



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CAMPO MOURÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

ANA SOPHIA TOVAR FERNANDEZ

**AUTENTICAÇÃO DE ORÉGANO (*ORIGANUM VULGARE L.*)
ORGÂNICO EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA E QUIMIOMETRIA**

CAMPO MOURÃO

2020

ANA SOPHIA TOVAR FERNANDEZ

**AUTENTICAÇÃO DE ORÉGANO (*ORIGANUM VULGARE L.*)
ORGÂNICO EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA E QUIMIOMETRIA**

**ORGANIC OREGANO (*ORIGANUM VULGARE L.*) AUTHENTICATION
BY USING SPECTROSCOPY AND CHEMIOMETRY**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTA – Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Campus Campo Mourão.
Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Valderrama.

CAMPO MOURÃO

2020



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

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam a você o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.



ANA SOPHIA TOVAR FERNANDEZ

AUTENTICAÇÃO DE ORÉGANO (*ORIGANUM VULGARE L.*) ORGÂNICO EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA E QUIMIOMETRIA

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

Data de aprovação: 16 de Novembro de 2020

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

Prof Eduardo Jorge Pilau, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

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

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 16/11/2020.

Dedico esse trabalho a DEUS, aos meus avós Costancio e Teodolinda, a meu irmão Alejandro e minha mãe Juana pelo apoio e companhia incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, acima de tudo por me permitir ter chegado ao fim desta fase da minha vida, que para ti DEUS não há nada impossível.

Agradeço a minha mãe Juana pelo grande esforço, por me apoiar e pelo seu amor incondicional, tudo o que sou é graças a você.

Agradeço aos meus avós Teodolinda e Constâncio que me apoiaram e pelo amor se colocando no papel de pais.

Agradeço aos meus irmãos Alejandro e Marco que me ensinaram que com esforço e perseverança tudo pode ser alcançado.

Agradeço as minhas queridas primas Melissa e Odalis que sempre estão comigo! Amo vocês.

Agradeço ao meu pai Antônio pelo apoio e incentivo nesta fase da minha vida. Aos meus tios Hugo, Alcira, Carmen, Fernando, Miriam e primos, por me incentivarem a seguir para frente.

Agradeço a professora Patrícia por me orientar nesse estudo, muito obrigada pela paciência, ajuda e compreensão, agradeço a DEUS por ter te conhecido! Você é uma pessoa admirável.

Agradeço ao professor Paulo Henrique pela ajuda e preocupação sem conhecer-me você me ajudou muito! Obrigada professor.

Agradeço a meu professor da Bolívia Lucio Gonzales pela orientação para realizar este mestrado e ajuda! Obrigada professor.

Aos meus amigos que me apoiaram e permitiram que eu entrasse em suas vidas. Antonio, Luciana, Luana, Talita, Rafaella, Ingrid Daniel, Silvia, Fernando, Silvia, Kelly, José Carlos, Nayssa, Vera, Virginia, Kiara, Israel, Romer, Milena obrigada por toda a ajuda e companhia principalmente durante este período.

Agradeço ao Centro Calem da UTFPR e a professora Marli y professor Isael pela ajuda.

Agradeço a UTFPR por disponibilizar esse curso e aos professores Angela, Ailey, Aziza, Fernanda, Eliane, Evandro, Deisy, Luciana, Odinei, Rafael e Renata pelo conhecimento compartilhado nas aulas ministradas.

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudo.

Resumo

Nos últimos anos, o consumo de alimentos orgânicos aumentou consideravelmente. A diferença entre produtos alimentícios orgânicos e convencionais é a forma como são produzidos e processados. Em geral, os alimentos orgânicos são caracterizados por sua restrição ao uso de pesticidas e fertilizantes sintéticos em seu cultivo. Desta forma, alimentos rotulados como orgânicos não devem conter resíduos de fertilizantes sintéticos, pesticidas químicos, organismos geneticamente modificados, hormônios e antibióticos. O orégano é uma especiaria conhecida por seu aroma característico e um dos condimentos mais populares do mundo, recebendo destaque por suas propriedades antimicrobianas, antioxidantes e anti-inflamatórias. A autenticidade dos alimentos orgânicos é uma preocupação atual na indústria de alimentos. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia analítica baseada na espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) em conjunto com a ferramenta de mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA) para autenticação de *Origanum vulgare L.* (orégano) orgânico. Um total de 140 amostras (50 orgânicas e 90 não orgânicas) foram avaliadas através da espectroscopia NIR no modo reflectância. A granulometria foi padronizada em 60 mesh. Os espectros foram pré-processados através de suavização e primeira derivada. O modelo supervisionado PLS-DA foi construído com os dados centrados na média, utilizando 2 variáveis latentes. A distribuição das amostras de calibração e validação nas classes orgânica e não orgânica resultou em uma separação nítida. No modelo construído a sensibilidade e especificidade para as classes orgânica e não orgânica foram iguais a 1. Isso significa que o modelo foi capaz de classificar corretamente todas as amostras em sua respectiva classe. Como resultado, a espectroscopia NIR associada com a ferramenta quimiométrica PLS-DA mostrou-se capaz de autenticar amostras de orégano orgânico e não orgânico. Além disso o NIR/PLS-DA conseguiu promover uma análise rápida e não destrutiva na autenticação de amostras orgânicas. Regiões espectrais importantes para essa autenticação foram destacadas pela importância das variáveis na projeção (VIP) de 1350 a 1430 nm, e de 1450 a 1480 nm, onde são observadas absorções devido a ROH, ArOH, CONH₂, RNH₂, COHR, CH, CH₂ e CH₃.

Palavras-chave: Alimento orgânico, NIR, PLS-DA.

Abstract

In recent years, consumption of organic foods has considerably increased. The difference between organic and conventional food products is the way they are produced and processed. In general, organic foods are characterized by their restriction on the use of pesticides and synthetic fertilizers in their cultivation. Thus, foods labeled organic should not contain residues of synthetic fertilizers, chemical pesticides, genetically modified organisms, hormones and antibiotics. Oregano is a spice known for its characteristic aroma and one of the most popular condiments in the world, receiving prominence for its antimicrobial, antioxidant and anti-inflammatory properties. The authenticity of organic foods is a current concern in the food industry. In this sense, the objective of this work was to propose an analytical methodology based on near-infrared spectroscopy (NIR) region in conjunction with the partial least squares tool with discriminant analysis (PLS-DA) for authentication of *Origanum vulgare* L. (oregano) organic. A total of 140 samples (50 organic and 90 non-organic) were evaluated using NIR spectroscopy in reflectance mode. The granulometry was standardized in 60 mesh. The spectra were pre-processed through smoothing and first derivative. The PLS-DA supervised model was built with data centered on the mean, using 2 latent variables. The distribution of the calibration and validation samples in the organic and non-organic classes resulted in a clear separation. In the constructed model, the sensitivity and specificity for the organic and non-organic classes were equal to 1. This means that the model was able to correctly classify all samples in their respective class. As a result, the NIR spectroscopy associated with the PLS-DA chemometric tool was able to authenticate samples of organic and non-organic oregano. In addition, the NIR / PLS-DA was able to promote a rapid and non-destructive analysis in the authentication of organic samples. Important spectral regions for this authentication were highlighted by (VIP) scores being from the importance of the variables in the (VIP) projection from 1350 to 1430 nm, and from 1450 to 1480 nm, where it is observed absorption due to ROH, ArOH, CONH₂, RNH₂, COHR, CH, CH₂ and CH₃.

Keywords: Organic food; NIR; PLS-DA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Culturas mais importantes certificadas sob certificação de grupo.....	23
Figura 2 – Selos orgânicos brasileiros para produtos certificados.....	24
Figura 3 – Regiões do espectro eletromagnético.....	28
Figura 4 – Organização das matrizes X e Y para execução do PLS-DA.....	33
Figura 5 – Espectros NIR das amostras de orégano. (A) Espectros brutos. (B) Espectros após primeira suavização (—) amostras orgânicas. (—) amostras não orgânicas	34
Figura 6 – Q Residuals versus Hotelling T ² . (●) amostras orgânicas na modelagem. (○) amostras orgânicas na validação. (■) amostras não-orgânicas na modelagem. (□) amostras não-orgânicas na validação. (---) threshold.....	35
Figura 7 – Distribuição das amostras de modelagem e validação no modelo PLS-DA. (A) amostras orgânicas. (B) amostras não orgânicas. (●) amostras orgânicas na modelagem. (○) amostras orgânicas na validação. (■) amostras não-orgânicas na modelagem. (□) amostras não-orgânicas na validação. (---) threshold.....	36
Figura 8 – VIP scores.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS

NIR – Espectroscopia na região do infravermelho próximo

PLS-DA – Análise discriminante por mínimos quadrados parciais

VIP – Importância da variável na projeção

PCA – Análise de componentes principais

SIMCA – Modelos independentes de similaridade utilizando componentes principais

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1.	OBJETIVO GERAL	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	Alimentos orgânicos	19
3.2.	Especiarias	24
3.3.	Técnicas para autenticação de alimentos orgânicos	28
3.4.	Autenticação com NIR e quimiometria para alimentos	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1.	Materiais	32
4.2.	Métodos	32
4.2.1.	Granulometria da matéria-prima	32
4.2.2.	Coleta dos espectros	32
4.2.3.	Processamento dos dados	32
4.2.4.	PLS-DA	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6	CONCLUSÕES	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o consumo de alimentos orgânicos aumentou consideravelmente em países industrializados (FALGUERA; ALIGUER; FALGUERA, 2012; NUTTAVUTHISIT; THØGERSEN, 2017), devido à ocorrência frequente de problemas de segurança alimentar e ao aumento da conscientização ambiental, os consumidores tornaram-se mais conscientes de questões como qualidade dos alimentos, segurança e respeito ao meio ambiente (HSU; CHEN, 2014) e estão demandando produtos prontos para o consumo. Em particular, em ambientes urbanos, onde os estilos de vida modernos tendem a limitar seu tempo disponível (BOTONAKI; MATTAS, 2010; BRUNNER; VAN DER HORST; SIEGRIST, 2010).

Na agricultura há uma preocupação crescente com o aumento do emprego de produtos químicos, quanto aos riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Esta preocupação decorre de casos de doenças registradas em seres humanos e das alterações ambientais, que parecem ter como agentes etiológicos os agrotóxicos (BORGUINI; TORRES, 2015). A produção orgânica é um sistema holístico projetado para otimizar a produtividade e a aptidão de diversas comunidades dentro do agroecossistema, incluindo organismos do solo, plantas, gado e pessoas. O principal objetivo da produção orgânica é desenvolver operações sustentáveis e harmoniosas com o meio ambiente. Considerando que as amostras empregadas nessa dissertação são de origem Canadense, a norma CAN/CGSB- 32.310, descreve os princípios e padrões de gestão dos sistemas de produção orgânicos e fornece listas de substâncias cuja utilização é permitida nos sistemas de produção orgânicos no Canadá (CANADIAN GENERAL STANDARDS BOARD, 2018).

No Brasil de acordo com a Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, considera-se produto orgânico o alimento obtido em sistema orgânico de produção agropecuário, 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 (BRASIL, 2003).

Para a realização deste estudo a matriz alimentar considerada foi o orégano. Trata-se de uma especiaria importante pertencente à família *Labiatae*. O mesmo possui várias ramificações de seus galhos, sendo que suas folhas, comumente

secas, são utilizadas como tempero. O orégano está entre os condimentos mais populares do mundo, conhecido pelo seu aroma característico, proveniente do seu significativo conteúdo de carvacrol (MARTINS, E. R.; CASTRO, D. M.; CASTELLANI, D. C.; DIAS, 2000). No Brasil, o orégano está entre as plantas condimentares mais utilizadas, em especial para aprimorar o sabor de massas e carnes (COSTA DE OLIVEIRA et al., 2017).

Praticamente todo o orégano comercializado no país é importado. Entretanto, a espécie *Origamun vulgare L.* é cultivada no Brasil principalmente nas regiões sul e sudeste, e apresenta algumas exigências climáticas, produzindo melhor qualidade da planta em invernos secos e ensolarados (ORGANIS, 2017). Em relação a esse condimento, são inúmeros os estudos que o utiliza na medicina, para o tratamento de tosses, desordens do trato digestivo e problemas menstruais. Também é citado diversas vezes na literatura por possuir inúmeros compostos benéficos à saúde de quem o consome, como o carvacrol e timol que possuem atividades anti-inflamatórias, antibacterianas e antioxidantes, além dos efeitos fungicidas e anti-câncer que lhe é presente (GOVARIS et al., 2010; VERMA et al., 2010).

Um estudo mostrou que ambientes com luz modificada e adubação orgânica contribuíram para a redução de trocas gasosas e favoreceram o crescimento do orégano. Nestas condições, as plantas apresentam maior número de folhas, e maior produção de massa seca (COSTA DE OLIVEIRA et al., 2017).

Considerando a produção de alimentos orgânicos, até o ano de 2017 o mundo apresentava uma área agricultável mundial destinada a cultivos orgânicos de 69,8 milhões de hectares. Um levantamento aponta a evolução das áreas destinadas à produção orgânica, entre 2007 e 2017, sendo que dos vinte países com as maiores extensões de área em 2017, o Brasil encontra-se na décima segunda posição. Entretanto, apesar de se verificar um crescimento expressivo de áreas agrícolas e produtores dedicados à agricultura orgânica, a expansão depende do enfrentamento de desafios, dentre eles a padronização dos critérios de certificação (LIMA et al., 2019).

Dessa forma, a autenticidade dos alimentos orgânicos passa a ser uma preocupação atual, e assim o objetivo desse trabalho foi propor uma metodologia analítica baseada na espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR)

empregando a ferramenta quimiométrica de mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA) para autenticação de orégano orgânico.

A espectroscopia NIR vem sendo aplicada na autenticação de alimentos (FIRMANI et al., 2019a, 2019b), apresentando inúmeras vantagens, como por exemplo, ser uma técnica rápida, simples, que permite múltiplas respostas simultaneamente, com pouca ou nenhuma preparação da amostra. Em conjunto com a espectroscopia NIR, normalmente, utiliza-se de ferramentas da quimiometria para melhorar a extração de informações relevantes e úteis dos dados espectrais medidos.

A ferramenta quimiométrica PLS-DA toma-se apropriada por fornecer uma avaliação supervisionada quando os dados se ajustam a um modelo linear, sendo capaz de identificar amostras anômalas (*outliers*), e mostrar resultados eficientes na modelagem quando tem-se grande variabilidade dentro de uma mesma classe de amostras (ALVES; VALDERRAMA, 2015), (por exemplo, amostras da classe orgânica podem ser oriundas de diferentes regiões, e mesmo promovendo uma separação entre si de acordo com a região, ainda podem ser modeladas como uma única classe com ferramenta PLS-DA). Ainda, critérios para a escolha apropriada do número de variáveis latentes, e os parâmetros de validação do modelo são características bem estabelecidas que agregam vantagem à ferramenta.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Propor uma metodologia analítica baseada na espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA) para autenticação de orégano orgânico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir modelos de classificação para amostras de oréganos orgânicos e não orgânicos a partir dos espectros NIR e PLS-DA.
- Validar o modelo através de parâmetros como sensibilidade e especificidade.
- Investigar regiões espectrais importantes na modelagem através da importância da variável na projeção (VIP – *Variable Importance in Projection*).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Alimentos orgânicos

Alimentos orgânicos são definidos como alimentos não geneticamente modificados, ou seja, alimentos produzidos naturalmente sem o uso de inseticidas artificiais, herbicidas e fertilizantes agregando maior valor nutricional e qualidade sensorial do que os produtos cultivados não organicamente (SÁNCHEZ et al., 2013). Contêm menos aditivos prejudiciais e mais nutrientes, como vitaminas, ácidos graxos poli-insaturados, antioxidantes, têm níveis mais baixos de metais pesados, toxinas fúngicas e resíduos de pesticidas (YU et al., 2018). Além disso, os alimentos orgânicos não são submetidos à irradiação (GAD MOHSEN; DACKO, 2013). Mas esses benefícios não surgem sem custo, os alimentos orgânicos tendem a ser mais caros do que os alimentos não orgânicos (GSCHWANDTNER, 2018), e a menor disponibilidade de produtos orgânicos em comparação com alimentos não orgânicos são aspectos negativos (SUCIU; FERRARI; TREVISAN, 2019).

A agricultura orgânica está se expandindo rapidamente e tem o potencial de contribuir para o desenvolvimento do sistema de produção de alimentos sustentáveis. A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) define dietas sustentáveis como aquelas “com baixo impacto ambiental que contribuem para a segurança alimentar e nutricional e para a vida saudável das gerações presentes e futuras. Eles protegem e respeitam a biodiversidade e os ecossistemas, são culturalmente aceitáveis, acessíveis, economicamente justas e acessíveis; nutricionalmente adequados, seguros e saudáveis, otimizando os recursos naturais e humanos” (FAO, 2012). Esta definição reconheceu as interdependências da produção e consumo de alimentos com as necessidades de alimentos e recomendações de nutrientes e a noção de que a saúde humana não pode ser isolada da saúde dos ecossistemas.

A agricultura orgânica tem quatro princípios nas áreas i) Saúde: é a totalidade e integridade dos sistemas vivos. Não é simplesmente a ausência de doenças, mas a manutenção do bem-estar físico, mental, social e ecológico que tem por objetivo a produção de alimentos nutritivos e de alta qualidade que contribuam para os cuidados preventivos de saúde e bem-estar. Diante disso, deve-se evitar o uso de fertilizantes, pesticidas, medicamentos para animais e aditivos alimentares

que podem ter efeitos adversos à saúde. ii) Ecologia: A agricultura orgânica deve se adequar aos ciclos e equilíbrios da natureza sem explorá-la, usando recursos locais, reciclagem, reutilização e gestão eficiente de materiais e energia. iii) Justiça: é caracterizada por equidade, respeito, justiça e administração do mundo compartilhado, tanto entre as pessoas quanto em suas relações com outros seres vivos, os animais devem receber as condições e oportunidades de vida que estejam de acordo com sua fisiologia, comportamento natural e bem-estar. iv) Cuidado: A agricultura orgânica é um sistema vivo e dinâmico que corresponde às demandas e condições internas e externas. Este princípio afirma que a precaução e responsabilidade devem ser aplicadas antes da adoção de novas tecnologias para a agricultura orgânica e riscos significativos devem ser evitados rejeitando tecnologias imprevisíveis, como a engenharia genética (IFOAM, 2020). A produção de alimentos orgânicos é uma solução viável para diminuir o impacto ambiental negativo da agricultura não orgânica (VALDIVIESO PÉREZ et al., 2019), proporciona um equilíbrio sustentável em segurança alimentar, produção agrícola mais limpa e preservação do ecossistema global (SCHTTER, 2011) e permite uma redução no impacto ambiental dos processos e produtos de negócios conferidos à produção de alimentos não orgânicos (TUOMISTO et al., 2012).

A agricultura orgânica tem o potencial de produzir produtos orgânicos de alta qualidade, saudáveis e sustentáveis usando processos exclusivamente biológicos e ecológicos (SUCIU; FERRARI; TREVISAN, 2019), necessita de menos energia, mas maior uso da terra (TUOMISTO et al., 2012) e acredita-se que cause menos danos ao meio ambiente (CORNELISSEN et al., 2008). A crescente conscientização a proteção ambiental, bem-estar animal, segurança alimentar e suas características associadas ao produto, como qualidade, sabor e valor nutricional (LIN et al., 2020), e as preocupações com saúde distúrbios cardíacos, depressão (RANA; PAUL, 2017), aumento das taxas de obesidade, fazem com que muitos consumidores desejem alimentos naturais mais saudáveis, menos processados para melhorar a qualidade de vida e garantir uma dieta saudável (VAN DOORN; VERHOEF, 2011). Essas preocupações aumentaram a demanda por alimentos seguros e contribuíram para o desenvolvimento do mercado de alimentos orgânicos (LIU; PIENIAK; VERBEKE, 2013).

As principais diferenças de produtos orgânicos concentram-se na qualidade sensorial: forma, sabor, cor, cheiro e homogeneidade (YU et al., 2018). Na nutrição o

conteúdo em matéria seca envolve proteínas de alta qualidade e alguns minerais como P, Fe, Mg e oligoelementos Zn, Cu e Cr (ANGOOD et al., 2008; LAIRON, 2009).

Frutas e vegetais cultivados organicamente têm um conteúdo mais rico em compostos fenólicos como as isoflavonas (com propriedades anti-inflamatórias, antimicrobianas), antipertensivas, cardioprotetoras, vasodilatadoras e analgésicas (TALHAOUI et al., 2015), carotenoides (com funções anticancerígenas, antioxidantes que poderiam ajudar a aumentar a imunidade humana, a eliminar os radicais livres e ter funções positivas anticancerígenas e imunomoduladoras) (BRAZINSKIENE et al., 2014; CHASSY et al., 2006), antocianinas (é o antioxidante mais eficaz e é um nutriente natural antienvhecimento podendo retardar o envelhecimento do corpo, aliviar a fadiga ocular e melhorar a visão) (CRECENTE-CAMPO et al., 2012), vitaminas (são os nutrientes essenciais para manter a função fisiológica normal do corpo humano e incluem principalmente vitaminas solúveis em água e vitaminas solúveis em gordura - a vitamina C, solúvel em água, é um tipo de antioxidante essencial para o corpo humano que se encontra em frutas e vegetais frescos (LAIRON, 2009).

Produtos orgânicos de origem animal contêm mais ácidos graxos poli-insaturados que têm funções fisiológicas essenciais ao corpo humano, como a regulação do metabolismo lipídico, prevenção e tratamento de doenças cerebrovasculares (ANGOOD et al., 2008; BJORKLUND et al., 2014). Além disso, frutas e vegetais orgânicos apresentaram menos nitrato e metais pesados do que os não orgânicos, sem resíduos de agrotóxicos. Com relação às questões de segurança a maioria (94-100%) dos alimentos orgânicos investigados no ano de 2009 não continham resíduos de pesticidas, os vegetais orgânicos continham menos nitratos (cerca de metade), e cereais orgânicos continham níveis gerais comparáveis de micotoxinas com os alimentos não orgânicos (LAIRON, 2009).

A agricultura orgânica, hoje praticada em mais de 180 países, é considerada o bastão da sustentabilidade na indústria de alimentos (FIBL & IFOAM - ORGANIC INTERNATIONAL, 2020). A produção dos alimentos orgânicos está crescendo em todo o mundo, o aumento do consumo de alimentos orgânicos é uma tendência global em países desenvolvidos (MEAS et al., 2015) e em desenvolvimento (PEŠTEK; AGIC; CINJAREVIC, 2018). A forte demanda do consumidor por alimentos e bebidas com denominação de orgânicos, movimentou um valor de 97

bilhões de euros em 2018. Os países com maiores mercados de alimentos orgânicos são os Estados Unidos (40,6 bilhões de euros), Alemanha (10,9 bilhões de euros), França (9,1 bilhões de euros) e China (8,1 bilhões de euros). Por região, a América do Norte lidera (43.7 bilhões de euros), seguida pela Europa (40.7 bilhões de euros) e Ásia (FIBL & IFOAM - ORGANIC INTERNATIONAL, 2020).

Os principais países que importam produtos orgânicos são: a União Europeia, os Estados Unidos, o Canadá e o Japão. Todos esses países têm regimes rígidos de importação de produtos orgânicos. Na União Europeia, Estados Unidos e Japão, os alimentos só podem ser importados se a agência certificadora tiver sido aprovada pela respectiva autoridade competente (WILLER; LERNOUD, 2019). As vendas de alimentos orgânicos ultrapassaram 100 bilhões de dólares pela primeira vez em 2018. Partindo de quase nada na década de 1990, o mercado global de alimentos orgânicos é 105,5 bilhões de dólares. Orgânico é considerado como sustentabilidade na indústria de alimentos. Em 2018, 71,5 milhões de hectares de terras agrícolas orgânicas, incluindo áreas em conversão, foram registrados. As regiões com as maiores áreas de terras agrícolas orgânicas são a Oceania (36 milhões de hectares, que é a metade das terras agrícolas orgânicas do mundo) e a Europa (15,6 milhões de hectares ou 22%). A América Latina tem 8 milhões de hectares (11%), Ásia (6,5 milhões de hectares, 9%), América do Norte (3,3 milhões de hectares, 5%) e África (2 milhões de hectares, 3%) A União Europeia, que é o segundo maior mercado orgânico, em 2018 importou um total de 3,3 milhões de toneladas de produtos agroalimentares orgânicos. As importações de frutas tropicais (frescas ou secas), nozes e especiarias representaram a maior categoria individual totalizando 793.597 toneladas ou 24,4% do total das importações. A China é o maior fornecedor de produtos agroalimentares orgânicos para a União Europeia, com 415.243 toneladas de produtos, isso é 12,7% do volume total de importação orgânica (FIBL & IFOAM - ORGANIC INTERNATIONAL, 2020).

Em 2018 havia 2,8 milhões de produtores orgânicos. Quarenta e sete por cento dos produtores orgânicos do mundo estão na Ásia, África 28%, Europa 15% e América Latina 8%. Os países com a maioria dos produtores são Índia, Uganda e Etiópia. Houve uma diminuição no número de produtores de quase 150.000 ou 5%, em comparação com 2017. Um total de 80% dos produtores orgânicos do mundo são pequenos produtores proprietários em países de baixa e média renda, para os quais a certificação individual é inacessível e administrativamente muito complexa

para gerenciar. Esses produtores são reconhecidos como orgânicos devido à certificação de grupo, um sistema em que grupos de agricultores implementam um Sistema de Controle Interno (ICS) e são certificados por um organismo de certificação terceirizado, que avalia o desempenho do ICS e realiza um número representativo de verificar as inspeções dos membros do grupo (FIBL & IFOAM - ORGANIC INTERNATIONAL, 2020)

Figura 1 — Culturas mais importantes sob certificação de grupo.



Fonte: Adaptado de (FIBL & IFOAM - ORGANIC INTERNATIONAL, 2020).

O estado do Rio Grande do Sul no Brasil é um dos principais consumidores de alimentos orgânicos. Cerca de 15% da população em todo o país consome produtos orgânicos, e no Rio Grande do Sul esse percentual é de 34% da população (ORGANIS, 2017). O Brasil possuía um total de 1.188,255 hectares de terras agrícolas orgânicas no ano de 2018. Em abril de 2019, foi anunciada a implementação do Memorando de Entendimento sobre Produtos Orgânicos entre Chile e Brasil. Este memorando promoverá o comércio de produtos orgânicos em ambos os países por meio do reconhecimento mútuo de seus sistemas de certificação e controle. As negociações foram realizadas entre o Ministério da Agricultura do Chile por meio da Agência de Agricultura e Pecuária (SAGI) e a Coordenação de Agroecologia e Produção Orgânica do Ministério da Agricultura,

Pecuária e Abastecimento do Brasil (COAGRE- MAPA) Este acordo é o primeiro no mundo a reconhecer, sem restrições, as modalidades de certificação orgânica para ambos os países: certificado de terceiros. Desta forma, produtos vegetais frescos e processados, certificados no âmbito deste acordo, podem ser exportados e comercializados no Chile e no Brasil, os produtos devem levar o selo orgânico chileno ou brasileiro (Figura 2) especificando-se que o produto foi certificado por empresa certificadora ou sistema de garantia participativa (FIBL & IFOAM - ORGANIC INTERNATIONAL, 2020).

Figura 2 — Selos orgânicos brasileiros para produtos certificados sob sistemas participativos de garantia (à esquerda) ou por uma empresa de certificação, certificação de terceiros (à direita).



Fonte: (FIBL & IFOAM - ORGANIC INTERNATIONAL, 2020).

3.2. Especiarias

Plantas aromáticas como ervas e especiarias tem sido empregadas em todo o mundo para realçar o sabor dos alimentos devido as suas propriedades sensoriais, e como agentes conservantes, para melhorar o sabor dos alimentos (KIVILOMPOLO; OBÛRKA; HYÖTYLÄINEN, 2007; PARK, 2011; SHAN et al., 2005), como aditivos alimentares, para aumentar as propriedades organolépticas dos alimentos, para aumentar a vida útil diminuindo ou eliminando os patógenos de origem alimentar (LAI; ROY, 2004), para fortificar alimentos como conservantes, aromatizantes e agentes terapêuticos. Essas mercadorias de baixo custo atualmente já foram avaliadas com ouro ou joias por muitos séculos.

Especiarias e ervas contêm bioativos importantes e são fontes ricas em flavonoides, fenólicos, estilbenos, procianidinas e taninos que possuem propriedades antioxidantes potentes (EMBUSCADO, 2018)

Suas propriedades são terapêuticas como atividades antioxidantes, anti-inflamatórias, antidiabéticas, anti-hipertensivas (EL-SAYED; YOUSSEF, 2019), antimicrobiano (MOORE-NEIBEL et al., 2013), antimutagênicas (EMBUSCADO, 2018) e anticâncer (WOJDYŁO; OSZMIĄŃSKI; CZEMERYŚ, 2007). Além disso, ervas e especiarias são usadas para melhorar a aparência e atratividade dos alimentos fortificados para os consumidores e para aumentar a venda dessas ervas. Por tanto, apenas ervas ou especiarias da mais alta qualidade podem ser adicionadas aos produtos lácteos para combater microorganismos contaminantes (EL-SAYED; YOUSSEF, 2019).

Ervas e especiarias são colhidas de diferentes partes da planta. As ervas são geralmente obtidas das folhas da planta, enquanto as especiarias vêm de diferentes sementes, raízes, cascas, frutos, arilo e flores da planta (LINDSAY HERMAN, 2015).

Tabela 1: Fontes de especiarias e ervas.

Fontes de especiarias e ervas	
Parte da Planta	Especiaria / Erva
Folhas	Manjericão, orégano, louro, tormilho, estragão
Casca	Canela, Cássia
Semente	Funcho, Feno-grego, mostarda de endro
Flor/ Botão / Pistilo	Cravo, açafraão
Frutas/ bagas	Cravo, pimenta, pimenta do reino, pimenta da Jamaica
Bulbos	Cebola, alho, alho-poró
Raiz	Gengibre, Cúrcuma
Arilo	Mace

Fonte: (EMBUSCADO, 2018).

Os compostos fenólicos de ervas e especiarias são bons substitutos para os agentes antimicrobianos artificiais usados na fabricação de alimentos. Compostos fenólicos como catequinas do chá, oleuropeína, ácido ferúlico, elágico e cumarico foram encontrados para prevenir o crescimento de algumas bactérias patogênicas *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritidis* e *Listeria monocytogenes* e fungos (SHAN et al., 2011). As propriedades antimicrobianas de ervas e especiarias podem ser usadas com sucesso para controlar o crescimento de deterioração e bactérias patogênicas em produtos lácteos (EL-SAYED; YOUSSEF, 2019), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades antimicrobianas de algumas ervas e especiarias.

Especiarias e Ervas	Microorganismos
Alho	<i>Salmonella typhimurium, Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus, Bacillus subtilis, Aspergillus micotoxigenico, Candida albicans</i>
Cebola	<i>Aspergillusflavis, Aspergillusparasiticus</i>
Canela	<i>Aspergillus micotoxigenico, Aspergillusparasiticus</i>
Cravo	<i>Aspergillus micotoxigenico</i>
Mostarda	<i>Aspergillus micotoxigenico</i>
Orégano	<i>Aspergillus micotoxigenico, Salmonella spp</i>
Alecrim	<i>Bacillus cereus, Staphylococcus aureus, Vibrio parahaemolyticus</i>
Folha de louro	<i>Clostridium botulinum</i>
Sabio	<i>Bacillus cereus, Staphylococcus aureus, Vibrio parahaemolyticus</i>
Tomilho	<i>Vibrio parahaemolyticus</i>

Fonte: (EL-SAYED; YOUSSEF, 2019).

As ervas da família *Lamiaceae* como orégano, alecrim, tomilho e hortelã e de outras espécies como cravo, canela e coentro tem propriedades antioxidantes (CHUN et al., 2005). *Origanum vulgare* é uma erva aromática penetrante da família *Lamiaceae* típica da flora mediterrânea, rica em compostos fenólicos, com atividade antioxidante e antimicrobiana, que pode crescer em climas temperados e é encontrada em habitats abertos, sendo utilizada em pratos alimentícios (HAMMERSHØJ; JOHANSEN, 2016), comumente para fins medicinais (CHUN et al., 2005; OCAÑA-FUENTES et al., 2010; WOJDYŁO; OSZMIAŃSKI; CZEMERYS, 2007), na agricultura, veterinária e controle de pragas (GRANATA et al., 2018).

Além disso, o uso de óleo essencial de orégano fornece prevenção de doenças neurodegenerativas (LOIZZO et al., 2009), por ser composto por componentes voláteis de baixo peso molecular, como monoterpeno e sesquiterpenos, conhecidos pela ampla gama de propriedades biológicas e

farmacológicas, como atividade antioxidante, imunomoduladora, anticâncer, anti-hepatotóxica e antimicrobiana (CHUN et al., 2005; OCAÑA-FUENTES et al., 2010). Seu ingrediente ativo carvacrol, demonstrou ter propriedades antibacterianas contra uma ampla gama de bactérias, tanto Gram-positivas como Gram-negativas (FRIEDMAN; HENIKA; MANDRELL, 2002). O composto fenólico mais abundante pertencente a classe dos monoterpenos oxigenados apresenta propriedades antioxidantes e de remodelação do tecido (AVOLA et al., 2020).

Os óleos essenciais podem representar uma estratégia de mitigação de metano adequada para ruminantes. Os aditivos de origem vegetal são de particular interesse para a produção animal orgânica. Os óleos essenciais são derivados de ervas ou plantas medicinais (BENCHAAR; GREATHEAD, 2011), incluindo orégano (*Origanum vulgare*), alho (*Allium sativum*) ou raiz forte (*Armoracia rusticana*), são os metabólitos secundários voláteis das plantas que dão seu odor e sabor característicos. Eles protegem as plantas de danos causados por microorganismos, herbívoros e radiação ultravioleta (KINTZIOS, 2002).

3.3. Técnicas para autenticação de alimentos orgânicos

(ZHAO et al., 2020) empregaram a Espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP- MS) com as ferramentas PCA, OPLS-DA (Mínimo Quadrados Parciais Ortogonais com Análise Discriminante) e LDA (Análise Discriminante Linear) na autenticação de carne de porco orgânico. Para isso, averiguaram sete elementos e identificaram que o conteúdo dos macroelementos (K, Na, Mg e Ca) foram significativamente maiores na carne de porco não orgânica. Por outro lado, o conteúdo de Fe e Cu não mostraram diferenças significativas entre uma classe e outra. A ferramenta OPLS-DA mostrou que não há uma clara separação entre a carne de porco orgânica da convencional e o LDA proporcionou uma taxa de precisão de classificação de 78,6% nas amostras convencionais e 98,8% nas orgânicas.

Técnicas cromatográficas foram aplicadas para prever a autenticidade de sucos de laranjas orgânicas através de sua impressão digital metabolômica e seu perfil volátil. Os autores empregaram a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por espectrometria de massas (*HPLC-HRMS – high performance liquid*

chromatography compled with high-resolution mass spectrometry) e a cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (*HS-SPME-GC-MS- headspace solid-phase microextraction and gas chromatography compled with mass spectrometry*). Essas técnicas foram combinadas com as ferramentas quimiométricas PCA, HCA (Análise Hierárquica) e PLS-DA, sendo que a última ferramenta alcançou um modelo ideal para classificar os sucos orgânicos e não orgânicos com uma sensibilidade e especificidade de 100%. Com o método os autores conseguiram também identificar os marcadores potenciais na diferenciação das classes dos sucos, sendo eles alguns flavonoides, ácidos graxos, aldeídos e ésteres. Demonstrando que a combinação de técnicas, cromatográficas com espectrometria de massa, quimiometria, fornece uma eficaz estrutura para a autenticação de alimentos orgânicos (CUEVAS et al., 2017).

Espectros NIR obtidos a partir de um equipamento portátil e um equipamento de bancada foram combinados com quimiometria na distinção de leite orgânico. O perfil ácidos graxos obtido por cromatografia gasosa também foi considerado (LIU et al., 2018).

3.4. Autenticação com NIR e quimiometria para alimentos

O crescente consumo de alimentos orgânicos promove também a preocupação com a autenticidade desses (MAIONE et al., 2016). Entre as técnicas analíticas para avaliação da autenticidade, tem-se a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), que apresenta inúmeras vantagens, pois é uma técnica rápida, não destrutiva, e não invasiva (FIRMANI et al., 2019a). Essa técnica permite analisar amostras sem a necessidade de realizar qualquer tratamento físico ou químico anterior, ou empregando um mínimo preparo da amostra. NIR associada com a ferramenta quimiométrica PLS-DA, desenvolve uma metodologia analítica adequada para a autenticação e caracterização de alimentos (FIRMANI et al., 2019a). Ferramentas de classificação como PLS-DA concentram-se na diversidade entre amostras pertencentes a diferentes categorias e operam em sua discriminação (BIANCOLILLO et al., 2018).

Tabela 3: Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Intervalo de número de onda (ν) – (cm^{-1})	Região em comprimento de onda (λ), nm	Região de Frequência (ν), Hz
Próximo (NIR)	12800 a 4000	780 a 2500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	4000 a 200	2500 a 5000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	200 a 10	5000 a 100000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009)

A espectroscopia NIR já foi aplicada a estudos para a determinação de adulteração em alimentos como trigo (COCCHI et al., 2006), mel (BÁZÁR et al., 2016), leite (AZAD; AHMED, 2016), óleo de palma (BASRI et al., 2017), azeite de oliva (CHRISTY et al., 2004) e carne (ALAMPRESE et al., 2013). A importância da espectroscopia NIR é ressaltada tanto para autenticação de produtos alimentares, como também para determinação de sua qualidade e prazo de validade, uma vez que cada amostra possui um espectro NIR único e característico, assim como as impressões digitais distinguem os humanos (SÁNCHEZ et al., 2013).

A espectroscopia NIR pode ser empregada para avaliar as relações entre estrutura e função em alimentos, verificar a qualidade, segurança e características sensoriais, dentre outras. Porém, esta técnica gera sinais não seletivos e, para isso a quimiometria torna-se imprescindível para extrair dos resultados uma maior quantidade de informação e auxiliar na sua interpretação (SOUZA, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a realização desse estudo foram utilizadas 140 amostras comerciais de orégano de marcas e lotes diferentes oriundas do Canadá, sendo 50 amostras orgânicas e 90 não orgânicas.

Maiores informações sobre o sistema de produção orgânico no Canadá podem ser obtidas em <https://www.inspection.gc.ca/organic-products/standards/eng/1300368619837/1300368673172>.

4.2. Métodos

4.2.1. Granulometria da matéria-prima

As amostras foram trituradas separadamente utilizando um liquidificador industrial e posteriormente, essas passaram por uma peneira padronizada em 60 mesh, para assegurar homogeneidade dos espectros.

4.2.2. Coleta dos espectros

Todas as medidas foram realizadas no mesmo dia em ambiente climatizado a 22°C. Os espectros foram coletados em um equipamento microNIR JDSU no modo reflectância na região de 1100 a 1600 nm (32 *scans* por amostra e resolução de 4 nm), obtendo um total de 140 espectros.

4.2.3. Processamento dos dados

Os espectros coletados foram processados com o auxílio do *software* MATLAB R2007B empregando a ferramentas quimiométrica PLS-DA através do

PLS-Toolbox 5.2. Esses espectros adquiridos no modo refletância foram convertidos em absorbância, e posteriormente pré-processados através de suavização com o algoritmo *savgol* (polinômio de primeira ordem e intervalo de 11 pontos) e primeira derivada (SAVITZKY; GOLAY, 1964).

As amostras foram divididas em conjuntos de modelagem e validação através de algoritmo de Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969). Este algoritmo seleciona a primeira amostra de maior distância em relação ao centro dos dados, a próxima amostra será aquela de maior distância em relação ao último ponto, e assim sucessivamente até completar o número de amostras de conjunto de modelagem.

A qualidade do modelo foi avaliada através da sensibilidade e especificidade. A sensibilidade se refere ao número de amostras previstas como sendo da classe, dividido pelo número de amostras que realmente pertencem à classe, já a especificidade do modelo se refere ao número de amostras previstas como não sendo da classe, dividido pelo número real de amostras que não são da classe (ALMEIDA et al., 2013). O modelo foi construído com os dados centrados na média e para a escolha do número de variáveis latentes (VLs) utilizou-se o critério de decisão Bayesiana (FERREIRA, 2015)

4.2.4. PLS-DA

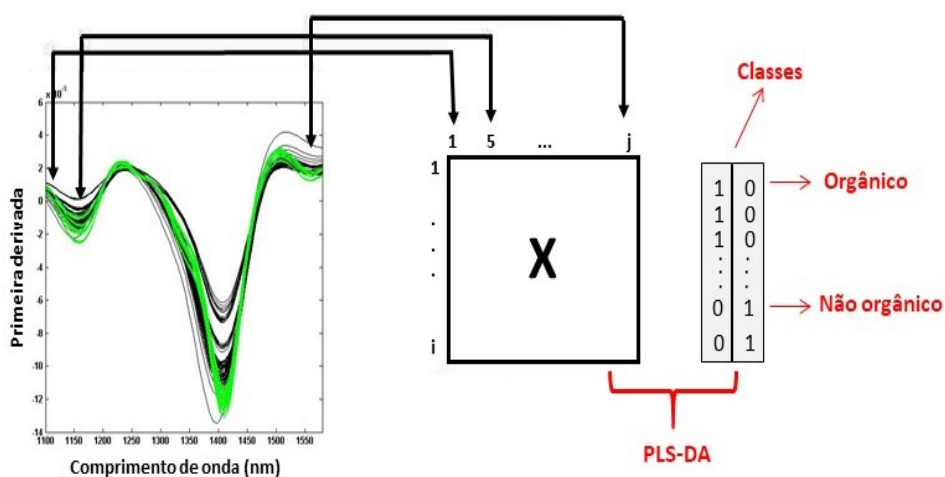
O método de mínimos quadrados parciais com análise discriminante (PLS-DA) é um método quimiométrico de reconhecimento de padrão supervisionado (BARKER; RAYENS, 2003), que utiliza as informações prévias das amostras na decomposição dos dados em *scores e loadings* (VALDERRAMA; VALDERRAMA, 2016). Esse é baseado no método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) (GELADI; KOWALSKI, 1986) e ambos são fundamentados no método de análise de componentes principais (PCA), um sistema não supervisionado de reconhecimentos de padrões (WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987).

PLS-DA pode ser aplicado a dados de primeira ordem, como os espectros NIR, no qual, um vetor de respostas é obtido para cada amostra (VALDERRAMA et al., 2014). Para sua utilização os vetores de dados (cada um dos espectros NIR) são organizados no formato de uma matriz (**X**), onde cada linha dessa matriz representa

as amostras e cada coluna corresponde à absorvância nos diferentes comprimentos de onda.

No PLS-DA, na matriz Y estão as informações relacionadas à classe de cada amostra. Assim essa matriz assume valores de “zero” e “um”, e esses valores indicam se a amostra pertence ou não a classe. Um valor limite (*threshold*) é calculado entre os valores previstos, e os valores acima desse limite indicam que a amostra pertence à classe modelada, enquanto que valores abaixo, correspondem as amostras que não pertencem à classe modelada (FERREIRA, 2015). A Figura 4 exemplifica a organização das matrizes X e Y para a execução do PLS-DA.

Figura 4 — Organização das matrizes X e Y para execução do PLS-DA.

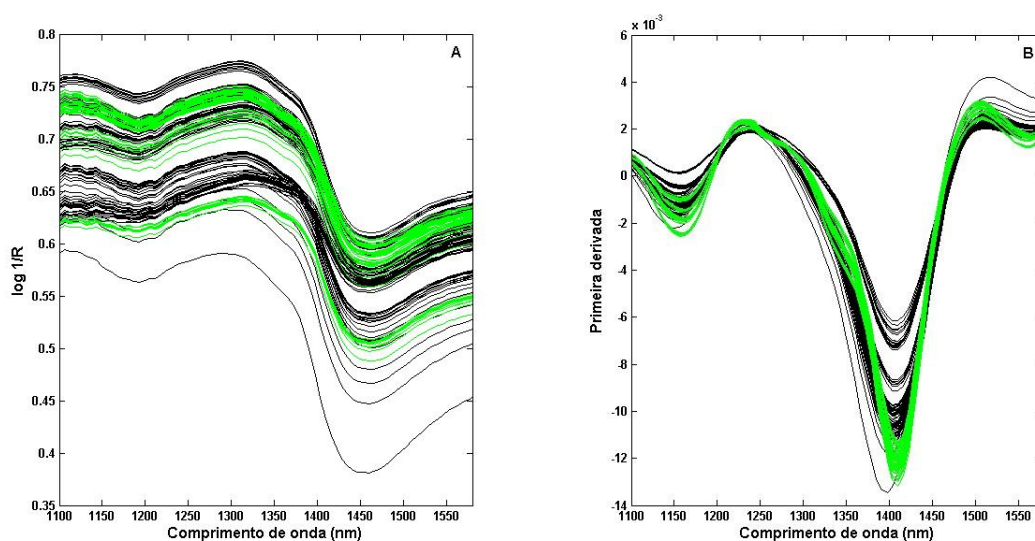


Fonte: Autoria própria (2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 5 mostra os espectros NIR na região de 1100 a 1580 nm das amostras de orégano, antes e após pré-processamento. Pequenas diferenças podem ser observadas ao longo dos espectros. Entretanto, não há regiões espectrais que se destacam por identificarem as amostras orgânicas apenas visualmente. Assim, a falta de seletividade na espectroscopia NIR e seu alto grau de similaridade entre os sinais das amostras, dificultam a interpretação espectral (FARRES et al., 2019) e portanto, uma ferramenta quimiométrica como o PLS-DA pode contribuir para uma maior segurança na avaliação dos resultados (ALVES; VALDERRAMA, 2015).

Figura 5 — Espectros NIR das amostras de orégano. (A) Espectros brutos. (B) Espectros após primeira suavização (—) amostras orgânicas. (—) amostras não orgânicas.

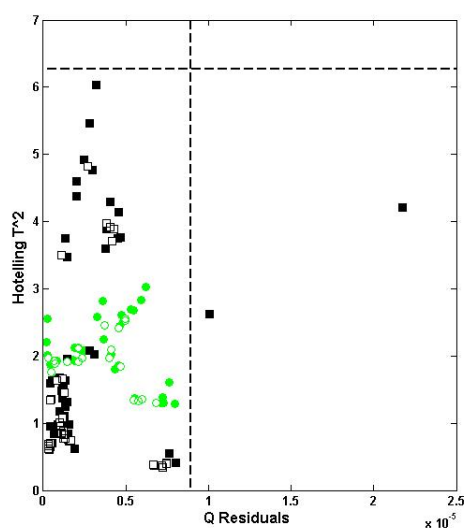


Fonte: Autoria própria (2020).

O modelo PLS-DA foi construído, com os dados centrados na média, empregando apenas duas VLs, e empregando validação cruzada em blocos contínuos de 10 amostras. A avaliação de *outliers* foi realizada a partir do gráfico de *Q Residuals* versus *Hotelling T²*, podendo ser visualizada na Figura 6. Através dessa figura verifica-se que duas amostras não- orgânicas da etapa de modelagem

apresentam resultados acima do limite de 95% para *Q Residuals*. Entretanto, essas mesmas amostras apresentam resultados dentro do limite de 95% para *Hotelling T²*. Dessa forma, nenhuma amostra foi identificada como *outlier*, uma vez que para tal atribuição a amostra deve apresentar, simultaneamente, resultados acima do limite de 95% para ambos os testes, (*Q Residuals* e *Hotelling T²*.)

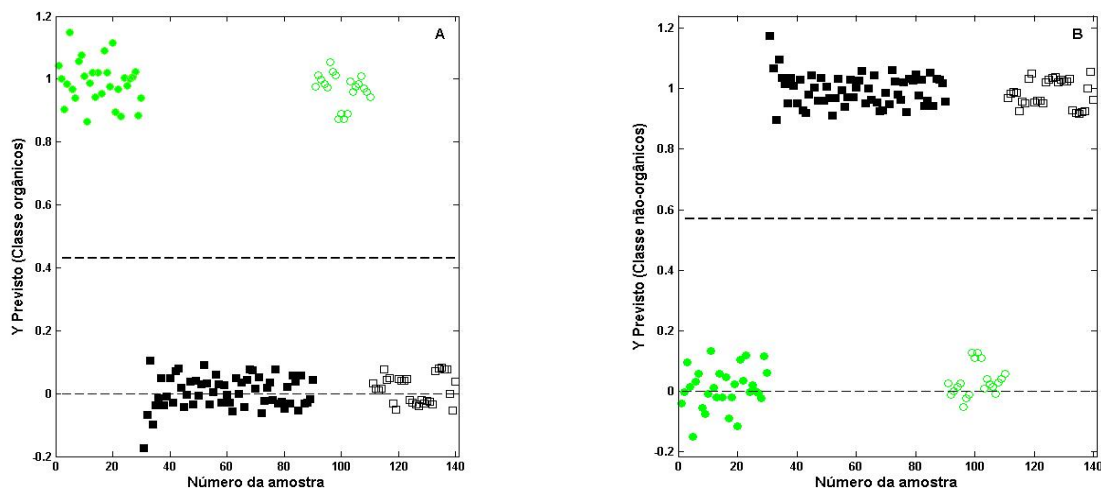
Figura 6 — *Q Residuals* versus *Hotelling T²*. (●) amostras orgânicas na modelagem. (○) amostras orgânicas na validação. (■) amostras não-orgânicas na modelagem. (□) amostras não-orgânicas na validação. (---) threshold.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 7 ilustra a distribuição das amostras de modelagem e validação para o modelo de autenticação, de onde pode-se observar uma separação nítida entre as amostras das classes orgânicas das não-orgânicas. Ainda, outros estudos abordam sobre a possibilidade do emprego da espectroscopia NIR na autenticação de alimentos orgânicos, como por exemplo açúcares (DE OLIVEIRA et al., 2020), morangos (AMODIO et al., 2017), maçãs (SONG et al., 2017), aspargos (SÁNCHEZ et al., 2013), e leite (LIU et al., 2018).

Figura 7 — Distribuição das amostras de modelagem e validação no modelo PLS-DA. (A) amostras orgânicas. (B) amostras não orgânicas. (●) amostras orgânicas na modelagem. (○) amostras orgânicas na validação. (■) amostras não-orgânicas na modelagem. (□) amostras não-orgânicas na validação.(---) threshold.



Fonte: Autoria própria (2020).

No modelo construído a sensibilidade e especificidade foram iguais a 1 para ambas as classes orgânicas e não- orgânicas, isso significa que o modelo foi eficaz para classificar corretamente todas as amostras das duas classes.

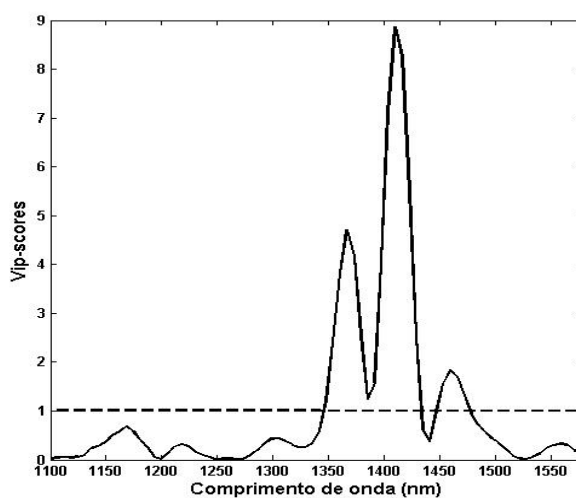
Resultados de sensibilidade e especificidade iguais a 1 foram alcançados na autenticação de açúcares orgânicos (cristal, demerara e mascavo) (DE OLIVEIRA et al., 2020). Valores próximos a 1 também foram ratificados na autenticação de morangos orgânicos (AMODIO et al., 2017), e na autenticação de óleo de soja de origem transgênica e não transgênicas (ALVES; VALDERRAMA, 2015).

Filés de robalo europeu orgânicos e liofilizados tiveram sua autenticidade avaliada através da espectroscopia NIR e modelagem por SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*). Esta metodologia classificou corretamente apenas 65% das amostras (TROCINO et al., 2012). Uma metodologia baseada na composição em ácidos graxos e PLS-DA foi proposta para autenticação de leite de vacas que receberam alimentação orgânica na Holanda. O modelo foi capaz de classificar corretamente apenas 70% das amostras orgânicas (CAPUANO et al., 2014).

A importância da variável na projeção (VIP – *Variable Importance in Projection*) foi determinada (VITALE et al., 2013), sendo destacado na Figura 8 as

regiões espectrais importantes para o modelo NIR/PLS-DA na autenticação do orégano orgânico. De acordo com este gráfico, as variáveis que apresentam valores de VIP maiores que '1' são as mais importantes na modelagem. Desta forma, a região do segundo overtone entre 1350 – 1430 nm e 1450 – 1480 nm destacam-se como importantes na autenticação do orégano orgânico e referem-se à absorção de ROH, ArOH, CONH₂, RNH₂, CONHR, CH, CH₂, e CH₃ (METROHM, 2014).

Figura 8 — VIP scores.



Fonte: Autoria própria (2020).

6 CONCLUSÕES

A espectroscopia NIR associada com a ferramenta quimiométrica PLS-DA mostrou-se capaz de autenticar amostras de orégano orgânico. O método proposto permitiu classificar corretamente 100% das amostras orgânicas em uma análise rápida e não destrutiva, com um mínimo de preparo da amostra.

Através do VIP scores observou-se que a região espectral do segundo overtone foi a responsável pela autenticação das amostras orgânicas.

A metodologia proposta contribui para diferenciação rápida das amostras de orégano, não necessita do emprego de reagentes e não gera resíduos tóxicos.

REFERÊNCIAS

- ALAMPRESE, C. et al. Detection of minced beef adulteration with turkey meat by UV-vis, NIR and MIR spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 225–232, 2013.
- ALMEIDA, M. R. et al. Classification of Amazonian rosewood essential oil by Raman spectroscopy and PLS-DA with reliability estimation. **Talanta**, v. 117, p. 305–311, 2013.
- ALVES, F. C. G. B. S.; VALDERRAMA, P. Ultraviolet spectroscopy and supervised pattern recognition methods for authentication of transgenic and non-transgenic soybean oils. **Analytical Methods**, v. 7, n. 22, p. 9702–9706, 2015.
- AMODIO, M. L. et al. Potential of NIR spectroscopy for predicting internal quality and discriminating among strawberry fruits from different production systems. **Postharvest Biology and Technology**, v. 125, p. 112–121, 2017.
- ANGOOD, K. M. et al. A comparison of organic and conventionally-produced lamb purchased from three major UK supermarkets: Price, eating quality and fatty acid composition. **Meat Science**, v. 78, n. 3, p. 176–184, 2008.
- AVOLA, R. et al. Oregano (*Origanum vulgare* L.) essential oil provides anti-inflammatory activity and facilitates wound healing in a human keratinocytes cell model. **Food and Chemical Toxicology**, v. 144, n. June, p. 111586, 2020.
- AZAD, T.; AHMED, S. Common milk adulteration and their detection techniques. **International Journal of Food Contamination**, v. 3, n. 1, 2016.
- BARKER, M.; RAYENS, W. Partial least squares for discrimination. **Journal of Chemometrics**, v. 17, n. 3, p. 166–173, 2003.
- BASRI, K. N. et al. Classification and quantification of palm oil adulteration via portable NIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 335–342, 2017.
- BÁZÁR, G. et al. NIR detection of honey adulteration reveals differences in water spectral pattern. **Food Chemistry**, v. 194, p. 873–880, 2016.
- BENCHAAR, C.; GREATHEAD, H. Essential oils and opportunities to mitigate enteric methane emissions from ruminants. **Animal Feed Science and Technology**, v. 166–167, p. 338–355, 2011.
- BIANCOLILLO, A. et al. Authentication of an Italian PDO hazelnut (“Nocciola Romana”) by NIR spectroscopy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 29, p. 28780–28786, 2018.
- BJORKLUND, E. A. et al. Fatty acid profiles, meat quality, and sensory attributes of organic versus conventional dairy beef steers. **Journal of Dairy Science**, v. 97, n. 3,

p. 1828–1834, 2014.

BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 240–250, 2002.

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

BOTONAKI, A.; MATTAS, K. Revealing the values behind convenience food consumption. **Appetite**, v. 55, n. 3, p. 629–638, 2010.

BRASIL. Lei nº 10.831, 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre agricultura orgânica e dá outras providências. **Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos**, p. 8, 2003.

BRAZINSKIENE, V. et al. Effect of farming systems on the yield, quality parameters and sensory properties of conventionally and organically grown potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers. **Food Chemistry**, v. 145, p. 903–909, 2014.

BRUNNER, T. A.; VAN DER HORST, K.; SIEGRIST, M. Convenience food products. Drivers for consumption. **Appetite**, v. 55, n. 3, p. 498–506, 2010.

CANADIAN GENERAL STANDARDS BOARD. Organic Production Systems: Aquaculture - General principles, management standards, and permitted substances lists. **National Standard of Canada**, v. CAN/CGSB-3, n. 1, p. 48, 2018.

CAPUANO, E. et al. Verification of fresh grass feeding, pasture grazing and organic farming by cows farm milk fatty acid profile. **Food Chemistry**, v. 164, p. 234–241, 2014.

CHASSY, A. W. et al. Three-year comparison of the content of antioxidant microconstituents and several quality characteristics in organic and conventionally managed tomatoes and bell peppers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 21, p. 8244–8252, 2006.

CHRISTY, A. A. et al. The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics. **Analytical Sciences**, v. 20, n. 6, p. 935–940, 2004.

CHUN, S. S. et al. Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 809–816, 2005.

COCCHI, M. et al. Durum wheat adulteration detection by NIR spectroscopy multivariate calibration. **Talanta**, v. 68, n. 5, p. 1505–1511, 2006.

CORNELISSEN, G. et al. Positive cueing: Promoting sustainable consumer behavior by cueing common environmental behaviors as environmental. **International Journal of Research in Marketing**, v. 25, n. 1, p. 46–55, 2008.

COSTA DE OLIVEIRA, V. et al. Respostas fisiológicas de plantas de orégano (*Origanum vulgare* L.) cultivadas sob malhas coloridas e fertilizantes orgânicos. **Revista Colombiana de Ciências Hortícolas**, v. 11, n. 2, p. 400–407, 2017.

CRECENTE-CAMPO, J. et al. Color, anthocyanin pigment, ascorbic acid and total phenolic compound determination in organic versus conventional strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch, cv Selva). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 28, n. 1, p. 23–30, 2012.

CUEVAS, F. J. et al. Assessment of premium organic orange juices authenticity using HPLC-HR-MS and HS-SPME-GC-MS combining data fusion and chemometrics. **Food Control**, v. 82, p. 203–211, 2017.

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

EL-SAYED, S. M.; YOUSSEF, A. M. Potential application of herbs and spices and their effects in functional dairy products. **Heliyon**, v. 5, n. 6, p. e01989, 2019.

EMBUSCADO, M. E. **Bioactives from spices and herbs**. [s.l.] Elsevier, 2018.

FALGUERA, V.; ALIGUER, N.; FALGUERA, M. An integrated approach to current trends in food consumption: Moving toward functional and organic products? **Food Control**, v. 26, n. 2, p. 274–281, 2012.

FAO. **Sustainable Diets and Biodiversity**. Rome, Italy: FAO Headquarters. 2010: 3-5 November 2010, 2012. v. 1.

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

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. [s.l.] Editora da Unicamp, 2015.

FIBL & IFOAM - ORGANIC INTERNATIONAL. **The World Of Organic Agriculture. Statistics & emerging trends 2020**. [s.l.: s.n.].

FIRMANI, P. et al. Authentication of “Avola almonds” by near infrared (NIR) spectroscopy and chemometrics. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 82, n. April, p. 103235, 2019a.

FIRMANI, P. et al. Near infrared (NIR) spectroscopy-based classification for the authentication of Darjeeling black tea. **Food Control**, v. 100, n. January, p. 292–299, 2019b.

FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MANDRELL, R. E. Bactericidal activities of plant essential oils and some of their isolated constituents against *Campylobacter jejuni*,

Escherichia coli, Listeria monocytogenes, and Salmonella enterica. **Journal of Food Protection**, v. 65, n. 10, p. 1545–1560, 2002.

GAD MOHSEN, M.; DACKO, S. An extension of the benefit segmentation base for the consumption of organic foods: A time perspective. **Journal of Marketing Management**, v. 29, n. 15–16, p. 1701–1728, 2013.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 185, p. 1–17, 1 jan. 1986.

GOVARIS, A. et al. The antimicrobial effect of oregano essential oil, nisin and their combination against Salmonella Enteritidis in minced sheep meat during refrigerated storage. **International Journal of Food Microbiology**, v. 137, n. 2–3, p. 175–180, 2010.

GRANATA, G. et al. Essential oils encapsulated in polymer-based nanocapsules as potential candidates for application in food preservation. **Food Chemistry**, v. 269, n. June, p. 286–292, 2018.

GSCHWANDTNER, A. The Organic Food Premium: A Local Assessment in the UK. **International Journal of the Economics of Business**, v. 25, n. 2, p. 313–338, 2018.

HAMMERSHØJ, M.; JOHANSEN, N. F. Review: The effect of grass and herbs in organic egg production on egg fatty acid composition, egg yolk colour and sensory properties. **Livestock Science**, v. 194, p. 37–43, 2016.

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

HSU, C. L.; CHEN, M. C. Explaining consumer attitudes and purchase intentions toward organic food: Contributions from regulatory fit and consumer characteristics. **Food Quality and Preference**, v. 35, p. 6–13, 2014.

IFOAM. **Principles of Organic Agriculture**. Disponível em: <<https://www.ifoam.bio/why-organic/shaping-agriculture/four-principles-organic>>.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer Aided Design of Experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137–148, 1969.

KINTZIOS, S. E. **Medicinal and Aromatic Plants- Industrial Profiles, Oregano**. Taylor & F ed. [s.l: s.n.].

KIVILOMPOLO, M.; OBÛRKA, V.; HYÖTYLÄINEN, T. Comparison of GC-MS and LC-MS methods for the analysis of antioxidant phenolic acids in herbs. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 881–887, 2007.

LAI, P.; ROY, J. Antimicrobial and Chemopreventive Properties of Herbs and Spices. **Current Medicinal Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1451–1460, 2004.

LAIRON, D. Nutritional quality and safety of organic food. **Sustainable Agriculture**, v. 2, p. 99–110, 2009.

LIMA, S. K. et al. Produção e consumo de produtos orgânicos no mundo e no Brasil. **Ipea**, p. 52, 2019.

LIN, J. et al. Purchasing organic food with social commerce: An integrated food-technology consumption values perspective. **International Journal of Information Management**, v. 51, n. November, p. 102033, 2020.

LINDSAY HERMAN. **Herb & Spice Companion: The Complete Guide to over 100 Herbs & Spices**. Wellfleet ed. New York, NY: [s.n.].

LIU, N. et al. Evaluation of portable near-infrared spectroscopy for organic milk authentication. **Talanta**, v. 184, n. December 2017, p. 128–135, 2018.

LIU, R.; PIENIAK, Z.; VERBEKE, W. Consumers' attitudes and behaviour towards safe food in China: A review. **Food Control**, v. 33, n. 1, p. 93–104, 2013.

LOIZZO, M. R. et al. Chemical analysis, antioxidant, antiinflammatory and anticholinesterase activities of *Origanum ehrenbergii* Boiss and *Origanum syriacum* L. essential oils. **Food Chemistry**, v. 117, n. 1, p. 174–180, 2009.

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

MARTINS, E. R.; CASTRO, D. M.; CASTELLANI, D. C.; DIAS, J. E. **Plantas Medicinais**. Viçosa:UFV ed. [s.l: s.n.].

MEAS, T. et al. Substitutes or complements? Consumer preference for local and organic food attributes. **American Journal of Agricultural Economics**, v. 97, n. 4, p. 1044–1071, 2015.

METROHM. NIR Spectroscopy Chemometrics. 2014.

MOORE-NEIBEL, K. et al. Antimicrobial activity of oregano oil against antibiotic-resistant *Salmonella enterica* on organic leafy greens at varying exposure times and storage temperatures. **Food Microbiology**, v. 34, n. 1, p. 123–129, 2013.

NUTTAVUTHISIT, K.; THØGERSEN, J. The Importance of Consumer Trust for the Emergence of a Market for Green Products: The Case of Organic Food. **Journal of Business Ethics**, v. 140, n. 2, p. 323–337, 2017.

OCAÑA-FUENTES, A. et al. Supercritical fluid extraction of oregano (*Origanum vulgare*) essential oils: Anti-inflammatory properties based on cytokine response on THP-1 macrophages. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 6, p. 1568–1575, 2010.

ORGANIS. **Qual o tamanho do mercado de orgânicos no Brasil ?** Disponível em:

https://organis.org.br/pensando_organico/qual-o-tamanho-do-mercado-de-organicos-no-brasil/.

PARK, J. B. Identification and quantification of a major anti-oxidant and anti-inflammatory phenolic compound found in basil, lemon thyme, mint, oregano, rosemary, sage, and thyme. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 62, n. 6, p. 577–584, 2011.

PEŠTEK, A.; AGIC, E.; CINJAREVIC, M. Segmentation of organic food buyers: an emergent market perspective. **British Food Journal**, v. 120, n. 2, p. 269–289, 2018.

RANA, J.; PAUL, J. Consumer behavior and purchase intention for organic food: A review and research agenda. **Journal of Retailing and Consumer Services**, v. 38, n. February, p. 157–165, 2017.

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

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1639–1643, 1964.

SCHTTER, O. Report submitted by the Special Rapporteur on the right to food. **General Assembly**, p. 1–12, 2011.

SHAN, B. et al. Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 20, p. 7749–7759, 2005.

SHAN, B. et al. Potential application of spice and herb extracts as natural preservatives in cheese. **Journal of Medicinal Food**, v. 14, n. 3, p. 284–290, 2011.

SKOOG D. A. **Fundamentos de Química Analítica**. [s.l: s.n.]. v. 15

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

SOUZA, M. . **Determinação atributos físicos do solo por espectroscopia no infravermelho próximo e regressão por quadrados mínimos parciais**. xxxiv Congresso Brasileiro. **Anais...** Florianópolis -SC: 2013.

SUCIU, N. A.; FERRARI, F.; TREVISAN, M. Organic and conventional food: Comparison and future research. **Trends in Food Science and Technology**, v. 84, p. 49–51, 2019.

TALHAOUI, N. et al. Phenolic compounds in olive leaves: Analytical determination, biotic and abiotic influence, and health benefits. **Food Research International**, v. 77, p. 92–108, 2015.

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

TUOMISTO, H. L. et al. Does organic farming reduce environmental impacts? - A meta-analysis of European research. **Journal of Environmental Management**, v. 112, n. 834, p. 309–320, 2012.

VALDERRAMA, L. et al. Espectroscopia Uv-Vis e Método Quimiométrico na Avaliação de Adulterações e Fraudes em Azeite de Oliva Extra Virgem. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, v. 5, n. 2, p. 32–40, 2014.

VALDERRAMA, L.; VALDERRAMA, P. Nondestructive identification of blue pen inks for documentoscopy purpose using iPhone and digital image analysis including an approach for interval confidence estimation in PLS-DA models validation. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 156, p. 188–195, 2016.

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

VAN DOORN, J.; VERHOEF, P. C. Willingness to pay for organic products: Differences between virtue and vice foods. **International Journal of Research in Marketing**, v. 28, n. 3, p. 167–180, 2011.

VERMA, R. S. et al. Changes in the essential oil content and composition of *Origanum vulgare* L. during annual growth from Kumaon Himalaya. **Current Science**, v. 98, n. 8, p. 1010–1012, 2010.

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

WILLER, H.; LERNOUD, J. **The World of Organic Agriculture. Statistics and emerging trends 2019. Research institute of organic agriculture (FiBL) & international federation of organic agriculture movements (IFOAM). Frick (CH), bonn (DE). [s.l: s.n.]**.

WOJDYŁO, A.; OSZMIAŃSKI, J.; CZEMERYŚ, R. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. **Food Chemistry**, v. 105, n. 3, p. 940–949, 2007.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, n. 1–3, p. 37–52, 1 ago. 1987.

YU, X. et al. Advances of organic products over conventional productions with respect to nutritional quality and food security. **Acta Ecologica Sinica**, v. 38, n. 1, p. 53–60, 2018.

ZHAO, Y. et al. Authentication of organic pork and identification of geographical origins of pork in four regions of China by combined analysis of stable isotopes and multi-elements. **Meat Science**, p. 108129, 20 mar. 2020.