

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

VITÓRIA MARIA ALMEIDA TEODORO DE OLIVEIRA

**METODOLOGIA PARA AUTENTICAÇÃO DE ALECRIM E HORTELÃ ORGÂNICOS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA UV-VIS ASSOCIADA A QUIMIOMETRIA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPO MOURÃO

2021

VITÓRIA MARIA ALMEIDA TEODORO DE OLIVEIRA

**METODOLOGIA PARA AUTENTICAÇÃO DE ALECRIM E HORTELÃ ORGÂNICOS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA UV-VIS ASSOCIADA A QUIMIOMETRIA**  
**Authentication method for organic rosemary and mint using Uv-Vis spectroscopy coupled  
with chemometrics**

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patrícia Valderrama.

CAMPO MOURÃO

2021



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

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



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Medianeira



---

VITORIA MARIA ALMEIDA TEODORO DE OLIVEIRA

**METODOLOGIA PARA AUTENTICAÇÃO DE ALECRIM E HORTELÃ ORGÂNICOS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA UV-VIS ASSOCIADA A QUIMIOMETRIA**

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

Data de aprovação: 06 de Dezembro de 2021

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

Prof.a Aline Coqueiro, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

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

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 06/12/2021.

## RESUMO

A busca por alimentos saudáveis vem crescendo nos últimos anos, isto porque boa parte da população tem se preocupado mais com a saúde. Aliado a isso, a adulteração (um dos tipos de fraude alimentar) tornou-se um problema crescente na indústria de alimentos e também para os consumidores. Entre os alimentos com alta incidência de adulteração, estão os alimentos orgânicos, que são alimentos produzidos com o uso mínimo de insumos extra-agrícolas. Dentre os alimentos orgânicos, o alecrim e a hortelã são ervas que se destacam por terem propriedades como: antioxidantes, antibacteriana, anti câncer, além de serem empregados na indústria farmacêutica são utilizados também na indústria de cosméticos, perfumaria e como conservantes de alimentos. Os alimentos orgânicos possuem um custo mais alto em comparação ao convencionais e podem ser alvos de adulterações, por isso se faz necessário sua autenticação. As técnicas mais utilizadas para realizar tal autenticação são caras e demandam maior tempo de análise, pensando nisso o objetivo do trabalho foi desenvolver uma metodologia rápida para a autenticação de amostras convencionais e orgânicas de alecrim e hortelã, empregando a espectroscopia UV-VIS juntamente com os métodos quimiométricos carta de controle baseado na PCA e DD-SIMCA. Como resultado, ambos métodos quimiométricos foram eficientes para comprovar a autenticidade de tais ervas com cultivo orgânico. Os resultados da carta de controle baseada na PCA mostraram classificação eficiente para as amostras orgânicas e não orgânicas de alecrim, e previsão correta para as amostras adulteradas e amostras brasileiras não orgânicas. O modelo de autenticação para a hortelã orgânica (DD-SIMCA) atingiu 100% de sensibilidade para o conjunto de treinamento, e validação e uma especificidade de 94% para a validação, demonstrando ser um modelo completamente eficaz na autenticação de hortelã orgânica e também na detecção de adulterações da hortelã orgânica.

**Palavras-chave:** Fraude. Adulteração. Alimento Orgânico. Carta de Controle. DD-SIMCA.

## ABSTRACT

The search for healthy food has been growing in recent years, as a large part of the population has been more concerned with health, combined with this, adulteration (one of the types of food fraud) has become a growing problem in the food industry and also for consumers. In between the foods with a high incidence of adulteration are organic foods, which are foods produced with the minimum use of extra-agricultural inputs. Among organic foods, rosemary and mint are herbs that stand out for characteristics such as antioxidants, antibacterial, anti-cancer, in addition to being used in the pharmaceutical industry, they are also used in the cosmetics, perfumery and food preservative industries. Because organic foods have a higher cost compared to conventional ones, they can be targets of adulteration, so their authenticity is necessary. The most used techniques to perform such authentication are expensive and require longer analysis time, thinking about this, the objective of the work was to develop an alternative methodology for the authentication of conventional and organic samples of rosemary and mint, using UV-VIS spectroscopy coupled with the chemometric tools control chart based on PCA and DD-SIMCA. As a result, both chemometric methods were effective in realizing the authenticity of organic herbs. The control chart results showed efficient classification for organic and non-organic rosemary samples and correct prediction for adulterated samples, as well as non-organic Brazilian samples. The model authentication for organic mint (DD-SIMCA) achieved 100% sensitivity for the training set, and validation and a specificity of 94% for validation, proving to be a completely effective model in organic mint authentication as well as validation detection of organic mint adulteration.

Keywords: Fraud. Adulteration. Organic food. Control Chart. DD-SIMCA.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Selos de Qualidade dos Orgânicos. (a) Brasil. (b) Canadá. (c) Estados Unidos. (d) China. (e) União Europeia.....	15
<b>Figura 2</b> - Selo (a) IFOAM e (b) IBD.....	16
<b>Figura 3</b> - Gráfico de contorno para extração das amostras <i>de</i> (A) alecrim orgânico, (B) alecrim não orgânico, (C) hortelã orgânico, (D) hortelã não orgânico.....	35
<b>Figura 4</b> - Espectros das amostras de alecrim. (—) amostras orgânicas. (—) amostras não-orgânicas.....	36
<b>Figura 5</b> - Resultados do gráfico de controle multivariado. (▼) amostras orgânicas em treinamento, (*) amostras não-orgânicas.....	37
<b>Figura 6</b> - Gráficos de validação da robustez. (A) Validação com condição de extração diferente. (B) Validação com amostras brasileiras. (C) Validação com amostras adulteradas. (▼) amostras orgânicas em treinamento, (*) amostras não-orgânicas.....	38
<b>Figura 7</b> - Espectros das amostras de hortelã. (—) amostras orgânicas. (—) amostras não-orgânicas.....	40
<b>Figura 8</b> - Variância explicada pelos componentes principais da PCA.....	41
<b>Figura 9</b> - Resultados do DD-SIMCA. (A) Etapa de treinamento. (B) Validação com conjunto de amostras externas.....	42
<b>Figura 10</b> - Gráficos de validação da robustez. (A) Validação com condição de extração diferente. (B) Validação com amostras brasileiras. (C) Validação com amostras adulteradas.....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
ATR	Reflectância total atenuada
CAN	Canadense
CE	Conselho Europeu
CG	Cromatografia Gasosa
CGSB	Conselho Padrão Geral Canadense
CG	Cromatografia Gasosa
CH-C-IRMS	Espectroscopia de Massa de Razão Isotópica aliado a Cromatografia de Gás-combustão-isótopo
CG-MS	Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DA	Análise Discriminante
DD-SIMCA	Modelagem Independente controlada por Dados de Analogia de Classe
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HCA	Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos
HRAMS	Espectroscopia de Massa de Alta Precisão
HPLC-DAD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos
HPLC-HR-MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas de Alta Resolução
HS-SPME-GC-M	Microextração em fase sólida por headspace e cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
HS-GC-IMS	Espectrometria de Mobilidade Iônica por headspace acoplado a Cromatografia Gasosa
HS-UV-IMS	Espectrometria de Mobilidade Iônica por headspace acoplado ao Ultravioleta-Visível
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

IFOAM	Federação Internacional de Movimentos de Agricultura Orgânica
IRMS	Espectroscopia de Massa de Razão Isotópica
ISO	Organização Internacional para Padronização
KNN	K-Vizinhos mais Próximos
LC-QTOF-MS/MS	Cromatografia Líquida acoplado a Espectrometria de Massas de tempo de vôle Quadrupolo
LDA	Análise Discriminante Linear
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MIR	Espectroscopia no infravermelho médio
MLF-ANN	Rede Neural Artificial Multicamadas
NIR	Espectroscopia no infravermelho próximo
OPLS-DA	Mínimos Quadrados Parciais Ortogonais com Análise Discriminante
PC	Componentes Principais
PCA	Análise de Componentes Principais
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
PLS-DA	Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SISORG	Selo do Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica
sPLS-DA	Mínimos Quadrados Parciais Esparsos com Análise Discriminante
SVM-DA	Máquina de Vetor e Suporte com Análise Discriminante
UHPLC-MS	Espectrometria de Massas em conjunto com Cromatografia Líquida de Ultra Desempenho
UPLC-QqQ-MS/MS	Cromatografia Líquida de Ultra Desempenho acoplada a Espectrometria de Massas triplo-quadrupolo
UPLC-QToF-MS/MS	Cromatografia Líquida de Ultra Desempenho com tempo de vôle quadrupolo acoplado a Espectrometria de Massas
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
UV-Vis	Ultravioleta visível



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>11</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>11</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Alimentos Orgânicos.....</b>	<b>12</b>
3.1.1 Definição e Certificação.....	13
3.1.2 Produção Mundial e Nacional.....	16
<b>3.2 Família Lamiaceae.....</b>	<b>17</b>
3.2.1 Alecrim e suas propriedades.....	17
3.2.2 Hortelã – Pimenta e suas propriedades.....	19
<b>3.3 Fraude Alimentar.....</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Técnicas de Autenticação de Alimentos Orgânicos.....</b>	<b>22</b>
<b>3.5 Espectroscopia UV-Vis.....</b>	<b>25</b>
<b>3.6. Quimiometria.....</b>	<b>26</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 Métodos.....</b>	<b>29</b>
4.2.1 Preparo das amostras.....	29
4.2.2 Extração das amostras – Planejamento Experimental.....	29
4.2.3. Extração.....	30
4.2.4 Extração das amostras cultivadas no Brasil.....	30
4.2.5 Adulteração das amostras.....	31
4.2.6 Coleta dos espectros.....	31
4.2.7 Carta de controle baseada na PCA.....	31
4.2.8 Modelagem Independente controlada por Dados de Analogia de Classe (DD-SIMCA).....	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1 Planejamento fatorial.....</b>	<b>34</b>
<b>5.2 Carta de Controle baseada na PCA para autenticação do Alecrim Orgânico.....</b>	<b>36</b>
<b>5.3 DD-SIMCA para autenticação de Hortelã Orgânico.....</b>	<b>39</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A adulteração (um dos tipos de fraude alimentar) tornou-se um problema crescente na indústria de alimentos e para os consumidores. A adulteração está ligada a adição de ingredientes de qualidade inferior no produto e tem gerado à indústria global de alimentos um custo entre 10 e 15 bilhões de dólares por ano com atividades de combate à falsificação para o setor de alimentos (SHAHEEN *et al.*, 2019).

Uma pesquisa realizada por Hong *et al.*, (2017) verificou que um dos tipos de alimentos com alta incidência de adulteração, são os alimentos orgânicos. O consumo dos orgânicos vem crescendo, consequência dos mesmos estarem associados com o bem-estar animal, proteção ambiental (DITLEVSEN, SANDOE e LASSON, 2019) e obviamente com a saúde. Estudos apontam que os alimentos orgânicos apresentam valor nutricional mais elevado quando comparado aos alimentos convencionais, principalmente quando se trata de compostos fenólicos, minerais e vitaminas (POPA *et al.*, 2019).

Para estabelecer se um alimento é considerado orgânico ou não-orgânico (convencional) existem regulamentos específicos, que podem variar conforme a região. Mas em geral, o produto orgânico baseia-se no uso mínimo de insumos extra agrícolas que coloquem em risco o meio ambiente e a saúde do produtor e do consumidor, além de práticas que restauram, mantenham e aprimorem a fertilidade do solo e o equilíbrio da atividade biológica do solo (BRASIL, 2003; CGSB, 2018; USDA, 2020).

Nesse sentido, os alimentos com certificados de qualidade, como os orgânicos, estão ganhando cada vez mais interesse na dieta da população (ALVES *et al.*, 2018). Dentre esses alimentos, destaca-se duas ervas perenes, o alecrim e a hortelã (ambos da família Lamiaceae), e que serão consideradas nesse estudo. Ambas têm propriedades antioxidantes (TREVISAN *et al.*, 2017; YEDDES *et al.*, 2019) e podem ser utilizadas nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e perfumaria e nas indústrias alimentícias (YEDDES *et al.*, 2019).

Os custos da produção de alimentos orgânicos são mais altos que os convencionais e os processos de certificação de alimentos orgânicos ainda são demorados, complexos e caros (OLIVEIRA *et al.*, 2020), por isso uma das preocupações ao se tratar de alimentos orgânicos é a possibilidade de adulterações, por isso se fazem necessários métodos analíticos para assegurar sua autenticidade.

De acordo com Esteki, Shahsavari e Simal-Gandara (2018) a maioria dos métodos espectroscópicos usados para autenticação de alimentos são baseados em espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR), Raman, ressonância

magnética nuclear (RMN) e os métodos cromatográficos como a Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG) (HONG *et al.*, 2017).

Até o momento, a literatura científica não apresenta metodologias para autenticação de alecrim e hortelã orgânicos. Por isso, nesse trabalho pretende-se utilizar a espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) para realizar tal autenticação. A espectroscopia UV-Vis é uma das técnicas mais empregadas para medir quantidades de espécies absorventes na análise de alimentos (por ser rápida e barata) tendo como principais vantagens a facilidade de operação, capacidade de determinar uma ampla variedade de compostos, boa sensibilidade, e precisão (ESTEKI, SHAHSAVARI e SIMAL-GANDARA, 2018). No entanto, o uso de luz UV-Vis (190-800 nm) para autenticação de alimentos orgânicos tem suas limitações, devido ao alto grau de sobreposição de bandas de espécies absorventes e à pouca seletividade dessa técnica (VALDERRAMA *et al.*, 2016; YULIA e SUHANDY, 2019). Para contornar esse problema pode-se utilizar ferramentas quimiométricas.

Portanto, analisando o aumento da demanda por alimentos orgânicos e a importância da confirmação da sua autenticidade para uma maior segurança e confiabilidade dos consumidores, esta pesquisa tem como objetivo desenvolver uma metodologia analítica alternativa para a autenticação de amostras de alecrim e hortelã orgânicos, empregando a espectroscopia UV-VIS juntamente com os métodos quimiométricos Carta de Controle baseada na PCA e DD-SIMCA.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver uma metodologia analítica alternativa baseada na espectroscopia UV-VIS com o auxílio das ferramentas quimiométricas DD-SIMCA e Carta de Controle baseada na PCA para autenticação de amostras de alecrim e hortelã orgânicos, respectivamente.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Obter espectros UV-VIS das amostras de alecrim e hortelã orgânicos;
- Obter espectros UV-VIS das amostras de alecrim e hortelã não-orgânicos;
- Avaliar a potencialidade da carta de controle baseada na PCA para autenticação do alecrim orgânico;
- Avaliar a potencialidade do método DD-SIMCA para autenticação da hortelã orgânica.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Alimentos Orgânicos

Em meados de 1970, a comunidade científica começou a perceber que o desenvolvimento não-sustentável estava levando ao colapso ambiental e econômico. Com isso, a preocupação com os padrões de consumo e produção sustentável ganhou destaque internacional, resultando em uma série de conferências internacionais relacionadas às mudanças climáticas, onde assuntos como a produção sustentável foram discutidos (WANG *et al.*, 2019).

Sala *et al.*, (2017) ressaltam que as cadeias de abastecimento de alimentos estão associadas a impactos ambientais e socioeconômicos, resultado do aumento da necessidade do consumidor e das mudanças nos modelos de consumo, reforçando a noção de que modos de produção de alimentos mais limpos envolvem também o consumo sustentável de alimentos. Assim, nos últimos 15 anos, a busca por uma produção e consumo de alimentos mais sustentáveis tem apontado os orgânicos em um dos principais contextos de pesquisa (FEIL *et al.*, 2020).

Inúmeros consumidores consideram a produção e os produtos orgânicos melhores para o meio ambiente, para a saúde e mais saborosos do que os alimentos produzidos no sistema convencional (GUSTAVSEN e HEGNES, 2020). Estudos realizados por Sarti, Darnall e Testa (2018) demonstram que os consumidores compram produtos para benefícios privados como a saúde, indicando que a saúde é uma das principais preocupações dos indivíduos e os encoraja a comprar produtos saudáveis, como os alimentos orgânicos.

Estudos realizados por Feil *et al.*, (2020) no estado do Rio Grande do Sul - Brasil, demonstraram que as pessoas mais jovens são mais motivadas para a utilização de alimentos orgânicos. Outro fator estudado foi que, a renda está relacionada às motivações dos consumidores em relação aos orgânicos, isso porque geralmente os orgânicos são mais caros do que os produtos convencionais, impactando na forma como os consumidores são motivados a pagar ou não pelos orgânicos. Porém, mesmo com o valor mais alto os consumidores com diferentes níveis de renda têm uma atitude positiva sobre os orgânicos.

Existem inúmeros benefícios associados aos alimentos orgânicos, incluindo o fato de que é melhor para o meio ambiente, mais rico em certos nutrientes, mais saudável, mais seguro e bom para o bem-estar dos animais e sustentabilidade futura (LI *et al.*, 2019). Assim, o método de produção orgânica desempenha, um duplo papel, abastecendo um mercado específico que responde à procura de produtos orgânicos por parte dos consumidores e fornecendo bens

públicos que contribuem para a proteção do ambiente e o bem-estar dos animais, bem como para o desenvolvimento rural (UNIAO EUROPEIA, 2007).

### 3.1.1 Definição e Certificação

No Brasil, a regulamentação que define o sistema orgânico de produção é a Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, nela:

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

No mesmo sentido, o Ministério da Agricultura (MAPA) (2017) considera como produto orgânico aqueles que são isentos de contaminantes que possam ser evitados, e insumos que coloquem em risco o meio ambiente e a saúde do produtor/trabalhador e do consumidor; aqueles que utilizam produtos e processos que mantenham a fertilidade do solo, práticas de produção que atendem o uso saudável do solo, da água e do ar, reduzindo todas as formas de contaminação, entre outras medidas.

Para o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA – do inglês, *United States Departamet Of Agriculture*) que segue a definição do Conselho Nacional de Padrões Orgânicos, o produto orgânico baseia-se no uso mínimo de insumos não agrícolas e em práticas que restaurem, mantenham e aprimorem a harmonia ecológica (USDA, 2020). Sendo assim, a agricultura orgânica é caracterizada, segundo o USDA, por sua restrição ao uso de pesticidas e fertilizantes sintéticos (POPA, 2019).

No Canadá, a produção orgânica é regulamentada pela Lei CAN / CGSB-32.310-2015 no qual seu principal objetivo é desenvolver operações sustentáveis e harmoniosas com o meio ambiente. Além disso, deve seguir 4 princípios, que são eles: da saúde, da ecologia, da justiça e do cuidado, em que, essa produção deve sustentar e melhorar a saúde do solo, plantas, animais, seres humanos e do planeta, deve construir relacionamentos que garantam a justiça em relação

ao ambiente comum e oportunidades de vida, e ainda deve ser gerida de forma cautelosa e responsável para proteger a saúde e o bem-estar das gerações atuais e futuras e do meio ambiente (CGSB, 2018).

Já na Europa é o regulamento Europeu CE 834/2007 e 889/2008 que estabelecem as normas e regulamentos técnicos para produção e comercialização de produtos orgânicos, sendo que a produção orgânica é definida como um sistema global de gestão das explorações agrícolas e de produção alimentícia que combina as melhores práticas ambientais, um elevado nível de biodiversidade, a preservação de recursos naturais e métodos de produção em sintonia com a preferência de certos consumidores por produtos obtidos utilizando substâncias e processos naturais (UNIÃO EUROPEIA, 2007).

A Federação Internacional dos Movimentos da Agricultura Orgânica (IFOAM - do inglês, *International Federation of Organic Agriculture Movements*) acredita que existe uma visão comum do que é orgânico, independentemente das pequenas diferenças nos detalhes de normas e regulamentos. A fim de facilitar o comércio, a IFOAM tenta estabelecer padrões internacionais de referência que podem atuar como diretrizes mínimas, mas podem ser complementados por padrões nacionais ou privados adicionais e mais rígidos (SEUFERT, RAMANKUTTY e MAYERHOFER, 2017). Para o IFOAM (2008), a definição de orgânicos é:

“um sistema de produção que sustenta a saúde dos solos, ecossistemas e pessoas. Baseia-se em processos ecológicos, biodiversidade e ciclos adaptados às condições locais, ao invés do uso de insumos com efeitos adversos. A Agricultura Orgânica combina tradição, inovação e ciência para beneficiar o meio ambiente compartilhado e promover relacionamentos justos e boa qualidade de vida para todos os envolvidos. ”

Por conta dos alimentos orgânicos se diferenciarem dos convencionais pelo método de produção, os consumidores não podem avaliar visivelmente ou verificar por conta própria, nem antes nem depois da compra, se de fato, os alimentos são orgânicos (CUTRIGHT e FERNQVIST, 2014), por isso é necessário que eles sejam submetidos a um processo de certificação. Devido a isto, todos os países desenvolvidos e um número crescente de países em desenvolvimento tem pelo menos um selo de certificação orgânico (THØGERSEN, PEDERSEN e ASCHEMANN-WITZEL, 2019). Alguns deles podem ser observados na Figura 1.

Qualquer produto comercializado como orgânico no Brasil – exceto aqueles que os pequenos produtores vendem diretamente aos consumidores – precisam ter um selo estampado na embalagem. Ele é chamado de Selo SISORG – Sistema Brasileiro de Avaliação de Conformidade Orgânica (ORGANIS, 2020), Figura 1a.

**Figura 1** - Selos de Qualidade dos Orgânicos. (a) Brasil. (b) Canadá. (c) Estados Unidos. (d) China. (e) União Europeia



Fonte: autoria própria.

A certificação é uma questão de confiança, assumindo papel de garantia de origem do produto. Assim, a certificação orgânica consiste no ato pelo qual um órgão de avaliação credenciado fornece uma garantia de que uma produção ou um processo foi metodicamente avaliado e está de acordo com as normas de produção orgânica vigente (KAWAKAMI, 2016).

O selo do SISORG só é válido no Brasil. Se o produtor quiser exportar, terá que obter uma certificação válida para cada país. Por isso, a IFOAM criou a família de padrões IFOAM, que é o único programa global existente para revisar e garantir padrões orgânicos e regulamentos técnicos. A aprovação na Família de Padrões IFOAM é o único mecanismo de reconhecimento internacional para padrões que demonstram sua verdadeira “organicidade” (IFOAM, 2014). O selo da IFOAM pode ser observado na Figura 2A.

No Brasil, existe apenas uma certificadora que faz parte família de padrões IFOAM, é a Associação de Certificação Instituto Biodinâmico (IBD), além do credenciamento IFOAM (mercado internacional), ela também é credenciada com ISO/IEC 17065 (mercado europeu-



regulamento CE 834/2007), Demeter (mercado internacional), USDA (mercado norte-americano) e aprovado para uso do selo SISORG (mercado brasileiro), o que torna seu certificado aceito globalmente. O IBD usa o selo apresentado na Figura 2B, e é usado em conjunto com o selo dos países credenciados.

**Figura 2 - Selo (a) IFOAM e (b) IBD**



Fonte: autoria própria.

De acordo com pesquisa realizada pelo IFOAM sobre padrões e legislação, em 2019, 84 países tinham padrões orgânicos e 17 países estavam no processo de redigir legislação (FiBL e IFOAM, 2020).

Um marco recente sobre regulamentação dos orgânicos foi a publicação das novas regras da União Europeia (UE) sobre a produção orgânica e a rotulagem de produtos orgânicos, em 2018, após vinte meses de negociação. Além de estabelecer regras mais rígidas para evitar fraudes e assegurar medidas preventivas contra a contaminação, o novo regulamento busca melhorar os sistemas de comunicação entre os Estados-membros e harmonizar as responsabilidades e os sistemas de certificação, o regulamento passou a valer a partir de janeiro de 2021 (UNIÃO EUROPEIA, 2018).

Outro marco recente, foi um memorando de entendimento que foi assinado em setembro de 2018 entre Brasil e Chile para promover o comércio internacional de produtos orgânicos entre os dois países. O objetivo dessa negociação foi promover o comércio entre os países e facilitar o acesso aos mercados, protegendo a integridade orgânica dos produtos (FiBL, 2021).

### **3.1.2 Produção Mundial e Nacional**

Cerca de 90% do mercado de alimentos orgânicos está concentrado na América do Norte e Europa, enquanto quase 150 países fora dessas regiões (ou seja, países na África, Ásia

e América Latina) produzem alimentos orgânicos exclusivamente ou principalmente para exportação para a América do Norte e Europa (FiBL e IFOAM, 2018).

De acordo com pesquisa feita e publicada anualmente pelo Instituto de Pesquisa da Agricultura Orgânica (FiBL - do inglês, *Research Institute of Organic Agriculture*) e IFOAM, constatou-se que a área mundial de produção orgânica em 1999 era de 11 milhões de hectares e faturou cerca de 18 bilhões de dólares, essa mesma pesquisa constatou que em 2019 essa área aumentou para 72,3 milhões de hectares e faturou um total de 126 bilhões de dólares, com um aumento de 555% da área agrícola entre 1999–2019. Atualmente, 1,5% das terras agrícolas do mundo são orgânicas, as maiores participações orgânicas do total de terras agrícolas, por região, estão na Oceania (9,6%), na Europa (3,3%) e América Latina com 1,2%. Os 3 países com maior área agrícola orgânica em 2019 foram: Austrália (35,7 milhões de hectares), Argentina (3,6 milhões de hectares) e Espanha (2,4 milhões de hectares) (FiBL e IFOAM, 2021).

Na América Latina, quase 224.000 produtores foram responsáveis por mais de 8,3 milhões de hectares de terras agrícolas orgânicas em 2019, sendo o Brasil responsável por 1,3 milhões de hectares desse total, se tornando o 12º país com maior área agrícola do mundo. O Brasil segue como o país com o maior número de colméias orgânicas do mundo com 629.939 unidades, e o segundo país com maior área de coleta silvestre orgânica do mundo. Além disso, o Brasil é o maior exportador de ovos, açúcar e mel orgânico para a União Européia (FiBL e IFOAM, 2021).

### **3.2 Família Lamiaceae**

Entre os alimentos orgânicos, algumas ervas conhecidas têm sido bastante consumidas, como as da família Lamiaceae, uma das famílias de ervas mais importantes, que incorpora uma grande variedade de plantas com aplicações medicinais ou farmacológicas, abrangendo cerca de 240 gêneros e aproximadamente 7.200 espécies distribuídas em todo o mundo. Os membros mais conhecidos desta família são uma variedade de especiarias aromáticas como o alecrim, hortelã, orégano, manjerição, sálvia, salgado, tomilho, hissopo, erva-cidreira e alguns outros de uso mais limitado (URITU *et al.*, 2018; LIMA e CARDOSO, 2013; FATIHA *et al.*, 2017). Neste trabalho serão matrizes alimentares de estudo o alecrim e a hortelã.

#### **3.2.1 Alecrim e suas propriedades**

*Rosmarinus officinalis* L., mais conhecida como alecrim é composto por três espécies: *Rosmarinus eryocalix*, *Rosmarinus tomentosus* e *Rosmarinus officinalis*, que são cultivadas

como plantas medicinais em diferentes áreas do mundo, como o Mediterrâneo, Ásia e América Latina (HERNÁNDEZ *et al.*, 2016).

O alecrim é uma das ervas culinárias perenes populares mais cultivadas em todo o mundo. Tanto as folhas frescas quanto as secas têm sido usadas por seu aroma característico na culinária de alimentos ou consumidas em pequenas quantidades como chá, enquanto os extratos de alecrim são rotineiramente empregados como antioxidantes naturais para melhorar a vida útil de alimentos perecíveis (HABTEMARIAM, 2016).

A altura média do alecrim é de 60–200 cm com folhas pontiagudas pequenas (2–4 cm). A superfície superior da folha é verde escura, enquanto a parte inferior da folha é branca. Os ramos são rígidos com casca fissurada e caules castanhos. As flores, florescendo de março a outubro são esbranquiçadas, azuis ou roxas (SASIKUMAR, 2012).

Estudos fitoquímicos revelaram que as folhas contêm 0,5% a 2,5% de óleo volátil. Os principais constituintes do óleo essencial de alecrim são 1,8-cineol (20–50%),  $\alpha$ -pineno (15–26%), cânfora (10–25%), acetato de bornila (1–5%), borneol (1–6%), canfeno (5–10%) e  $\alpha$ -terpineol (12–24%), compostos que contribuem para o sabor e aroma do alecrim (URITU *et al.*, 2018; NOVAK e BLUTHNER, 2020; SENANAYAKE, 2018).

Os compostos bioativos do alecrim apresentam inúmeras especificidades, é uma planta medicinal com alto teor de compostos fenólicos aromáticos (ALU'DATT *et al.*, 2018) e tem propriedades farmacológicas como potencial antioxidante (YEDDES *et al.*, 2019), atividade analgésica (RASKOVIC *et al.*, 2015), antibacteriana (CHAFTAR *et al.*, 2015), efeito anticâncer (YESIL-CELIK TAS *et al.*, 2010), relaxante muscular e tratamento para alergia cutânea (TABASSUM e HAMDANI, 2014).

Os compostos fenólicos, como o ácido carnósico e o carnosol, são os principais responsáveis pela atividade antioxidante do alecrim. Eles dão ao alecrim um sabor suavemente amargo e seu conteúdo pode variar amplamente, dependendo de fatores genéticos (variedade), estágio de desenvolvimento das plantas (ontogênese) e condições ambientais, como propriedades físicas e químicas do solo ou estresse hídrico (NOVAK e BLUTHNER, 2020).

Segundo revisão de literatura realizada por Rahbardar e Hosseinzadeh (2020) os compostos mais importantes do extrato de alecrim, que são medicinais e farmacologicamente ativos são o ácido rosmarínico, o ácido carnósico e o carnosol. Estes compostos têm potencial no tratamento de condições patológicas do sistema nervoso, incluindo ansiedade, depressão, doença de Alzheimer, epilepsia, doença de Parkinson e síndrome de abstinência. Já Nematollahi *et al.*, (2018) verificaram que consumido na dose certa, o alecrim pode aumentar a memória

prospectiva e retrospectiva, reduzir a ansiedade e a depressão e melhorar a qualidade do sono em estudantes universitários.

Foi verificado também que o alecrim possui atividade contra muitos patógenos resistentes a antibióticos sintéticos, e vem demonstrando potencial de uso como antimicrobiano natural (LORENZI e MATOS, 2006). Por exemplo, Martínez *et al.*, (2019), em seu estudo verificaram que o extrato de alecrim, rico em diterpenos, teve ação antimicrobiana contra *Escherichia coli* em rissóis de peixe, além de atuar como conservante, prolongando a vida de prateleira por 11 dias.

Por fim, Mezza *et al.*, (2018) observaram que a adição de frações de óleo essencial de alecrim ao óleo de girassol convencional melhorou a estabilidade desse produto alimentar, retardando a oxidação lipídica, sendo que os possíveis responsáveis por essa atividade antioxidante foram  $\alpha$ -terpineol e hidrato de *cis*-sabineno.

### 3.2.2 Hortelã – Pimenta e suas propriedades

*Mentha*, comumente chamada de hortelã, é um membro da família Lamiaceae e compreende um grupo de 25 a 30 espécies do gênero *Mentha*, tem 5 espécies básicas: *Mentha arvensis* L., *Mentha aquatica* L., *Mentha spicata* L., *Mentha longifolia* (L.) Huds e *Mentha suaveolens* Ehrh. O gênero cresce bem em climas tropicais e subtropicais ao longo das margens de riachos, jardins e montanhas. A Índia é o principal produtor, consumidor e exportador de óleo de hortelã no mundo, seguido pela China e Brasil (FATIHA *et al.*, 2017; GUPTA *et al.*, 2017).

A *Mentha piperita* L. (hortelã-pimenta) é um híbrido de *M. spicata* e *M. aquática*. As folhas de hortelã-pimenta normalmente contêm 1,2–3,9% (p/v) de óleo essencial, com mais de 300 compostos identificados. A maioria das propriedades medicinais do óleo de hortelã-pimenta é atribuída ao mentol, seu principal componente ativo, enquanto os ésteres, como o acetato de mentila, fornecem o conhecido sabor mentolado e aroma associado (URITU *et al.*, 2018). A composição química do óleo essencial pode variar devido a maturidade da planta, variedade, origem geográfica e condições dos métodos de processamento, mas em geral sua composição é de mentol (33–60%), mentona (15–32%), isomentona (2–8%), 1,8-cineol (eucaliptol) (5–13%), acetato de mentila (2–11%), mentofurano (1–10%), limoneno (1–7%),  $\beta$ -mirceno (0,1–1,7%),  $\beta$ -cariofileno (2–4%), pulegone (0,5-1,6%) e carvone (1%) (GHERMAN, CULEA e COZAR, 2002; DESAM *et al.*, 2017).

A hortelã-pimenta atinge até 30–90 cm, seus caules geralmente são ramificados e geralmente tingidos de violeta ou púrpura. As folhas verde-claras ou turvas são oblongo-ovais, opostas, serrilhadas e pecioladas curtas com as margens dentadas e medindo entre 4 e 5 cm de comprimento. As flores são roxas ou avermelhadas, com espículas falsas de 8 mm de comprimento e muitas brácteas imperceptíveis (SINGH *et al.*, 2015).

Ao longo da história, várias espécies de hortelã foram usadas em todo o mundo por conta de suas propriedades. O óleo de hortelã-pimenta é um dos medicamentos fitoterápicos mais antigos do mundo (URITU *et al.*, 2018). A hortelã pode ser utilizada em aromatizantes, cosméticos, preparações farmacêuticas e ainda, os óleos essenciais deste gênero, exibem vários efeitos biológicos, incluindo atividades antiinflamatórias, antimicrobianas, anti-hipertensivas, antioxidantes, antialérgicas e antivirais devido à presença de metabólitos especializados, como compostos aromáticos (ANWAR *et al.*, 2019).

Uma revisão de literatura realizada por Trevisan *et al.*, (2017) constatou que essa planta tem potencial para atuar como antioxidante, antiviral, antiinflamatório, antimicrobiano, anticancerígeno e antialérgico apontando sua utilidade na prevenção e tratamento de inúmeras doenças.

Nesse sentido, inúmeros estudos têm sido realizados para avaliar as propriedades da hortelã-pimenta, entre eles, Cam *et al.*, (2020) avaliaram as propriedades antioxidantes e verificaram que a hortelã-pimenta apresentou maior capacidade antioxidante, por exemplo, que a hortelã. Além disso, eles estudaram a inibição *in vitro* do extrato de hortelã-pimenta em pó contra a enzima do diabetes tipo 2 ( $\alpha$ -glucosidase) e hipertensão (enzima de conversão da angiotensina 1, iECA) e verificou que ela apresentou inibição significativa contra ambas.

Khanna, MacDonald e Levesque (2014) verificaram que o óleo de hortelã-pimenta é uma terapia de curto prazo segura e eficaz contra a síndrome do intestino irritável. Além disso, um grande número de pesquisas demonstraram efeito antibacteriano significativo do óleo essencial de hortelã-pimenta contra uma ampla gama de bactérias, por exemplo, *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus flavus*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus epidermidis*, *Salmonella enteritides* (DESAM *et al.*, 2017); *Escherichia coli*, *Xanthomonas campestris* (SATMI e HOSSAIN, 2016), demonstrando ainda mais que produtos naturais como o óleo essencial de hortelã-pimenta pode ser um método alternativo na preservação de alimentos.

### 3.3 Fraude Alimentar

A adulteração e a fraude de alimentos são fenômenos antigos, porém a conscientização da população sobre essas questões está crescendo, visto que em alguns casos a adulteração pode envolver sérios riscos à saúde pública. As principais características da fraude alimentar são: não cumprimento das leis alimentares e/ou enganar o consumidor com propósito de ganho financeiro (HONG *et al.*, 2017).

A indústria de alimentos é vulnerável aos atores da cadeia de abastecimento (fornecedores, agricultores e outros fabricantes), que podem ser levados a cometer fraudes por uma variedade de fatores, como a necessidade de competir com outras empresas ou motivados por ganhos econômicos (MANNING e SOON, 2016).

Segundo Tibola *et al.*, (2018) as oportunidades de fraude e adulteração de alimentos são grandes devido à grande quantidade de alimentos produzidos, exportados e importados e ao alto valor agregado de produtos específicos. A fraude e adulteração de alimentos são a substituição, adição, adulteração ou deturpação deliberada de alimentos ou ingredientes alimentares para ganho econômico (SPINK e MOYER, 2011).

Além do impacto adverso à saúde pública, a fraude alimentar desempenha um importante papel em impactar negativamente a confiança dos consumidores nas indústrias de alimentos, como resultado, alguns consumidores estão dispostos a pagar mais por produtos certificados, segundo um estudo de 2016 conduzido sobre fraude em alimentos no Canadá (FAO, 2021; STATISTA, 2020).

De acordo com Shaheen *et al.* (2019) a adulteração pode ocorrer com a substituição total ou parcial de um ingrediente alimentar ou constituinte autêntico valioso por um substituto mais barato com a intenção de contornar a “origem” e falsa declaração do “processo”, ou seja, pode ser feita a adição de pequenas quantidades de substâncias não autenticadas para mascarar a qualidade inferior do produto, ou a remoção de constituinte autêntico e valioso sem o conhecimento do comprador.

Os alimentos e ingredientes alimentares que mais vem sofrendo com a fraude alimentar são: óleo, peixe, mel, leite e produtos lácteos, carnes, alimentos à base de grãos, sucos de frutas, vinho e bebidas alcoólicas, especiarias, café, chá, alguns alimentos altamente processados e os alimentos orgânicos (HONG *et al.*, 2017).

Vários casos de fraudes de alimentos orgânicos já foram detectados. Só o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos identificou cerca de 150 empresas que vendiam equivocadamente produtos convencionais rotulados como orgânicos no mercado entre

2011 a 2021 (USDA, 2021). Um caso recente de fraude foi em agosto de 2019, em que um carregamento de US \$ 12 milhões de (supostamente) framboesas orgânicas foi interceptado na fronteira com o Chile, enquanto estavam sendo exportadas para o Canadá. O carregamento estava acompanhado por declarações orgânicas falsas e papelada fraudulenta, alegando que eram cultivadas no Chile. Entretanto, as framboesas foram despachadas da China e importadas pelo Chile para que os fraudadores pudessem fingir que eram cultivados localmente (FOOD FRAUD ADVISORS, 2020 <https://www.foodfraudadvisors.com/organic-food-fraud-in-2020/>).

Nesse sentido, os custos da produção de alimentos orgânicos são mais altos que os convencionais e os processos de certificação de alimentos orgânicos ainda são demorados, complexos e caros (OLIVEIRA *et al.*, 2020), por isso uma das preocupações, ao se tratar de alimentos orgânicos, é a possibilidade de adulterações. Por isso, se fazem necessários métodos analíticos para assegurar sua autenticidade.

### **3.4 Técnicas de Autenticação de Alimentos Orgânicos**

A autenticação pode ser utilizada para detectar fraudes alimentares, já que tem como finalidade determinar se um objeto é, de fato, o que é declarado. Assim, a autenticação de alimentos é o processo que verifica se um alimento está de acordo com a descrição do rótulo. A autenticação pode ser realizada com foco na origem do alimento (espécie, geográfica ou genética), nas tecnologias de processamento (irradiação, congelamento, aquecimento por microondas) ou no método de produção (convencional, orgânico, procedimentos tradicionais, caipira) (RODIONOVA, TITOVA e POMERANTSEV, 2016; DANEZIS *et al.*, 2016).

Várias técnicas vêm sendo testadas para verificar sua capacidade na autenticação de alimentos, inclusive dos orgânicos. Os métodos cromatográficos e moleculares são as principais abordagens para a autenticação de alimentos. Segundo revisão feita por Danezis *et al.*, (2016) essas duas técnicas correspondem a metade das pesquisas publicadas. A Espectroscopia isotópica, vibracional, ultravioleta (UV) e fluorescência, técnicas elementares e ressonância magnética nuclear (RMN) também são proeminentes.

Os métodos espectroscópicos surgiram nos últimos anos como técnicas poderosas no fornecimento de informações estruturais, valiosas para avaliar a adulteração e a autenticidade de produtos alimentícios, sendo que os mais usados para autenticação de alimentos são baseados em espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR),

Raman, RMN e imagens hiperespectrais (ESTEKI, SHAHSAVARI e SIMAL-GANDARA, 2018).

A necessidade de novos métodos analíticos confiáveis e robustos para a verificação da autenticidade dos alimentos é maior do que nunca. Em pesquisa bibliográfica realizada nas plataformas: Science Direct e Periódico da Capes, foi verificado que novas metodologias vêm sendo testadas. A tabela abaixo demonstra os trabalhos publicados nas plataformas citadas de 2017 a 2021 com o objetivo de autenticação de alimentos orgânicos:

**Tabela 1** - Estudos publicados sobre Autenticação de alimentos orgânicos.

<b>Autor</b>	<b>Matriz alimentícia</b>	<b>Técnica analítica</b>	<b>Ferramenta quimiométrica</b>
Cuevas <i>et al.</i> 2017	Suco de laranja	HPLC-HR-MS e HS-SPME-GC-MS	PCA , HCA, PLS-DA
Leon <i>et al.</i> 2017	Cenouras	UHPLC-MS	OPLS-DA
Bermúdez <i>et al.</i> 2017	Leite	ICP-MS	HCA, PCA, LDA, SIMCA e MLF-ANN
Liu <i>et al.</i> 2017	Leite	Micro-NIRS	PCA e PLS-DA
Bueno <i>et al.</i> 2018	Tomate	HRAMS	PCA
Llano <i>et al.</i> 2018	Fisális peruana	UPLC-QqQ-MS/MS e UPLC-QToF-MS/MS	PCA
Hidalgo <i>et al.</i> 2018	Azeitona	ICP-OES	LDA, PLS-DA e SVM-DA
Consonni <i>et al.</i> 2018	Café	RMN	PCA, PLS-DA e OPLS-DA
Xiao <i>et al.</i> 2018	Arroz	UPLC-QToF-MS	PLS-DA, PCA, HCA e OPLS-DA



Opatic' <i>et al.</i> 2018	Batata	Análise de isótopos estáveis	DA
Cuevas <i>et al.</i> 2019	Laranja	HPLC-DAD	KNN
Chung <i>et al.</i> 2019	Arroz	CG-C-IRMS	HCA, PCA, PLS-DA e OPLS-DA
Xiao <i>et al.</i> 2019	Arroz	LC-QTOF-MS/MS	PCA
Xu <i>et al.</i> 2019	Chá Verde	ICP-OES	PLS-DA
Zhao <i>et al.</i> 2020	Carne de porco	Análise de isótopos estáveis	PCA e OPLS-DA
Song <i>et al.</i> 2020	Maça	Difração de Imagem	PCA
Bontempo <i>et al.</i> 2020	Tomate	GC-C-IRMS	PCA
Sinkovic <i>et al.</i> 2020	Chicória	IRMS	DA
Jurado-Campos <i>et al.</i> 2021	Azeite de Oliva e Azeitonas	HS-UV-IMS e HS-GC-IMS	OPLS-DA
Lyu <i>et al.</i> 2021	Inhame	Análise de isótopos estáveis	PCA e OPLS-DA
Samarra <i>et al.</i> 2021	Leite UHT	Espectrometria de massas	ANOVA, PCA e PLS-DA
Kalogiouri <i>et al.</i> 2021	Óleo de Noz	GC-MS	PCA e sPLS-DA

Fonte: autoria própria.

Até o momento, poucos trabalhos utilizaram a espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) para a autenticação de alimentos orgânicos, por isso nesse trabalho utilizaremos essa técnica ainda pouca explorada para esse fim.

### 3.5 Espectroscopia UV-Vis

Cada amostra de alimento tem sua impressão digital (*fingerprint*) e as técnicas espectroscópicas fornecem essas informações. A espectroscopia UV-Vis, por exemplo, apesar de pouco seletiva, pode trazer informações estruturais químicas (ZHANG *et al.*, 2011; ALVES *et al.*, 2018).

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, em que nos diz quantitativamente a absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso e a extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético (ROCHA e TEIXEIRA, 2004). Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se:

$$A = \log(I_0 / I) = \epsilon bc \quad \text{Equação (1)}$$

Em quem, **A** é a absorbância, **I<sub>0</sub>** é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e **I** é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo **c** é a concentração da espécie absorvente e **b**, a distância percorrida pelo feixe através da amostra.

A absorção de energia geralmente ocorre em uma ou mais bandas de absorção eletrônica. Cada uma é constituída de muitas linhas discretas, próximas uma das outras. Cada linha se origina da transição de um elétron do estado fundamental para orbitais de maior energia em estado excitado. Assim, a absorção está diretamente relacionada com a energia dos orbitais, e os tipos de transições eletrônicas vão depender das energias quantizadas que serão absorvidas (BETTIOL, 2014).

Os espectros UV-Vis são normalmente obtidos com um espectrofotômetro e resultam num gráfico de absorbância (eixo y) *versus* os comprimentos de onda (eixo x). As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e intensidade. A intensidade de absorção, que depende da probabilidade de transição e da energia dos orbitais moleculares e a

posição, em que a absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação, ao qual corresponde a energia necessária para promover a transição eletrônica (ALVES, 2015).

A espectroscopia UV-Vis compreende a região do espectro eletromagnético entre 190 nm a 800 nm, e é baseada na absorção de radiação UV e visível pelas moléculas. A posição espectral de uma banda de absorção indica a presença ou ausência de certas características estruturais ou grupos funcionais (RÍOS-REINA *et al.*, 2019).

O comprimento de onda de determinada molécula orgânica depende de quão fortemente seus elétrons estão ligados. Nas ligações C–C ou C–H, os elétrons estão tão fortemente ligados que sua excitação requer energia correspondente ao comprimento de onda abaixo de 180nm (região do ultravioleta de vácuo). Já os elétrons envolvidos em ligações duplas ou triplas, não estão tão fortemente ligados fazendo com que sejam mais fáceis de serem excitados pela radiação. Os grupos orgânicos insaturados que absorvem na região do UV-Vis são chamados de cromóforos. O Grupo saturado que, quando ligado a um cromóforo, altera o comprimento de onda com a intensidade da absorção, por exemplo, O-H, NH<sub>2</sub> e Cl é chamado de Auxócromo (SKOOG *et al.*, 2010; BETTIOL, 2014).

Existem muitas vantagens de utilizar a espectroscopia UV-Vis como uma técnica de detecção de amostras complexas no controle de qualidade. Os principais motivos de interesse desta metodologia são sua ampla aplicabilidade, rapidez de análise, facilidade de uso, sem a necessidade de operador habilidoso, bem como, alta sensibilidade, seletividade moderada e boa precisão (SKOOG *et al.*, 2010).

Devido a suas inúmeras vantagens, a espectroscopia UV-Visível tem sido usada para detectar xaropes adulterados, para determinar a concentração de corantes alimentares, detectar uísques escoceses fraudulentos, na autenticação de vinagres de vinho, na autenticação de chá verde, entre outros (JOSHI *et al.*, 2019; DARRA *et al.*, 2017; FRASER e FRACIS, 2020; RÍOS-REINA *et al.*, 2019; ABOULWafa *et al.*, 2019). Os resultados da sua utilização têm sido eficientes, ainda mais associado com as ferramentas quimiométricas.

### 3.6. Quimiometria

As técnicas cromatográficas, espectrométricas e espectroscópicas modernas fornecem dados digitalizados em abundância. Com o objetivo de extrair informações químicas que podem estar sobrepostas em meio à avalanche de dados pode-se utilizar a quimiometria (RÁCZ, BAJUSZ e HÉBERGER, 2018; FERREIRA, 2015).

As ferramentas quimiométricas, ou a quimiometria é definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica implementados com o objetivo de extrair informações relevantes e melhores resultados analíticos de dados químicos obtidos em laboratório (OTTO, 1999). Os trabalhos em quimiometria podem ser agrupados em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2006). A escolha da abordagem depende do problema e do tipo de dados experimentais.

A calibração multivariada, tem o intuito de proporcionar um modelo que relacione as medidas químicas ou espectrais com uma determinada propriedade de interesse (SOUZA e POPPI, 2012). Já o planejamento experimental é uma metodologia matemática usada para planejar e conduzir experimentos, bem como analisar e interpretar os dados obtidos nos experimentos, sendo uma ferramenta polivalente que pode ser utilizada em diversas situações para identificação de importantes fatores de entrada (variável de entrada) e como eles se relacionam com as saídas (variável de resposta) (DURAKOVIC, 2017).

O reconhecimento de padrões, busca encontrar nas informações, sejam elas medidas químicas ou espectrais, agrupamentos de amostras que são semelhantes entre si, para identificar tendência nos dados, ou seja, facilita a intercorrelações entre variáveis medidas, fornecendo o que é chamado de impressão digital analítica. A literatura científica mostra que as abordagens multivariadas são capazes de fornecer modelos qualitativos ou quantitativos, dependendo da finalidade específica, bem como modelos eficazes para verificar a autenticidade dos alimentos. Uma validação adequada de modelos preditivos é sempre necessária para fornecer previsões confiáveis (OLIVERI e SIMONETTI, 2016).

Métodos qualitativos em quimiometria são desenvolvidos e aplicados para problemas de classificação, por exemplo, determinar a que grupo pertencem determinadas amostras, e de análise exploratória, verificar se existe algum tipo de agrupamento ou padrão na estrutura de dados subjacente de um conjunto de observações. Os métodos utilizados para dar essas respostas podem ser: métodos não supervisionados, que visam revelar a estrutura de dados sem saber as associações de grupo (quais amostras pertencem a qual grupo); e métodos supervisionados, que visam produzir a melhor separação possível dos grupos e, assim, maximizar a capacidade do método de classificação de prever a associação de classe de amostras cujas associações não são conhecidas, assim os supervisionados são otimizados

(treinados) com um conjunto de amostras para as quais as associações de classe já são conhecidas (conjunto de treinamento ou aprendizado) (RÁCZ, BAJUSZ e HÉBERGER, 2018).

O termo "classificação" é muito frequentemente usado como sinônimo de métodos de análise discriminante, porque eles atribuem objetos a classes predefinidas. Por sua vez, os métodos usados para resolver problemas de autenticação compreendem uma classe separada entre as técnicas de reconhecimento / classificação de padrões. Esses métodos são chamados de classificadores de uma classe (OCC - do inglês, *one-class classifiers*) e são baseados na distinção de um objeto de uma classe alvo de outros objetos diferentes e de outras classes. Portanto, o requisito de qualquer procedimento de autenticação é que uma classe genuína (autêntica) seja conhecida. Quaisquer outros objetos, ou classes de objetos, que não são membros da classe alvo são considerados estrangeiros (adulterado, falsificado, fraudado e etc) (RODIONOVA, TITOVA e POMERANTSEV, 2016; DE GÉA NEVES e POPPI, 2020).

Nesse sentido, os dados que são obtidos da espectroscopia UV-VIS (técnica utilizada nesse estudo) são processados com o auxílio de *softwares* computacionais, empregando-se ferramentas quimiométricas adequadas, como por exemplo, as que foram empregadas neste trabalho: as cartas de controle multivariada baseada na Análise de Componentes Principais (PCA – do inglês, *Principal Component Analysis*) e Modelagem Independente controlada por Dados de Analogia de Classe (DD-SIMCA – do inglês, *Data Driven Soft independent modeling of class analogy*).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Os materiais, reagentes e equipamentos que foram utilizados para a realização do presente trabalho estão disponíveis nos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campo Mourão (UTFPR-CM).

As amostras comerciais e desidratadas de alecrim e hortelã, que foram utilizadas para a realização deste estudo, foram adquiridas em comércio na cidade de Halifax no Canadá. Um total de 15 amostras foram utilizadas no estudo, sendo 6 amostras de alecrim não orgânico e 2 de alecrim orgânico, 4 de hortelã não orgânico e 3 de hortelã orgânico, todas de marcas e lotes diferentes (12 marcas diferentes). As amostras rotuladas como orgânicas foram certificadas pela Agência Canadense de Regimentação de Alimentos Orgânicos. Mais informações sobre a certificação canadense disponível em: [http://publications.gc.ca/collections/collection\\_2018/ongc-cgsb/P29-32-310-2018-eng.pdf](http://publications.gc.ca/collections/collection_2018/ongc-cgsb/P29-32-310-2018-eng.pdf).

Para extração foi utilizado isooctano (99% da marca Neon). Para avaliar a previsão do modelo foram utilizadas amostras não orgânicas cultivadas no Brasil.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Preparo das amostras

Primeiramente, as amostras passaram por um processo de trituração em um liquidificador doméstico, posteriormente a padronização da granulometria das amostras foi realizada utilizando peneira de 80 mesh.

#### 4.2.2 Extração das amostras – Planejamento Experimental

A extração das amostras de alecrim e hortelã orgânicas e não-orgânicas foram realizadas de acordo com a matriz de planejamento, para um planejamento fatorial completo  $2^2$ , ou seja, com dois fatores: tempo de agitação, com variação em dois níveis (mínimo 3 e máximo 15 minutos) e quantidade de amostra, com variação de duas concentrações (5 mg de amostra e 10 mg de amostra, ambas em 10 mL de isooctano 99% da marca Neon). Na Tabela 2 está apresentada a matriz do planejamento com os níveis reais e codificados das variáveis estudadas.

**Tabela 2** - Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  para estudar a extração das amostras de alecrim e hortelã convencionais e orgânicas com Níveis Reais e Codificados (entre parênteses).

Experimento	Tempo (min)	Quantidade (mg)
1	3 (-1)	5 (-1)
2	15 (+1)	5 (-1)
3	3 (-1)	10 (+1)
4	15 (+1)	10(+1)

Fonte: autoria própria.

Assim, foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^2$  para cada grupo (orgânico e não-orgânico), totalizando 8 ensaios experimentais, 4 ensaios para cada grupo conforme Tabela 2. As misturas foram realizadas em béquer e deixadas simultaneamente sob agitação a 40 rpm em um agitador magnético (Fisatom). Em seguida, as amostras ficaram em repouso pelo tempo mínimo de 5 minutos antes da aquisição dos espectros na região do UV-Vis.

#### 4.2.3. Extração

De acordo com os resultados do planejamento fatorial, foram realizadas 10 extrações autênticas para cada amostra, todas empregando 10 mL de isooctano. Dentre as extrações, 9 delas foram empregando a mesma dimensão da barra magnética (1,5 x 0,6 cm), e uma delas fez uso de uma barra magnética de tamanho inferior (1,0 x 0,4 cm).

Um total de 150 espectros foram coletados (isso porque para cada amostra foi realizado 10 replicatas autênticas, ou seja 10 extrações), sendo 60 espectros de alecrim não orgânico, 20 de alecrim orgânico, 40 de hortelã não orgânica e 30 de hortelã orgânica.

#### 4.2.4 Extração das amostras cultivadas no Brasil

A extração foi realizada com o solvente isooctano e com as mesmas condições aplicadas para as amostras adquiridas no Canadá. Dessa forma, após trituração em liquidificador e padronização da granulometria em 80 mesh, 10 mg de amostra foram extraídas com 10mL de isooctano sob agitação a 40 rpm, por 10 minutos, empregando barra magnética de dimensão 1,5 x 0,6 cm. Em seguida, as amostras ficaram em repouso pelo tempo mínimo de 5 minutos, na sequência foi realizada a aquisição dos espectros na região do UV-Vis. Um total de 4 amostras de alecrim e 3 amostras de hortelã, ambos não orgânicos, foram consideradas em duplicatas autênticas.

Um total de 14 espectros foram coletados (isso porque para cada amostra foi realizado 2 replicatas autênticas, ou seja 2 extrações), sendo 8 espectros de alecrim não orgânico brasileiro

e 6 espectros de hortelã não orgânico brasileiro.

#### 4.2.5 Adulteração das amostras

As amostras provenientes do Canadá foram compostas formando um mix de amostras de hortelã orgânico e outro mix com as amostras de hortelã não orgânico. Da mesma forma, foram preparadas as amostras de alecrim orgânico e não orgânico.

As adulterações das amostras foram realizadas nas concentrações de: 5% (9,5 mg de amostra orgânica e 5 mg de amostra não orgânica), 10% (9 mg de amostra orgânica e 1 mg de amostra não orgânica) e 20% (8 mg de amostra orgânica e 2 mg de amostra não orgânica). As extrações foram realizadas utilizando 10 mL de isooctano sob agitação a 40 rpm, por 10 minutos, empregando barra magnética de dimensão 1,5 x 0,6 cm. Em seguida, as amostras ficaram em repouso pelo tempo mínimo de 5 minutos antes da aquisição dos espectros na região do UV-Vis.

Para as amostras adulteradas foram coletados 6 espectros (isso porque para cada concentração foram realizadas 2 extrações), sendo 2 espectros para cada uma das concentrações (5%, 10% e 20%). Esse procedimento foi realizado para as amostras adulteradas de alecrim e de hortelã.

#### 4.2.6 Coleta dos espectros

Após extração com isooctano, os espectros dos extratos foram adquiridos empregando-se um equipamento portátil UV-Vis (*Ocean Optics*) no modo de absorbância na região de 200 a 800 nm através do software *SpectraSuite*. A fonte de radiação foi uma lâmpada de tungstênio (faixa de comprimento de onda visível) e uma lâmpada de deutério (faixa de comprimento de onda UV). Para as medições das amostras de alecrim foram utilizadas cubetas de 1 mm de caminho óptico e das amostras de hortelã cubetas de 1 cm de caminho óptico.

Os dados foram processados com o auxílio do *software* MATLAB R2007B e ferramentas do pacote computacional *PLS-Toolbox* 5.2.

#### 4.2.7 Carta de controle baseada na PCA

A PCA é um método de reconhecimento de padrões não supervisionado capaz de transformar uma tabela de dados experimentais em gráficos informativos acerca da similaridade entre as amostras e as respectivas variáveis responsáveis por isso (BEEBE, PELL e SEASHOLTZ, 1998). Para desenvolver a análise de componentes principais a primeira etapa é a formação de uma matriz, onde em seguida, se faz a decomposição dessa



matriz  $\mathbf{X}$  ( $I \times J$ , em que  $I$  se refere ao número de amostras e  $J$  corresponde às variáveis) em duas matrizes, uma de *scores*  $\mathbf{T}$  e uma matriz ortonormal de *loadings*  $\mathbf{L}$ , e  $\mathbf{E}$  que corresponde a uma matriz de erros, conforme a Equação 1 (FERREIRA, 2015).

$$\mathbf{X} = \mathbf{TL}^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação (2)}$$

O conjunto de *scores* e *loadings* é denominado de Componentes Principais (PCs). Os *scores* expressam a relação entre as amostras na nova base vetorial, enquanto os *loadings* mostram a relação entre as variáveis (FERREIRA, 2015).

A partir de parâmetros determinados pela análise de PCA, obtém-se a carta de controle. O valor *residual Q* (*Q Residuals*) mede a falta de ajuste do modelo pré-estabelecido, caso em que é indicativo de quanto a amostra está sendo explicada pelo modelo criado. Nesse sentido, as cartas de controle são baseadas em um conjunto de treinamento que consiste apenas em amostras autênticas (nesse caso as orgânicas), que define os limites normais dos resíduos. Assim, as amostras anômalas ou adulteradas (não-orgânicas) podem ser detectadas por meio de valores residuais mais elevados quando comparadas às amostras autênticas, ou seja, as amostras não-orgânicas provavelmente terão valor residual maior que as amostras orgânicas (CARAMÊS *et al.*, 2019).

#### 4.2.8 Modelagem Independente controlada por Dados de Analogia de Classe (DD-SIMCA)

O DD-SIMCA, é uma ferramenta quimiométrica conhecida como classificador de uma classe (OCC - do inglês *one-class classifiers*) e é baseado na distinção de um objeto de uma classe alvo de outros objetos diferentes e de outras classes (DE GÉA NEVES e POPPI, 2020).

Explicando a metodologia: o DD-SIMCA primeiramente faz a decomposição de uma matriz de dados de treinamento  $\mathbf{X}$  por PCA, conforme Equação 2. Em seguida, os resultados do PCA são usados para o cálculo de duas distâncias: distância de pontuação ( $h_i$ ), conforme Equação 3 e distância ortogonal ( $v_i$ ), conforme Equação 4 (MAZIVILA *et al.*, 2020):

$$hi = t_i^t (T^t T)^{-1} t_i \quad \text{Equação (3)}$$

$$v_i = \sum_{m=1}^M e^{a_{im}} \quad \text{Equação (4)}$$

Essas distâncias são usadas para estabelecer dois limites (*thresholds*) de tolerância: a área de aceitação para um dado nível de significância  $\alpha$ , e a área de *outliers*  $\gamma$ , respectivamente.

Através de resultados do DD-SIMCA que são mostrados usando um gráfico bidimensional de aceitação com as coordenadas:  $\log(1+h/h_0)$  versus  $\log(1+v/v_0)$ , ou seja, a distância de pontuação vs. a distância ortogonal, juntamente com as curvas limites (*thresholds*) tem-se a classificação das amostras do grupo alvo (nesse estudo, as orgânicas), ou uma amostra extrema que está fora da área de aceitação, denominada como amostra diferente (mas não necessariamente um *outlier*) (DE GÉA NEVES e POPPI, 2020; MAZIVILA *et al.*, 2020).

Além disso, para avaliar a eficiência do modelo DD-SIMCA são usadas duas figuras de mérito: sensibilidade e especificidade, ou com termos estatísticos tradicionais como o erro tipo I ou  $\alpha$ , e o erro tipo II ou  $\beta$ . A sensibilidade é a porcentagem de todas as amostras do grupo-alvo (orgânicas) que são classificadas corretamente como amostras do grupo alvo. Já a especificidade, representa a proporção de todas as amostras não-alvo (não-orgânicas) que foram classificadas corretamente como amostras não-alvo. No DD-SIMCA, a especificidade é calculada apenas a partir de amostras não-alvo do conjunto de predição (DE GÉA NEVES e POPPI, 2020). As amostras não alvo não entram na etapa de calibração com DD-SIMCA, só as autênticas (orgânicas). Seguindo a terminologia estatística, a sensibilidade pode ser definida como  $100(1 - \alpha)\%$  e a especificidade como  $100(1 - \beta)\%$ . Qualquer esforço para reduzir um tipo de erro geralmente resulta em um aumento no outro tipo de erro (RODIONOVA, TITOVA e POMERANTSEV, 2016).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Planejamento fatorial

O planejamento experimental relaciona as variáveis em estudo de maneira sistemática, proporcionando a obtenção das respostas desejadas com um mínimo de tempo. O planejamento fatorial inclui a escolha das variáveis (fatores) e dos valores que estas assumirão nas corridas experimentais (níveis) (OLIVER e PONCZAK, 2007).

Nesse sentido, após a padronização da granulometria das amostras, a próxima etapa consistiu na extração fazendo variar o tempo e a quantidade de amostra, monitorando-se a absorvância a 285 nm, conforme Tabela 3. Com a variação dos fatores foi possível obter o gráfico de contorno (Figura 3) que permitiu verificar as melhores condições de extração.

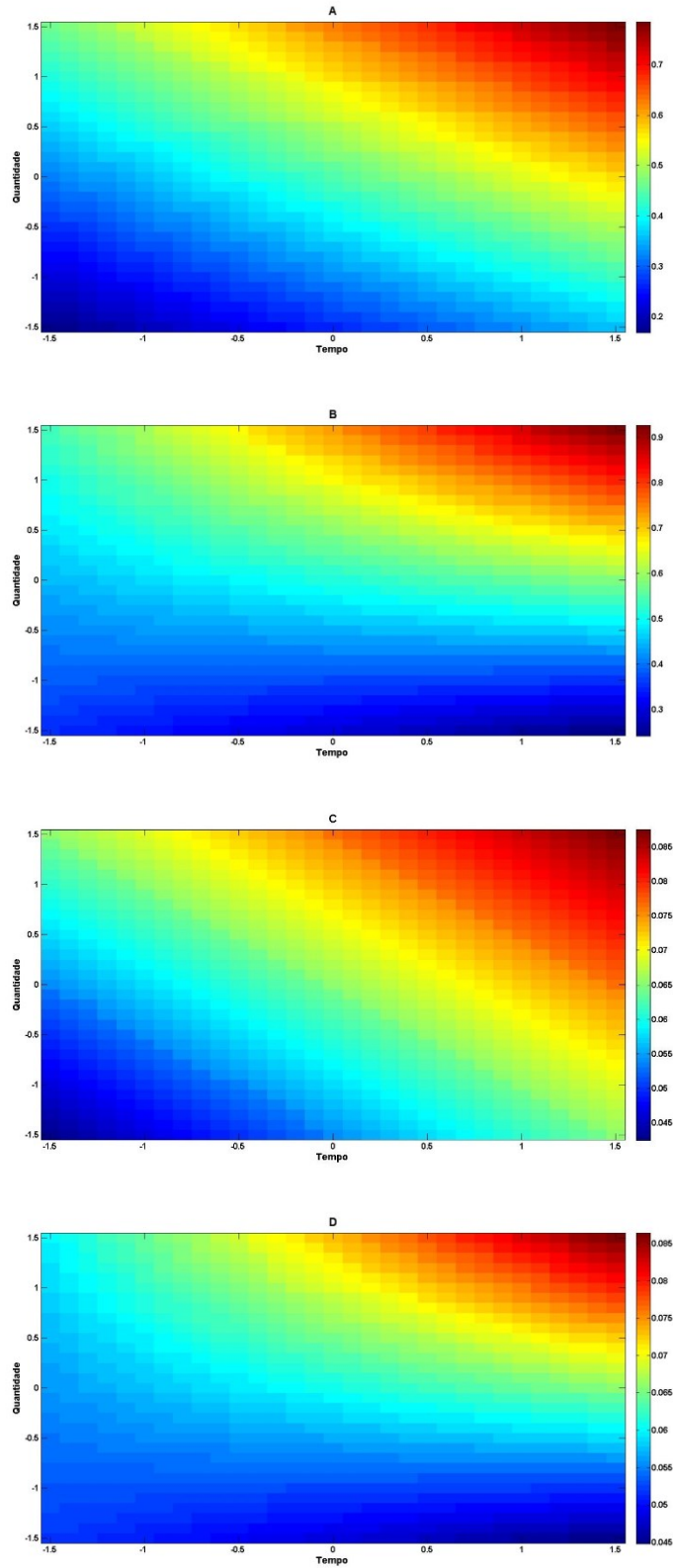
**Tabela 3** - Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  com os valores de absorvância.

Experimento	Tempo (min)	Quantidade (mg)	Absorvância (Amostras orgânicas Alecrim)	Absorvância (Amostras não orgânicas Alecrim)	Absorvância (Amostras orgânicas Hortelã)	Absorvância (Amostras não orgânicas Hortelã)
1	3 (-1)	5 (-1)	0,253	0,379	0,050	0,053
2	15 (+1)	5 (-1)	0,394	0,361	0,065	0,052
3	3 (-1)	10 (+1)	0,464	0,560	0,065	0,062
4	15 (+1)	10 (+1)	0,664	0,762	0,080	0,076

Fonte: autoria própria.

A partir do gráfico, é possível observar que a extração das amostras, tanto orgânicas quanto não orgânicas, foi mais efetiva com tempo de agitação e quantidade de amostra nos níveis superiores. Dessa forma, as extrações foram realizadas a partir da quantidade de 10 mg de amostras com agitação por um tempo de 10 minutos.

**Figura 3** - Gráfico de contorno para extração das amostras de (A) alecrim orgânico, (B) alecrim não orgânico, (C) hortelã orgânico, (D) hortelã não orgânico.

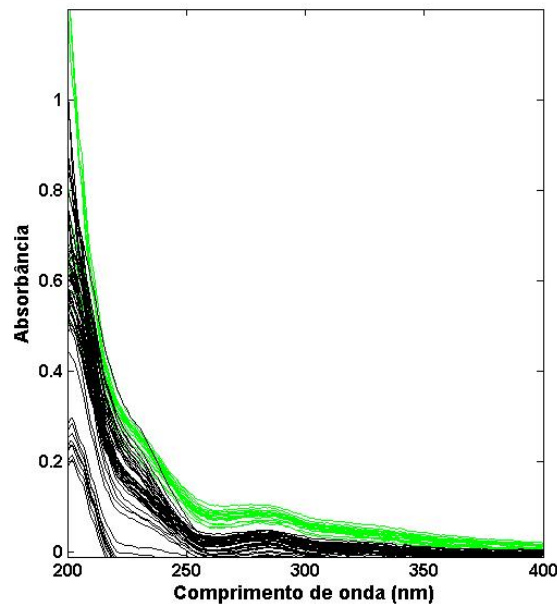


Fonte: autoria própria.

## 5.2 Carta de Controle baseada na PCA para autenticação do Alecrim Orgânico

Na figura 4, encontra-se o espectro UV na região entre 200 e 400 nm das amostras de alecrim orgânico e não-orgânico utilizados no presente estudo. Estes espectros foram obtidos a partir dos extratos nas condições otimizadas do item 5.1.

**Figura 4** - Espectros das amostras de Alecrim. (—) amostras orgânicas. (—) amostras não orgânicas



Fonte: autoria própria.

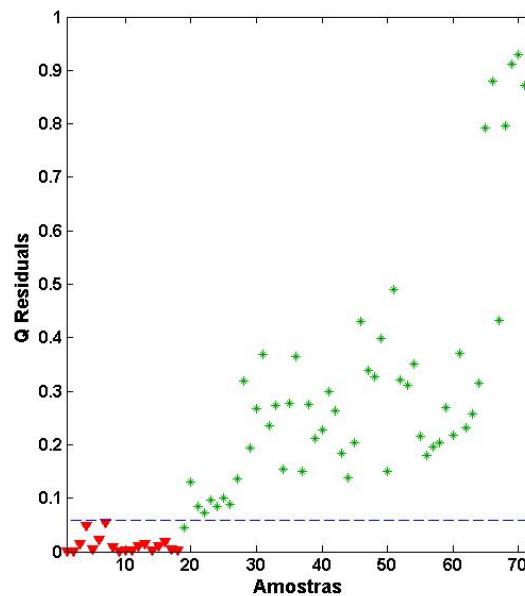
Analisando a Figura 4 podemos observar uma pequena diferença na região entre 250 e 300 nm, em que há um pico de menor intensidade para as amostras não orgânicas e, conseqüentemente, um pico mais intenso para as orgânicas. Esse pico é sugestivo do ácido carnósico, principal composto fenólico do alecrim, conforme estudo realizado por Troncoso *et al.*, (2005).

Para obter gráficos de controle multivariados com base em resíduos Q é necessário construir um modelo PCA, usando apenas amostras orgânicas no conjunto de treinamento. Nesse caso, a PCA foi aplicada aos espectros centrados na média das amostras orgânicas. Um total de apenas duas componentes principais (PC), capturou 96,40% da variância dos dados.

Como a PCA é uma ferramenta exploratória, e que, portanto, não permite fazer previsões futuras, uma forma de agregar previsões futuras à PCA é utilizando os resíduos Q para o estabelecimento de cartas de controle multivariada. Dessa forma, a carta de controle obtida (Figura 5) foi eficiente na distinção das amostras orgânicas das não orgânicas com 99%

de confiança, sendo que apenas 1 replicata de amostra não orgânica foi prevista na classe das amostras orgânicas.

**Figura 5** - Resultados do gráfico de controle multivariado. (▼) amostras orgânicas em treinamento, (\*) amostras não-orgânicas

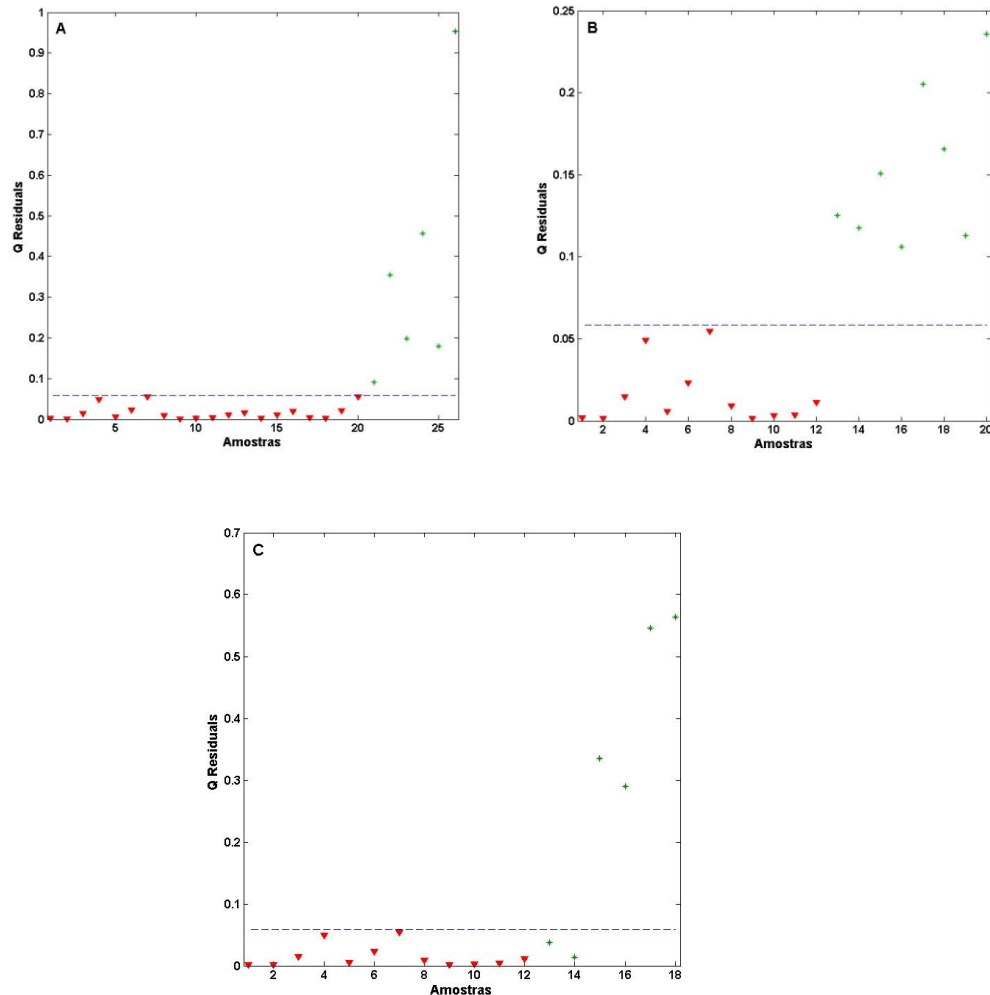


Fonte: autoria própria.

Um teste de robustez foi realizado modificando, na etapa de extração, as dimensões da barra magnética utilizada para agitação. O resultado do teste pode ser verificado na Figura 6-A. Como observado, o modelo classificou todas as amostras corretamente, evidenciando uma previsão 100% correta mesmo com a alteração na etapa de agitação. Na Figura 6-B pode ser verificado o resultado da predição das amostras não orgânicas brasileiras no modelo. Como pode ser verificado, todas as amostras foram previstas corretamente pelo modelo como sendo não orgânicas.

De acordo com o Art. 7º da Instrução Normativa Conjunta Nº 18, de 28 de maio de 2009 os ingredientes utilizados no processamento de produtos orgânicos deverão ser provenientes de produção oriunda do Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica. Porém, em caso de indisponibilidade de ingredientes agropecuários obtidos em sistemas orgânicos de produção, poderá ser utilizada uma matéria-prima de origem não-orgânica em quantidade não superior a 5% em peso (BRASIL, 2009). Para avaliar se o modelo consegue prever amostras com quantidades de ingredientes não orgânicos acima do permitido, foi realizada a adulteração das amostras. O resultado pode ser verificado na Figura 6-C.

**Figura 6** - Gráficos de validação da robustez. (A) Validação com condição de extração diferente. (B) Validação com amostras brasileiras. (C) Validação com amostras adulteradas. (▼) amostras orgânicas em treinamento, (\*) amostras não-orgânicas



Fonte: autoria própria.

O resultado da Figura 6-C demonstra que as amostras adulteradas com 5% de alecrim convencional foram consideradas como orgânicas pelo modelo, o que está de acordo com legislação brasileira. As amostras adulteradas com 10% e 20% de alecrim não orgânico tiveram um valor de  $Q_{residuals}$  maior que as demais amostras, sendo corretamente previstas como não orgânicas pelo modelo proposto.

De acordo com Ferreira (2015), os dados do gráfico usando os valores residuais são utilizados para detectar amostras anômalas. Quando esse conceito é aplicado para análise de casos fraudulentos, a presença de amostras adulteradas no conjunto experimental é identificada pelos altos valores residuais encontrados para essas amostras (CARAMES, ALAMAR e

PALLONE, 2019). Dessa forma, dados espectrais têm apresentado bons resultados na detecção de informações químicas necessárias para detectar adulterações.

Valderrama *et al.*, (2021) por exemplo, utilizaram a cromatografia líquida de alta eficiência associada à carta de controle baseada na PCA para distinguir amostras de suco de uva orgânico e não orgânico. O modelo, construído com três PCs, representou 96,61% da variância explicada no conjunto de dados, e os resultados mostraram-se eficientes na distinção das amostras orgânicas e não-orgânicas com 99% de confiança. Lobato *et al.* (2018) aplicaram carta de controle baseada na PCA em dados de espectroscopia NIR. Nesse caso, os resultados mostraram-se capazes de detectar com sucesso a presença de adulteração em polpa liofilizada de açaí com suco de uva, polpa de beterraba, maltodextrina, amido de mandioca e amido de milho. Carames, Alamar e Pallone (2019), utilizaram espectroscopias NIR e MIR associadas à carta de controle baseada na PCA para detectar e distinguir polpa de açaí autêntica da adulterada, os autores utilizaram 3 PCs e conseguiram uma separação eficiente entre as amostras autênticas e adulteradas.

Nesse sentido, os resultados obtidos na avaliação do alecrim orgânico através da espectroscopia na região do UV-Vis, aliada à carta de controle multivariada por PCA abre novas possibilidades no desenvolvimento de metodologias para avaliação de alimentos orgânicos.

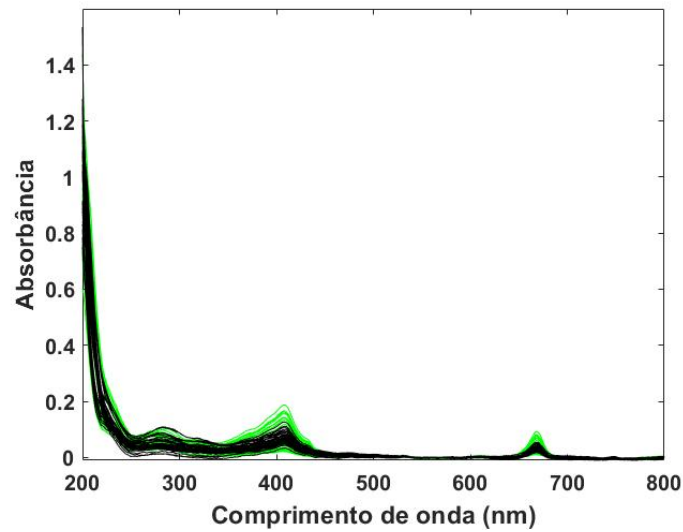
### **5.3 DD-SIMCA para autenticação de Hortelã Orgânico**

Na figura 7 encontram-se os espectros obtidos através da espectroscopia UV-VIS para as amostras de Hortelã orgânico e não orgânico, na região de 200 a 800 nm.

O perfil qualitativo dos espectros UV-VIS do extrato de hortelã-pimenta apresentou picos em torno de 285, 400 e 665 nm. Nos espectros UV-VIS, o aparecimento de um ou mais picos na região de 200 a 400 nm é uma indicação clara da presença de grupos insaturados e heteroátomos como S, N e O (NJOKUA *et al.*, 2013). O espectro da Figura 7, mostra dois picos nas posições 285 nm e 400 nm, sugerindo a presença de moléculas que apresentem as citadas características, como exemplo, a molécula de mentol, principal constituinte da hortelã (ZENGIN, 2011).



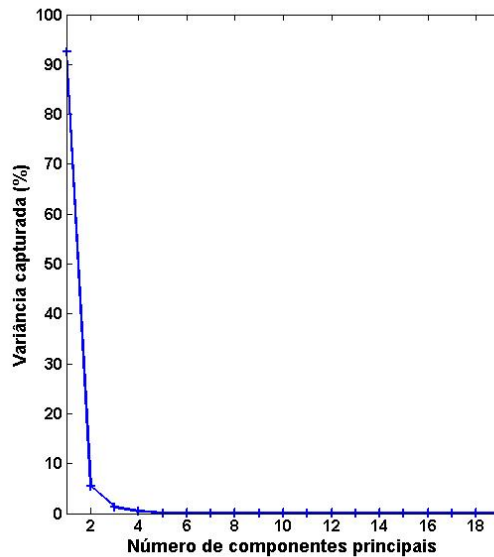
**Figura 7** - Espectros das amostras de Hortelã. (—) amostras orgânicas. (—) amostras não-orgânicas



Fonte: Autoria própria.

A construção do modelo DD-SIMCA compreendeu um conjunto de treinamento constituído de amostras orgânicas, onde os dados foram centrados na média. Empregou-se áreas de aceitação do tipo qui-quadrado e um procedimento de estimativa clássica, o erro tipo I ( $\gamma$ ) foi de 0,01 e foram utilizados 3 PCs que representaram 99,28% da variância explicada. Para confirmação do número de componentes principais foi obtido um gráfico da variância explicada vs o número de componentes principais, como mostra a figura 8.

**Figura 8** – Variância explicada pelos componentes principais da PCA

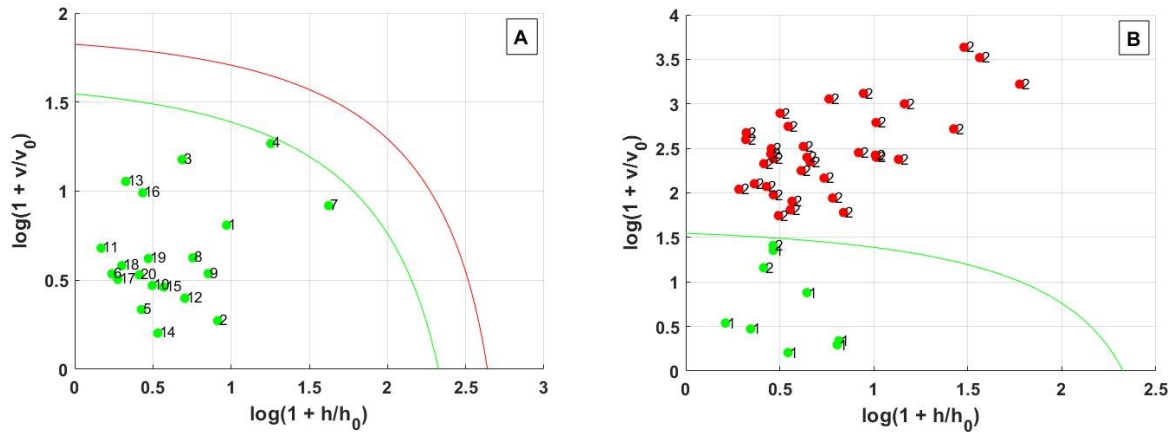


Fonte: autoria própria.

Pode-se observar na Figura 8 que quando o número de componentes principais aumenta, a variância capturada por aquele PC diminui. Portanto, a PC1 explica a maior variância, seguida pela PC2 e PC3, respectivamente. A variância extra obtida com a adição de novos componentes é irrelevante e a escolha de um número maior de componentes principais pode levar a uma discriminação entre as próprias amostras de treinamento (DE GÉA NEVES e POPPI, 2020), neste caso, a hortelã orgânica, uma vez que diferentes marcas e lotes foram considerados.

A Figura 9 apresenta os resultados da ferramenta DD-SIMCA aplicada ao conjunto de dados de hortelã. Na Figura 9-A observa-se a região de aceitação obtida a partir das amostras de hortelã orgânico (amostras de treinamento). A linha verde se refere ao limite que define as amostras pertencentes ao grupo-alvo (amostras orgânicas). Se a amostra estiver abaixo da linha verde, ela é atribuída ao grupo alvo, ou seja, é considerada como uma amostra de hortelã orgânico. Como observado, todas as amostras do conjunto de treinamento foram posicionadas abaixo da linha verde, confirmando que o modelo de treinamento das amostras de hortelã orgânico foi desenvolvido de forma apropriada. A linha limite vermelha que corresponde à fronteira outlier,  $\gamma = 0,01$ , especifica a probabilidade de amostras do grupo de treinamento (ou grupo alvo) serem caracterizadas como outlier (ADENAN *et al.*, 2020). Nesse caso, nenhuma das amostras autênticas ficou fora desse limite de tolerância com 99% de confiança.

**Figura 9** - Resultados do DD-SIMCA. (A) Etapa de treinamento. (B) Validação com conjunto de amostras externas.



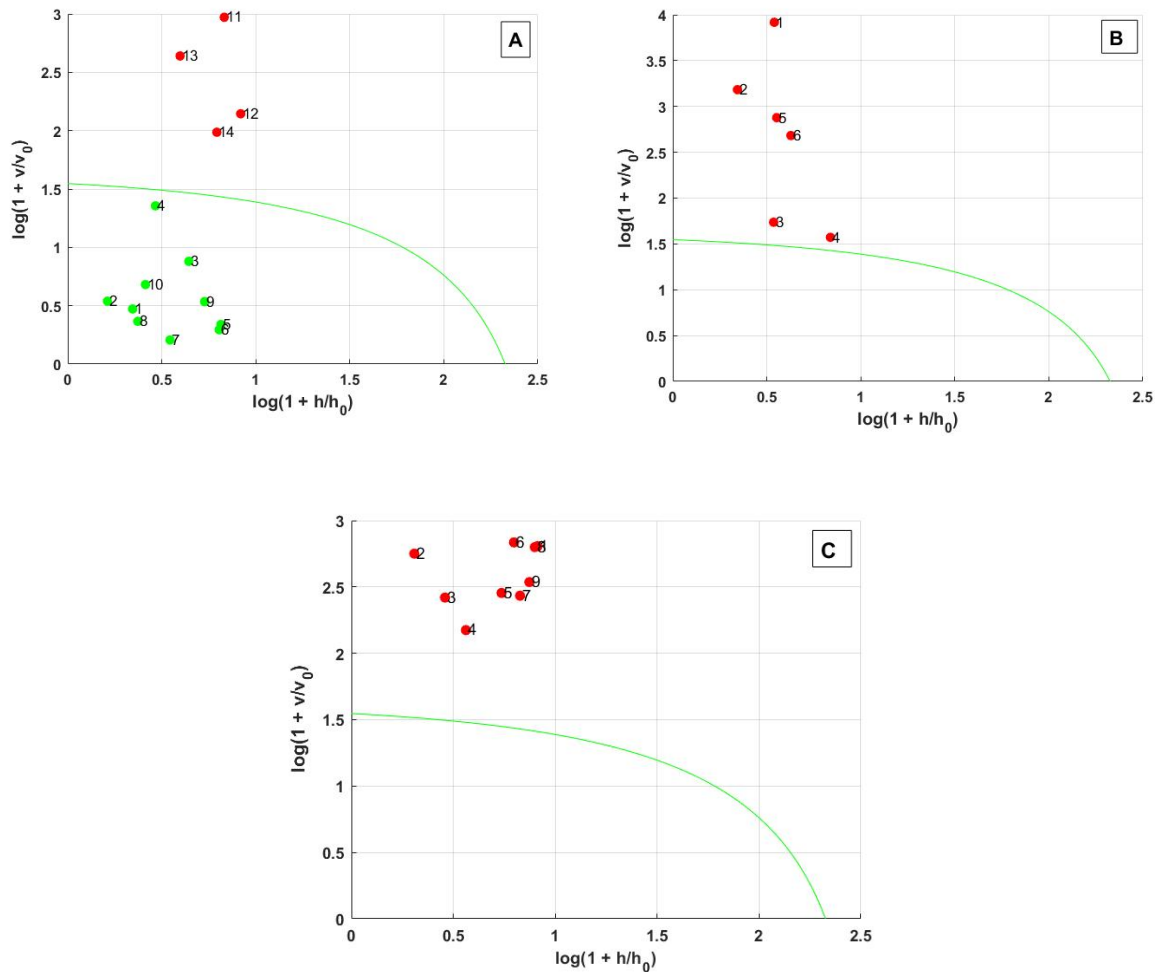
Fonte: autoria própria.

Na Figura 9-B observa-se o gráfico de aceitação para conjunto de validação, as amostras orgânicas estão representadas pelo número 1 e as amostras não orgânicas estão representadas pelo número 2. Verifica-se que o modelo mostrou autenticação adequada para as amostras orgânicas e não orgânicas, com apenas 2 replicatas de amostras não orgânicas previstas como orgânicas.

Um teste de robustez foi considerado modificando, na etapa de extração, as dimensões da barra magnética empregada para a agitação. O resultado para a robustez do modelo DD-SIMCA pode ser visualizado na Figura 10-A apresentando 100% de previsões corretas para as amostras orgânicas e não-orgânicas. Na Figura 10-B pode ser verificado o resultado da previsão das amostras não orgânicas brasileiras pelo modelo DD-SIMCA. Como pode ser verificado, todas as amostras foram previstas corretamente pelo modelo, já que, todas ficaram fora da área de aceitação estabelecida.

O resultado da adulteração das amostras de hortelã orgânicas pode ser analisado na Figura 10-C. Todas as adulterações se encontraram fora da área de aceitação, ou seja, todas foram consideradas como do grupo não-alvo (não orgânico), demonstrando que esse modelo é ideal para países que não aceitam nenhuma porcentagem de ingredientes não orgânicos nos produtos comercializados como orgânicos.

**Figura 10** - Gráficos de validação da robustez. (A) Validação com condição de extração diferente. (B) Validação com amostras brasileiras. (C) Validação com amostras adulteradas.



Fonte: autoria própria.

O desempenho de um modelo de classe única pode ser avaliado por uma série de parâmetros, os mais comuns são sensibilidade (corresponde a capacidade de prever corretamente todas as amostras pertencentes a uma classe particular) e especificidade (corresponde a previsão incorreta de amostras de validação de outras classes em uma classe particular). Na etapa de treinamento, a taxa de sensibilidade é o único parâmetro que pode ser calculado, já que apenas amostras da classe alvo são empregadas. Já na etapa de validação, o conjunto de dados é composto por amostras alvo e não alvo, permitindo calcular também a taxa de especificidade. Nesse sentido, o modelo de autenticação para a hortelã orgânica atingiu 100% de sensibilidade para o conjunto de calibração, validação e teste de robustez. A especificidade da etapa de validação e do teste de robustez foi de 94% e 100%, respectivamente, demonstrando eficácia do modelo na autenticação da hortelã orgânica.

Não foi encontrado na literatura pesquisas combinando a utilização do UV-Vis com o DD-SIMCA. Entretanto, o DD-SIMCA foi empregado com outras técnicas apresentando excelentes resultados no quesito de autenticação de alimentos. De Géa Neves e Poppi (2020) utilizaram espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (ATR /FTIR) em conjunto com o DD-SIMCA para verificar a autenticidade do óleo de coco. Como resultado, o método foi capaz de confirmar a autenticidade com sensibilidade de 88,23%-100% e especificidade de 100%. A espectroscopia NIR aliada ao DD-SIMCA foi empregada para fins de autenticação do óleo de copaíba (MOREIRA e BRAGA, 2021). O modelo apresentou 95% de sensibilidade e a especificidade foi de 97,3%.

Dessa forma, a ferramenta DD-SIMCA aliada à espectroscopia na região do UV-Vis pode abrir outras possibilidades na autenticação de alimentos, especialmente os alimentos obtidos por práticas agrícolas orgânicas.

## 6 CONCLUSÃO

A partir da realização desse estudo foi possível concluir que a espectroscopia UV-Vis, quando associada às cartas de controle multivariada baseada na PCA e ao DD-SIMCA, se torna capaz de autenticar adequadamente o alecrim e hortelã orgânicos, respectivamente.

Os métodos apresentam como características vantajosas a rapidez, mínimo preparo de amostra e custo relativamente baixo. Vantagens essas que promovem os métodos propostos como eficientes alternativas aos métodos tradicionais na avaliação de ervas orgânica.

Ainda, os métodos podem ser estendidos para outras matrizes alimentares e aplicadas em tomada rápida de decisão na indústria e órgãos certificadores de alimentos orgânicos.

## REFERÊNCIAS

- ADENAN, M.N.H.; MOOSA, S.; MUHAMMAD, S.A.; ABRAHIM, A.; JANDRIC, Z.; ISLAM, M.; RODIONOVA, O.; POMERANTSEV, A.; PERSTON, B.; CANNAVAN, A.; KELLY, S.D.; OTHMAN, Z.; ABDULLAH SALIM, N.A.; SHARIF, Z.; ISMAIL, F. Screening Malaysian edible bird's nests for structural adulterants and geographical origin using Mid-Infrared – Attenuated Total Reflectance (MIRATR) spectroscopy combined with chemometric analysis by Data-Driven – Soft Independent Modelling of Class Analogy (DD-SIMCA). **Forensic Chemistry**, v. 17, p. 1-8, 2020.
- ALU'DATT, M. H.; RABABAH, T.; ALHAMAD, M. N.; GAMMOH, S.; AL-MAHASNEH, M. A.; TRANCHANT, C. C.; RAWSHDEH, M. Pharmaceutical, Nutraceutical and Therapeutic Properties of Selected Wild Medicinal Plants: Thyme, Spearmint, and Rosemary. **Therapeutic, Probiotic, and Unconventional Foods**, p. 275–290, 2018.
- ALVES, F. C. G. B. S.; COQUEIRO, A.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Evaluation of olive oils from the Mediterranean region by UV–Vis spectroscopy and Independent Component Analysis. **Food Chemistry**, v. 273, p. 124-129, 2018.
- ALVES, F. C. G. B. S. Autenticação de óleos comestíveis empregando Espectroscopia UV-Vis e Quimiometria. 2015. 61 f. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)** - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.
- ANWAR, F.; MEHMOOD, A. T.; GILANI, A.; REHMAN, N. *Mentha*: A genus rich in vital nutra-pharmaceuticals—A review. **Phytotherapy Research**, v. 33, p. 2548–2570, 2019.
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B.; **Chemometrics: a practical guide**, Wiley: Weinheim, 1998.
- BETTIOL, A. D. Avaliação das propriedades fotoquímicas de moléculas impregnadas em resinas polyester. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)** - Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2014.
- BRASIL. **Lei nº 10.831, 23 de dezembro de 2003**. Ministério da Agricultura e Agropecuária. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Diário Oficial [da] União, Brasília, p. 8, 24 dez. 2003. Seção 1.
- CANADIAN GENERAL STANDARDS BOARD (CGSB). **Organic production systems: General principles and management standards, 2018**. Disponível em: [http://publications.gc.ca/collections/collection\\_2018/ongc-cgsb/P29-32-310-2018-eng.pdf](http://publications.gc.ca/collections/collection_2018/ongc-cgsb/P29-32-310-2018-eng.pdf). Acesso em: 20 out. 2020.
- 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.

CAM, M.; BASYIGITB, B.; ALASALVARC, H.; YILMAZTEKIND, M.; AHHMEDE, A.; SAGDICE, O.; KONCAF, Y.; TELCI, I. Bioactive properties of powdered peppermint and spearmint extracts: Inhibition of key enzymes linked to hypertension and type 2 diabetes. **Food Bioscience**, v. 35, p. 1-8, 2020.

CHAFTAR, N.; GIRARDOT, M.; LABANOWSKI, J.; GHRAIRI, T.; HANI, K.; FRERE, J.; IMBERT, C. Comparative evaluation of the antimicrobial activity of 19 essential oils. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, v. 901, p. 1-15, 2015.

CUTRIGHT, P.; FERNQUIST, R. M. Cross-National Differences in Academic Achievement: Why the United States Lags behind Other Rich Nations. **Sociological Focus**, v. 47, p. 71–83, 2014.

DANEZIS, G. P.; TSAGKARIS, A. S.; CAMIN, F.; BRUSIC, V.; GEORGIU, C. A. Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 123–132, 2016.

DARRA, N.; RAJHA, H.N.; SALEH, F.; AL-OWEINI, R.; MAROUN, R. G.; LOUKA N. Food fraud detection in commercial pomegranate molasses syrups by UV–VIS spectroscopy, ATR-FTIR spectroscopy and HPLC methods. **Food Control**, v. 78, p. 132-137, 2017.

DE GÉA NEVES, M.; POPPI, R. J. Authentication and identification of adulterants in virgin coconut oil using ATR/FTIR in tandem with DD-SIMCA one class modeling. **Talanta**, v. 219, 2020.

DESAM, N. R.; AL-RAJAB, A. J.; SHARMA, M.; MARY MOSES, M.; REDDY, G. R.; ALBRATTY, M. Chemical constituents, in vitro antibacterial and antifungal activity of *Mentha piperita L.* (Peppermint) essential oils. **Journal of King Saud University – Science**, v. 31, p. 528–533, 2017.

DITLEVSEN, K.; SANDOE, P.; LASSON, J. Healthy food is nutritious, but organic food is healthy because it is pure: The negotiation of healthy food choices by Danish consumers of organic food. **Food Quality and Preference**, v. 71, p. 46-53, 2019.

DURAKOVIC, B. Design of Experiments Application, Concepts, Examples: State of the Art. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences**, v. 5, p. 421-439, 2017.

ESCOP Monographs. **The scientific Foundation for Herbal Medicinal Products**, 2 ed. European Scientific Cooperative on Phytotherapy and Thieme, Exter (UK), 2003.



ESTEKI, M.; SHAHSAVARI, Z.; SIMAL-GANDARA, J. Use of spectroscopic methods in combination with linear discriminant analysis for authentication of food products. **Food Control**, v. 91, p. 100 – 112, 2018.

FAO. Food fraud – Intention, detection and management. **Food safety technical toolkit for Asia and the Pacific No. 5. Bangkok, 2021.**

FATIHA, B.; MADANI, K.; CHIBANE, M.; DUEZ, P. **Chemical Composition and Biological Activities of *Mentha Species***. Aromatic and Medicinal Plants - Back to Nature. Rijeka, Croatia: InTech, 2017.

FEIL, A. A.; CYRNE, C. C. S.; SINDELAR, F. C. W.; BARDEN, J. E.; DALMORO, M. Profiles of sustainable food consumption: Consumer behavior toward organic food in southern region of Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 1-11, 2020.

FiBL; IFOAM. **The World of Organic Agriculture. Statistics and Emerging Trends, 2020**. Disponível em: < <https://www.fibl.org/fileadmin/documents/shop/1150-organic-world-2021.pdf>>; Acesso em: 10 jul. 2021.

FERREIRA, M. M. C. Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações. **Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2015.**

FRASER, S. E.; FRANCIS, M. J. Characterisation of single malt Scotch Whisky using low powered ultrasound and UV-Visible spectroscopy. **Journal of the Institute of Brewing**, 2020.

GHERMAN, C.; CULEA, M.; COZAR, O. Comparative analysis of some active principles of herb plants by GC/MS. **Talanta**, v. 53, p. 253–262, 2000.

GUNTZBURGER, Y.; THÉOLIER, J.; BARRERE, V.; PEIGNIER, I.; GODEFROY, S.; MARCELLIS-WARIN, N. Food industry perceptions and actions towards food fraud: Insights from a pan-Canadian study. **Food Control**, v. 113, p. 1-12, 2020.

GUPTA, A. K.; MISHRA, R.; SINGH, A. K.; SRIVASTAVA, A.; LAL, R. K. Genetic variability and correlations of essential oil yield with agro-economic traits in *Mentha* species and identification of promising cultivars. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 726-732, 2017.

HABTEMARIAM, S. The Therapeutic Potential of Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) Diterpenes for Alzheimer's Disease. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2016, p. 1-14, 2016.

HERNÁNDEZ, M. D.; SOTOMAYOR, J. A.; HERNÁNDEZ, Á.; JORDÁN, M. **J. Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) Oils**. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety, p. 677–688, 2016.

HONG, E.; LEE, S. Y.; JEONG, J. Y.; PARK, J. M.; KIM, B. H.; KWON, K.; CHUN, H. S. Modern analytical methods for the detection of food fraud and adulteration by food category. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 12, p. 3877-3896, 2017.

- IFOAM. **Definition of Organic Agriculture**, 2008. Disponível em: <<https://www.ifoam.bio/why-organic/organic-landmarks/definition-organic>>; Acesso em: 15 jul. 2021.
- IFOAM. **The IFOAM NORMS for Organic Production and Processing**, Version 2014. Disponível em: < [https://www.ifoam.bio/sites/default/files/2020-04/ifoam\\_norms\\_version\\_july\\_2014.pdf](https://www.ifoam.bio/sites/default/files/2020-04/ifoam_norms_version_july_2014.pdf)>; Acesso em: 15 jul. 2021.
- JOSHI, I.; TRUONG, V. K.; ELBOURNE, A.; CHAPMAN, J.; COZZOLINO, D. Influence of the Scanning Temperature on the Classification of Whisky Samples Analysed by UV-VIS Spectroscopy. **Applied Sciences**, v. 9, p. 1-9, 2019.
- KAWAKAMI, J. Certificação de Produtos Orgânicos. **Série de Cadernos Técnicos da Agenda Parlamentar CREA-PR**, p. 30, 2016.
- KHANNA, R.; MACDONALD, J. K.; LEVESQUE, B. G. Peppermint Oil for the Treatment of Irritable Bowel Syndrome. **Journal of Clinical Gastroenterology**, v. 48, p. 505–512, 2014.
- LI, R.; LEE, H.; LIN, Y.; LIU, C.; TSAI, P. F. Consumers' Willingness to Pay for Organic Foods in China: Bibliometric Review for an Emerging Literature. **International Journal Environmental Research and Public Health**, v. 16, p. 1-14, 2019.
- LIMA, R. K.; CARDOSO, M. G. Família Lamiaceae: Importantes Óleos Essenciais com Ação Biológica e Antioxidante. **Revista Fitos**, v. 3, p. 14-24, 2013.
- LOBATO, K. B. S.; ALAMAR, P. D.; CARAMÊS, E. T. S.; PALLONE, J. A. L. Authenticity of freeze-dried açai pulp by near-infrared spectroscopy. **Journal of Food Engineering**, v. 224, p. 105-111, 2018.
- LORENZI, H.; MATOS, F.J. **Plantas Mediciniais no Brasil: Nativas e Exóticas Cultivadas**. 1 ed. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, p. 512, 2006.
- MANNING, I.; SOON, J. M. Food Safety, Food Fraud, and Food Defense: **A Fast Evolving Literature**. *Journal of Food Science*, v. **81**, p. **823-833**, 2016.
- MAPA. **O que são Produtos Orgânicos?**, 2017. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/organicos/o-que-sao-produtos-organicos>>; Acesso em: 08 jul. 2021.
- MARTÍNEZ, L.; CASTILLO, J.; ROS, G.; NIETO, G. Antioxidant and Antimicrobial Activity of Rosemary, Pomegranate and Olive Extracts in Fish Patties. **Antioxidants**, v. 86, p. 1-16, 2019.
- MAZIVILA, S. J.; PÁSCOA, R. N. M. J.; CASTRO, R. C.; RIBEIRO, D. S. M.; SANTOS, J. L. M. Detection of melamine and sucrose as adulterants in milk powder using near-infrared spectroscopy with DD-SIMCA as one-class classifier and MCR-ALS as a means to provide

pure profiles of milk and of both adulterants with forensic evidence: A short communication. **Talanta**, v. 216, 2020.

MEZZA, G. N.; BORGARELLO, A. N.; GROSSO, N. R.; FERNANDEZ, H.; PRAMPARO, M. C.; GAYOL, M. F. Antioxidant activity of rosemary essential oil fractions obtained by molecular distillation and their effect on oxidative stability of sunflower oil. **Food Chemistry**, v. 242, p. 9-15, 2018.

MOREIRA, A. C. C.; BRAGA, J. W. B. Authenticity Identification of Copaiba Oil Using a Handheld NIR Spectrometer and DD-SIMCA. **Food Analytical Methods**, v. 14, p. 865-872, 2021.

NEMATOLAH, P.; MEHRABANI, M.; KARAMI-MOHAJERI, S.; DABAGHZADEH, F. Effects of *Rosmarinus officinalis* L. on memory performance, anxiety, depression, and sleep quality in university students: A randomized clinical trial. **Complementary Therapies in Clinical Practice**, v. 30, p. 24-28, 2018.

NOTARNICOLA, B.; SALA, S.; ANTON, A.; MCLAREN, S. J.; SAOUTER, E.; SONESSON, E. The role of life cycle assessment in supporting sustainable agri-food systems: A review of the challenges. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 399-409, 2017.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401-1406, 2006.

NJOKUA, D. I.; CHIDIEBEREA, M. A.; OGUZIEB, K. L.; OGUKWEA, C. E.; OGUZIE, E. E.; Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by the leaf extract of *Nicotiana tabacum*. **Advances in Materials and Corrosion**, v. 1, p. 54-61, 2013.

NOVAK, J.; BLUTHNER, W. Medicinal, Aromatic and Stimulant Plants, **Springer Nature Switzerland**, v. 12, 2020.

OLIVEIRA, V. M. A. T.; BAQUETA, M. R.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Authentication of organic sugars by NIR spectroscopy and partial least squares with discriminant analysis. **Analytical Methods**, v. 12, p. 701-705, 2020.

OLIVER, J. D.; PONCZAK, B. H. A. Designed Experiment Approach to Improvement and Understanding of the SiC Epitaxial Growth Process. **Materials Science Forum**, v. 556-557, p. 57-60, 2007.

OLIVERI, P.; SIMONETTI, R. **Chemometrics for Food Authenticity Applications**. **Advances in Food Authenticity Testing**, cap. 25, p. 702-726, 2016.

ORGANIS. **O que é produto orgânico?**, 2020. Disponível em: <<https://organis.org.br/o-que-e-produto-organico/>>; Acesso em: 15 jul. 2021.

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

POPA, M. E.; MITELUT, A. C.; POPA, E. E.; STAN, A.; POPA, V. I. Organic foods contribution to nutritional quality and value. **Trends in Food Science & Technology**, v. 84, p.15-18, 2019.

RÁCZ, A.; BAJUSZ, D.; HÉBERGER, K. Applied Chemoinformatics: Achievements and Future Opportunities - **Chemometrics in Analytical Chemistry**, 2018.

RAHBARDAR, M. G.; HOSSEINZADEH, H. Effects of rosmarinic acid on nervous system disorders: an updated review. **Naunyn-Schmiedeberg's Archives Pharmacol**, v. 393, p. 1779–1795, 2020.

RASKOVIC, A.; MILANOVIC, I.; PAVLOVIC, N.; MILIJASEVIC, B.; UBAVIC, M.; MIKOV, M. Analgesic effects of rosemary essential oil and its interactions with codeine and paracetamol in mice. **European Review for Medical and Pharmacological Sciences**, v. 19, p. 165-172, 2015.

RESEARCH INSTITUTE OF ORGANIC AGRICULTURE (FiBL) e IFOAM-Organics International. **The World of Organic Agriculture. Statistics and Emerging Trends, 2020**. Disponível em: <https://www.organic-world.net/yearbook/yearbook-2020.html>. Acesso em: 28 out. 2020.

RESEARCH INSTITUTE OF ORGANIC AGRICULTURE (FiBL) E IFOAM-ORGANICS INTERNATIONAL. **The World of Organic Agriculture: Statistics and Emerging Trends, 2018**.

RÍOS-REINA, R.; AZCARATE, S. M.; CAMIÑA, J.; CALLEJÓN, R. M.; AMIGO, J. M. Application of hierarchical classification models and reliability estimation by bootstrapping, for authentication and discrimination of wine vinegars by UV–vis spectroscopy. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 191, p. 42–53, 2019.

RODIONOVA, O. Y.; TITOVA, A. V.; POMERANTSEV, A. L. Discriminant analysis is an inappropriate method of authentication. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 78, p. 17–22, 2016.

SARTI, S.; DARNALL, N.; TESTA, F. Market segmentation of consumers based on their actual sustainability and health-related purchases. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 270-280, 2018.

SASIKUMAR, B. **Handbook of Herbs and Spices** (Second edition). Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, cap. 5, v. 1, p. 452-468, 2012.

SATMI, F. R. S.; HOSSAIN, M. A. In vitro antimicrobial potential of crude extracts and chemical compositions of essential oils of leaves of *Mentha piperita L.* native to the Sultanate of Oman. **Pacific Science Review A: Natural Science and Engineering**, v. 18, p. 103–106, 2016.

SEUFERT, V.; RAMANKUTTY, N.; MAYERHOFER, T. What is this thing called organic? – How organic farming is codified in regulations. **Food Policy**, v. 68, p. 10-20, 2017.

SHAHEEN, S.; KHAN, S. R. F.; AHMAD, M. **Adulteration in Herbal Drugs: A Burning Issue**. Springer Nature Switzerland, 2019.

SINGH, R; SHUSHNI, M. A. M.; BELKHEIR, A. Antibacterial and antioxidant activities of *Mentha piperita* L. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 322–328, 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª edição. Editora: Cengage Learning, 2010.

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, p. 223-229, 2012.

SPINK, J.; MOYER, D.C. Defining the public health threat of Food Fraud. **Journal of Food Science**, v. 76, p. 157–163, 2011.

STATISTA. **Level of risk regarding food fraud perceived by consumers in Canada as of October 2016**, 2020. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/713717/consumer-risk-perception-regarding-food-fraud-canada/>>; Acesso em: 12 jul. 2021.

TABASSUM N.; HAMDANI M. Plants used to treat skin diseases. **Pharmacogn Review**, v. 8, p. 52–60, 2014.

TIBOLA, C. S.; SILVA, S. A.; DOSSA, A. A.; PATRICIO, D. I. Economically Motivated Food Fraud and Adulteration in Brazil: Incidents and Alternatives to Minimize Occurrence. **Journal of Food Science**, v. 83, p. 2028-2038, 2018.

THØGERSEN, J.; PEDERSEN, S.; ASCHEMANN-WITZEL, J. The impact of organic certification and country of origin on consumer food choice in developed and emerging economies. **Food Quality and Preference**, v. 72, p. 10-30, 2019.

TREVISAN, S. C. C.; MENEZES, A. P. P.; BARBALHO, S. M.; GUIGUER, E. L. Properties of *Mentha Piperita*: a Brief Review. **World Journal of Pharmaceutical and Medical Research**, v. 3, p. 309-313, 2017.

TRONCOSO, N.; SIERRA, H.; CARVAJAL, L.; DELPIANO, P.; GUNTHER G. Fast high performance liquid chromatography and ultraviolet–visible quantification of principal phenolic antioxidants in fresh Rosemary. **Journal of Chromatography A**, v. 1100, p. 20-25, 2005.

UNIÃO EUROPEIA. Regulamento CE n° 834/2007. **Organic production and labeling of organic products and repealing Regulation (EEC) No 2092/91**. Official Journal of the European Union, 2007. Disponível em: <<https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:189:0001:0023:PT:PDF>>. Acesso em: 10 jul. 2021.

UNIÃO EUROPEIA. REGULATION (EU) 2018/848 **OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 30 May 2018 on organic production and labelling of organic products and repealing Council Regulation (EC) No 834/2007**. Official Journal of the European Union, 2018. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R0848&qid=1529998087318&from=FR>>; Acesso em: 10 jul. 2021.

URITU, C. M.; MIHAL, C. T.; STANCIU, G.-D.; DODI, G.; ALEXA-STRATULAT, T.; LUCA, A.; LEON-CONSTANTIN, M.-M.; STEFANESCU, R.; BILD, V.; MELNIC, S.; TAMBA, B. I. Medicinal Plants of the Family Lamiaceae in Pain Therapy: A Review. **Pain Research and Management**, v. 2018, p. 1-44, 2018.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **What is organic production?** Disponível em: <https://www.nal.usda.gov/afsic/organic-productionorganic-food-information-access-tools#define>. Acesso em: 28 out. 2020

VALDERRAMA, L.; DEMCZUK JR, B.; VALDERRAMA, P.; CARASEK, E. An eco-friendly proposal by integrating chromatographic fingerprinting and multivariate control chart in a non-target analysis to evaluate grape juices from different farming practices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p. 1-16, 2021.

VALDERRAMA, L.; GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; RUTLEDGE, D. N.; VALDERRAMA, P. Independent components analysis as a means to have initial estimates for multivariate curve resolution-alternating least squares. **Journal of Advanced**, v. 7, p. 795-802, 2016.

WANG, C.; GHADIMI, P.; LIM, M. K.; TSENG, M. A literature review of sustainable consumption and production: A comparative analysis in developed and developing economies. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 741-754, 2019.

YEDDES, W.; CHALGHOUM, A.; AIDI-WANNES, W.; KSOURI, R.; TOUNSI, M. S. Effect of bioclimatic area and season on phenolics and antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) leaves. **Journal of Essential Oil Research**, v. 31, p. 432-443, 2019.

YEDDES, W.; HAMMAMI, M.; AIDI-WANNES, W.; SABER, K.; GARGOURI M.; ABDERRABBA, M.; KSOURI, R.; TOUNSI, M. S. Deterpenation of rosemary (*Rosmarinus*

officinalis var. typicus L.) leaf essential oil using a mathematical model of kinetic guided hydrodistillation. **Journal of Essential Oil Research**, v. 31, p. 235-246, 2019.

YESIL-CELIK TAS, O.; SEVIMLI, C.; BEDIR, E.; VARDAR-SUKAN F. Inhibitory effects of rosemary extracts, carnosic acid and rosmarinic acid on the growth of various human cancer cell lines. **Plant Foods Human Nutrition**, v. 65, p. 158–63, 2010.

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

ZENGIN, G. Synthesis, antimicrobial activity and structure-activity relationships of eugenol, menthol and genistein esters. **Chemical of Natural Compounds**, v. 7, p. 550-555, 2011.

ZHANG, J.; ZHANG, X.; DEDIU, L.; VICTOR, C. Review of the current application of fingerprinting allowing detection of food adulteration and fraud in China. **Food Control**, v. 22, p. 1126-1135, 2011.