

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARCIA SCHERNER

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EM
COMBINAÇÃO COM QUIMIOMETRIA PARA DETECÇÃO DE
ADULTERAÇÃO EM NOZ-MOSCADA EM PÓ (*Myristica fragrans*) E
CANELA EM PÓ (*Cinnamomum*)**

MEDIANEIRA

2022

MARCIA SCHERNER

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EM COMBINAÇÃO COM
QUIMIOMETRIA PARA DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM NOZ-MOSCADA EM PÓ
(*Myristica fragrans*) E CANELA EM PÓ (*Cinnamomum*)**

**APPLICATION OF SPECTROSCOPIC TECHNIQUES IN COMBINATION WITH
CHEMIMETRY FOR THE DETECTION OF ADULTERATION IN NUTMEG POWDER
(*Myristica fragrans*) AND CINNAMON POWDER (*Cinnamomum*)**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Angela Claudia Rodrigues

Coorientador: Paulo Henrique Março

MEDIANEIRA

2022



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

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do seu 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.



MARCIA SCHERNER

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EM COMBINAÇÃO COM
QUIMIOMETRIA PARA DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM NOZ-MOSCADA EM PÓ
(MYRISTICA FRAGRANS) E CANELA EM PÓ (CINNAMOMUM)**

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

Data de aprovação: 19 de Agosto de 2022

Dra. Angela Claudia Rodrigues, Doutorado - Universidade

Tecnológica Federal do Paraná Adriana Aparecida Droval, -

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Juliana Luna Bilheiro Peixoto, Doutorado - Centro Universitário Ingá

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 19/08/2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao bom DEUS, que é minha força, meu refúgio e meu guia.

A minha família que é minha base e meu incentivo meu pai José Mauricio (*in memoria*), mãe Noêmia e irmãs, que me apoiam, me dão força para lutar por meus sonhos e objetivos, obrigado por acreditarem sempre em mim.

Ao meu esposo Diego e meus filhos Mauricio e Gustavo, por não me deixarem desistir nos momentos difíceis, por acreditarem em mim nos momentos em que nem eu mesma acreditava, me apoiarem em todas as decisões e me ajudarem a vencer todos os desafios impostos nesta caminhada, obrigada por todo amor e força.

A professora Dr.^a Ângela Claudia Rodrigues, por me orientar e me apoiar na realização deste trabalho e atender prontamente a qualquer dia e hora quando solicitava ajuda, além disso, agradeço pela paciência e confiança na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Paulo Henrique Março agradeço por todo suporte dado, pela paciência e disponibilidade sem tamanho, pela amizade adquirida que tornou tudo mais leve e fácil, e principalmente por todo ensinamento compartilhado. Foi uma honra muito grande ser orientada por você, a você toda admiração e gratidão.

A CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

À banca examinadora pelas sugestões e atenção dedicadas a este estudo.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), por todo ensinamento, conselhos e experiências compartilhadas.

A todos os meus amigos e colegas com os quais dividi os momentos de alegrias e tristezas, os quais me impulsionaram a sempre dar o meu melhor e pelos momentos felizes que me proporcionaram e me ajudaram quando muito precisei.

Obrigada a todos pela amizade e imensa ajuda.

E a todos que de alguma forma estiveram comigo, os quais não conseguirei nomear, agradeço de todo coração.

Agradecimentos à fonte de financiamento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001, Fundação Araucária e à CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Medianeira, Paraná, Brasil, pelos ensaios realizados.

RESUMO

O uso de especiarias e condimentos vem acompanhando a história desde o desenvolvimento das civilizações, sendo empregados em larga escala em todo o mundo para diversos fins. Segundo a Food Fraud Requirements Analysis, as especiarias estão na lista dos alimentos mais susceptíveis a fraudes alimentares. Este procedimento pode ocorrer em diversas etapas da cadeia de produção, processamento, distribuição, comercialização, até chegar ao consumidor, sendo que comumente estes produtos são vendidos a granel, sem rotulagem específica, em feiras e lojas de produtos naturais. Dentro deste grupo de alimentos, a canela (*Cinnamomum*) e a noz-moscada (*Myristica fragrans*) são especiarias que se destacam tanto para uso culinário como para confecção de cosméticos, além de uso na medicina popular. Devido ao elevado custo destas especiarias e valorização no mercado internacional, estes produtos são constantemente alvos de adulterações, sendo esta prática ainda mais evidenciada quando estes produtos são comercializados em pó. Dentre os produtos comumente utilizados para adulteração em especiarias em pó, destacam-se os amiláceos, como a fécula de mandioca e o amido de milho, devido à grande disponibilidade na natureza, baixo custo, sendo uma opção de fácil acesso e inerte quanto ao sabor, cor e aroma. As técnicas mais utilizadas para comprovação de fraudes são geralmente mais custosas, demandam tempo de análise e geram resíduo, além de destruir as amostras, como no caso das técnicas de cromatografia. Logo, uma forma conveniente de avaliar adulterações nestes alimentos poderia ser desenvolvida a partir da espectroscopia, uma vez que se possibilita a medida de sinais sem necessidade de preparo (ou com preparo mínimo), sem geração de resíduos ou destruição das amostras, possibilitando assim uma triagem do material analisado, favorecendo uma fiscalização mais eficiente. Para tanto, este estudo teve como objetivo avaliar amostras de canela e noz-moscada a partir da espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier e análise de componentes principais para observar a semelhança entre amostras consideradas de referência (puras) e adulteradas propositalmente (misturas), comparando estas com amostras adquiridas no comércio de diferentes regiões do Brasil. Os resultados indicam que tanto para as amostras de canela quanto para de noz-moscada, a adição de fécula de mandioca e amido de milho faz com que a projeção das amostras se distancie das amostras referência e se aproximem das amostras comerciais, sugerindo a possibilidade de que muitas amostras comerciais possam estar sofrendo processo de adulteração.

Palavras-chave: análises multivariadas; especiarias; fraude; FTIR-ATR.

ABSTRACT

The use of spices and condiments has followed history since the development of civilizations, being used on a large scale throughout the world for various purposes. According to Food Fraud Requirements Analysis, spices are on the list of foods most susceptible to food fraud. This procedure can occur in several stages of the chain of production, processing, distribution, and commercialization until reaching the consumer, and these products are commonly sold in bulk, without specific labeling, in fairs and natural products stores. Within this food group, cinnamon (*Cinnamomum*) and nutmeg (*Myristica fragrans*) are spices that stand out both for culinary use and for cosmetology, as well as being used in folk medicine. Due to the high cost of these spices and appreciation in the international market, these products are constantly subject to adulteration. This practice is even more evident when these products are sold in powder form. Among the products commonly used for adulteration in powdered spices, starches such as cassava starch and corn starch stand out due to their wide availability and low cost, being an option of easy access and inert in terms of flavor, color and aroma. The techniques used to prove fraud are generally more expensive, require analysis time and generate waste, besides destroying the samples, as in the case of chromatographic techniques. Therefore, to evaluate adulterations in these foods, the development of a suitable tool could be achieved through spectroscopy, since it allows for signal measurements without the need for sample preparation (or with minimal preparation), low or free of residues, allowing for sample screening and favoring a more efficient inspection. Thus, this study aimed to evaluate samples of cinnamon and nutmeg through the Fourier-transform mid-infrared spectroscopy and principal component analysis to evaluate the similarity between samples considered as references (pure) and the intentionally adulterated (mixtures), comparing them to samples acquired in the commerce from different regions of Brazil. The results indicated that for both cinnamon and nutmeg samples, the addition of cassava starch and corn starch causes the samples to distance themselves from the reference samples and approach the commercial ones, suggesting the possibility that many commercial samples may be undergoing tampering.

Keywords: multivariate analysis; spices; fraud; FTIR-ATR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Casca da canela espécies (A) <i>Cinnamomum verum</i> e (B) <i>Cinnamomum cassia</i>	19
Figura 2 – Fruto da <i>Myristica fragrans</i>	20
Figura 3 – Noz-moscada (<i>Myristica fragrans</i>).....	21
Figura 4 – Macis (<i>Myristica fragrans</i>)	22
Figura 5 – Espectros obtidos por FTIR-ATR (A) brutos e (B) após pré-processamento para as amostras de canela (canelas em rama, canelas adulteradas, canelas comerciais, amido de milho e fécula e mandioca)	38
Figura 6 – Percentagem de variância capturada por cada variável (número de onda) após aplicação da PCA para as amostras de canela em pó	39
Figura 7 – Scores obtidos pela PCA aplicada as amostras de canela em pó.....	40
Figura 8 – Loadings obtidos pela PCA aplicada as amostras de canela em pó	41
Figura 9 – Espectros obtidos por FTIR-ATR (A) brutos e (B) após pré-processamento para as amostras de noz-moscada (noz-moscada em grão, noz-moscada adulteradas, noz-moscada comerciais, amido de milho e fécula e mandioca).....	44
Figura 10 – Percentagem de variância capturada por cada variável (número de onda) após aplicação da PCA para as amostras de noz-moscada	45
Figura 11 – Gráficos dos scores da PCA realizada nos espectros na região do infravermelho médio das amostras de noz-moscada	46
Figura 12 – Loadings de PC1 vs PC2 obtidos pela aplicação da PCA nos espectros das amostras de noz-moscada	47
Quadro 1 – Descrição da canela e noz-moscada na RDC 276/2005	16

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Separação de amostras conforme códigos utilizados para análises.....	33
Tabela 2 – Nomenclatura das amostras adulteradas para análises	34

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

a.C.	Antes de Cristo
ANVISA	Agência Nacional e Vigilância Sanitária
C	Carbono
cm	Centímetros
DART-ToF-MS	Análise Direta em Tempo Real - espectrômetro de massa de tempo de voo
DNA	Acido Desoxirribonucleico
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FAR	Infravermelho Distante
FTIR - ATR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada
GC	Cromatografia Gasosa
H	Hidrogênio
HCA	Análise Hierárquica de agrupamentos
HPLC	Cromatografia Líquida de alta pressão
HPTLC	Cromatografia de camada fina de alto desempenho
IRMS	Espectroscopia de Massa de Razão Isotópica
KNN	K-Vizinhos Mais Próximos
LC	Cromatografia Líquida
LDA	Análise Discriminante Linear
m	Metros
MIR	Infravermelho Médio
MS	Espectrometria de Massa
MSC	Correção de Espalhamento Multiplicativo
N	Nitrogênio
NIR	Infravermelho Próximo
NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
O	Oxigênio
OPLS-DA	Mínimos Quadrados Parciais Ortogonais com Análise Discriminante
PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componentes Principais
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SDV	Decomposição de Valores Singulares
SNV	Varição Normal Padrão
TDI	Ingestão Diária Tolerável
TLC	Cromatografia de camada fina
UE	União Europeia
UHPLC	Cromatografia Líquida de ultra-alta pressão
UV-Vis	Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Especiarias	16
3.2	Canela	18
3.3	Noz-moscada	20
3.4	Fraudes em Alimentos	23
3.5	Técnicas para detecção de fraudes	27
3.6	Espectroscopia de Infravermelho	30
3.7	Quimiometria	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1	Amostragem	34
4.2	Preparo das amostras	35
4.3	Análise das amostras	36
4.3.1	Infravermelho Médio	36
4.4	Análise Quimiométrica	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6	CONCLUSÕES GERAIS	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

O consumo de especiarias acompanha a evolução humana, estando presentes na alimentação ao longo dos anos. Segundo escritos gregos antigos, chineses e romanos, estes produtos já eram amplamente utilizados para temperar e conservar alimentos, além de serem aplicados para fins medicinais, assim como cosméticos, perfumes e afrodisíacos (CARRIJO et al., 2012).

Dentre as especiarias mais utilizadas a nível mundial, destacam-se a canela (*Cinnamomum*) e a noz-moscada (*Myristica fragrans*). A noz-moscada é uma das especiarias obtidas da semente da moscadeira (*Myristica fragrans*), que é uma planta da família das Myristicaceae largamente comercializada, como condimento na indústria alimentícia e farmacêutica, na perfumaria e tabacaria (BARMAN et al., 2021; WEERAKOON et al., 2021).

A canela é outra especiaria amplamente consumida. No mercado, pode-se encontrar principalmente dois tipos de canela: canela do Ceilão ou do Sri Lanka (*Cinnamomum verum* ou *Cinnamomum zeylanicum*) e cássia (*Cinnamomum cassia* ou *Cinnamomum aromaticum*) (CANTARELLI et al., 2020).

Conforme descrito nas Normas Técnicas Especiais para alimentos e bebidas (BRASIL, 1978), o condimento vegetal, além de ser constituído de especiarias genuínas e puras, devem estar limpas e sãs, também devem corresponder às suas características botânicas normais e estarem isentas de elementos vegetais estranhos à espécie de partes da planta de origem, ou seja, que não possuam as características de condimento vegetal.

A adulteração de alimentos, especialmente na indústria de ervas e especiarias, tornou-se um problema global. Uma vez que a forma mais comum da venda e do consumo de ervas e especiarias são trituradas ou moídas, são suscetíveis à adulteração em qualquer estágio de sua longa e complexa cadeia de suprimentos. Além disso, existem grupos de adulterantes que pode causar danos à saúde do consumidor (ORRILLO et al., 2019).

Dentre os produtos comumente utilizados para adulteração em especiarias em pó, destacam-se os amiláceos, como a mandioca e o milho, devido a grande disponibilidade na natureza, baixo custo, sendo uma opção de fácil acesso e inerte quanto ao sabor, cor e cheiro (LIMA et al., 2020).

Para monitorar as mudanças na qualidade e componentes dos alimentos, a técnica mais indicada é a cromatografia, uma vez que permite separar os constituintes em frações que podem ser avaliadas por uma segunda (ou terceira) técnica. No entanto, a cromatografia é uma técnica que exige conhecimentos diversos sobre o equipamento e as condições de análise, além de demandar preparo de amostra. Estas características limitam a capacidade de se utilizar a técnica para monitoramento de grandes quantidades de amostras. Por outro lado, é possível utilizar técnicas mais rápidas para se fazer a triagem de amostras, de modo que seja mantido um ritmo de análises por técnicas mais informativas, tais quais a cromatografia, sendo que também podem ser observados o comportamento das amostras de forma preliminar por técnicas tais como a espectroscopia (LEME et al., 2019).

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica analítica alternativa geralmente rápida e não destrutiva, a qual tem sido amplamente utilizada na análise de alimentos (YASMIN et al., 2019). A composição das amostras pode ser diferenciada a partir da estrutura molecular das substâncias. Assim, tendo-se uma amostra referência, a espectroscopia pode ser utilizada para comparação de sinais provenientes de amostras diferentes (OLIVEIRA et al., 2020).

Dentre as formas de reconhecimento de padrões, uma possibilidade dentro da ciência de tratamento de dados é a análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis* (BRO; SMILDE, 2014)). Esta ferramenta serve principalmente para análises exploratórias dedicada ao reconhecimento de padrões, sendo considerada como uma das mais importantes da área da ciência dedicada ao estudo de dados multivariados extraídos de informações químicas, denominada quimiometria (FERREIRA, 2015).

A quimiometria pode ser considerada como uma ciência que utiliza métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para extrair o máximo de informações químicas relevantes de um grande conjunto de dados, envolvendo conceitos de pré-processamentos, planejamento experimental e análises multivariadas com o intuito de qualificar e quantificar as substâncias. Dessa forma, é possível investigar, interpretar, classificar e fazer a previsão de conjuntos de dados de interesse (FARRES et al., 2019). As análises quimiométricas permitem o uso de informações tais como as espectrais para analisar uma grande variedade de amostras de alimentos (BRUNI et al., 2021).

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar espectralmente as semelhanças entre amostras referências (puras) de noz-moscada e canela, ambas em pó, com amostras adulteradas intencionalmente (misturas) e aquelas comercializadas em algumas regiões do Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Comparar os sinais espectrais, na região do infravermelho médio, de amostras de referencia (puras) de noz-moscada e canela em pó com amostras adulteradas intencionalmente (misturas) e outras comercializadas no Brasil para verificar semelhanças e diferenças.

2.2 Objetivos Específicos

- Adquirir amostras de canela e noz-moscada em pó vendidas em supermercados, feiras e lojas de produtos naturais, embaladas ou a granel;
- Adquirir canela em casca e sementes de noz-moscada e realizar a moagem dos mesmos para utilizar como amostra referência (pura), isenta de adulteração;
- Adquirir amostras de fécula de mandioca e amido de milho para realizar as adulterações intencionais nas amostras de canela e noz-moscada, com intensão de comparação com os espectros das amostras adquiridas comercialmente;
- Analisar, por espectroscopia na região do infravermelho médio, as amostras de referencia, as amostras de amido de milho e fécula de mandioca integras, amostras adulteradas intencionalmente e as amostras adquiridas comercialmente;
- Avaliar, a partir da PCA, as diferenças e semelhanças espectrais entre as amostras a fim de se inferir sobre possibilidade de adulteração das amostras comerciais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Especiarias

Já em tempos antigos, as especiarias eram altamente valorizadas, sendo inclusive utilizadas como moeda, onde seu valor era tão elevado que somente famílias muito ricas tinham acesso. Também iniciaram a ser utilizadas no ocidente, através das embarcações durante o descobrimento, sendo comercializadas a preços bastante significativos (CARRIJO et al., 2012).

As especiarias possuem várias utilizações em cosméticos, aromatizantes, uso alimentar, corantes, conservantes e compostos bioativos em aplicações médicas (AVULA et al., 2015). Uma vez utilizadas como ingrediente alimentar, desempenham um papel importante na alimentação, sendo que, no mundo, mais de cem espécies de plantas são utilizadas como condimentos e especiarias, onde são utilizadas partes aromáticas e secas, que geralmente são obtidas de frutos, flores, cascas, folhas, sementes e raízes (SINGH et al., 2021; HERMAN, 2015).

O cultivo de especiarias é bastante comum em jardins e hortas domésticas. Sendo que muitas delas crescem espontaneamente nos países de clima tropical, mas atualmente, a grande parte é cultivada e produzida em escala industrial com a finalidade de exportação. A classificação das especiarias em grupos é descrita de diversas maneiras, podendo ser analisada em função da parte da planta que é utilizada, em função das suas propriedades sensoriais, ou ainda com base nas características botânicas da planta de onde a especiaria é extraída (CARRIJO et al., 2012).

Dentre as propriedades já apontadas, podemos também ressaltar que as especiarias, desde que utilizadas de maneira adequada, podem facilitar a digestão dos alimentos, promovendo maior salivação e secreção em maior abundância das glândulas gástricas durante a refeição, além de aumentar o peristaltismo intestinal, proporcionando, conseqüentemente, a degradação do alimento até sua fase final (CHESCA et al., 2004).

As ervas e especiarias possuem compostos bioativos importantes e são fontes ricas em procianidinas, flavonoides, estilbenos, fenólicos e taninos que possuem propriedades antioxidantes relevantes (EMBUSCADO, 2018).

Uma vez utilizados na produção de alimentos, os compostos fenólicos das especiarias são constantemente estudados e vem apresentando ótimos resultados, substituindo agentes antimicrobianos artificiais. Neste sentido, os compostos fenólicos como catequina do chá verde, o ácido elágico, o curamiro, a oleuropeína e o ácido ferulico foram eficientes na prevenção de crescimento de bactérias patogênicas como *Salmonella enteritidis*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* e fungos em queijos (FERNANDEZ, 2020).

Em condimentos e especiarias vegetais, é relevante a identificação da espécie e a verificação da presença de adulteração. O Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005) destacam que dentre as adulterações (fraudes) mais frequentes identificadas sobressaem-se: substituição de especiarias de maior valor por aquelas de menor valor, adição de material de outras plantas, adição de partes da planta de origem que não possuem as qualidades essenciais do condimento com a intenção de elevar a massa e o volume, incorporação de materiais estranhos durante a colheita, adição de amido ou farinha de grãos de cereais e adição de elementos diversos moídos, especialmente quando o condimento é apresentado sob a forma de pó.

A Resolução instituída pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária RDC N° 276, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005, publicada no Diário Oficial da União nº 184, de 23 de setembro de 2005, aprovou o Regulamento técnico para Especiarias, Temperos e Molhos, fixando a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer. Entre os seus requisitos gerais, enfoca que os produtos alimentícios devem “ser obtidos, processados, embalados, armazenados, transportados e conservados em condições que não produzam, desenvolvam e ou agreguem substâncias físicas, químicas ou biológicas que coloquem em risco a saúde do consumidor” (BRASIL, 2005).

Esta resolução descreve da seguinte forma as especiarias pertinentes ao presente estudo:

Quadro 1 – Descrição da canela e noz-moscada na RDC 276/2005

NOME COMUM / NOME CIENTÍFICO	PARTE DO VEGETAL UTILIZADA
Canela-da-china / <i>Cinnamomum cassia</i> Ness ex Blume	Cascas
Canela-do-ceilão / <i>Cinnamomum zeylanicum</i> Ness	Cascas
Noz-moscada ou macis / <i>Myristica fragrans</i>	sementes e arilos

Fonte: ANVISA RDC N° 276, DE 22 de setembro de 2005.

3.2 Canela

A canela pertence ao gênero *Cinnamomum*, que inclui perenes árvores aromáticas da família 'Lauraceae' e incorpora 250 tipos de plantas de especiarias (RIBEIRO-SANTOS et al., 2017). Yasmin et al. (2019) cita a canela como uma das especiarias mais consumidas na Europa e nos Estados Unidos, atrás apenas da pimenta-do-reino (YASMIN et al., 2019). É mencionada por diversas vezes no Antigo Testamento da Bíblia e há indicações de sua utilização no Egito já em 3000 a.C. (THOMAS; KURUVILLA, 2012), sendo uma das especiarias mais antigas descritas e utilizada na arte culinária. Em relatos históricos, verifica-se que ela também foi utilizada para embalsamar múmias no Egito e império romano devido as suas propriedades aromáticas (SINGH et al., 2021).

No mercado, pode ser encontrado principalmente dois tipos de canela: canela do Ceilão ou do Sri Lanka (*Cinnamomum verum* ou *Cinnamomum zeylanicum*) e cássia (*Cinnamomum cassia*), que possui qualidade inferior (THOMAS; KURUVILLA, 2012). A canela verum (*C. verum*), "canela verdadeira", vem do Sri Lanka e seu sabor e cheiro são doces e suaves, os ramos são finos e têm uma cor castanha clara e uma textura lisa, com múltiplas finas camadas que se quebram facilmente. A canela cássia (*C. cassia*) vem principalmente da China, América do Sul, Vietnã, Sumatra e Indonésia. Seu sabor característico apresenta-se mais forte e picante. Além de suas propriedades sensoriais, a diferença fundamental entre os dois tipos de canela são o conteúdo de cumarina e o custo comercial (CANTARELLI et al., 2020).

Geralmente a canela cresce em florestas tropicais, lugares pantanosos e solos bem drenados, podendo ser colhida após 3 anos de seu cultivo (SINGH et al., 2021).

A árvore de canela pode atingir até aproximadamente sete metros em seu estado natural. Porém, geralmente ela é cultivada em formato de arbusto, o que limita sua altura para menos de três, uma vez que suas hastes são cortadas frequentemente (até duas vezes ao ano) para produção de novos galhos para a extração de suas cascas (THOMAS; KURUVILLA, 2012). As folhas possuem formato oval-oblonga e 7–18 cm de comprimento. As flores são esverdeadas e dispostas em cachos. O fruto é uma baga roxa de 1 cm que possui uma única semente (KUMAR; KUMARI; MISHRA, 2019).

Após o terceiro ano do plantio iniciam a colheita da casca da canela (Figura 1), sendo que as colheitas subsequentes são realizadas em um intervalo de 12 a 18 meses da anterior. Os galhos colhidos são processados raspando a casca externa manualmente e batendo uniformemente para afrouxar a casca interna. O processo deve ser feito após a colheita. Posteriormente, são expostos ao sol entre 4 a 5 dias para secagem (THOMAS; KURUVILLA, 2012).

A canela de Cássia possui em torno de 1% cumarina (1-benzopiran-2-ona, $C_9H_6O_2$), sendo que a *C. verum* possui 0,04% (CANTARELLI et al., 2020). Esta substância química é usada para fazer veneno de rato que prejudica o fígado e o rim, podendo afetar o corpo humano. A União Europeia estabeleceu o limite de 2 mg / kg de cumarina. A autoridade Europeia de Segurança Alimentar estabeleceu uma ingestão diária tolerável de 0-0,1 mg de cumarina por 1 kg de peso corporal (Conselho Europeu, 1988). Em 2006-2007, produtos alimentícios foram investigados e mostraram que 85% dos todos os biscoitos com sabor de canela excedem o limite da UE de 2 mg / kg de cumarina, ultrapassando o valor da TDI de muitos indivíduos (YASMIN et al., 2019).

Desta forma, a canela verdadeira (*Cinnamomum verum* ou *C. zeylanicum*) é frequentemente substituída (adulterada) pela *C. cassia*, que possui valor comercial inferior, além de conter quantidades consideráveis da substância prejudicial cumarina (OSMAN et al., 2019).

Nos óleos essenciais presentes na canela são encontrados compostos como eugenol, cinamil, ácido cinâmico, cinamaldeído e acetato de cinamil. Estes componentes exibem ampla gama de atividades farmacológicas, incluindo atividade antimicrobiana, protetores cardiovasculares, anticancerígena, ansiolítico, antidiabético, cicatrizante, antioxidante, neuroprotetores, anti-HIV, imunorreguladores e antidepressivo (SINGH et al., 2021; ZHANG et al., 2019).

O Brasil importa constantemente, e de diferentes países, quantidades significativas de canela e seus derivados, devido a ausência do cultivo comercial dessa especiaria no país. A escassez é resultado da fragilidade da cultura ao nosso clima e ao tipo de solo cultivado, que podem acarretar um produto de qualidade inferior. O cultivo da canela em diferentes condições ambientais e solos afeta a planta profundamente, de modo que uma mesma espécie ou variedade cultivada em outros países podem diferir significativamente daquela de seu país de origem, com

consequente variação nas concentrações de suas principais substâncias (Bruni et al., 2021).

Figura 1 – Casca da canela das espécies (A) *Cinnamomum verum* e (B) *Cinnamomum cassia*



Fonte: Dos Santos Lopes (2021).

3.3 Noz-moscada

A árvore da noz-moscada, *Myristica fragrans* Houtt, é nativa das ilhas Molucas, na Indonésia, mas tem sido cultivada com sucesso em outros países asiáticos (SWETHA et al., 2017). Esta espécie é encontrada na Índia, Singapura, África do Sul, Granada, Sri Lanka, Maurícias, Estados Unidos da América e Indígenas das Molucas (WEERAKOON et al., 2021).

Myristica fragrans é uma árvore perenifólia aromática de porte médio a grande, que geralmente atinge cerca de 5–13 m de altura, ocasionalmente 20 m (KUETE, 2017). As folhas (5 a 15 cm × 2 a 7 cm) são simples, inteiras, possui ranhuras e são dispostas alternadamente em galhos. As veias das folhas são pinadas e livres. As flores são unissexuais, em tamanho aproximado de 4 mm, formadas por três sépalas que exalam forte fragrância. O fruto é um pericarpo carnudo com formato esférico (Figura 2), do tamanho de uma pequena pera (IHJAS et al., 2021).

Figura 2 – Fruto da *Myristica fragrans*



Fonte: Asgarpanah, Kazemivash (2012).

Deste fruto provem duas especiarias. Uma produzida com semente brilhante e marrom, da qual é produzida a noz-moscada (Figura 3). Esta semente possui uma capa vermelha (macis) do qual é obtida outra especiaria, chamada maça (Figura 4). A noz-moscada tem uma fragrância distinta e pungente e um toque quente, além de um sabor ligeiramente doce (KUETE, 2017). Esta especiaria é amplamente utilizada na indústria alimentícia para aromatizar pudins, bolos, molhos, legumes, entre outros. Além disso, é utilizada como ingrediente em curry em pó, leite, chás, refrigerantes e bebidas alcoólicas (WEERAKOON et al., 2021).

O uso de noz-moscada na produção de alimentos, em nível industrial e doméstico, objetiva melhorar as características sensoriais dos mesmos, atribuindo-se o seu potencial conservador à presença de óleos essenciais. Em termos de composição química, a noz-moscada é constituída por cerca de 30-55% de óleos, 45-60% de matéria sólida, incluindo celulose e que estes óleos são de dois tipos: óleo essencial ou volátil, 5-15%, e óleo fixo 24-40% (FAO, 2000).

Existem inúmeros estudos sobre os efeitos benéficos da semente de noz-moscada e seus extratos. Algumas propriedades farmacológicas relatadas de *M. fragrans* incluem anticâncer (THUONG et al., 2014), imunomoduladoras (WIDELSKI; KUKULA-KOCH, 2017), ansiolítico (CONTRERAS et al., 2014; NAGARAJU et al., 2013), antidiabético (WEERAKOON et al., 2021), antiobesidade (KUETE, 2017), anti-inflamatório (MUELLER, HOBIGER, JUNGBAUER, 2010) analgésico (WEERAKOON

et al., 2021), antimicrobiano (DORMAN; DEANS, 2004), antioxidante (SHAHZADI et al., 2017), hepatoprotetor (VERMA et al., 2021) e intensificador de memória (PARLE; DHINGRA; KULKARNI; 2004). No entanto, a eficácia clínica desta planta em várias doenças ainda precisa ser investigada (KUETE, 2017).

Muitos relatos descrevem a toxicidade das sementes de noz-moscada em consumo elevado, principalmente devido a sua composição conter óleo de miristicina e elemicina, provocando alucinações, taquicardia, agitação, vômitos e náuseas. No entanto, esses efeitos estão relacionados ao abuso na utilização da especiaria e não são observados em concentrações inferiores comumente utilizadas (VERMA et al., 2021).

Os principais constituintes químicos da *Myristica fragrans* são os derivados de alquilbenzeno (miristicina, elemicina, safrol), trimiristina, ácido mirístico, terpenos, alfa-pineno e beta-pineno. A noz-moscada é composta por aproximadamente 10% de óleo essencial, e contém principalmente hidrocarbonetos terpênicos (pineno e sabineno), canfeno, pcimeno, mirceno, felandreno, limoneno, terpineno, mirceno e outros derivados de terpeno. Através da noz-moscada também é produzida a manteiga que contém 25 a 40% de óleo fixo, sendo uma gordura marrom avermelhada semi-sólida com aroma da semente. A manteiga de noz-moscada contém trimiristina, ácido linoleico, ácido oleico e material resinoso (NAGJA; VIMAL; SANJEEV, 2016).

Figura 3 - Noz-moscada (*Myristica fragrans*)



Fonte: Verma et al. (2021).

Figura 4 – Macis (*Myristica fragrans*)



Fonte: Ihjas et al. (2021).

3.4 Fraudes em Alimentos

Definiu-se a fraude alimentar como um termo coletivo que engloba a adição, substituição, adulteração ou deturpação deliberada de ingredientes, alimentos ou embalagens, bem como as declarações falsas ou enganosas feitas sobre um produto visando ganho econômico (HE et al., 2021). Entre as suas principais motivações, destaca-se o ganho econômico por produtores, fabricantes, processadores, distribuidores e varejistas, causando prejuízos financeiros e problemas potenciais a segurança alimentar, chamando a atenção para indústrias, governos e organizações normatizadoras, destacando-se que a cadeia de suprimentos se tornou cada vez mais complexas e globalizadas (VISCIANO; SCHIRONE, 2021).

Dentre os desvios frequentemente ocorridos com produtos alimentícios estão: diluição, adulteração de alimentos, ou seja, a adição de alguns suplementos não conformes, mudança de ingredientes, como uma mudança de códigos ou datas de validade, ocultar a composição, recarga de recipientes não destinados a isso, desvio, roubo de alimentos, produção não autorizada ou falsificação. O crescimento contínuo

da economia de mercado implica que a abordagem da confiabilidade e autenticidade do produto está mudando. Estima-se que fraudes na indústria de alimentos globais resultam em uma perda anual de aproximadamente 49 bilhões de dólares (KUCHARSKA-AMBROZEJ; KARPINSKA, 2019).

Dentre os produtos agrícolas mais sujeitos a adulteração estão os óleos, méis, especiarias, produtos lácteos e carnes (LOHUMI et al., 2015).

As especiarias adulteradas por motivação econômica podem ter sérias implicações para a saúde de seus consumidores (GENUALDI et al., 2016). Há relatos de especiarias que foram encontradas adulteradas com substâncias altamente tóxicas, presença de materiais como metais pesados e aditivos de cor não aprovados para consumo. Em outros incidentes relatados, o adulterante adicionado a especiaria com intuito de ganho de volume continha alérgenos não declarados que causaram efeitos adversos em indivíduos com alergia alimentar (OSMAN et al., 2019).

Estudos e pesquisas englobando fraude e adulteração de alimentos são extremamente importantes para todos os tipos de produtos alimentícios, pois esses incidentes ameaçam à saúde pública e causam impactos potenciais drásticos nas economias das empresas e/ou países envolvidos (MOYER; DEVRIES; SPINK, 2017). No entanto, muitas vezes as alterações não são detectadas devido à divergência nas medidas de controle e instituições reguladoras entre os diferentes países (VISCIANO, SCHIRONE, 2021).

Atualmente, estão em atuação diferentes bancos de dados que classificam os tipos de fraude e adulteração de alimentos, incluindo o Food Fraud Database (USP), o Economically Motivated Adulteration (EMA) que está alojado no Centro de Proteção e Defesa de Alimentos na Estados Unidos (EUA) e o European Union Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF), sendo uma rede entre os Estados-Membros da UE, as suas autoridades competentes, a Comissão Europeia, a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA), a Autoridade de Vigilância da Associação Europeia de Comércio Livre e Suíça, para compartilhamento de informações sobre as medidas tomadas em caso de problemas de saúde graves relacionados com gêneros alimentícios ou produtos alimentícios para animais (MOYER; DEVRIES; SPINK; 2017, VISCIANO, SCHIRONE, 2021).

No Brasil, o controle sanitário de alimentos e bebidas é atribuído e compartilhado pelo e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Ministério da Saúde (Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA). O Ministério

da Saúde concentra o monitoramento da qualidade sanitária dos produtos alimentícios, por meio de ações conjuntas entre ANVISA, Vigilância Sanitária Local (Estadual/Municipal) e Laboratórios Centrais de Saúde Pública (Lacen) (TIBOLA et al., 2018).

Relatórios mostraram que entre 24% e 50% das especiarias no mercado são adulteradas. Até 10% da oferta de alimentos podem envolver algum tipo de fraude alimentar, no entanto, apenas uma baixa porcentagem de incidentes é descoberta (GAO et al., 2019).

Existem várias práticas relatadas de adulteração de ervas e especiarias. Substituir a parte genuína da planta por outras partes da mesma planta que pode ser desprovida ou possuir menor proporção de ingredientes bioativos (por exemplo, a inclusão de talos de cravo que contêm menos óleo essencial do que os botões de flores, caules de sálvia e folhas de louro e pimenta preta com talos e sementes ocas) (MUGGERIDGE; CLAY, 2001).

Também pode ocorrer a adulteração com adulterantes de outras origens (para aumentar o volume, que são denominados enchimentos), como palha, grama, serragem, diferentes tipos de cereais, amidos ou farelo (por exemplo, cebola em pó com amido de milho, serragem colorida em açafrão e pó de tijolo em farelo de pimenta).

Outra fraude relatada é a inclusão de produtos químicos em especiarias que são pré-diluídas com adulterantes como amido e palha para conferir sabores e percepção (por exemplo, piperina para pimenta-do-reino, capsaicina ao gengibre). Adição de adulterantes vegetais específicos não relacionados para imitar propriedades morfológicas (por exemplo, folhas de azeitona com orégano e sálvia). Adição de substâncias inorgânicas, como cal, giz, pó de tijolo vermelho e sais de metal (por exemplo, pimenta malagueta em pó com tijolo vermelho e sais de chumbo em açafrão). E por último, a adição de corantes não permitidos (por exemplo, Sudão I – IV, corante amarelo de metanila e dimetila) (OSMAN et al., 2019).

Kumar et al. (2017) cita também que, dentre as adulterações intencionais utilizadas pelos fraudadores, também estão o uso de substâncias não aprovadas como serragem, areia, corantes, mármore, óleo mineral, partes florais ou partes da planta que são utilizadas para compor a especiaria.

Além disso, muitos dos adulterantes utilizados podem causar efeitos nocivos aos consumidores, incluindo problemas crônicos de saúde como câncer, paralisia,

enfraquecimento do sistema imunológico, que são causados através da adição de substâncias tóxicas ou letais no corpo humano (KUMAR et al., 2017).

O Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005) destaca que, dentre as adulterações (fraudes) mais frequentes encontradas destacam-se: substituição de especiarias mais caras por mais baratas, adição de material de outras plantas, adição de partes da planta de origem que não possuem as qualidades essenciais do condimento, incorporação de materiais estranhos durante a colheita, adição de amido ou farinha de grãos de cereais e adição de elementos estranhos moídos, principalmente quando o condimento é apresentado sob a forma de pó.

Em pesquisas nacionais desenvolvidas por Silva; Paula; Romano (2021) analisando cúrcuma longa comercializadas em Goiânia, foram detectadas que 49,5% das amostras estavam adulteradas com amido de milho, que sugere provavelmente a intenção de aumento de volume do produto. Nas pesquisas desenvolvidas por Rodrigues et al. (2020) foram detectadas 10% de amostras de noz-moscada adulteradas com presença de amido de *Zea mays* (milho). Outros estudos realizados por Lima et al. (2020) verificaram elevado percentual de amostras adulteradas 62% e 79% para pimenta-do-reino e cominho, respectivamente. Os resultados demonstram que a adulteração em amostras de pimenta-do-reino e cominho por adição de amido de mandioca e farinha de milho (ou similar) são comuns, indicando a importância das medidas de controle.

Segundo o código de defesa do consumidor (CDC), capítulo IV, artigos 8 e 9 cita que “exige-se que o alimento vendido não cause risco a saúde, e nem a segurança do consumidor, e que siga os padrões de qualidade e quantidade; caso o produto seja perigoso ou nocivo à saúde, o mesmo deve ser informado adequadamente na embalagem ou no rotulo” (BRASIL, 1990).

No entanto, sabe-se que alguns produtos manufaturados que são vendidos em menor escala e de forma caseira, em feiras públicas e supermercados, frequentemente apresentam apenas uma embalagem de acondicionamento, não descrevendo quaisquer informações nutricionais ao consumidor (ALMEIDA et al., 2017). Sem a menção ou até mesmo com a ocultação dessas informações que descrevem a composição dos alimentos os consumidores não conseguem saber de fato o que estão ingerindo (SILVA NETO; LEITE, AGUIAR, 2020).

Embora o comércio mundial de alimentos tenha se tornado global, os regulamentos ainda são principalmente específicos de cada país; no entanto, em

algumas regiões do mundo, existem regulamentos regionais, como a União Europeia (UE), os Países da Costa do Golfo (GCC) no Oriente Médio, o Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) na América do Sul, e o Conselho Centro-Americano de Ministros da Integração Econômica (COMIECO).

Moyer, Devries e Spink (2017) destaca que a melhor estratégia para coibir a fraude e adulteração de produtos alimentícios está na prevenção e/ou redução das oportunidades de fraude através do desenvolvimento de uma forte cultura de controle de qualidade e planejamento efetivo de gestão de risco.

Logo, a RDC ANVISA nº 259, de 20 de setembro de 2002 aprova o regulamento técnico sobre rotulagem de alimentos embalados, sendo empregada a lista de ingredientes dos produtos como valor de referência (BRASIL, 2002). Dessa forma, o desenvolvimento deste estudo torna-se relevante diante do interesse público na qualidade dos produtos naturais consumidos, o qual vem aumentando significativamente nas últimas décadas. Além disso, tem se buscado aperfeiçoar as regulamentações e as exigências sobre a produção e comercialização de produtos medicinais, a fim de garantir a segurança e a eficácia, possibilitando sua utilização sem maiores riscos à saúde dos seus usuários.

3.5 Técnicas para detecção de fraudes

Para combater a adulteração de especiarias e ervas de forma eficaz, uma gama de técnicas analíticas com diferentes tecnologias foram desenvolvidas e estão sendo constantemente aprimoradas. Essas técnicas são desenvolvidas para ajudar na detecção de adulterantes e estabelecer concentrações quantificáveis para os compostos em questão em várias matrizes, incluindo especiarias e ervas aromáticas (OSMAN et al., 2019).

Dentre os diversos estudos realizados com diferentes técnicas para análise de adulteração em especiarias, podemos citar a microscopia (comparação dos tecidos vegetais examinados com o padrão características histológicas para cada especiaria) e a macroscopia (caracterização de plantas e partes da planta com base em suas características morfológicas), as quais são aplicadas em diferentes produtos, como o funcho (MA et al., 2015), comilho (DEHINENET et al., 2014), noz-moscada e a cúrcuma (RODRIGUES et al., 2020).

Já a técnica de DNA Barcoding (código de barras de DNA), que é baseada na comparação de algumas sequências de nucleotídeos genéticos (aproximadamente 300-1000 pares de bases de comprimento, que são únicos a uma espécie de planta específica), também foi aplicada ao macis (SWETHA et al., 2017), comilho (GARVER et al., 2016) e ao tomilho (MOSA et al., 2018).

No entanto, as análises mais comuns aplicadas para detectar fraudes em alimentos são a espectroscopia e a cromatografia. Além disso, a adulteração no alimento pode ser muito sutil e muitas vezes é necessária a combinação de diferentes técnicas para obtenção do resultado (TIBOLA et al., 2018).

A técnica de Cromatografia a Gás (GC) tem sido amplamente utilizada para autenticação de plantas aromáticas, incluindo especiarias e ervas, e na identificação de adulterantes de seus óleos essenciais. Esta técnica analisa voláteis de sólidos e líquidos. Como vantagem, tem-se que, geralmente, é um método de separação rápido, possui alta resolução e sensibilidade em relação aos métodos cromatográficos. Ma et al. (2015) caracterizaram adulterantes em funcho, traçando o perfil do óleo essencial de erva-doce comparando o perfil dos compostos, obtido por GC, com dois suspeitos de adulteração (cominho e endro).

Contudo, devido a complexidade da matriz alimentar e demanda crescente por produtos de qualidade assegurados, são aplicadas técnicas de alta resolução, como a cromatografia líquida (LC) ou a cromatografia gasosa (GC) acoplada à espectrometria de massa (MS) em alimentos (NEGI et al., 2021).

Assim, a espectroscopia de Massa (MS) fornece alta sensibilidade e seletividade em análise e é considerada um método confirmatório eficaz para garantia da qualidade. A análise de MS é realizada por um analisador de massa conectado a um instrumento de separação como HPLC ou ultra-HPLC (UHPLC), ou GC (para compostos mais voláteis). Dessa forma, o GC-MS foi utilizado por Bononi; Fiordaliso; Tateo (2010) em estudos de adulterações em orégano.

Avula et al. (2015) empregou análise direta na ionização em tempo real - tempo de voo - MS (DART-ToF-MS), que é baseado no DART, em combinação com a análise de componentes principais, para estabelecer um método para discriminar diferentes espécies de canela. Vadivel et al. (2018) aplicou HPTLC (cromatografia de camada fina de alto desempenho) e GC-MS para analisar a adulteração de pimenta do reino com adição de sementes de mamão.

A cromatografia em camada fina (TLC) também foi aplicada para detectar corante do Sudão em pimenta em pó (DAR et al., 2013) e para verificar a pureza do açafrão (MOHAMAD et al., 2015). TLC e HPTLC foram usados para detectar a presença de óleo de semente de argemona em óleo de mostarda (SHELAR et al., 2011).

Adicionalmente, as técnicas espectrais usadas para analisar os ingredientes e a estrutura da especiaria são a ultravioleta e visível (UV-Vis), infravermelho, fluorescência, Raman, espectroscopia de massa e ressonância magnética nuclear (NMR). São rápidas, não invasivas e não destrutivas e altamente sensíveis. O custo de alguns equipamentos e algoritmos de softwares especializados podem ser necessários para analisar dados complexos, o que limita seu uso (NEGI et al., 2021).

A espectroscopia UV-Vis se aplica segundo o princípio da Lei de Beer-Lambert. A luz UV é absorvida pela amostra analisada, resultando em um aumento no conteúdo energético dos átomos e moléculas. Este método é usado para detectar adulteração de corantes carcinogênicos proibidos, como o Sudão (I, IV ou mistura de cores) em especiarias. Ashok et al. (2014) utilizou UV-Vis para identificação de amarelo metanil, verde malaquita e metil laranja em anis.

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no efeito de espalhamento Raman, em que ocorre a troca de energia entre o fóton e a molécula da amostra. Este método pode fornecer informações químicas da amostra, permitindo a quantificação de compostos individuais e análise qualitativa (HE et al., 2021). Nelson et al. (2020) utilizou a técnica para analisar óleos essenciais de canela para verificar adulterações entre canela cassia e do ceilão, bem como utilização de folhas além da casca para extração dos óleos. Esta técnica também foi aplicada a cúrcuma (DHAKAL et al. (2016) cebola em pó (LEE et al., 2015) e pimenta em pó (HAUGHEY et al., 2015).

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) é um dos principais métodos espectroscópicos de impressão digital que são usadas na detecção de fraudes em alimentos. Farag et al. (2018) utilizou ^1H NMR para distinguir duas espécies de canela (cássia e Ceilão). Petrakis et al. (2017) investigou o açafrão e a identificação de adulterantes utilizando ^1H RMN e quimiometria. SCHUMACHER et al. (2016), aplicou ^1H NMR para analisar açafrão comercial (*Crocus sativus L*) e detectou presença de tartrazina e papel colorido em amostras. Wu et al. (2021) aplicou NMR de baixo campo e alto campo para analisar a qualidade de amostras de canela do Ceilão e canela cassia.

Outra importante ferramenta é a Espectroscopia no Infravermelho, principalmente na Região do Infravermelho Próximo (NIR, do inglês Near-Infrared), na qual, tem-se obtido resultados positivos na identificação de adulterações em canela (YASMIN et al., 2019; CANTARELLI et al., 2020), açafrão (LI et al., 2018), pimenta do reino (VADIVEL et al., 2018; ORRILLO et al., 2019) e comilho (LIMA et al., 2020). Pesquisas com a aplicação da Espectroscopia de Infravermelho Médio também apresentam relevantes destaques nas análises de fraudes em especiarias como a pimenta do reino (LAFEUILLE et al., 2019), açafrão (BIANCOLILLO, FOSCHI, D'ARCHIVIO, 2020), páprica (HORN et al., 2018), cúrcuma (DHAKAL et al., 2019) e canela orgânica (BRUNI et al., 2021).

3.6 Espectroscopia de Infravermelho

A radiação infravermelha consiste na faixa do espectro eletromagnético que se encontra entre o visível e o comprimento de onda de microondas (HUCK, 2018).

A técnica de espectroscopia faz uso da interação da radiação eletromagnética através da luz infravermelha para analisar a amostra, sendo utilizada para obter informações a respeito da sua composição química (KARUNAKARAN et al., 2020).

Os espectros são divididos em três regiões, e dependendo da região é possível distinguir entre Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), Infravermelho Médio (MIR) e Infravermelho Distante (FAR) (CAPUANO et al., 2013).

O princípio desta técnica de análise é relacionar a absorção da radiação pelas ligações químicas, as quais vibram em diferentes frequências. Desta forma, diferentes tipos de ligações químicas absorvem em distintas regiões de comprimentos de onda, permitindo-se diferenciar grupos moleculares e tipos de ligação (KAFLE, 2020).

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais importantes da atualidade, sua utilização abrange diversos estudos na área de alimentos. Pesquisadores utilizaram NIR para analisar a adulteração de páprica (Oliveira et al., 2020), canela em pó (LIXOURGIOTI et al., 2022), açafrão (SHAWKY; ABU EL-KHAIR; SELIM, 2020) e pimenta do reino (WILDE et al., 2019). Já o MIR foi pesquisado em pimenta do reino (HU et al., 2018), alho (GALVIN-KING, HAUGHEY, ELLIOTT, 2021) e açafrão (ORDOUDI, DE LOS MOZOS PASCUAL, TSIMIDOU, 2014). Porém, a

maioria das aplicações estão focadas a região NIR e MIR, enquanto a FAR, ainda é pouco empregada nas análises em geral (BRUNI, 2021).

As técnicas espectroscópicas são ferramentas amplamente utilizadas para detectar e/ou quantificar a adulteração em alimentos, pois são rápidas, eficazes, não destrutivas e utilizam quantidade mínima de reagentes químicos (TIBOLA et al., 2018, CARAMÊS; ALAMAR; PALLONE, 2019).

A espectroscopia no infravermelho médio com Transformada de Fourier e aquisição dos espectros por reflexão total atenuada (FTIR-ATR) destaca-se por apresentar simplicidade, rapidez, eficiência e requerer mínimo preparo da amostra, uso reduzido de reagentes químicos, evitando a geração de resíduos nocivos ao ambiente, uma vez que o equipamento é relativamente fácil de manusear e fornece diferentes informações com apenas uma única análise (DEPCIUCH et al., 2017).

Este método está baseado nos movimentos vibracionais dos grupos funcionais constituintes da amostra avaliada quando as mesmas são submetidas à radiação infravermelha. Desta forma, quando a radiação infravermelha é absorvida por um grupo funcional, sucederá uma vibração molecular (BATISTA et al., 2016). Dependendo da quantidade de absorção e do tipo de ligação existente na amostra, acarretarão a formação de picos variando de largos a estreitos, baixos ou altos, na extensão do comprimento de onda da região infravermelha. Esta técnica origina gráficos com os dados espectrais obtidos na leitura da amostra, tornando-se eficaz para avaliar adulterações em inúmeros produtos alimentícios (GALVIN-KING et al., 2018).

3.7 Quimiometria

A Quimiometria abrange a aplicação de métodos estatísticos, matemáticos e computacionais para interpretar, investigar, classificar e fazer previsão de conjuntos de dados quimicamente relevantes (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006). A análise multivariada consiste no tratamento matemático de dados obtidos nas análises, como por exemplo a espectroscopia, com a finalidade de realizar uma análise exploratória, calibração e classificação dos dados, assim como otimização dos experimentos (MINGOTI, 2005). Tem como objetivo investigar as variáveis-chave, transferindo uma alta dimensão em um modelo simples e legível (GAO et al., 2019).

Dentre as ferramentas quimiométricas, as mais frequentemente utilizadas, estão divididos em análises não supervisionadas (exploratórias) e a análises supervisionadas (discriminação) (KUCHARSKA-AMBROŽEJ; KARPINSKA, 2019).

Nas análises não supervisionadas (exploratórias) estão inclusas a análise hierárquica de agrupamento (HCA) e análise de componente principal (PCA). Na pesquisa de alimentos, essas técnicas são comumente utilizadas para examinar e avaliar a autenticidade das amostras por meio de suas características químicas (SHI e YU, 2017).

As análises supervisionadas (discriminação) abrangem as análises de k-vizinhos mais próximos (KNN), análise discriminante linear (LDA), ou projeção ortogonal para estruturas latentes - análise discriminante (OPLS-DA) e diversos outros que aplicam combinações inovadoras ou modificação de métodos conhecidos (KUCHARSKA-AMBROŽEJ; KARPINSKA, 2019).

A etapa de pré-processamento dos dados é essencial para o êxito da análise multivariada. Os principais objetivos são eliminar informações não relevantes da perspectiva química e tornar a matriz de dados mais assertivamente condicionada para a análise, possibilitando a posterior análise exploratória do conjunto de dados com efetividade (BONA, MARÇO E VALDERRAMA, 2018). Aplicar a normalização dos espectros, centrar os dados na média, derivar e suavizar utilizando o algoritmo de Savitzky-Golay e empregar a correção de espalhamento multiplicativo (MSC, Multiplicative Scatter Correction) são alguns dos métodos mais aplicados (SOUZA; POPPI, 2012).

A MSC corrige os efeitos de espalhamento aditivos e multiplicativos na absorbância. Esses efeitos podem ser resultantes de fenômenos físicos: como alteração do caminho ótico, alterações na pressão e temperatura; sensibilidade do detector e amplificador; divergência na granulometria das amostras. A transformação MSC utiliza a projeção dos espectros no espectro médio, mantendo a orientação (FERREIRA, 2015).

A PCA é uma técnica não supervisionada e exploratória, com principal objetivo de simplificar estruturas de um abrangente conjunto de dados, minimizando as combinações lineares significativas. Destaca-se por ser rápida e fornecer uma visão geral das informações relevantes, as quais se tornam mais evidentes e fáceis de serem analisadas e assimiladas (BRO; SMILDE, 2014). Normalmente, a PCA é aplicada com o objetivo de visualizar a estrutura dos dados, obter similaridades entre

as amostragens, detectar amostras anômalas (outliers) e diminuir a dimensionalidade do conjunto de dados (WU; MASSART; DE JONG, 1997; LANCELOT et al., 2017).

A interpretação dos dados é resultado da combinação linear das variáveis originais, agrupando informações similares. Os componentes principais (PC) são apresentados mediante de um novo conjunto de eixos no qual as amostras serão projetadas. As PC são ortogonais, o que especifica que a informação que abrange em uma delas não está presente na oposta. A PC1 é representada pela direção que determina a máxima variância no conjunto de dados, a PC2 está relacionada à direção de máxima variância dos dados ortogonal a PC1, bem como a PC3, será ortogonal à PC2, e assim sucessivamente (BONA; MARÇO; VALDERRAMA, 2018; SOUZA; POPPI, 2012).

A PCA engloba uma transcrição matemática genérica da matriz de dados original, conforme descrito na Equação (1)

$$\mathbf{X}=\mathbf{TP}^T+\mathbf{E}. \quad (1)$$

onde \mathbf{T} , é a matriz de *scores* e detém a exata quantidade de linhas que a matriz de dados original (\mathbf{X}). Já \mathbf{P} é a matriz de *loadings* e possui a quantidade equivalente de colunas que a matriz de dados original. A quantidade de colunas na matriz \mathbf{T} é igual a quantidade de linhas na matriz \mathbf{P} e corresponde ao número de PCs estabelecidas. \mathbf{E} é uma matriz de resíduos, e detém as mesmas dimensões de \mathbf{X} . Essa transformação normalmente é realizada através do método de decomposição em valores singulares (SVD) (BRERETON, 2018).

A quantidade de componentes principais a ser aplicada na PCA é determinada pela porcentagem de variância explicada. Desta forma, é fundamental a seleção de um número de componentes de forma que a maior porcentagem da variação existente no conjunto de dados originais seja capturada. (WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Foi doada por uma empresa local uma amostra de canela em rama que possuía em sua rotulagem a descrição de importação do Vietnam (amostra CR01), esta amostra de canela foi utilizada tanto a sua leitura individual, e também para as adulterações propostas na pesquisa (conforme descrito na Tabela 02). Da mesma forma, foram adquiridas amostras de canela em rama (CR02, CR03, CR04, CR05 e CR06) em cada estado onde foram adquirida as amostras comerciais (SC, PR, RS, MT e BA). As canelas em rama são as amostras de referencia (puras).

Do mesmo modo foram doadas duas amostras de noz-moscada inteiras, sendo uma delas importada da Indonésia (amostra NI01) e a outra importada da Índia (amostra NI02). Da mesma maneira, foram adquiridas amostras de noz-moscada em sementes (NI02, NI03, NI04, NI05, NI06 e NI07) em cada estado (SC, PR, RS, MT e BA). Para a noz-moscada, a amostra NI01 foi utilizada tanto a sua leitura individual, bem como foi utilizada para as adulterações propostas na pesquisa (conforme descrito na Tabela 02). As noz-moscadas em sementes são as amostras de referencia (puras).

Também foram adquiridas 104 amostras diferentes de canela em pó e 70 amostras diferentes de noz-moscada em pó em lojas de produtos naturais, feiras e supermercados (Tabela 01) nos estados de Santa Catarina, Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Bahia.

Tabela 1 – Separação de amostras conforme códigos utilizados para análises

Tipo	Quantidade de Amostras
Canela em Rama (CR)	06
Canela de Loja (CL)	41
Canela Supermercado (CS)	61
Canela Feira (CE)	02
Canela + Amido (CA)	06
Canela + Fécula (CF)	06
Tipo	Quantidade de Amostras
Noz-Moscada Inteira (NI)	07
Noz-Moscada de Loja (NL)	34
Noz-Moscada Supermercado (NS)	34
Noz-Moscada Feira (NE)	02
Noz-Moscada + Amido (NA)	06
Noz-Moscada + Fécula (NF)	06
Tipo	Quantidade de Amostras
Amido (A)	01
Fécula (F)	01

Fonte: Autoria própria (2022).

A aquisição das amostras foi realizada durante o período de março a outubro de 2021. Ainda, no comércio local, foram adquiridas 1 amostra de amido de milho (A) e 1 amostra de fécula de mandioca (F) para fins de adulteração.

4.2 Preparo das amostras

As amostras de canela em rama foram moídas no Moinho de Facas SL31 (Solab) por 2 minutos. Já as amostras de noz-moscada em semente foram raladas em ralador manual. Posteriormente ambas foram peneiradas com peneira de malha 20 (850 μm) individualmente.

Em seguida, 10 g de cada amostra de canela (CR01) e noz-moscada (NI01) em pó foram adulteradas com fécula de mandioca e amido de milho, respectivamente (misturas). A adição foi realizada a fim de obter as seguintes concentrações de adulterantes: 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (m/m), utilizando balança analítica, conforme descrito na Tabela 2. As amostras foram identificadas e colocadas em frascos tipo *ependorf* e armazenadas no dessecador para posterior análises.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras adulteradas (misturas) para análises

Produto	Adulterante	5	10	20	30	40	50
Canela	Amido de Milho	CA05	CA10	CA20	CA30	CA40	CA50
Canela	Fécula de Mandioca	CF05	CF10	CF20	CF30	CF40	CF50
Noz-Moscada	Amido de Milho	NA05	NA10	NA20	NA30	NA40	NA50
Noz-Moscada	Fécula de Mandioca	NF05	NF10	NF20	NF30	NF40	NF50
Total: 24 amostras (misturas)							

Fonte: Autoria própria (2022).

4.3 Análise das amostras

4.3.1 Infravermelho Médio

Os espectros MIR foram adquiridos utilizando espectrofotômetro infravermelho equipado com sistema de transformada de Fourier e acessório de reflectância total atenuada (FTIR-ATR), Perkin Elmer Frontier, pertencente à CeanMed (Central Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira), na faixa espectral de 500 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Para as leituras, realizadas através do cristal de diamante do módulo ATR, foi utilizado 04 *scans* para cada espectro. De cada amostra, foram produzidas 03 réplicas, sendo o espectro médio das amostras medidas utilizado para o tratamento de dados. O laboratório foi mantido a 20°C durante as análises. Cerca de 0,1 g de cada amostra foram colocadas na superfície de diamante para leitura.

4.4 Análise Quimiométrica

Considerando que as amostras estavam em forma de pó finamente dividido, foi realizada a correção de espalhamento multiplicativo (MSC – do inglês *Multiplicative Scattering Correction*), alisamento e segunda derivada, com janela de 7 pontos e polinômio de segunda ordem pelo algoritmo de Savitzky-Golay (SAVITZKY & GOLAY,

1964), utilizando-se o PLS-Toolbox ® da eigenvector research inc ® fornecido pela Embrapa Solos do Rio de Janeiro. A toolbox foi executada utilizando-se o software Matlab R2021b, de propriedade da UTFPR. Os dados foram tratados centrando-se na média. Após os pré-processamentos, foi realizada a análise de componentes principais (PCA) na matriz de dados contendo as amostras referência (puras), as amostras adulteradas (misturas) e as amostras comerciais. Neste caso, a finalidade foi verificar as amostras que mais se assemelham e aquelas que mais se distanciam daquelas consideradas como referência. Os dados espectrais foram processados no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) Campus Medianeira.

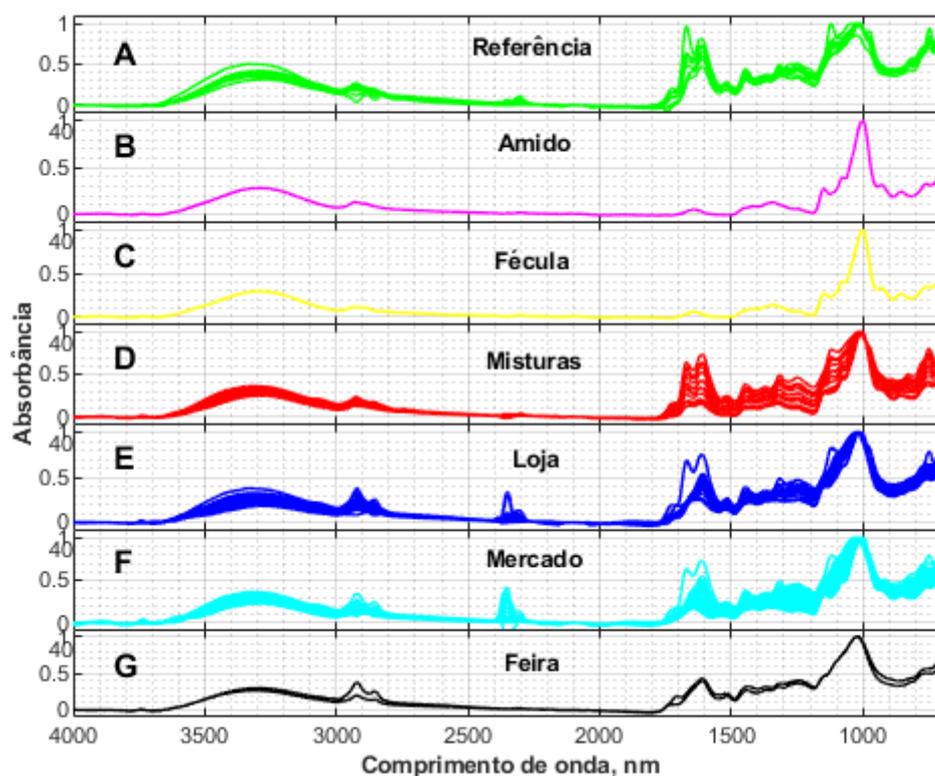
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão discutidos seguindo-se a mesma estrutura, separados para avaliação das amostras de canela e das amostras de noz-moscada.

5.1 Amostras de Canela

Na Figura 5 estão apresentados os espectros na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR-ATR) para as amostras de canela: (A) referência, (B) amido (C) fécula, (D) Misturas, (E), adquiridas em lojas, (F) mercados e (G) feira. Os espectros foram normalizados pela altura após alisamento.

Figura 5 – Espectros obtidos por FTIR-ATR para amostras de canela (A) referência, (B) amido (C) fécula, (D) Misturas, (E), adquiridas em lojas, (F) mercados e (G) feira

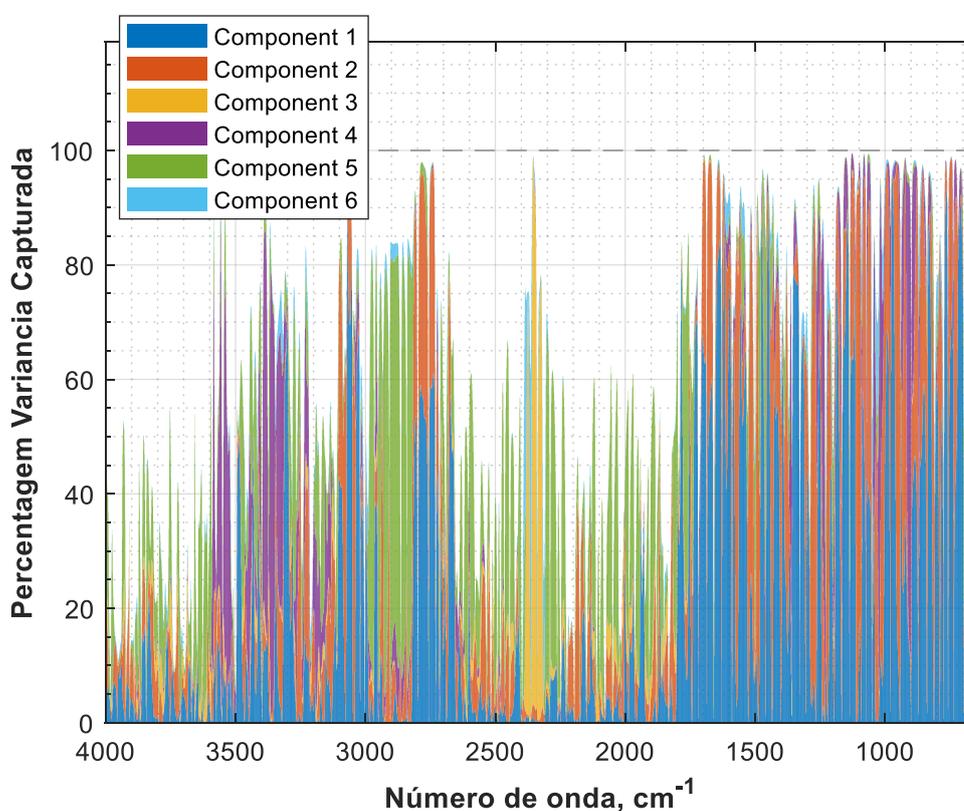


Fonte: Autoria própria (2022).

Procedeu-se à análise de componentes principais (PCA) das amostras para a verificação da capacidade de os espectros serem diferenciados com relação a procedência. Na PCA foram utilizadas 6 PCs para explicar 90,48% da variância total

dos dados. Para avaliar quais regiões de vibração foram mais importantes para a PCA, observou-se a variância capturada para cada comprimento de onda, como visto na Figura 6. Observou-se que a região entre 2300 – 2400 cm^{-1} , atribuída a vibração de ligação C=O proveniente de CO_2 , apresenta baixa variância explicada para PC1 (I) e PC2 (,I) indicando que esta região não influencia na diferenciação das amostras para estas duas projeções. Desta forma, decidiu-se por utilizar o espectro inteiro, sem remoção da banda de CO_2 , a qual pode ser observada nos espectros da Figura 5.

Figura 6 – Percentagem de variância capturada por cada variável (número de onda) após aplicação da PCA para as amostras de canela em pó

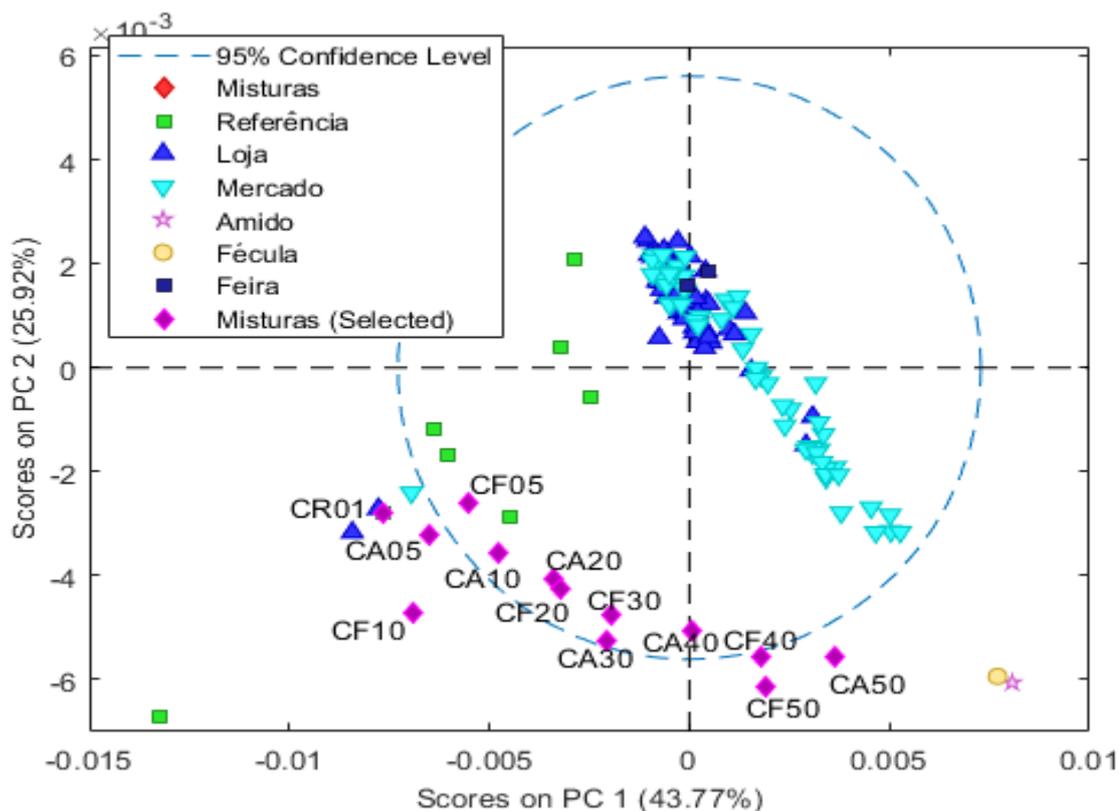


Fonte: Autoria própria (2022).

Os scores de PC1 (43,77%) vs PC2 (25,92%) estão apresentados na Figura 7, enquanto os respectivos *loadings* estão apresentados na Figura 8. A partir da Figura 7, observa-se uma tendência de diferenciação na projeção das amostras de modo que a maioria daquelas classificadas como referência (puras) e as adulteradas intencionalmente (misturas) se apresentou deslocada para valores negativos de PC1,

enquanto a maioria das amostras comerciais, adquiridas em lojas, feiras e mercados, se apresentou deslocada para valores positivos de PC1.

Figura 7 – Scores obtidos pela PCA aplicada as amostras de canela em pó



Fonte: Autoria própria (2022).

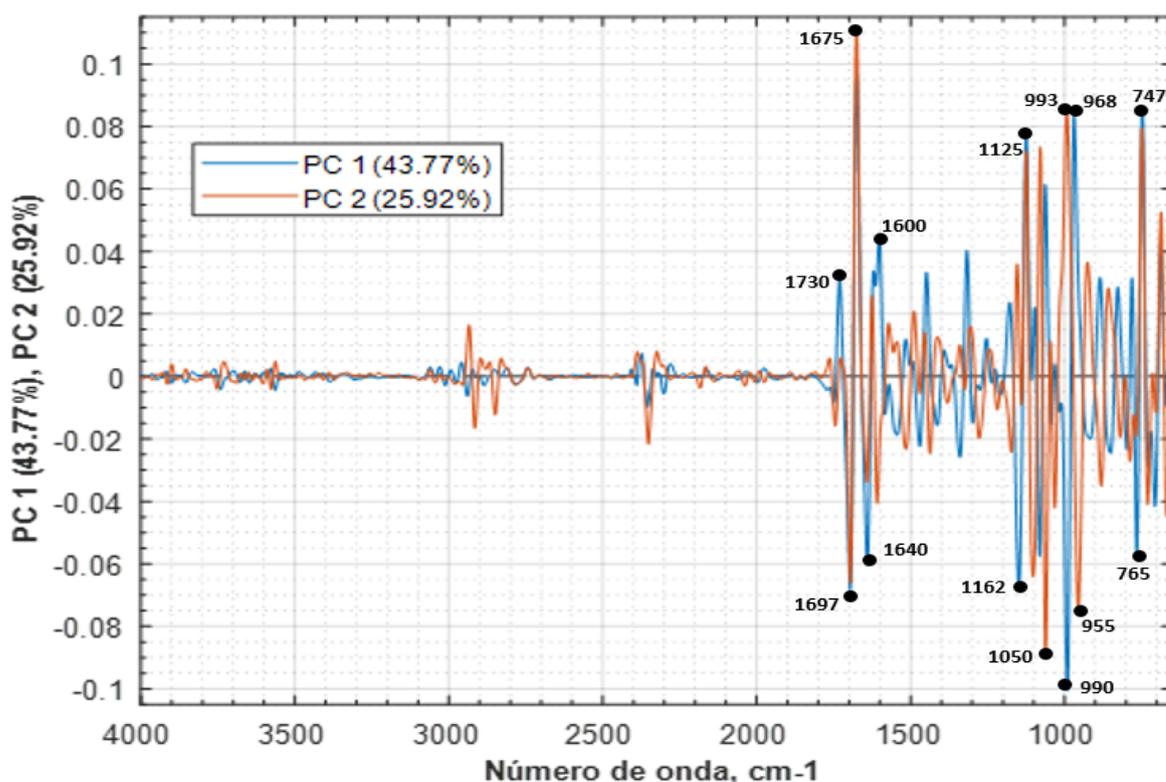
Destaca-se, da PCA, que as amostras adulteradas intencionalmente (misturas) pela adição de amido de milho e fécula de mandioca se deslocam para mais próximas às amostras comerciais de acordo com o aumento no teor de adulteração (por adição de fécula e ou amido).

Os *loadings* apresentados na Figura 8 indicam que a região de impressão digital (abaixo de 1500 cm^{-1}) tem grande importância na separação das amostras. Além desta região, bandas localizadas entre 1600 e 1700 cm^{-1} também apresentam importância na diferenciação das amostras. De acordo com Lopes e colaboradores (2022), amostras de canela verdadeira (canela do ceilão) apresentaram teores elevados de constituintes fenólicos totais e flavonoides totais, sendo os principais compostos o eugenol, o cinamaldeído, a quercetina, cumarina, epicatequina, ácido cafeico e catequina (LOPES et al., 2022).

Porém, o estudo realizado por Lopes e colaboradores (2022) investigam as diferenças espectrais na região do infravermelho médio existente entre canela verdadeira e canela falsa, relatando que compostos como o eugenol são encontrados apenas na canela verdadeira, enquanto a canela falsa apresenta alto teor de cumarina (quando comparada à canela verdadeira).

Desta forma, apesar de a PCA indicar diferença na projeção das amostras avaliadas, é necessário salientar a possibilidade de se tratar de tipos de canela diferentes, bem como nas amostras adquiridas em pó em supermercado os e feiras tem-se a possibilidade de estarem adulteradas com outros ingredientes que não sejam o amido de milho e a fécula de mandioca. Além disso, outros fatores relevantes podem estar envolvidos na diferenciação entre as amostras, tais como métodos de processamento, processo de secagem, trituração e origem geográfica do produto (KIANE et al., 2019).

Figura 8 – Loadings obtidos pela PCA aplicada as amostras de canela em pó



Fonte: Autoria própria (2022)

A principal separação acontece entre os valores de PC1 positivos e negativos. Nesta PC, observou-se que as bandas em 1730, 1675, 1620, 1600, 1448, 1317, 1177,

1125, 1063, 968, 887, 828, 781, 747 e 687 cm^{-1} , estão relacionadas com as amostras projetadas com *scores* positivos de PC1 (a maioria das adquiridas em mercados, lojas e feiras), enquanto as bandas em 1697, 1640, 1544, 1470, 1340, 1150, 1081, 990, 916, 851, 797, 765, 730 e 706 cm^{-1} , atribuídas as amostras com *scores* negativos em PC1 (amostras referências e misturas).

Segundo descrito por Almeida e colaboradores (ALMEIDA et al., 2010), nem amido de milho nem fécula de mandioca produzem bandas de vibração entre 2500 e 1470 cm^{-1} . De acordo com Goyal et al. (2019), a carbonila da molécula de aldeído existente na canela (cinamaldeído) expõe vibração característica na região próximas a 1700-1600 cm^{-1} . Assim, os picos entre 1675 e 1620 cm^{-1} podem ser atribuídos à vibração de estiramento do grupo carbonil (C=O) de aldeídos ou ésteres, sendo condizente com a estrutura da cumarina (LIN, 2017). O pico vibracional com maior *loading* positivo, tanto em PC1 quanto em PC2 positivo, está localizado em 1675 cm^{-1} , permitindo-se levantar a hipótese de que a maioria das amostras encontradas em lojas, supermercados e feiras possa ser rica em cumarina, substância que está presente em maior quantidade nas amostras de canela “falsa” (LOPES et al., 2022).

A vibração mais importante (com maior *loading*) para as amostras encontradas em valores de PC1 negativo está situada em 990 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a vibração de C–O de grupos de álcoois secundários.

A segunda vibração mais importante (segundo maior *loading*) para as amostras referências (*scores* de PC1 com valor negativo) está localizada em 1150 cm^{-1} . Novamente, trata-se de uma vibração característica para álcoois secundários e éteres alquílicos. Ambas as características são observadas na molécula de eugenol. No entanto, apesar disso, sabe-se que há uma quantidade importante de outras substâncias na composição da canela, o que dificulta a atribuição da banda a presença de uma substância em particular.

Outras bandas destacáveis, na região de 748 cm^{-1} é atribuída aos anéis de benzeno (absorção de vibração CH), e o pico 962 cm^{-1} ao benzaldeído, compostos estes disponíveis na composição da canela. O pico em 1448 cm^{-1} pode ser atribuído a vibração de C-OH de álcool (LIXOURGIOTI et al., 2022).

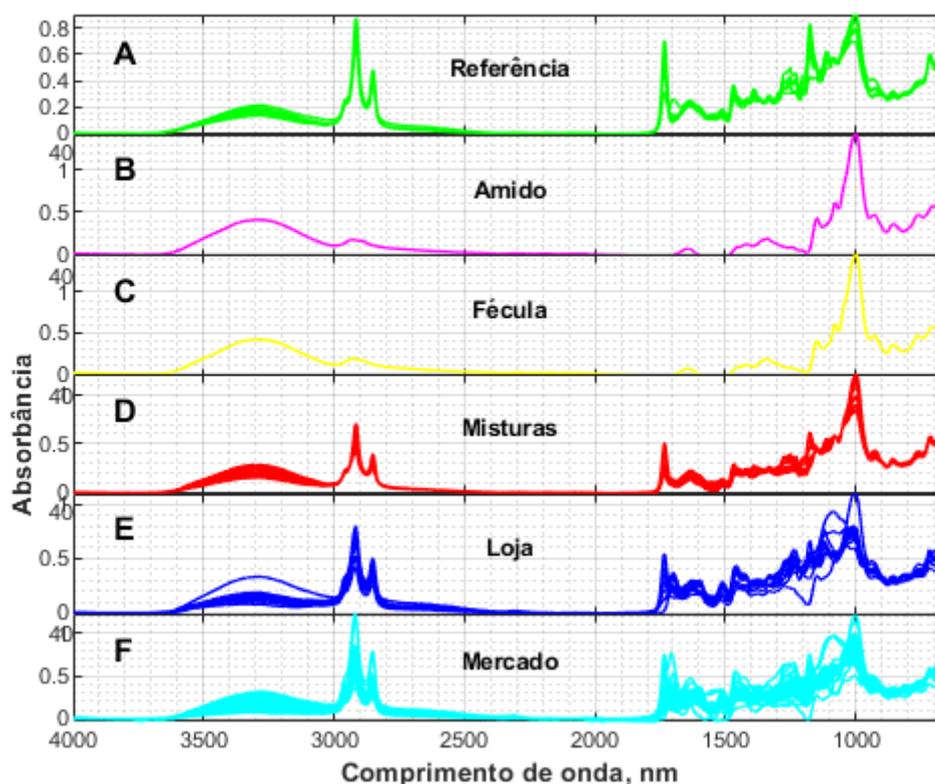
Analisando a composição do amido, Lohumi et al. (2015), observaram que a região de impressão digital (1500–650 cm^{-1}) continha a maior parte do carboidrato (amido e picos relacionados à celulose: notadamente, aqueles em 1150 e 1065 cm^{-1}) representando celulose, outro próximo a 1000 cm^{-1} devido ao amido, e dois outros

picos importantes em 915 e 860 cm^{-1} indicando componentes da sacarose. Outras vibrações como as observadas na região 960–730 cm^{-1} são geralmente atribuídas a vibração de compostos de carboidratos, como α e β -d-glicose, além dos polissacarídeos que compõem o amido, amilose e amilopectina (α -1,4-glicosídeo) (ALMEIDA et al., 2010).

5.2 Amostras de Noz-Moscada

Procedeu-se da mesma forma para a avaliação das amostras de noz-moscada para as amostras de referência, misturas de noz-moscada com adição de fécula de mandioca e de amido de milho, espectro de fécula de mandioca pura e de amido de milho puro e de amostras comerciais. Os espectros FTIR-ATR estão apresentados na Figura 9 – para amostras de noz-moscada (A) referência, (B) amido (C) fécula, (D) misturas, (E), amostras adquiridas em lojas e (F) mercados.

Figura 9 – Espectros obtidos por FTIR-ATR para amostras de noz-moscada (A) referência, (B) amido (C) fécula, (D) misturas, (E), adquiridas em lojas e (F) mercados

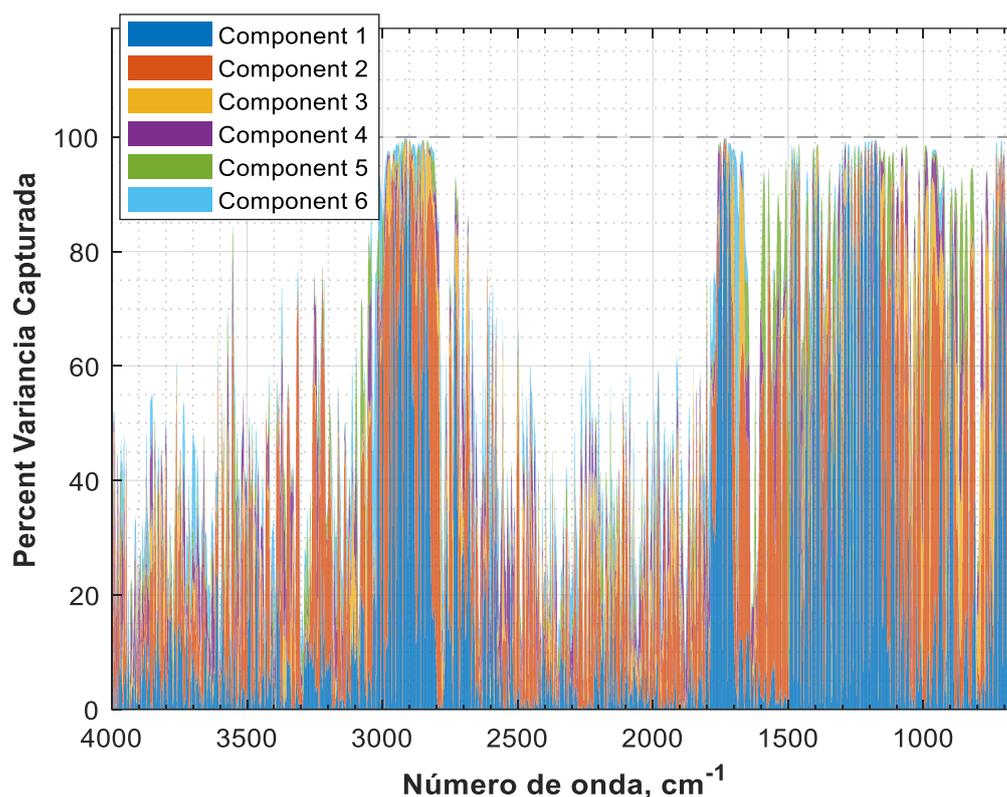


Fonte: Autoria própria (2022)

Novamente, avaliou-se a variância capturada por cada variável para proceder com a análise, e o resultado está apresentado na Figura 10. Assim como no caso das amostras de canela, optou-se pela utilização do espectro inteiro, uma vez que a região entre $2300 - 2400 \text{ cm}^{-1}$, atribuída a vibração de ligação $\text{C}=\text{O}$ proveniente de CO_2 ,

apresenta baixa variância explicada para PC1 (I) e PC2 (I), indicando que esta região não influencia na diferenciação das amostras para estas duas projeções.

Figura 10 – Percentagem de variância capturada por cada variável (número de onda) após aplicação da PCA para as amostras de noz-moscada

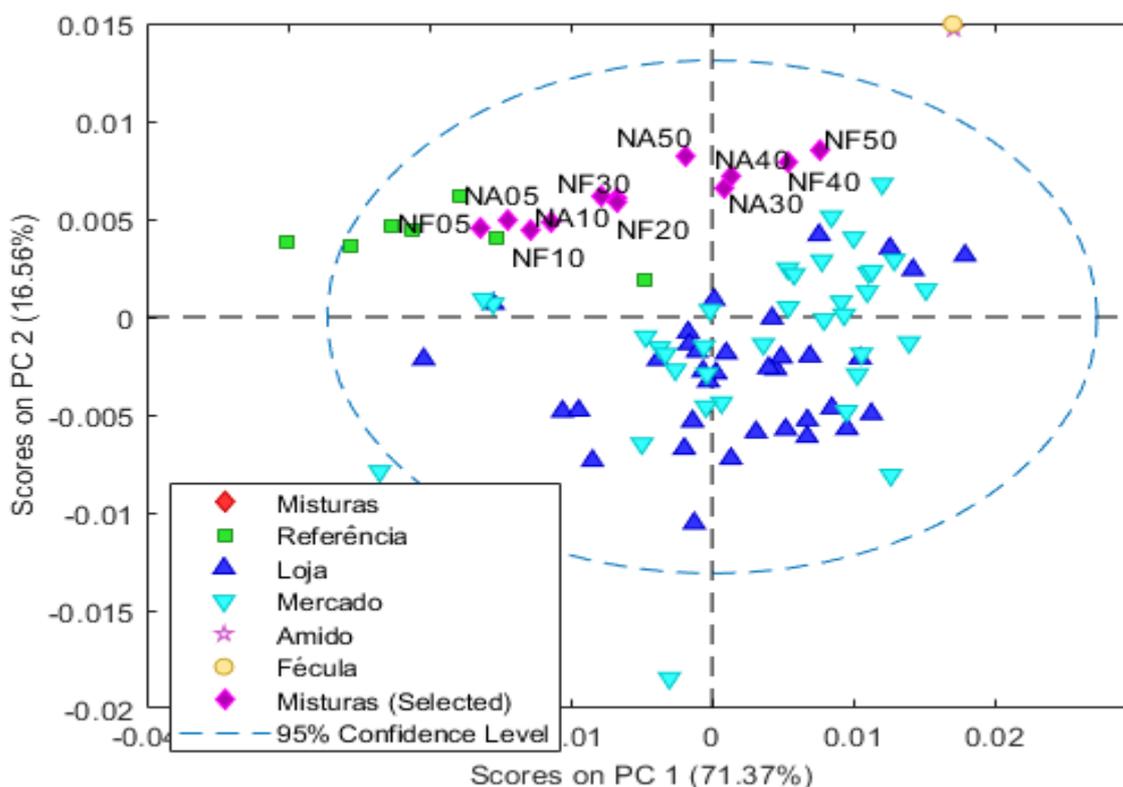


Fonte: Autoria própria (2022)

A aplicação da PCA indica que a projeção que melhor diferencia as amostras está entre PC1 (71,37%) vs PC2 (16,56%), conforme apresentado na Figura 11. Além disso, foi observado que ao se adulterar as amostras com adição de amido de milho e com fécula de mandioca, as amostras se deslocaram no sentido de se aproximarem da projeção dos *scores* das amostras adquiridas em lojas e mercados, de modo que quanto maiores teores de amido e principalmente de fécula, maior a proximidade com as amostras adquiridas no comércio. Observou-se ainda, que os *scores* das amostras de referência se apresentaram com valores negativos para PC1 e positivos para PC2 simultaneamente, e que a maioria das amostras adquiridas no comércio está projetada com valores positivos de PC1, sendo que algumas aparecem com valores negativos em PC1 e PC2 simultaneamente. Porém, destaca-se que a maioria das

amostras comerciais está localizada em valores de PC1 positivo. Da mesma forma que observado para as amostras de canela, a adulteração das amostras de referência pela adição de fécula de mandioca e de amido de milho provoca um deslocamento para próximo de algumas amostras comerciais.

Figura 11 – Gráficos dos scores da PCA realizada nos espectros na região do infravermelho médio das amostras de noz-moscada

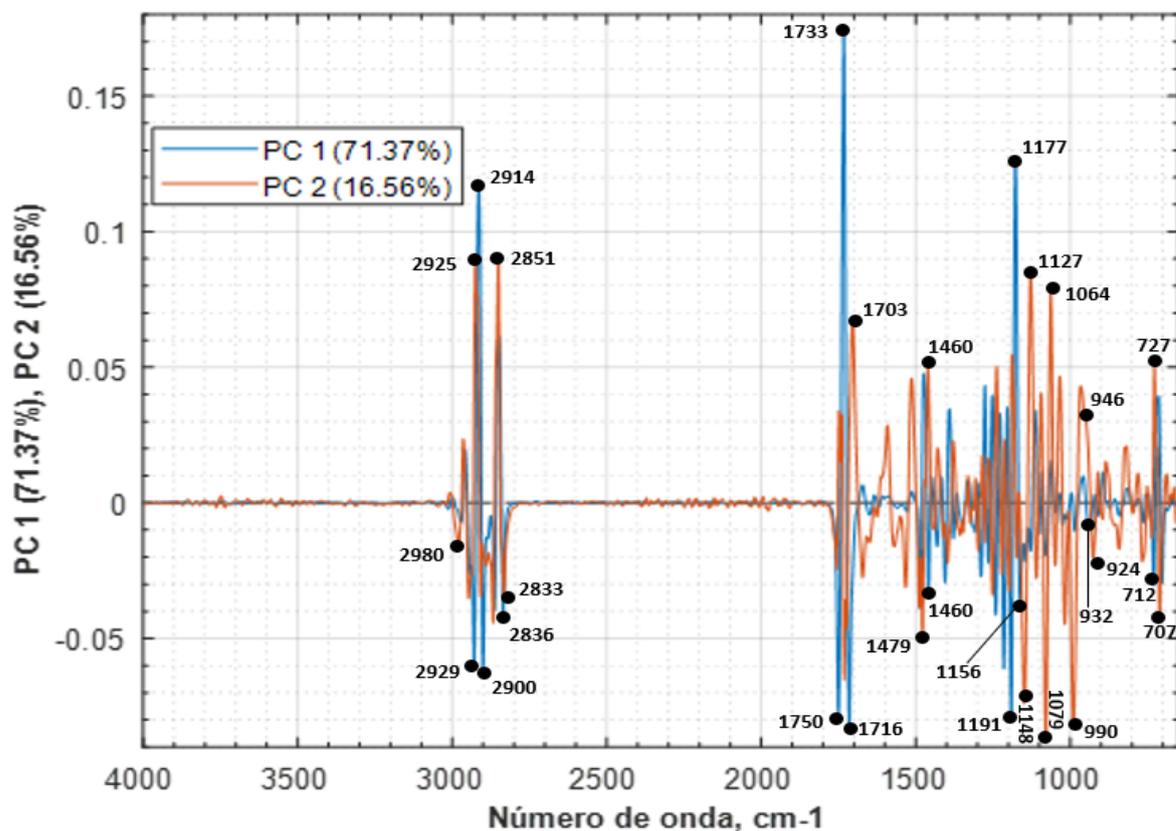


Fonte: Autoria própria (2022)

Para analisar quais foram os possíveis grupos vibracionais responsáveis pela projeção das amostras, avaliou-se os *loadings* da PC1 vs PC2, os quais estão apresentados na Figura 12. As regiões mais importantes para diferenciação das amostras estão localizadas entre 2800-3000, 1700-1800, 1400-1600, 900-1300 e entre 700-750 cm^{-1} .

A noz-moscada possui em sua composição derivados de alquilbenzeno (miristicina, elemicina, safrol, etc.), terpenos, ácido mirístico, alfa-pineno, beta-pineno e trimiristina, sendo a miristicina (5-alil-1-metoxi-2,3 (metilendioxi benzeno) um importante constituinte aromático da planta (VERMA et al., 2021).

Figura 12 – *Loadings* de PC1 vs PC2 obtidos pela aplicação da PCA nos espectros das amostras de noz-moscada



Fonte: Autoria própria (2022)

As bandas de vibração mais importantes para as amostras de referência, situadas com os *loadings* de valor mais negativo, se apresentaram localizadas em 2929, 2901, 1750, 1715, 1214 e 1191 cm^{-1} . A região de 2929 - 2901 cm^{-1} é atribuída a vibrações do tipo C-H, de modo que mesmo apresentando elevados valores de *loadings*, não se pode relacionar tal tipo de vibração à uma substância específica, uma vez que todos os compostos orgânicos apresentam C-H na composição. A região que varia entre 1750 e 1715 cm^{-1} é atribuída a vibrações de grupos carbonílicos, geralmente de ácidos carboxílicos, tais como o ácido mirístico. A região de 1214 cm^{-1} é atribuída a vibração de ligações C-O, que é uma ligação abundante na miristicina e seus derivados (DUPUY et al., 2013).

Observa-se ainda que em valores de PC2 negativos destacam-se as bandas 1148 cm^{-1} e 1079 cm^{-1} , atribuídas as ligações C-O.

Com *loadings* positivos em PC1, e as bandas em 2962, 2929, 2914, 2850, 1733, 1475, 1390, 1177, 1115 e 715 cm^{-1} são as mais salientes, destacando-se as vibrações

em 2914, 1733 e 1177 cm^{-1} . A região de 2914 cm^{-1} é atribuída as diferentes vibrações da ligação C-H, sendo, portanto, uma banda inconclusiva. A banda que mais se destaca em *loadings* positivos é a banda em 1733, que é uma região de ligações C-O. Este tipo de ligação é abundante tanto nos compostos existentes na noz-moscada quanto na fécula de mandioca e no amido de milho, conforme discutido anteriormente (LOHUMI et al.,2015).

Observa-se que, apesar da dificuldade em se atribuir as vibrações a compostos específicos, a análise de componentes principais permitiu a diferenciação de amostras de noz-moscada referência daquelas encontradas em supermercados e lojas. Além disso, o fato de a adição de fécula e de amido provocar deslocamento das amostras para próximo daquelas comerciais permite levantar a hipótese de que possa haver algum tipo de adulteração nas amostras comerciais. Porém, a comprovação da adulteração demanda a aplicação de outras técnicas mais informativas que a espectroscopia no infravermelho médio.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Os dados apresentados neste estudo mostram que a espectroscopia no infravermelho médio associada à quimiometria pode ser uma ferramenta alternativa na detecção de adulteração de canela e noz-moscada com fécula de mandioca e amido de milho. A metodologia proposta apresentou vantagens como rapidez e caráter não destrutivo, podendo auxiliar no controle de qualidade das amostras e identificação de produtos adulterados.

Desta forma, em trabalhos futuros, a metodologia pode ser empregada para avaliação de outras matrizes alimentares, podendo ser utilizada em indústrias alimentícias para monitoramento das matérias primas recebidas, assim como, por órgãos fiscalizadores.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, MR. *et al.* Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis. **Analytical and bioanalytical chemistry**, e.397, p.2693-2701, 2010.

ALMEIDA, J. M. *et.al.* Avaliação da rotulagem em alimentos caseiros comercializados sem rótulos em mercado público de João Pessoa–PB. **Revista Brasileira de Agrotecnologia**, e.2, p.01-07, 2017.

ASGARPANA, J. KAZEMIYASH, N. Phytochemistry and pharmacologic properties of *Myristica fragrans* Hoyutt.: A review. **African journal of biotechnology**, e.11, p.65, 2012.

ASHOK, V. *et al.* A novel micellar chromatographic procedure for the determination of metanil yellow in foodstuffs. **Analytical Methods**, v. 7, n. 21, p. 9324-9330, 2015.

AVULA, B. *et al.* Authentication of true cinnamon (*Cinnamomum verum*) utilising direct analysis in real time (DART)-QToF-MS. **Food Additives and Contaminants - Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 32, n. 1, p. 1–8, 2015.

BARMAN, R. *et al.* Nutmegs and wild nutmegs: An update on ethnomedicines, phytochemicals, pharmacology, and toxicity of the Myristicaceae species. **Phytotherapy Research**, v. 35, n. 9, p. 4632-4659, 2021.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **25 anos de quimiometria no Brasil**. *Quimica Nova* Vol. 29, No. 6, 1401-1406, 2006.

BATISTA, N. N. *et al.* Antioxidant capacity of cocoa beans and chocolate assessed by FTIR. **Food Research International**, v. 90, p. 313-319, 2016.

BIANCOLILLO, A.; FOSCHI, M.; D'ARCHIVIO, A.A. Geographical classification of

italian saffron (*Crocus sativus* L.) by Multi-block treatments of UV-Vis and IR spectroscopic Data. **Molecules**, vol. 25, p. 2332, 2020.

BONA, E.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Chemometrics applied to food control. **Food Control and Biosecurity**, p. 105–133, 2018.

BONONI, M., FIORDALISO, I., & TATEO, F. C-ESI-MS/MS identification of oleuropein as marker of *Olea europaea* L. leaves used as a bulking agent in ground oregano and sage Ital. **J Food Sci**. V.22, p.479–483, 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. **Resolução RDC Nº 259, de 20 de setembro de 2002**. Aprova o regulamento técnico para rotulagem de alimentos embalados. Diário Oficial União. 23 set 2002.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. **Resolução RDC Nº 276, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o Regulamento técnico para especiarias, temperos e molhos. Diário Oficial União. nº184, 23 set 2005.

BRASIL. **Lei nº. 8.078, de 11 de setembro de 1990**. Código de Defesa do Consumidor. Dispõe sobre a proteção do consumidor e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L8078.htm. Acesso em 10 fev. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos nº 12, de 24 de julho de 1978**. Aprova as normas técnicas especiais relativas a alimentos (e bebidas) para efeito em todo território nacional.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instituto Adolfo Lutz. **Métodos Físico-Químicos para análise de alimentos**, 4 ed., Brasília, 2005.

BRETERON, R. G. **Chemometrics**: Data driven extraction for science. 2. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2018.

BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. **Analytical methods**, v. 6, n. 9, p. 2812-2831, 2014.

BRUNI, A. et al. Attenuated total reflectance Fourier transform (ATR-FTIR) spectroscopy and chemometrics for organic cinnamon evaluation. **Food Chemistry**. V.365, p. 130466, 2021.

CANTARELLI, M. *et al.* Low-cost analytic method for the identification of Cinnamon adulteration. **Microchemical Journal**, v. 159, n. July, 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, p. 704–711, 2019.

CARRIJO, K.F. *et al.* Condimentos e especiarias empregados no processamento de alimentos: considerações a respeito de seu controle físico-químico. **PUBVET**, v. 66, p. 37–39, 2012.

CHESCA, A.C.; MOREIRA, P.A.; ANDRADE, S.C.B.J.; D'ANGELIS, C.E.; SILVEIRA, M. Especiarias contaminadas: risco à saúde do consumidor. **Revista Higiene Alimentar**, vol. 18, n.118, São Paulo, mar. 2004.

CONTRERAS, C. *et al.* "Myristic acid produces anxiolytic-like effects in wistar rats in the elevated plus maze", **BioMed Research International**, vol. 2014, Article ID 492141, 8 pages, 2014.

COZZOLINO, D.I. The role of vibrational spectroscopy as a tool to assess economically motivated fraud and counterfeit issues in agricultural products and foods. **Analytical Methods**, v. 7, n. 22, p. 9390-9400, 2015.

DAR, M. M.; IDREES, W.; MASOODI, F. Detection of sudan dyes in red chilli powder by thin layer chromatography. **Open Access Scientific Reports**, v. 2, n. 1, p. 1-3, 2013.

DE CARVALHO RODRIGUES, H. *et al.* The use of chemometrics to discriminate sample adulteration in different levels: The case of peruvian maca. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 32, 2021.

DE SOUZA, A. M.; 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.

DEHINENET, G. *et al.* Factors influencing adoption of dairy technology on small holder dairy farmers in selected zones of Amhara and Oromia National Regional States, Ethiopia Discourse **Journal. Agric Food Sci.** n.2, p.126–135, 2014.

DEPCIUCH, J. *et al.* Application of Raman spectroscopy and infrared spectroscopy in the identification of breastcancer. **Applied spectroscopy**, v. 70, n. 2, p. 251-263, 2016.

DHAKAL, S. *et al.* Evaluation of turmeric powder adulterated with metanil yellow using FT-Raman and FT-IR spectroscopy. **Foods**, v. 5, n. 2, p. 36, 2016.

DHAKAL, S. *et al.* Detection of additives and chemical contaminants in turmeric powder using FT-IR spectroscopy. **Foods**, v. 8, n. 5, p. 143, 2019.

DORMAN, H. D., DEANS, S. G. Chemical composition, antimicrobial and in vitro antioxidant properties of *Monarda citriodora* var. *citriodora*, *Myristica fragrans*, *Origanum vulgare* ssp. *hirtum*, *Pelargonium* sp. and *Thymus zygis* oils. **Journal of Essential Oil Research**, 16(2), 145-150. 2004.

DOS SANTOS LOPES, J. **Aplicação de técnicas espectroscópicas e métodos**

quimiométricos na diferenciação de canela verdadeira e canela falsa. 2021.

Tese de Doutorado. Universidade Estadual Do Sudoeste Da Bahia. Disponível em:

<http://www2.uesb.br/ppg/ppgecal/wp-content/uploads/2021/03/DISSERTA%C3%87%C3%83O-FINAL-J%C3%9ALIA.pdf>.

Acesso em: 10 jan. 2022.

DUPUY, N. *et al.* Chemometric analysis of mid infrared and gas chromatography data of Indonesian nutmeg essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 596-601, 2013.

EMBUSCADO, M. E. Bioactives from spices and herbs. **Journal of Food Bioactives**, 2637-8779. Elsevier, 2018.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Report No. 1: **Nutmeg processing and marketing in Grenada.** By Daniel, D. Disponível em: www.fao.org. Acesso em: 25 mai. 2021.

FARAG, M. A.; ROLA M. LABIB, NOLETO, C.; PORZEL, A.; WESSJHANN, A. L. NMR approach for the authentication of 10 cinnamon spice accessions analyzed via chemometric tools, **LWT**, V. 90, P 491-498, 2018.

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.

GALVIN-KING, P.; HAUGHEY, A. S.; ELLIOTT, T. C.; Herb and spice fraud; the drivers, challenges and detection. **Food Control**, v.88, p.85-87, 2018.

GALVIN-KING, P.; HAUGHEY, S. A.; ELLIOTT, Christopher T. Garlic adulteration detection using NIR and FTIR spectroscopy and chemometrics. **Journal of Food Composition and Analysis** , v. 96, p. 103757, 2021.

GAO, B. *et al.* Opportunities and challenges using non-targeted methods for food fraud detection. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 67, n. 31, p. 8425-8430, 2019.

GARBER, E. AE *et al.* Presence of undeclared food allergens in cumin: the need for multiplex methods. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 64, n. 5, p. 1202-1211, 2016.

GENUALDI, S. *et al.* Method development and survey of Sudan I–IV in palm oil and chilli spices in the Washington, DC, area. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 33, n. 4, p. 583-591, 2016.

GREDDILLA, 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.

GUPTA, N.; PANCHAL, P. Extent of awareness and food adulteration detection in selected food items purchased by home makers. **Pakistan journal of nutrition**, v. 8, n. 5, p. 660-667, 2009.

HAUGHEY, S. A. *et al.* The feasibility of using near infrared and Raman spectroscopic techniques to detect fraudulent adulteration of chili powders with Sudan dye. **Food control**, v. 48, p. 75-83, 2015.

HE, Y. *et al.* Detection of adulteration in food based on nondestructive analysis techniques: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 61, n. 14, p. 2351-2371, 2021.

HERMAN, L.. **Herb & spice companion**: the complete guide to over 100 herbs & spices. Wellfleet Press, 2015.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HORN, S. ESSLINGER, M. PFISTER, C. FAUHL-HASSEK, J. RIEDL Non-targeted detection of paprika adulteration using mid-infrared spectroscopy and one-class classification – Is it data preprocessing that makes the performance. **Food Chemistry**, e. 257, pp. 112-119, 2018.

HU, L. et al. Assessing the authenticity of black pepper using diffuse reflectance Mid-Infrared Fourier Transform spectroscopy coupled with chemometrics. **Comput. Electron. Agric.** V. 154, p. 491–500, 2018.

HUCK, C. W. Advanced infrared spectroscopic technologies for natural product quality control. In: **Food Control and Biosecurity**. v. 467, p. 396, 2018.

IHJAS HABEEB, M.; HEGDE, K.; SHABARAYA, A. R. Myristica fragrans (Houtt): A brief review. **World Journal of Pharmaceutical Research**. V. 10, Issue 8, 488-498, 2021.

KAFLE, B. P. Infrared (IR) spectroscopy. In: **Chemical analysis and material characterization by spectrophotometry**. 1. ed. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier. p. 199–243, 2020.

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

KIANI, S. et al . Imagem hiperespectral como um novo sistema para a autenticação de especiarias: um estudo de caso de noz-moscada. **LWT**, v.104, p. 61-69, 2019.

KUCHARSKA-AMBROŹEJ, K.; KARPINSKA, J. The application of spectroscopic techniques in combination with chemometrics for detection adulteration of some herbs and spices. **Microchemical Journal** V. 153, 2020.

KUETE, V. Myristica fragrans: A Review. **Medicinal spices and vegetables from Africa**, Elsevier Inc., 2017.

KUMAR, S.; KUMARI, R.; MISHRA, S. Pharmacological properties and their medicinal uses of Cinnamomum: A review. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 71, n. 12, p. 1735-1761, 2019.

KUMAR, A. et al. Uma revisão da tomada de decisão multicritério (MCDM) para o desenvolvimento de energia renovável sustentável. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 596-609, 2017.

LANCELOT, E.; BERTRAND, D.; HANAFI, M.; JAILLAIS, B. Near-infrared hyperspectral imaging for following imbibition of single wheat kernel sections. **Vibrational Spectroscopy**, v. 92, p. 46–53, 2017.

LAFEUILLE, J. *et al.* Um método rápido não direcionado para detectar a adulteração de pimenta preta com uma ampla gama de material endógeno e exógeno em níveis economicamente motivadores usando imagens micro-ATR-FT-MIR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 1, pág. 390-401, 2019.

LEE, S. *et al.* Development of a detection method for adulterated onion powder using Raman Spectroscopy. **J. Fac. Agric. Kyushu Univ.** v.60, p.151–156, 2015.

LEME, L. M. *et al.* Fast non-invasive screening to detect fraud in oil capsules. **LWT**, v. 109, p. 179–185, 2019.

LI, Q. *et al.* Rapid determination of crocins in saffron by near-infrared spectroscopy combined with chemometric techniques **Spectrochim Acta Part A**, v.190, pp. 283-289, 2018.

LI, Y.; KONG, D.; WU, H.; Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC-MS and FTIR spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v.41, p.269-278, 2013.

LIMA, A. B. S. DE *et al.* Fast quantitative detection of black pepper and cumin adulterations by near-infrared spectroscopy and multivariate modeling. **Food Control**, v. 107, p 106802, 2020.

LIXOURGIOTI et al. Authentication of cinnamon spice samples using FT-IR spectroscopy and chemometric classification. **LWT**, 154. 116020, 2022.

LOHUMI, S. H.; LEE, S.; LEE, H.; CHO, B-K. A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. **Trends in Food Science e Technology**, v. 46, p. 85-98, 2015.

LOHUMI, S. *et al.* Nondestructive evaluation for the viability of watermelon (*Citrullus lanatus*) seeds using fourier transform near infrared spectroscopy. **Journal of Biosystems Engineering**, v. 38, n. 4, 2013.

LOPES, J. et al. Application of spectroscopic techniques and chemometric methods to differentiate between true cinnamon and false cinnamon. **Food Chemistry**, v. 368, p. 130746, 2022.

MA, X.D. et al. Distinguishing *Foeniculum vulgare* fruit from two adulterants by combination of microscopy and GC–MS analysis. **Microsc. Res. Tech.** V.78, p.633–641, 2015.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada**: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: Editora UFMG, p.297, 2005.

MOHAMAD, I., SHUKLA, S., & SHAKEEL, W. Rapid detection of adulteration in indigenous saffron of Kashmir Valley India. **Research Journal of Forensic Sciences**, v.3, p.7–11, 2015.

MOSA, K. A. *et al.* Using DNA barcoding to detect adulteration in different herbal products in UAE: proof of concept and validation. **Recent patents on food, nutrition and agriculture**, v. 9, no. 1, p. 55-64, 2018.

MOYER, D. C., DEVRIES, J. W., SPINK, J. The economics of a food fraud incident –

case studies and examples including melamine in wheat gluten. **Food Control**, v.71, p.358–364. 2017.

MUELLER, M., HOBIGER, S., & JUNGBAUER, A. Anti-inflammatory activity of extracts from fruits, herbs and spices. **Food chemistry**, e.122(4), p.987-996, 2010.

MUGGERIDGE, M.; CLAY, M. **Handbook of Herbs and Spices**. 2001.

NAGARAJU, B. *et al.* Anxiolytic effect of *Myristica fragrans*. **International Journal of Phytotherapy Research**, v.3, p.1–7, 2013.

NAGJA, T.; VIMAL, K.; SANJEEV, A. *Myristica fragrans*: a comprehensive review. **Int J Pharm Pharm Sci**, v. 8, n. 2, p. 27-30, 2016.

NEGI, Aditi; PARE, Akash; MEENATCHI, R. Emerging techniques for adulterant authentication in spices and spice products. **Food Control**, v. 127, p. 108113, 2021.

NELSON, P. *et al.* Surface-Enhanced Raman spectroscopy for rapid screening of Cinnamon essential oils. **Applied spectroscopy**. e.74(11), p.1341-1349, 2020.

OLIVEIRA, M. M. *et al.* Portable near-infrared spectroscopy for rapid authentication of adulterated paprika powder. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 87, p. 103403, 2020.

ORDOUDI, S. A.; DE LOS MOZOS PASCUAL, M.; TSIMIDOU, M. Z. On the quality control of turmeric marketed by spectroscopy and chemometry in the fourier transform medium infrared (FT-MIR). **Food chemistry**, v. 150, p. 414-421, 2014.

ORRILLO, I. *et al.* Hyperspectral imaging as a powerful tool for identification of papaya seeds in black pepper. **Food Control**, v. 101, p. 45–52, 2019.

OSMAN, A. G. *et al.* Overview of analytical tools for identifying adulterants in commonly traded herbs and spices. **Journal of AOAC International**, v. 102, n. 2, pág. 376-385, 2019.

PARLE, M.; DHINGRA, D.; KULKARNI, S. K. Improvement of mouse memory by *Myristica fragrans* seeds. **Journal of medicinal food**, v. 7, n. 2, p. 157-161, 2004.

PAVIA, D. L. et al. Espectroscopia no infravermelho. **Introdução à espectroscopia**, v. 4, p. 64-65, 2010.

PETRAKIS, E. A. *et al.* Sudan dyes in adulterated saffron (*Crocus sativus* L.): Identification and quantification by ¹H NMR. **Food Chemistry**, v. 217, p. 418-424, 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.

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.

RODRIGUES, M. L. *et al.* Pesquisa de matérias estranhas e adulterações em cúrcuma e noz-moscada comercializadas no estado de São Paulo. **7° Simpósio de Segurança Alimentar**, n. 16, 2020. Disponível em: http://schenautomacao.com.br/ssa7/envio/files/trabalho3_328.pdf. Acesso em: 22 mai. 2021.

DE SANTANA, F. B.; NETO, W. B.; POPPI, R. J. Random forest as one-class classifier and infrared spectroscopy for food adulteration detection. **Food chemistry**, v. 293, p. 323-332, 2019.

SCHUMACHER, S. et al. Authentication of saffron (*Crocus sativus* L.) using ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. In: **Proceedings of the XIII Intern. Conf. on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science**. p. 13, 2016.

SHAHZADI, I. *et al.* Chemistry and biosynthesis pathways of plant oleoresins:

important drug sources. **International Journal of Chemical and Biochemical Sciences**, v. 12, p. 18-52, 2017.

SHAWKY, E.; ABU EL-KHAIR, R.M.; SELIM, D.A. NIR Spectroscopy-Multivariate analysis for rapid authentication, detection and quantification of common plant adulterants in saffron (*Crocus sativus*L.).**LWT**, v. 122, p. 109032, 2020.

SHELAR, M. K. *et al.* Evaluation of edible oils for *Argemone mexicana* seed oil adulteration. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 2, n. 3, p. 927-936, 2011.

SHI, H.; YU, P. Comparison of grating-based near-infrared (NIR) and Fourier transform mid-infrared (ATR-FT/MIR) spectroscopy based on spectral preprocessing and wavelength selection for the determination of crude protein and moisture content in wheat. **Food Control**, v. 82, p. 57–65, 2017.

SILALAH, D. D. *et al.* Robust generalized multiplicative scatter correction algorithm on pretreatment of near infrared spectral data. **Vibrational Spectroscopy**, v. 97, p. 55-65, 2018.

SILVA NETO, I. F. *et al.* Análise bromatológica do teor sódio no condimento em pó açafrão (*Curcuma longa* L.). **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**, 1, 173-183, 2020.

SILVA, B. F. DA; PAULA, J. R. DE; ROMANO, C. A. Materiais adulterantes em amostras de *Coffea* sp. (Rubiaceae) e *Curcuma longa* (Zingiberaceae) obtidas em feiras livre de Goiânia, Goiás. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 3, p. e37710313333, 2021.

SILVIS, J. C. I.; RUTH, M. S.; KLERX, F. J. H.; LUNING, A. P.; Assessment of food fraud vulnerability in the spices chain: na explorative study. **Food Control**, v.81, p.80-87, 2017.

SINGH, N. *et al.* Phytochemical and pharmacological review of *Cinnamomum verum*

J. Presl-a versatile spice used in food and nutrition. **Food Chemistry**, v. 338, p. 127773, 2021.

SIVAKAMI, M.; DEVI, R. K.; RENUKA, R.; THILAGAVATHI, T.; Green synthesis of magnetic nanoparticles via Cinnamomum verum bark extract for biological application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, 2020.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1639–1643, 1964.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos da química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2007.

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. v. 8p. 670–703, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

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

SOUZA, A.M.; 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**, Vol. 35, No. 1, p.223-229, 2012.

SWETHA, V. P. *et al.* Authentication of Myristica fragrans Houtt. using DNA barcoding. **Food Control**, v. 73, p. 1010–1015, 2017.

THOMAS, J.; KURUVILLA, K. M. Cinnamon. **Handbook of Herbs and Spices: Second Edition**, v. 1, p. 182–196, 2012.

THUONG, P. T., HUNG, T. M., KHOI, N. M., NHUNG, H. T. M., CHINH, N. T., QUY, N. T., NA, M. Cytotoxic and anti-tumor activities of lignans from the seeds of Vietnamese nutmeg *Myristica fragrans*. **Archives of Pharmacal Research**, e.37, p.399–403, 2014.

TIBOLA, C. S. *et al.* Economically motivated food fraud and adulteration in Brazil: Incidents and alternatives to minimize occurrence. **Journal of food science**, v. 83, n. 8, p. 2028-2038, 2018.

VADIVEL, V. *et al.* Métodos microscópicos, fitoquímicos, HPTLC, GC-MS e NIRS para diferenciar adulterantes de ervas: sementes de pimenta e mamão. **Journal of Herbal Medicine**, v. 11, p. 36-45, 2018.

VERMA, N. K.; ASHEESH, K. S.; AJAY, M. "Myristica fragrans (Nutmeg): A Brief Review." **EAS Journal of Pharmacy and Pharmacology**. V.3, p.133-137, 2021.

VISCIANO, P.; SCHIRONE, M. Food frauds: Global incidents and misleading situations. **Trends in Food Science & Technology**. V. 114, p. 424 – 442, 2021.

WANG, Y. *et al.* Cassia cinnamon as a source of coumarin in cinnamon-flavored food and food supplements in the United States. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 18, p. 4470-4476, 2013.

WEERAKOON, W. M, *et al.* A review on bioactive compounds and pharmacological activities of *Myristica fragrans* as a medicinal plant. **International Journal of Innovation Scientific Research and Review** Vol. 03, Issue, 06, pp.1316-1320, 2021.

WIDELSKI, J.; KUKULA-KOCH, W. A. Psychoactive Drugs. In: **Pharmacognosy**. Academic Press, p. 363-374, 2017.

WILDE, S.A. HAUGHEY, P. GALVIN-KING, C.T. ELLIOTT. The feasibility of applying NIR and FT-IR fingerprinting to detect adulteration in black pepper **Food Control**, v.100, p. 1-7, 2019.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis.

Chemometrics and intelligent laboratory systems, v. 2, n. 1-3, p. 37-52, 1987.

WORKMAN JR, J.; WEYER, L. **Alcenos e alcinos. Guia prático e atlas espectral para espectroscopia interpretativa do infravermelho próximo** , p. 33-38, 2012.

WU, W.; MASSART, D. L.; DE JONG, S.; Kernel-PCA algorithms for wide data Part II: Fast cross-validation and application in classification of NIR data **Chemom. Intell. Lab. Syst.** v.37 p. 271-280, 1997.

WU, N. *et al.* Evaluation of low-field versus high-field proton NMR spectroscopy for quality control of cinnamon samples. **Journal of Food Composition and Analysis** , v. 96, p. 103706, 2021.

YASMIN, J. *et al.* Rapid authentication measurement of cinnamon powder using FT-NIR and FT-IR spectroscopic techniques. **Quality Assurance and Safety of Crops and Foods**, v. 11, n. 3, p. 257–267, 2019.

YANG, L.; ZHANG, L. Structural and conformational chemical characterization of the chain of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources. **Carbohydr Polymers**, 76(3), 349-361, 2009.

ZHANG, C. *et al.* Cinnamomum cassia Presl: a review of its traditional uses, phytochemistry, pharmacology and toxicology. **Molecules**, v. 24, n. 19, p. 3473, 2019.