impressões digitais metabolômicas de diferentes tipos de café com Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Arranjo de Diodos.

Figura 8 - Resultados da PARAFAC. (A) *Scores*. (B) *Loadings* das replicatas no fator 1. (C) *Loadings* relacionados ao perfil espectral no fator 1. (*) replicatas



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 8A encontra-se o gráfico relacionado aos *scores* nos fatores 1 e 2. O fator 1 contém informações relacionadas a distinção entre as classes das amostras, uma vez que as canelas orgânicas foram separadas no lado positivo desse fator, enquanto as não orgânicas foram deslocadas na região negativa do gráfico dos *scores* para esse fator.

No fator 2, o modelo não foi eficiente para fazer a distinção das amostras, uma vez que as classes (orgânicas e não orgânicas) não foram separadas por quadrante positivo e negativo. Considerando que o objetivo deste trabalho é atingir essa diferenciação, apenas os resultados do fator 1 serão discutidos e interpretados.

Os *loadings* relativos às replicatas (Figura 8B) assemelham-se à precisão no nível de repetibilidade. Essa precisão expressa o grau de concordância entre os resultados de uma série de medições obtidas para uma mesma amostra nas mesmas condições e em um curto intervalo de tempo (RIBANI et al., 2004). Os resultados apresentam uma estimativa do desvio padrão absoluto através das réplicas dos espectros mostrando a precisão na aquisição dos mesmos. Desta forma, os *loadings* das replicatas podem agregar confiabilidade à análise MIR nas amostras orgânicas exploradas com a ferramenta quimiométrica PARAFAC.

Os *loadings* do modo espectral no fator 1 (Figura 8C) revelam as regiões responsáveis pela distinção entre amostras orgânicas e não orgânicas. Ressalta-se que a região de impressão digital esteve relacionada às amostras não orgânicas. Por outro lado, a região acima de 2600 cm^{-1} , foi importante na avaliação das amostras orgânicas, nela podem ocorrer a absorção de CH, CH₂, CH₃, NH, NH₂ e OH (PAVIA et al., 2016).

De acordo com Goyal et al. (2019) a carbonila da molécula de aldeído presente na canela (cinamaldeído) apresenta vibração característica na região em torno de 1700-1600 cm^{-1} . Por volta de 1040 cm^{-1} tem-se a deformação axial de C-O (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), e esta ligação está presente, por exemplo, na molécula de eugenol.

Enquanto a região entre 1300 a 1500 cm^{-1} apresenta bandas de nitrocompostos (GOYAL et al., 2019), e tais compostos podem estar associados aos inseticidas com nitrogênio utilizados na produção de alimentos convencionais.

A região que caracterizou as amostras orgânicas, acima de 2600 cm^{-1} , apresenta características de O-H em ligação hidrogênio intermolecular, caracterizada por ser uma banda larga, e a vibração de C-H em aromáticos que pode ser identificada por uma banda de baixa intensidade em torno de 3045 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Uma sugestão, é que essas vibrações poderiam ser atribuídas ao eugenol.

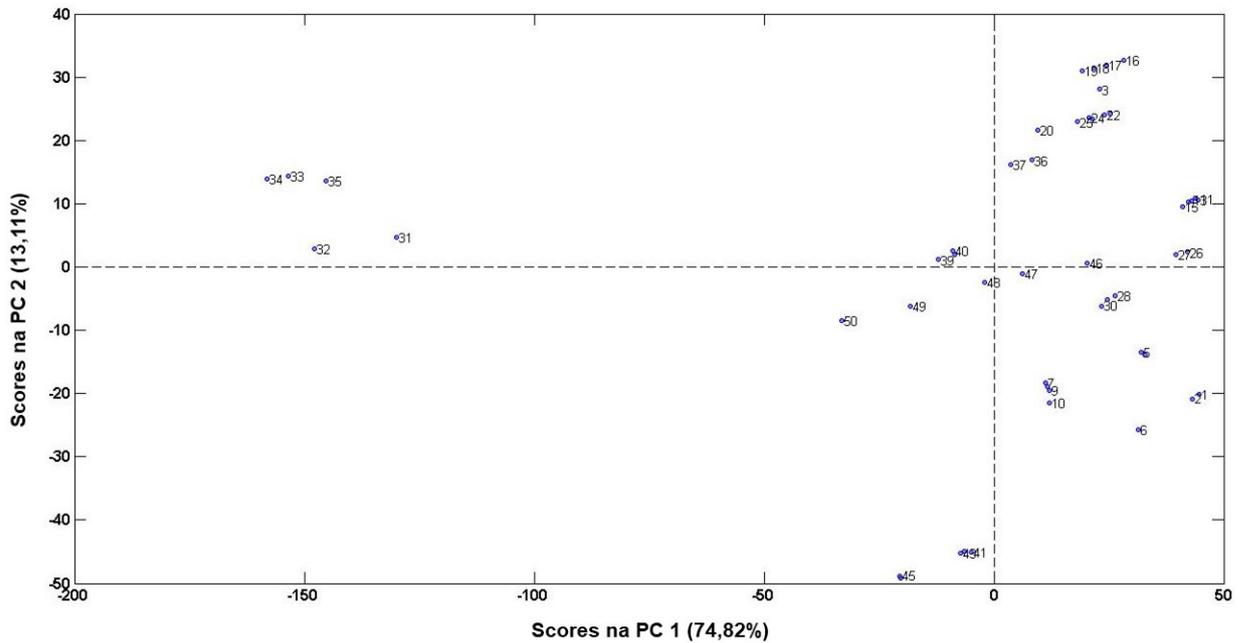
Até o momento não foram encontrados trabalhos empregando a PARAFAC para avaliar alimentos orgânicos. No entanto, alguns estudos demonstraram resultados positivos utilizando a NIR associada a outras ferramentas quimiométricas na avaliação de produtos orgânicos, tais como açúcares (OLIVEIRA et al., 2020), leites (LIU et al., 2018), morangos (AMODIO et al., 2017), maçãs (SONG et al., 2017) e aspargos (SÁNCHEZ et al., 2013).

Em relação às ferramentas quimiométricas, a Modelagem Independente por Analogia de Classes (SIMCA, do inglês *Soft Independent Modeling of Class Analogy*) foi empregada para a avaliação de robalos orgânicos (TROCINO et al., 2012). PCA, Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares with Discriminant Analysis*), Análise Discriminante Linear (LDA, do inglês *Linear Discriminant Analysis*), e K-vizinhos mais próximos (KNN, do inglês *K-Nearest Neighbors*) foram investigados na avaliação de café orgânico (YULIA; SUHANDY, 2019). Enquanto Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*) e PCA na foram usados na avaliação de arroz orgânico (XIAO et al., 2019).

A região do infravermelho médio é escassa em estudos para fins de investigação de alimentos orgânicos, e pouco exemplos estão disponíveis. Existem registros da técnica em conjunto com o PLS-DA, PCA, LDA e Análise de Componentes Comuns e Pesos Específicos (ComDim, do inglês *Common Components and Specific Weight Analysis*) na avaliação de tomates orgânicos (HOHMANN et al., 2015). Bem como, NIR e MIR combinados com SIMCA para a classificação de farinha de milho orgânica (AYVAZ et al., 2015). Além disso o MIR associado ao PLS-DA foi utilizado para avaliar vinhos orgânicos (COZZOLINO et al., 2009). Segundo esses autores (COZZOLINO et al., 2009), não são exatamente os compostos específicos, mas as características holísticas da composição da amostra, que podem fornecer informações úteis para a diferenciação entre as amostras.

Ainda, como visto, entre as ferramentas quimiométricas empregadas para avaliação de alimentos orgânicos não supervisionados, a PCA é uma ferramenta bastante difundida, que traz informações referentes à amostra e as variáveis. Porém, sem eficácia na diferenciação da canela orgânica por ATR-FT-MIR conforme ilustrado na Figura 9. Uma vez que as componentes principais não separaram as amostras de acordo com sua classe (orgânica e não orgânica).

Figura 9 - Resultados dos *scores* da PCA. As amostras de 1 a 30 são canela orgânica. Amostras de 31 a 50 são canela não orgânica



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, a PARAFAC usa menos graus de liberdade em relação ao PCA, e isso implica que os modelos de PCA tendem a usar os graus de liberdade excedentes para modelar ruído ou modelar a variação sistemática de forma redundante (Bro, 1997). Portanto, os resultados aqui alcançados mostraram a viabilidade da espectroscopia MIR acoplada ao PARAFAC na avaliação da canela sob a ótica de alimentos orgânicos e não orgânicos.

6 CONCLUSÃO

Através desse estudo foi possível constatar que a ATR-FT-MIR acoplada a ferramenta quimiométrica PARAFAC é promissora na avaliação de amostras comerciais de canela em pó. Essa metodologia permitiu a distinção das amostras de canela de acordo com sua classe (orgânica e não orgânica), sendo a região espectral acima de 2600 cm^{-1} a responsável pela diferenciação das amostras orgânicas, com absorção de CH, CH₂, CH₃, NH, NH₂ e OH.

A proposta ainda apresentou como características a rapidez, mínima quantidade de amostra, não destruição e não preparo das amostras, consequentemente, não utilização de solventes/reagentes químicos. Essas vantagens promovem a ATR-FT-MIR como uma eficiente candidata para avaliação de canela orgânica. Ainda, em trabalhos futuros, a metodologia pode ser empregada para avaliação de outras matrizes alimentares, podendo ser utilizada em indústrias alimentícias para monitoramento da produção de alimentos orgânicos, contribuindo para sua rápida diferenciação, bem como, por órgãos fiscalizadores de certificação orgânica.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, N. et al. Data for the Determination of Total Carbon in Biosolids using MID-Infrared Spectroscopy. **Data in Brief**, v. 30, p. 105615, 2020.

ALESSIO, M.; CANNISTRACI, C. V. Nonlinear dimensionality reduction by minimum curvilinearity for unsupervised discovery of patterns in multidimensional proteomic data. In: MARENGO, E.; ROBOTTI, E. (Eds.). **Methods in Molecular Biology**. New: Springer Science Business Media New, 2016. v. 1384p. 289–298.

AMODIO, M. L. et al. Potential of NIR spectroscopy for predicting internal quality and discriminating among strawberry fruits from different production systems. **Postharvest Biology and Technology**, v. 125, p. 112–121, 2017.

ANDERSON, R. A. et al. Cinnamon extract lowers glucose, insulin and cholesterol in people with elevated serum glucose. **Journal of Traditional and Complementary Medicine**, v. 6, n. 4, p. 332–336, 2016.

ARGENTINA. **Lei 25.127 de 1998**. Ministério da Agroindustria. Serviço Nacional de Sanidade e Qualidade Agroalimentar, 2016. Disponível em: <<http://www.alimentosargentinos.gob.ar/HomeAlimentos/Organicos/documentos/Res SENASA 374.pdf>>. Acesso em: 15 mai. 2020.

AYVAZ, H. et al. The use of infrared spectrometers to predict quality parameters of cornmeal (corn grits) and differentiate between organic and conventional practices. **Journal of Cereal Science**, v. 62, p. 22–30, 2015.

BAJOUB, A. et al. A metabolic fingerprinting approach based on selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) and chemometrics: A reliable tool for Mediterranean origin-labeled olive oils authentication. **Food Research International**, v. 106, p. 233–242, 2018.

BAQUETA, M. R. et al. Quality Control Parameters in the Roasted Coffee Industry: a Proposal by Using MicroNIR Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Food Analytical Methods**, 2019.

BARBOSA, R. M. et al. The use of advanced chemometric techniques and trace element levels for controlling the authenticity of organic coffee. **Food Research International**, v. 61, p. 246–251, 2014.

BARBOSA, R. M. et al. A simple and practical control of the authenticity of organic sugarcane samples based on the use of machine-learning algorithms and trace elements determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 184, p.

154–159, 2015.

BAUM, A. et al. Simultaneous measurement of two enzyme activities using infrared spectroscopy: A comparative evaluation of PARAFAC, TUCKER and N-PLS modeling. **Analytica Chimica Acta**, v. 790, p. 14–23, 2013.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. Weinheim: Wiley, 1998.

BORGUINI, R. G.; TORRES, E. A. F. DA S. Alimentos orgânicos: qualidade nutritiva e segurança do alimento. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 13, n. 2, p. 64–75, 2015.

BRASIL. Lei nº 10.831, 23 de dezembro de 2003. Ministério da Agricultura e Agropecuária. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1: Brasília, DF, p.8, 23 dez. PL 659/1999. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/2003/L10.831.htm>. Acesso em: 15 dez. 2020

BRO, R. PARAFAC. Tutorial and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 38, n. 2, p. 149–171, 1997.

BRO, R.; KIERS, H. A. L. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. **Journal of Chemometrics**, v. 17, n. 5, p. 274–286, 2003.

BUREAU, S.; COZZOLINO, D.; CLARK, C. J. Contributions of Fourier-transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy to the study of fruit and vegetables: A review. **Postharvest Biology and Technology**, v. 148, n. May 2018, p. 1–14, 2019.

BURNS, D. A. .; CIURCZAK, E. W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. 30. ed. New York: Marcel Dekker, 2007.

CANADÁ. **CAN/CGSB-32.310-2015**. Gatineau, Canadian General Standards Board, 2018. Disponível em: <<https://www.ccertifiedorganic.bc.ca/standards/docs/CAN-CGSB-32.310-20153.pdf>>. Acesso em: 05 dez. 2020.

CAPUANO, E. et al. Analytical authentication of organic products: An overview of markers. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, n. 1, p. 12–28, 2013.

CARAMÊS, E. T. S.; ALAMAR, P. D.; PALLONE, J. A. L. Detection and identification of açai pulp adulteration by NIR and MIR as an alternative technique: Control charts and classification models. **Food Research International**, v. 123, n. November 2018, p. 704–711, 2019.

CARROLL, J. D.; CHANG, J. J. Analysis of individual differences in multidimensional scaling via an n-way generalization of “Eckart-Young” decomposition. **Psychometrika**, v. 35, n. 3, p. 283–319, 1970.

CHEKIMA, B. et al. Narrowing the gap: Factors driving organic food consumption. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 1438–1447, 2017.

CHUESIANG, P.; SANGUANDEEKUL, R.; SIRIPATRAWAN, U. Enhancing effect of nanoemulsion on antimicrobial activity of cinnamon essential oil against foodborne pathogens in refrigerated Asian seabass (*Lates calcarifer*) fillets. **Food Control**, v. 122, p. 107782, 2021.

CONSONNI, R.; BERNAREGGI, F.; CAGLIANI, L. R. NMR-based metabolomic approach to differentiate organic and conventional Italian honey. **Food Control**, v. 98, p. 133–140, 2019.

CONSONNI, R.; POLLA, D.; CAGLIANI, L. R. Organic and conventional coffee differentiation by NMR spectroscopy. **Food Control**, v. 94, p. 284–288, 2018.

COSTA FILHO, P. A. DA; POPPI, R. J. Aplicação de algoritmos genéticos na seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho médio. Determinação simultânea de glicose, maltose e frutose. **Quimica Nova**, v. 25, n. 1, p. 46–52, 2002.

COZZOLINO, D. et al. Mid infrared spectroscopy and multivariate analysis: A tool to discriminate between organic and non-organic wines grown in Australia. **Food Chemistry**, v. 116, n. 3, p. 761–765, 2009.

CROSS, J. V. Susceptibility of the summer fruit tortrix moth, *Adoxophyes orana* (Lepidoptera: Tortricidae), to chlorpyrifos and strategies for insecticidal control in orchards. **Annals of Applied Biology**, v. 131, n. 2, p. 197–212, 2008.

CUEVAS, F. J. et al. A holistic approach to authenticate organic sweet oranges (*Citrus Sinensis* L. cv Osbeck) using different techniques and data fusion. **Food Control**, v. 104, n. April, p. 63–73, 2019.

DE-MAGISTRIS, T.; GRACIA, A. Consumers’ willingness-to-pay for sustainable food products: The case of organically and locally grown almonds in Spain. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 97–104, 2016.

DÉGARDIN, K. et al. Near infrared spectroscopy for counterfeit detection using a large database of pharmaceutical tablets. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 128, p. 89–97, 2016.

DEYNO, S. et al. Efficacy and safety of cinnamon in type 2 diabetes mellitus and pre-diabetes patients: A meta-analysis and meta-regression. **Diabetes Research and Clinical Practice**, v. 156, p. 107815, 2019.

ESSLINGER, S.; RIEDL, J.; FAUHL-HASSEK, C. Potential and limitations of non-targeted fingerprinting for authentication of food in official control. **Food Research International**, v. 60, p. 189–204, 2014.

ESTEKI, M.; SHAHSAVARI, Z.; SIMAL-GANDARA, J. Food identification by high performance liquid chromatography fingerprinting and mathematical processing. **Food Research International**, v. 122, n. March, p. 303–317, 2019.

FARRES, S. et al. Argan oil authentication using visible/near infrared spectroscopy combined to chemometrics tools. **Vibrational Spectroscopy**, v. 102, p. 79–84, 2019.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2015.

GAN, C.; COHEN, D. A. Consumer attitudes towards the purchase of organic products in China. **International Journal of Business and Economics**, v. 15, n. 2, p. 117–144, 2014.

GHOSH, V.; MUKHERJEE, A.; CHANDRASEKARAN, N. Eugenol-loaded antimicrobial nanoemulsion preserves fruit juice against, microbial spoilage. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 114, p. 392–397, 2014.

GIORNALE DI SICILIA. **Frutta e verdura spacciate per bio: Maxi frode scoperta in Sicilia - giornale di Sicilia**. Disponível em: <<https://gds.it/articoli/cronaca/2017/11/02/frutta-e-verdura-spacciate-per-bio-maxi-frode-scoperta-in-sicilia-04aa3a56-7a2c-4f77-a963-4f2edc5b7553/>>. Acesso em: 20 jun. 2020.

GONZÁLEZ, N. et al. Occurrence of environmental pollutants in foodstuffs: A review of organic vs. conventional food. **Food and Chemical Toxicology**, v. 125, p. 370–375, 2019.

GOYAL, D. et al. Green synthesis of anisotropic gold nanoparticles using cinnamon with superior antibacterial activity. **Materials Research Express**, v. 6, n. 7, 2019.

GREDILLA, A. et al. Non-destructive Spectroscopy combined with chemometrics as a tool for Green Chemical Analysis of environmental samples: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 30–39, 2016.

GUIZELLINI, F. C. et al. PARAFAC HPLC-DAD metabolomic fingerprint investigation of reference and crossed coffees. **Food Research International**, v. 113, p. 9–17, 2018.

GUNASEKARAN, R.; KASIRAJAN, T. Principal Component Analysis (PCA) for Beginners. **International Journal of Advanced Scientific Research and Management**, v. 2, n. 9, p. 9–11, 2017.

GUNAWARDENA, D.; GOVINDARAGHAVAN, S.; MÜNCH, G. Anti-Inflammatory Properties of Cinnamon Polyphenols and their Monomeric Precursors. **Polyphenols in Human Health and Disease**, v. 1, p. 409–425, 2013.

HADDI, K.; FARONI, L. R. A.; OLIVEIRA, E. E. Cinnamon oil. **Green Pesticides Handbook: Essential Oils for Pest Control**, n. January, p. 117–150, 2017.

HAJIMONFAREDNEJAD, M. et al. Cinnamon: A systematic review of adverse events. **Clinical Nutrition**, v. 38, n. 2, p. 594–602, 2019.

HARSHMAN, R. A. **Foundations of the PARAFAC Procedure: Models and Conditions for an “explanatory” Multi-modal Factor Analysis**. Los Angeles: University of California, 1970.

HATTORI, Y. et al. Real-time monitoring of the tablet-coating process by near-infrared spectroscopy - Effects of coating polymer concentrations on pharmaceutical properties of tablets. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 46, p. 111–121, 2018.

HEYDARPOUR, F. et al. Effects of cinnamon on controlling metabolic parameters of polycystic ovary syndrome: A systematic review and meta-analysis. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 254, n. December 2019, p. 112741, 2020.

HOHMANN, M. et al. Differentiation of Organically and Conventionally Grown Tomatoes by Chemometric Analysis of Combined Data from Proton Nuclear Magnetic Resonance and Mid-infrared Spectroscopy and Stable Isotope Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 43, p. 9666–9675, 2015.

HUANG, Z. et al. Inhibitory effects and membrane damage caused to fish spoilage bacteria by cinnamon bark (*Cinnamomum tamala*) oil. **Lwt**, v. 112, n. February, p. 108195, 2019.

HUCK, C. W. Advanced Infrared Spectroscopic Technologies for Natural Product Quality Control. In: **Food Control and Biosecurity**. Innsbruck: Elsevier Inc., 2018. v. 467p. 396.

ISAKSSON, T.; NAES, T. Effect of multiplicative scatter correction (MSC) and linearity improvement in NIR spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 42, n. 7, p. 1273–1284, 1988.

JAMALI, N. et al. The effect of cinnamon supplementation on lipid profiles in patients with type 2 diabetes: A systematic review and meta-analysis of clinical trials. **Complementary**

Therapies in Medicine, v. 55, p. 102571, 2020.

JOVIĆ, O. Durbin-Watson partial least-squares regression applied to MIR data on adulteration with edible oils of different origins. **Food Chemistry**, v. 213, p. 791–798, 2016.

KAFLE, B. P. Infrared (IR) spectroscopy. In: **Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry**. 1. ed. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2020. p. 199–243.

KAROUI, R.; DOWNEY, G.; BLECKER, C. Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics: A tool for the analysis of intact food systems and the exploration of their molecular structure-quality relationships-A review. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 10, p. 6144–6168, 2010.

KARUNAKARAN, C. et al. High Throughput Nutritional Profiling of Pea Seeds using Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy. **Food Chemistry: X**, p. 100055, 2019.

KARUNAKARAN, C. et al. High throughput nutritional profiling of pea seeds using Fourier transform mid-infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 309, p. 125585, 2020.

KAWAKAMI, J. Certificação de Produtos Orgânicos. **Série de Cadernos Técnicos da Agenda Parlamentar CREA-PR**, p. 30, 2016.

KHANMOHAMMADI, M. et al. Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 135–149, 2012.

KONG, X. et al. Interaction between CO₂ and NbO₂⁺: Infrared photodissociation spectroscopic and theoretical study. **Chemical Physics**, v. 534, n. January, p. 110755, 2020.

KOPPIKAR, S. J. et al. Aqueous Cinnamon Extract (ACE-c) from the bark of Cinnamomum cassia causes apoptosis in human cervical cancer cell line (SiHa) through loss of mitochondrial membrane potential. **BMC Cancer**, v. 10, n. 210, 2010.

KWON, H. K. et al. Cinnamon extract suppresses tumor progression by modulating angiogenesis and the effector function of CD8⁺ T cells. **Cancer Letters**, v. 278, n. 2, p. 174–182, 2009.

LA REPUBLICA. **Supuesto fraude con piña orgánica estará bajo investigación legislativa**. Disponível em: <<https://www.larepublica.net/noticia/supuesto-fraude-con-pina-organica-estara-bajo-investigacion-legislativa>>. Acesso em: 9 jun. 2020.

LACERDA NETO, R. L. **Receptores MIMO Baseados em Algoritmo de Decomposição PARAFAC**. 2005. 144f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.

LAGHI, L.; PICONE, G.; CAPOZZI, F. Nuclear magnetic resonance for foodomics beyond food analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 59, p. 93–102, 2014.

LARASATI, Y. A.; MEIYANTO, E. Revealing the Potency of Cinnamon as an Anti-cancer and Chemopreventive Agent. **Indonesian Journal of Cancer Chemoprevention**, v. 9, n. 1, p. 47, 2018.

LAU, H. et al. A game theoretic decision model for organic food supplier evaluation in the global supply chains. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118536, 2020.

LAURETI, T.; BENEDETTI, I. Exploring pro-environmental food purchasing behaviour: An empirical analysis of Italian consumers. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 3367–3378, 2018.

LEE, S. C. et al. Chemical composition and hypoglycemic and pancreas-protective effect of leaf essential oil from indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophloeum* Kanehira). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 20, p. 4905–4913, 2013.

LI, Y. Identification of the grape anthracnose and its sensitivity to carbendazim in Liaoning. **Plant Protection**, v. 35, n. 4, p. 74–77, 2009.

LIMA, S. K. et al. **Produção e consumo de produtos orgânicos no mundo e no brasil**. Brasília: IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2019.

LIU, N. et al. Evaluation of portable near-infrared spectroscopy for organic milk authentication. **Talanta**, v. 184, p. 128–135, 2018.

LIU, N. et al. Dairy farming system markers: The correlation of forage and milk fatty acid profiles from organic, pasture and conventional systems in the Netherlands. **Food Chemistry**, v. 314, p. 126153, 2020.

LIYANAGE, N. M. N.; RANAWAKE, A. L.; BANDARANAYAKE, P. C. G. Cross-pollination effects on morphological, molecular, and biochemical diversity of a selected cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) seedling population. **Journal of Crop Improvement**, v. 00, n. 00, p. 1–17, 2020.

LOVATTI, B. P. O. et al. Identification of petroleum profiles by infrared spectroscopy and chemometrics. **Fuel**, v. 254, n. November 2018, 2019.

LU, X.; RASCO, B. A. Determination of Antioxidant Content and Antioxidant Activity in Foods using Infrared Spectroscopy and Chemometrics: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 10, p. 853–875, 2012.

MAIONE, C. et al. Comparative study of data mining techniques for the authentication of organic grape juice based on ICP-MS analysis. **Expert Systems with Applications**, v. 49, p. 60–73, 2016.

MEHRPOURI, M.; HAMIDPOUR, R.; HAMIDPOUR, M. Cinnamon inhibits platelet function and improves cardiovascular system. **Journal of Medicinal Plants**, v. 19, n. 73, p. 1–11, 2020.

MILANI, M. I. et al. Authentication of roasted and ground coffee samples containing multiple adulterants using NMR and a chemometric approach. **Food Control**, v. 112, p. 107104, 2020.

MOLKENTIN, J. et al. Traceability of organic fish - Authenticating the production origin of salmonids by chemical and isotopic analyses. **Food Control**, v. 53, p. 55–66, 2015.

MOMTAZ, S. et al. Cinnamon, a promising prospect towards Alzheimer's disease. **Pharmacological Research**, v. 130, p. 241–258, 2018.

MUHAMMAD, D. R. A. et al. Phytochemical composition and antioxidant activity of *Cinnamomum burmannii* Blume extracts and their potential application in white chocolate. **Food Chemistry**, v. 340, n. September 2020, p. 127983, 2021.

MURPHY, K. R. et al. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. **Analytical Methods**, v. 5, n. 23, p. 6557–6566, 2013.

NEVES, P. D. M. et al. Intoxicação por agrotóxicos agrícolas no estado de Goiás, Brasil, de 2005-2015: análise dos registros nos sistemas oficiais de informação. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 25, p. 2743-2754, 2020.

NG, W.; MALONE, B. P.; MINASNY, B. Rapid assessment of petroleum-contaminated soils with infrared spectroscopy. **Geoderma**, v. 289, p. 150–160, 2017.

NOBRE, J.; NEVES, R. F. Combining Principal Component Analysis, Discrete Wavelet Transform and XGBoost to trade in the financial markets. **Expert Systems with Applications**, v. 125, p. 181–194, 2019.

NOVAK, V. et al. Authenticity testing of organically grown vegetables by stable isotope ratio analysis of oxygen in plant-derived sulphate. **Food Chemistry**, v. 291, p. 59–67, 2019.

OFC, Organic Federation of Canada. **The Canadian logo**. Disponível em: <<https://www.organicfederation.ca/canadian-logo>>. Acesso em: 20 jan. 2021.

OLIVEIRA, V. M. A. DE T. et al. Authentication of organic sugars by NIR spectroscopy and partial least squares with discriminant analysis. **Analytical Methods**, v. 12, n. 5, p. 701–705, 2020.

OTTO, M. **Chemometrics**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VHC, 1999.

PATEL, D. et al. Cinnamon and its Metabolite Protect the Nigrostriatum in a Mouse Model of Parkinson's Disease Via Astrocytic GDNF. **Journal of Neuroimmune Pharmacology**, v. 14, n. 3, p. 503–518, 2019.

PAUDEL, S. K.; BHARGAVA, K.; KOTTURI, H. Antimicrobial activity of cinnamon oil nanoemulsion against *Listeria monocytogenes* and *Salmonella* spp. on melons. **Lwt**, v. 111, n. October 2018, p. 682–687, 2019.

PAVIA, D. L. . et al. Espectroscopia no infravermelho. In: **Introdução a espectroscopia**. Tradução d ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. p. 733.

PÉREZ, I. A. V. et al. Potential for organic conversion and energy efficiency of conventional livestock production in a humid tropical region of Mexico. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, 2019.

POPA, M. E. et al. Organic foods contribution to nutritional quality and value. **Trends in Food Science and Technology**, v. 84, p. 15–18, 2019.

QUINTELAS, C. et al. Quantification of pharmaceutical compounds in wastewater samples by near infrared spectroscopy (NIR). **Talanta**, v. 194, p. 507–513, 2019.

RANASINGHE, P. et al. BMC Medicinal Properties of True Cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*) : a. Systematic Review. *Complementary and Alternative Medicine*. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 13, n. 275, p. 1–10, 2013.

RAO, P. V.; GAN, S. H. Cinnamon: A multifaceted medicinal plant. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2014, p. 1–12, 2014.

REGANOLD, J. P.; WACHTER, J. M. Organic agriculture in the twenty-first century. **Nature plants**, v. 2, n. February, p. 15221, 2016.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**,

v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIBEIRO-SANTOS, R. et al. Revisiting an ancient spice with medicinal purposes: Cinnamon. **Trends in Food Science and Technology**, v. 62, p. 154–169, 2017.

RIBEIRO, S. et al. Ação Do Extrato Aquoso De Canela-Da-Índia (Cinnamomum Zeylanicum) Sobre Escherichia Coli. **Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil**, p. 40–45, 2007.

RODRÍGUEZ-BERMÚDEZ, R. et al. Chemometric authentication of the organic status of milk on the basis of trace element content. **Food Chemistry**, v. 240, p. 686–693, 2018.

ROSA, L. N. et al. Thermal rice oil degradation evaluated by UV–Vis-NIR and PARAFAC. **Food Chemistry**, v. 273, n. July 2017, p. 52–56, 2019.

SADEGHI, S. et al. Anti-cancer effects of cinnamon: Insights into its apoptosis effects. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 178, p. 131–140, 2019.

SAMMAN, S. et al. Fatty acid composition of edible oils derived from certified organic and conventional agricultural methods. **Food Chemistry**, v. 109, n. 3, p. 670–674, 2008.

SÁNCHEZ, M. T. et al. NIRS technology for fast authentication of green asparagus grown under organic and conventional production systems. **Postharvest Biology and Technology**, v. 85, p. 116–123, 2013.

SENA, M. M.; TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. PARAFAC: Uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados multidimensionais. Aplicações na determinação direta de fármacos em plasma humano por espectrofluorimetria. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 910–920, 2005.

SHAABAN-ALI, M.; MOMENI, M.; DENAULT, A. Clinical and Technical Limitations of Cerebral and Somatic Near-Infrared Spectroscopy as an Oxygenation Monitor. **Journal of Cardiothoracic and Vascular Anesthesia**, 2020.

SIHOGLU TEPE, A.; OZASLAN, M. Anti-Alzheimer, anti-diabetic, skin-whitening, and antioxidant activities of the essential oil of Cinnamomum zeylanicum. **Industrial Crops and Products**, v. 145, n. November 2019, p. 112069, 2020.

SILVERSTEIN, R. M. .; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2000.

SIMIONATO, I. et al. Encapsulation of cinnamon oil in cyclodextrin nanosponges and their

potential use for antimicrobial food packaging. **Food and Chemical Toxicology**, v. 132, n. January, p. 110647, 2019.

SIMONACCI, V.; GALLO, M. Improving PARAFAC-ALS estimates with a double optimization procedure. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 192, n. July, p. 103822, 2019.

SINKOVIČ, L. et al. Parameters for discrimination between organic and conventional production: A case study for chicory plants (*Cichorium intybus* L.). **Food and Chemical Toxicology**, v. 136, n. December 2019, 2020.

SKOOG, D. A. et al. Introdução aos métodos espectroscópicos. In: **Fundamentos da Química Analítica**. Editora Th ed. São Paulo-SP: Tradução da 8ª edição norte-americana, 2006. v. 8p. 670–703.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise Instrumental**. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002.

SONG, W. et al. Differentiation of organic and non-organic apples using near infrared reflectance spectroscopy - A pattern recognition approach. **Proceedings of IEEE Sensors**, p. 31–33, 2017.

SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e Análise de Componentes Principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

STUART, B. H. .; GEORGE, B.; MCINTYRE, P. **Modern infrared spectroscopy**. Chichester, UK: John Wiley Sons, 1996.

SU, W.-H.; ARVANITOYANNIS, I. S.; SUN, D.-W. Trends in Food Authentication. In: SUN, D.-W. (Ed.). **Modern Techniques for Food Authentication**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2018. p. 731–758.

SZYMAŃSKA, E. et al. Chemometrics and qualitative analysis have a vibrant relationship. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 69, p. 34–51, 2015.

THOLÉN, M.; RICKSTEN, S.-E.; LANNEMYR, L. Renal near-infrared spectroscopy for assessment of renal oxygenation in adults undergoing cardiac surgery – a method validation study. **Journal of Cardiothoracic and Vascular Anesthesia**, 2020.

THOMAS, J.; KURUVILLA, K. M. Cinnamon. **Handbook of Herbs and Spices: Second**

Edition, v. 1, p. 182–196, 2012.

TOMASI, G.; BRO, R. A comparison of algorithms for fitting the PARAFAC model. **Computational Statistics and Data Analysis**, v. 50, n. 7, p. 1700–1734, 2006.

TROCINO, A. et al. Assessing the quality of organic and conventionally-farmed European sea bass (*Dicentrarchus labrax*). **Food Chemistry**, v. 131, n. 2, p. 427–433, 2012.

TÜRKER-KAYA, S.; HUCK, C. W. A review of mid-infrared and near-infrared imaging: Principles, concepts and applications in plant tissue analysis. **Molecules**, v. 22, n. 1, 2017.

UNIÃO EUROPEIA. Regulamento CE n° 834/2007. Organic production and labeling of organic products and repealing Regulation (EEC) No 2092/91. **Official Journal of the European Union**, 2007. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:189:0001:0023:PT:PDF>>. Acesso em: 10 out. 2020.

UNIÃO EUROPEIA. Regulamento CE n° 889/2008. Council concerning organic production and labeling of organic products with regard to organic production, labeling and to control. **Official Journal of the European Union**, 2009. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:250:0001:0084:en:PDF>>. Acesso em: 10 out. 2020.

USDA. National Organic Program - Part 205. **Electronic Code of Federal Regulations**, 2020. Disponível em: <<https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=b33228f64e333252a2ac85d21809db14&mc=true&node=pt7.3.205&rgn=div5#sp7.3.205.a>>. Acesso em: 12 out. 2020.

USDA AGRICULTURAL MARKETING SERVICE. **Fraudulente organic certificates**. Disponível em: <<https://www.ams.usda.gov/services/enforcement/organic/fraudulent-certificates>>. Acesso em: 9 jun. 2020.

VALDERRAMA, L. et al. Proposal of a Didactic Experiment To Teach Principal Component Analysis. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 245–249, 2015.

VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)**, p. 135, 2005.

VALDERRAMA, P. **Calibração multivariada de primeira e segunda ordem e figuras de mérito na quantificação de enantiômeros por espectroscopia**. 2009. 219f. Tese (Doutorado

em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.

VAN RUTH, S. et al. Authentication of organic and conventional eggs by carotenoid profiling. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1299–1305, 2011.

VAN RUTH, S. M. et al. Eggspection: Organic egg authentication method challenged with produce from ten different countries. **Quality Assurance and Safety of Crops and Foods**, v. 5, n. 1, p. 7–14, 2013.

VANPETEGHEM, C. M. et al. Assessment of Spinal Cord Ischemia With Near-Infrared Spectroscopy: Myth or Reality? **Journal of Cardiothoracic and Vascular Anesthesia**, v. 34, n. 3, p. 791–796, 2020.

VARMUZA, K.; FILZMOSER, P. **Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics**. 1 st ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

VEGA-ZAMORA, M.; TORRES-RUIZ, F. J.; PARRAS-ROSA, M. Towards sustainable consumption: Keys to communication for improving trust in organic foods. **Journal of Cleaner Production**, v. 216, p. 511–519, 2019.

VILELA, G. F. et al. **Agricultura orgânica no Brasil: um estudo sobre o Cadastro Nacional de Produtores Orgânicos**. 1º ed. Campinas, SP: Embrapa Territorial, 2019.

VITALE, R. et al. A rapid and non-invasive method for authenticating the origin of pistachio samples by NIR spectroscopy and chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 121, p. 90–99, 2013.

WANG, Z. et al. Authentication of organically and conventionally grown basil by gas chromatography/mass spectrometry chemical profiles. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 5, p. 2945–2953, 2013.

WILLER, H. et al. **The World of Organic Agriculture: Statistics & Emerging Trends 2020**. Frick; Bonn: FiBL; Ifoam – Organics Internacional, 2020.

WILLER, H.; LERNOUD, J. **The World of Organic Agriculture: Statistics and Emerging Trends 2018**. 2018. ed. Frick; Bonn: Research Institute of Organic Agriculture (FiBL) and IFOAM-Organics International., 2018.

WOLD, S.; ESBENSEN, K. I. M.; GELADI, P. Principal Component Analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, n. 1–3, p. 37–52, 1987.

XIAO, R. et al. Discrimination of organic and conventional rice by chemometric analysis of NIR spectra: a pilot study. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 13, n. 1, p. 238–249, 2019.

XIAO, R.; LI, L.; MA, Y. A label-free proteomic approach differentiates between conventional and organic rice. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 80, p. 51–61, 2019.

YAMADA, T.; TAKAHASHI, H.; HATANO, R. A Novel Insecticide, Acetamiprid. **Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor**, p. 149–176, 1999.

YOU, W. et al. Evaluation of radiation damage behavior in polyimide aerogel by infrared camera and photoacoustic spectroscopy. **Polymer Testing**, v. 85, n. January, p. 106405, 2020.

YUE, B.; WILDE, G. E.; ARTHUR, F. Evaluation of Thiamethoxam and Imidacloprid as Seed Treatments to Control European Corn Borer and Indianmeal Moth (Lepidoptera: Pyralidae) Larvae. **Journal of Economic Entomology**, v. 96, n. 2, p. 503–509, 2003.

YULIA, M.; SUHANDY, D. Authentication of organic Lampung robusta ground roasted coffee by UV-visible spectroscopy and PLS-DA method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1341, n. 2, 2019.

ZHANG, W. B. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6048–6058, 2012.

ZHANG, Z. et al. Evaluation of cleanup procedures in pesticide multi-residue analysis with QuEChERS in cinnamon bark. **Food Chemistry**, v. 276, p. 140–146, 2019.

ZHAO, Y. et al. Authentication of organic pork and identification of geographical origins of pork in four regions of China by combined analysis of stable isotopes and multi-elements. **Meat Science**, v. 165, p. 108129, 2020.

ZHU, C. et al. Impact of Cinnamon Supplementation on cardiometabolic Biomarkers of Inflammation and Oxidative Stress: A Systematic Review and Meta-Analysis of Randomized Controlled Trials. **Complementary Therapies in Medicine**, v. 53, n. 6, p. 102517, 2020.