

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

HÉLIDE NELLY GOMES

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO E QUIMIOMETRIA PARA DIFERENCIAÇÃO DO TIPO
DE CULTIVO DE ALFACES (*LACTUCA SATIVA*) E COUVES
(*BRASSICA OLERACEA*)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2017

HÉLIDE NELLY GOMES

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO E QUIMIOMETRIA PARA DIFERENCIAÇÃO DO TIPO
DE CULTIVO DE ALFACES (*LACTUCA SATIVA*) E COUVES
(*BRASSICA OLERACEA*)**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação,
apresentada à disciplina de trabalho de conclusão
de curso do Departamento Acadêmico de Tecno-
logia e Engenharia de Alimentos da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná como requisito para
obtenção do título de engenheira de alimentos.

Orientadora: Dr^a Prof^a Ailey Aparecida Tanamati

Co-orientador: Dr^o Prof^o Paulo Henrique Março

CAMPO MOURÃO

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa
Coordenação dos cursos de Tecnologia e Engenharia de
Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E
QUIMIOMETRIA PARA DIFERENCIAÇÃO DO TIPO DE CULTIVO DE ALFACE
CRESPA (*Lactuca Sativa*) E COUVE MANTEIGA (*Brassica*)

Por

HÉLIDE NELLY GOMES

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 30 de Novembro de 2017 às 15h30min como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Ailey Aparecida Coelho Tanamati

Prof^a Orientadora

Paulo Henrique Março

Prof^o Co-orientador

Prof^o Augusto Tanamati (Banca Examinadora)

Prof^a Renata B. Fuchs (Banca Examinadora)

O Termo de Aprovação original assinado pela Banca examinadora encontra-se na
Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR -CM.

À memória de meu avô, Silvino Gomes

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e forças para chegar até aqui.

A Eliana e Idê Gomes, minha mãe e avó, pelo amor, cuidado e orações, é uma satisfação imensa tê-las ao meu lado neste período de graduação, pois muitas pessoas não tem essa oportunidade de estudar e ter os pais por perto, apoiando e incentivando.

A UTFPR-CM, a todos os professores, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior.

A minha professora orientadora Ailey Tanamati, pelo suporte, paciência, conselhos, correções e incentivos, me fazendo sempre acreditar que conseguiria e era capaz.

Ao meu professor coorientador Paulo Henrique Março, pela oportunidade e boa vontade em nos ceder o equipamento para nossas análises, e nos dando suporte no tratamento dos dados para este trabalho, além das dicas e sugestões sempre muito úteis.

Aos engenheiros de alimentos e amigos Luiza Leme e Silvio José, mestrandos de engenharia e tecnologia de alimentos (PPGTA - Programa de pós-graduação de engenharia e tecnologia de alimentos da UTFPR), pelo suporte na coleta e pré-tratamento de dados.

Aos amigos Alessandro Teixeira e Michel Fiuza por contribuírem com vossas amizades e escrita deste trabalho de conclusão.

Aos meus amigos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação. Muitos não estão mais aqui, pois estou sendo a última formanda da turma. Mas sei que todos estiveram e estão torcendo e acreditando em mim. A todos o meu muito obrigada!

O que me preocupa não é nem o grito dos corruptos, dos violentos, dos desonestos, dos sem caráter, dos sem ética... O que me preocupa é o silêncio dos bons. Martin Luther King Jr.

RESUMO

GOMES, Héliide. UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E QUIMIOMETRIA PARA DIFERENCIAÇÃO DO TIPO DE CULTIVO DE ALFACES (*LACTUCA SATIVA*) E COUVES (*BRASSICA OLERACEA*). 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de engenharia de alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

Afim de evitar fraudes e que o termo “alimento orgânico” seja utilizado erroneamente, o desenvolvimento de métodos de análises que não sejam dispendiosos, demorados e caros, são cada vez mais necessários. A espectroscopia de reflectância de infravermelho próximo (NIR) é sugerido como uma possível alternativa às metodologias comumente utilizadas, por ser uma técnica idealmente capaz de permitir distinções de forma rápida, ambientalmente correta, não destrutiva e não invasiva de amostras. Desta forma, este trabalho propõe uma metodologia para a diferenciação de alfaces e couves cultivadas convencional, doméstica e orgânica através do NIR aliado ao método quimiométrico de Análise de Componentes Principais (PCA) que determina a combinação de variáveis que descreve a maior variabilidade dos dados. Este trabalho teve por objetivo a utilização da região no NIR associada a métodos quimiométricos para a construção de modelos multivariados de alface, diferenciando as convencionais das orgânicas. No desenvolvimento do estudo na primeira parte foram adquiridas 12 amostras de alfaces convencionais, 6 hidropônicas e 6 orgânicas, analisadas em triplicata. As amostras se apresentaram em sua muito semelhantes entre si, mas as amostras orgânicas sofreram influência significativa das vibrações de moléculas compostas por H_2O , CH , CH_2 , CH_3 , $ArOH$, ROH , RNH_2 , $ArCH$ e $CONHR$, enquanto as demais foram menos influenciadas por essas vibrações moleculares. Na segunda parte do desenvolvimento do trabalho, construiu-se uma horta o mais próximo de orgânica possível, utilizando apenas composto orgânico de ovinos, onde plantou-se couve-manteiga e alface-crespa. Para a amostragem foram adquiridas 6 amostras de alfaces convencionais - AC, 6 de cultivadas - ACULT, 9 amostras de couve convencional (e 6 cultivadas (CCULT), analisadas em triplicata. A região de maior vibração foi em 1400 – 1500 nm, sendo atribuída às amostras de convencionais, essa região é característica de H_2O , CH , CH_2 , CH_3 , $ArOH$, ROH , RNH_2 , $ArCH$ e $CONHR$, novamente. A diferença pode ser atribuída pela influência que os defensivos agrícolas causam nestas moléculas. Porém, para essa afirmação, seriam necessárias análises cromatográficas confirmatórias. Estes resultados sugerem que a metodologia proposta pode ser uma ferramenta eficiente para a triagem de alfaces orgânicas.

Palavras-chave: Alface hidropônica, orgânica, quimiometria,

ABSTRACT

GOMES, Héliide. USE OF NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRICS FOR THE DIFFERENCE OF LETTUCE AND CABBAGE. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de engenharia de alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

In order to avoid fraud and that the term "organic food" is misused, the development of non-expensive, time-consuming and expensive methods of analysis is increasingly necessary. Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) is suggested as a possible alternative to the commonly used methodologies, as it is ideally capable of allowing fast, environmentally correct, non-destructive and non-invasive specimen distinctions. In this way, this work proposes a methodology for the differentiation of lettuces and cabbages cultivated conventional, domestic and organic through NIRS allied to the chemometric method of Principal Component Analysis (PCA). The Principal Component Analysis (PCA) method determines the combination of variables that describes the greatest variability of the data. The objective of this work was the use of Near Infrared Spectroscopy (NIR) associated to chemometric methods (PCA) for the construction of multivariate models of lettuce, differentiating the conventional ones from the organic ones. In the development of the study in the first part, 12 samples of conventional lettuces, 6 hydroponics and 6 organic, were analyzed in triplicate. The samples appeared to be very similar to each other, but the organic samples were significantly influenced by the vibrations of molecules composed of H_2O , CH , CH_2 , CH_3 , $ArOH$, ROH , RNH_2 , While the others were less influenced by these molecular vibrations. In the second part of the development of the work, a garden was built as close to organic as possible, using only organic compost of sheep, where it was planted cabbage-butter and crisp lettuce. For the sampling, 6 samples of conventional lettuces (AC), 6 of cultivated (ACULT), 9 samples of conventional cabbage (CC) and 6 cultivars (CCULT) were obtained, analyzed in triplicate. The region of greatest vibration was at 1400 - 1500 nm, being assigned to the samples of conventional, that region is characteristic of H_2O , CH , CH_2 , CH_3 , $ArOH$, ROH , RNH_2 , $ArCH$ and $CONHR$, again. The difference can be attributed to the influence that agricultural pesticides cause on these molecules. However, for this assertion, confirmatory chromatographic analyzes would be required. These results suggest that the proposed methodology can be an efficient tool for the sorting of organic lettuces.

Keywords: Hydroponic lettuce, organic, chemometrics, near infrared spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Região espectroscópica	21
FIGURA 3.2 – Algumas regiões importantes empregadas na espectroscopia	23
FIGURA 3.3 – Representação esquemática dos modos vibracionais fundamentais da molécula de água	24
FIGURA 3.4 – Vibrações e absorções do grupo hidroxila	24
FIGURA 5.1 – Resíduos em função do “leverage” para as amostras de alface	33
FIGURA 5.2 – Escores de PCA (PC2 vs PC3) dos espectros adquiridos na região do infravermelho próximo para os diferentes cultivos de alface	33
FIGURA 5.3 – Pesos (PC2 vs PC3) referentes as separações dos diferentes cultivos de alface	34
FIGURA 5.4 – Espectros NIR (A) brutos das amostras de alfaces e (B) após suavização pelo algoritmo proposto por Savitzky-Golay	35
FIGURA 5.5 – Escores de PCA (utilizando apenas PC1) dos espectros adquiridos na região NIR para os cultivos de alfaces (A) e os loadings (B) após segunda derivada	36
FIGURA 5.6 – Espectros NIR (A) brutos das amostras de couves e (B) após suavização pelo algoritmo proposto por Savitzky-Golay	37
FIGURA 5.7 – Escores de PCA (utilizando apenas PC1) dos espectros adquiridos na região do IV próximo para os cultivos de alfaces (A) e os espectros (B) após derivada	37

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.2 – Tipo de cultivo de alfaces.	28
TABELA 4.3 – Identificação das amostras de alface-crespa	31
TABELA 4.4 – Identificação das amostras de couves.	31

LISTA DE SIGLAS

NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (do inglês <i>Near Infrared</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês <i>Principal Component Analysis</i>)
AC	Alfaces Convencionais
ACULT	Alfaces Cultivadas
MIR	Espectroscopia no Infravermelho Médio (do inglês, <i>Middle Infrared</i>)
FIR	Espectroscopia no Infravermelho distante (do inglês, <i>Far Infrared</i>)
PLS	Análise de Quadrados Mínimos Parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares</i>)
EMATER	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural
PPCO	Programa Paranaense de Certificação de Produtos Orgânicos
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
LC-MS/MS	Espectrometria de Massas em Série
SINDIVEG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal
ADAPAR	Agência de Defesa Agropecuária do Paraná
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
SDA	Secretaria de Defesa Agropecuária
MS	Ministério da Saúde
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
CTA	Comitê Técnico de Assessoramento para Agrotóxicos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
CC	Couve Convencional
CCULT	Couve Cultivada
MSC	Correção de Espalhamento Multiplicativo (do inglês <i>Multi Scattering Correction</i>)
SVD	Decomposição em Valores Singulares (do inglês <i>Singular Value Decomposition</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	ORGÂNICOS E CONVENCIONAIS	16
3.2	AGROTÓXICOS	18
3.2.1	O registro dos agrotóxicos	19
3.3	MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS	20
3.3.1	Espectroscopia de infravermelho próximo	22
3.3.2	Métodos de medição	25
3.4	QUIMIOMETRIA	26
3.4.1	Análise de componentes principais	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	PARTE I	28
4.1.1	Levantamento de dados	28
4.1.2	Amostragem e análise espectral	28
4.2	PARTE II	29
4.2.1	Plantio das amostras de controle cultivadas	29
4.2.2	Preparo do solo	29
4.2.3	Preparo das mudas e plantio	30
4.3	AMOSTRAS CONVENCIONAIS	30
4.4	ANÁLISE ESPECTRAL	31
4.4.1	Alface - crespa	31
4.4.2	Couve - manteiga	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	PARTE I	32
5.1.1	Análise espectral	32
5.2	PARTE II	34
5.2.1	Análise espectral	34
6	CONCLUSÃO	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Fatores como a sustentabilidade e alimentação saudável influenciam no cultivo e na comercialização de produtos denominados orgânicos e impulsionam a busca por melhorias na qualidade dos alimentos e por alimentação saudável (NETO et al., 2010).

As certificadoras de alimentos orgânicos afirmam de autenticá-los os alimentos orgânicos realizam procedimentos analíticos tradicionais utilizados no controle de qualidade, porém esses métodos apresentam limitações por exigirem muito trabalho, e tempo de operação, necessitam de mão de obra qualificada e apresentam caráter destrutivo das amostras, além de gerarem resíduos químicos, devido ao uso de solventes orgânicos. Por isso, é interessante o desenvolvimento de métodos eficientes, rápidos e ambientalmente corretos (CACHO et al., 2003).

Segundo Silvério et al. (2012) os resíduos de agrotóxicos podem ser determinados principalmente por análise cromatográfica, tanto líquida quanto gasosa, utilizando-se uma variedade de detectores. Em muitos casos, a cromatografia gasosa tem sido a técnica selecionada para a análise de agrotóxicos em frutas e hortaliças (ANASTASSIADES et al., 2003). Porém, são técnicas demoradas, utilizam solventes orgânicos, caras e exigem mão-de-obra muito qualificada.

A possibilidade de quantificar o analito sem a necessidade de separá-lo da matriz é uma grande vantagem da espectroscopia NIR em relação às técnicas de separação, como a cromatografia líquida de alta eficiência, uma vez que o desenvolvimento de métodos analíticos exige pouco ou nenhum tratamento da amostra, minimizando a geração de resíduos. Além disso, o tempo de preparo da amostra normalmente é muito inferior em relação aos métodos cromatográficos e, conseqüentemente, o custo das análises também reduzido (PASQUINI, 2003; PAULA et al., 2007; BEVILACQUA et al., 2013).

Diferentes tipos de sensores ópticos podem ser empregados com o objetivo de se extrair a informação analítica desejada de uma amostra, os sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio têm um espaço fundamental no desenvolvimento de métodos analíticos simples, robustos e de baixo custo. Os avanços recentes na área de miniaturização e no de-

envolvimento de fibras ópticas de qualidade transparentes na região do infravermelho deverão possibilitar dispositivos cada vez menores e capazes de responder às mais diversas demandas analíticas (LIMA et al., 2009).

As medidas baseadas na luz e outras formas de radiação eletromagnética são amplamente empregadas em química analítica. As interações da radiação com a matéria são o objeto de estudo da ciência da espectroscopia. Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. (BEEBE; KOWALSKI, 1987; SKOOG DOUGLAS A., 2010).

Como quase todas espécies moleculares absorvem na região do infravermelho, o NIR oferece potencial para a determinação de um número grande de substâncias. Esta região é dividida em três faixas denominadas de Infravermelho Próximo (NIR, do inglês, *near infrared*) que de acordo com Pasquini (2003), estende-se desde o final da região visível de maior comprimento de onda em cerca de 750 nm até 2.500 nm ou em número de onda 13.000 a 4.000 cm^{-1} . A espectroscopia de infravermelho médio (MIR) que compreende a região em comprimento de onda de 2.500 a 5.000 nm e a Espectroscopia de Infravermelho Distante (FIR), que compreende a região espectral 5.000 a 100.000 nm de acordo com os tipos de aplicações e de instrumentação. As aplicações mais importantes da região espectral do NIR encontram-se em análises quantitativa de materiais industriais, agrícolas e em controle de processos (SKOOG DOUGLAS A., 2010; NETO et al., 2010).

De acordo com Burns e Ciurczak (2007) a espectroscopia no infravermelho próximo é um tipo de espectroscopia vibracional que emprega radiação eletromagnética na faixa de energia de $2,65 \cdot 10^{-19}$ a $7,96 \cdot 10^{-20}$ J, a qual corresponde à faixa de comprimentos de onda de 750 a 2.500 nm (ou números de onda de 13.300 a 4.000 cm^{-1}). Nesta região são detectadas as vibrações de primeiro, segundo e terceiro sobretons (*overtones*) de bandas fundamentais observadas no infravermelho médio bem como as bandas de combinação. Sobretons são transições múltiplas das transições fundamentais, ou seja, acontecem do nível vibracional fundamental $n = 0$ para os diversos níveis vibracionais $n = 2, 3, 4, \dots$

A sobreposição de muitos sobretons e bandas de combinação leva à falta de especificidade espectral na região NIR, ao contrário da região do infravermelho médio, onde picos específicos podem ser atribuídos a diferentes grupos químicos (PASQUINI, 2003). Por apresentarem alta anarmonicidade e grande momento de dipolo, as principais bandas de absorção na região do infravermelho próximo são relacionadas à sobretons e bandas de combinação das transições vibracionais fundamentais dos grupos: $C - H$, $N - H$, $O - H$ e $S - H$.

Os espectros obtidos podem possuir vários formatos, como linear em comprimento de

onda, com correção de linha de base, além de espectros derivativos e suavizados. Algoritmos diversos (como os de Fourier e Savitzky-Golay) são frequentemente utilizados para a obtenção dos espectros derivados. Na espectrofotometria derivativa, os espectros são obtidos colocando-se em um gráfico a primeira derivada, ou uma derivada de ordem mais alta, da absorbância em função do comprimento de onda, algumas vezes esses gráficos são úteis revelando detalhes espectrais que não foram observados em espectros comuns. As informações adicionais em um espectro derivado tornam possíveis diferenciar compostos com sobreposição espectral, ou seja, otimizando as características espectrais (OJEDA et al., 1995).

Uma vantagem da espectrofotometria derivativa é a determinação simultânea de dois ou mais componentes em misturas. E uma desvantagem, é a degradação na relação sinal/ruído. Entretanto, em algumas partes das UV-vis e NIR a razão sinal/ruído não é um fator limitante, ou seja, mesmo que este sofra degradação pela diferenciação, métodos de suavização podem ser aplicados para ajudar a melhorar a precisão (KITAMURA; HOZUMI, 1987).

Vários métodos foram propostos para a análise quantitativa de compostos. Mas recentemente, técnicas estatísticas multivariadas, como a análise de quadrados mínimos parciais (PLS) e de PCA, são utilizados para determinar compostos químicos (SKOOG DOUGLAS A., 2010).

Os estudos sugeridos nesta pesquisa buscaram oferecer uma metodologia que traga vantagens tais como baixo custo, mínimo preparo de amostra e mínima utilização de reagentes químicos e, principalmente, a utilização de técnicas rápidas e ambientalmente corretas para serem implementadas na rotina de laboratórios ou senão pelo menos ser utilizada como uma ferramenta eficiente para a triagem de hortaliças orgânicas visto que fraudes quanto ao tipo de cultivo dificilmente seriam avaliadas de forma eficiente em tempo hábil devido ao caráter perecível destas cultivares. Neste trabalho, os espectros foram obtidos na região espectral do NIR, através de um espectrofotômetro MicroNIRTM 1700 JDSU Uniphase Corporation®, afim de obter uma diferenciação entre hortaliças (alface hidropônica, alface-crespa - *Lactuga sativa* e couve-manteiga - *Brassica oleracea*) convencionais e sem adição de agrotóxicos. A diferenciação foi realizada usando procedimento de primeira e segunda derivada com a aplicação do algoritmo de suavização proposto por Savitzky-Golay, utilizando a Análise de Componentes Principais (PCA), como a técnica estatística multivariada. Os algoritmos foram executados em ambiente computacional Matlab, devido principalmente à elevada aceitação e versatilidade deste programa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade do NIR de diferenciar as culturas de alfaces e couves produzidas convencional e organicamente e propô-lo como uma metodologia alternativa para a diferenciação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar um levantamento, junto a Emater EMATER das hortaliças orgânicas produzidas na região de Campo Mourão - PR;
- Cultivar duas espécies de hortaliças, alface-crespa (*Lactuca sativa*) e couve-manteiga (*Oleracea brassica*) sem adição de agrotóxicos e ambiente doméstico;
- Adquirir em estabelecimento comercial local amostras de alface e couve cultivadas de forma convencional e ausente de agrotóxicos;
- Obter espectros na região do NIR das hortaliças cultivadas e adquiridas;
- Utilizar a quimiometria para o tratamento dos dados obtidos pelo NIR.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ORGÂNICOS E CONVENCIONAIS

Segundo Murate (2017) hoje no País já existem cerca de 11.500 propriedades dedicadas a este tipo de cultivo, em uma área total de aproximadamente 1,5 milhão de hectares, onde 70% pertence a agricultores familiares. Segundo o Ministério da Agricultura, o crescimento anual da agricultura orgânica já é de 30% e o faturamento supera de 2,5 bilhões de reais por ano. O Brasil supri cerca de 4% do consumo mundial de orgânicos. A agricultura orgânica tem como objetivo disponibilizar ao mercado alimentos mais saudáveis, produzidos sem a utilização de químicos, adotando práticas de agricultura sustentável e ecologicamente corretas. Para obter êxito na produção orgânica, busca-se o equilíbrio entre as plantas, o solo e o ambiente de produção. Um importante fator para regularização deste mercado é a certificação de produto orgânico. O Instituto biodinâmico (IBD) é o maior certificador da América Latina e o único brasileiro com credenciamento internacional.

Segundo a EMATER (2016) o Paraná tem uma produção de 130 mil toneladas de alimentos orgânicos por ano, contando com o maior número de propriedades certificadas para a produção de orgânicos, são 1.966 propriedades, de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, atrás apenas do Rio Grande do Sul. Entre os principais alimentos orgânicos estão as hortaliças, que mantêm um crescimento de 20 a 30% no ano devido ao rápido ciclo de plantação e colheita. Fazem parte desse grupo alface, repolho, tomate, cenoura, pimentão, pepino, abobrinha, couve-flor, brócolis, beterraba, rabanete, batata e cebola.

O bom desempenho do Estado se deve, principalmente, ao Programa Paranaense de Certificação de Produtos Orgânicos (PPCO), o único programa público no País a orientar e capacitar os produtores, auditar e certificar a produção de alimentos orgânicos. O programa permite a interação do profissional com o agricultor, promovendo a troca de conhecimento, acompanhando e capacitando os agricultores que pretendem trocar a produção convencional para a orgânica formando mão de obra qualificada para o Estado, promovendo a inserção de produtos com o selo “Orgânico Brasil” no mercado. Para que o agricultor receba a certificação,

a propriedade deve atender a uma série de normas, que inclui a troca de agrotóxicos e insumos químicos por técnicas agroecológicas, preservação dos ecossistemas, promoção do uso saudável do solo e da água e adotar critérios de comércio justo (EMATER, 2016).

A certificação é auditada pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR). Os alimentos orgânicos produzidos em propriedades rurais e certificados pelo Tecpar podem ser encontrados em três categorias: origem animal, vegetal e em processamento.

As técnicas utilizadas na agricultura orgânica buscam mobilizar harmoniosamente todos os recursos disponíveis na unidade de produção, com base na reciclagem de nutrientes e maximização do uso de insumos orgânicos gerados in loco. Busca-se também reduzir o impacto ambiental e a poluição; evitar a mecanização pesada; utilizar, quando necessário, tratores leves, aração superficial ou plantio direto que aumentem a produtividade; minimizar a dependência externa das matérias primas; otimizar o balanço energético da produção; produzir alimentos baratos e de alta qualidade biológica; suprir necessidades nacionais internas e gerar excedentes exportáveis. Na entre-safra, o uso de adubação verde ou de plantas de cobertura contribui para o controle da erosão, proporciona proteção ao solo, recicla nutrientes, evita perdas causadas principalmente por lixiviação, assim como melhora as propriedades físicas do solo (BRITO et al., 2005).

Segundo Roel (2016) a prática industrializada da agricultura busca a maximização produtiva e baseia-se em utilização de alta tecnologia, explicando os custos de produção. Nessa agricultura “convencional”, a produtividade é condicionada ao uso de fertilizantes. A pouca diversidade genética é uma regra geral e a mecanização agrícola é uma constante, transformando o solo em substrato morto. A dependência desse pacote tecnológico tornou-se pré-requisito para financiamentos bancários, que “obrigam” os agricultores a adquirir insumos e equipamentos, muitas vezes desnecessários.

Este sistema de produção é considerado ineficiente, mesmo com uso tão intensivo de agrotóxicos, pois as pragas agrícolas desenvolvem mecanismos para persistir nos campos. Com isso, a agricultura química vem apresentando resultados ruins na relação produtividade x custos de produção e deixando os agricultores cada vez mais com margens de lucro menores. Somente a produção em escala é capaz de proporcionar ganhos satisfatórios. É importante observar que mesmo em grande escala o sistema de produção convencional oferece prejuízo e só consegue se manter ativo por ser fortemente subsidiado pelo Estado, com a bancada ruralista ano após ano renegociando e anistiando dívidas do setor (ANA, 2011).

Nos últimos anos aumentou o uso de agrotóxicos mais polares, por apresentarem menor persistência e toxicidade ao meio ambiente, ao contrário dos apolares. E compostos polares

são menos adequados para análise por cromatografia gasosa, o que implica no uso de técnicas alternativas como a cromatografia líquida de alta eficiência (LC-MS/MS) acoplada à espectrometria de massas, sendo esta a melhor escolha para estes tipos de compostos, onde a (LC) é efetiva na separação dos analitos, enquanto que a espectrometria de massas em série (MS/MS) permite a sua identificação. Neste sentido as técnicas (GC-MS/MS) e (LC-MS/MS) têm sido consideradas como sendo as mais modernas e avançadas em análises de resíduos de agrotóxicos (FRENICH et al., 2005).

3.2 AGROTÓXICOS

A aplicação de agrotóxicos conta com um importante papel no crescimento da agricultura, evitando grandes perdas originadas pela existência de pragas, porém podem gerar resíduos no ar, solo e na água, expondo indiretamente o ser humano (JARDIM et al., 2009).

De acordo com a Lei 7.802/89 os agrotóxicos são definidos como: “os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos” (BRASIL, 1989).

O Brasil é um dos países onde mais se consome agrotóxicos no mundo. De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG), as vendas de pesticidas em 2015 totalizaram 9,6 bilhões de dólares e só em 2014 foram comercializadas mais de 914 mil toneladas de agrotóxicos no País (SINDIVEG, 2016).

Algumas das principais pragas das hortaliças folhosas são o pulgão (*Dactynotus sonchi*), mosca branca (*Bemisia tabaci*), tripses (*Thrips sp.* e *Frankliniella sp.*), ácaro rajado (*Tetranychus urticae*), traça-das-crucíferas (*Plutella xylostella*) e as cochonilhas, são estes da ordem *Lepidoptera* os quais compreende os insetos conhecidos popularmente por borboletas e mariposas.

No controle dos lepidópteros, deve-se, preferencialmente, utilizar inseticida biológico à base de *Bacillus thuringiensis* (FILGUEIRA, 2008), que se trata de uma bactéria que tem ação exclusiva sobre lagartas ao serem ingeridos, causa doença e morte do inseto. Segundo o banco de informações sobre produtos agroquímicos do MAPA, Agrofit (2016) os agroquímicos mais utilizados para combater essas pragas são os *Bacillus thuringiensis* e Espinosade pertencentes ao grupo dos inseticidas biológicos. Deltametrina, Permetrina, Gama-cialotrina (estes

três pertencem à classe química dos piretróides, os quais pertencem à classe de inseticidas mais utilizados no mundo), Tebufenozida, Lufenuron, Teflubenzuron, Novalurom e Chlorantraniliprole estes são do grupo de inseticidas químicos e por último do grupo dos inseticidas botânico Azadirachtina (*Azadirachta indica*). Estes defensivos são os produtos que estão registrados no MAPA, porém cada Estado existe seu órgão regulador para registros de agrotóxicos, no Paraná é a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), com registro de cada agrotóxico permitido no estado do Paraná.

As pragas agrícolas possuem a capacidade de desenvolver resistência aos venenos aplicados. Com o tempo, os agrotóxicos perdem a eficácia levando os agricultores a aumentar as doses aplicadas ou recorrer a novos produtos. Pois a indústria está sempre trabalhando no desenvolvimento de novas moléculas, que com o tempo serão substituídas. É um círculo vicioso do qual o agricultor não consegue se libertar (VAZ; NAPP, 2015).

3.2.1 O registro dos agrotóxicos

No Brasil o processo de registro dos agrotóxicos envolvem três ministérios: o (MAPA), através da (SDA); o Ministério da Saúde (MS), através da Anvisa (ANVISA) e o Ministério do Meio Ambiente, através do (IBAMA). Estes três órgãos se reúnem e formam o Comitê Técnico de Assessoramento para Agrotóxicos (CTA) (ANA, 2011).

Ao solicitar o registro para um novo agrotóxico, a empresa fabricante precisa apresentar aos três órgãos estudos que comprovem a eficácia e a segurança do produto. Estes estudos são elaborados por laboratórios contratados pelas empresas, e não pelos órgãos do governo. Os órgãos do governo apenas avaliam os estudos apresentados, confrontando-os, quando possível, com outros estudos já publicados na literatura científica. Cada órgão faz sua análise sob o enfoque da sua área de competência: o Mapa avalia a eficácia agrônômica do produto, a Anvisa avalia os riscos para a saúde da população e o Ibama avalia os riscos para o meio ambiente. Quando nenhum dos três órgãos encontra evidências de que o produto apresente riscos para a saúde ou o meio ambiente, ou quando não existe no mercado nenhum produto similar que seja menos tóxico, ele é encaminhado para o registro (PELAEZ et al., 2010).

Então cabe aos órgãos registrantes provar que o produto em questão apresenta riscos, caso contrário, o produto é liberado. É muito comum que os danos provocados pelos agrotóxicos não sejam evidenciados na fase de testes e apenas venham a ser conhecidos após sua introdução no meio ambiente e no contato com as pessoas. Há ainda um outro fato que facilita a permanência no mercado de produtos capazes de provocar o desenvolvimento de câncer, doenças neurológicas, malformações fetais entre outras, no Brasil, os registros para agrotóxicos

são concedidos por prazo indeterminado, não havendo a obrigatoriedade periódica de se conduzir uma reavaliação da segurança e da eficácia dos produtos (ANA, 2011).

3.3 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

As medidas baseadas na luz e outras formas de radiação eletromagnética são amplamente empregadas em química analítica. As interações da radiação eletromagnética com a matéria são objetos de estudo da ciência da espectroscopia, cujo principal objetivo é a determinação dos níveis de energia e transições de espécies atômicas e moleculares (SKOOG DOUGLAS A., 2010; ARAUJO et al., 2007).

A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda com propriedades como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. O modelo ondulatório falha quando considera-se os fenômenos associados associados com a absorção e emissão de energia radiante. Ou seja, em muitas interações entre radiação e matéria, é mais útil considerar a luz como constituída por fótons ou quanta, que são pacotes discretos de energia ou partículas, então a energia de um fóton é diretamente proporcional a sua frequência. Logo, podemos relacionar a energia de um fóton com seu comprimento de onda, frequência e número de onda pela equação 3.1:

$$E = \frac{h.c}{\lambda} = h.c.\nu \quad (3.1)$$

Onde $h = 6,62608.10^{-34} J.s$ (constante de Plank), $c = 3,00.10^8 m.s^{-1}$ (velocidade da luz) e $\lambda =$ comprimento de onda da luz em nm e $\nu =$ número de onda em cm^{-1} .

Através da equação 3.1 é possível notar que o número de onda e a frequência, em contraste com o comprimento da onda, são diretamente proporcionais à energia do fóton. O comprimento de onda é inversamente proporcional à energia. A potência radiante de um feixe de radiação é diretamente proporcional ao número de fótons por segundo (HOLLER et al., 2009).

O número de onda ν em cm^{-1} (Kayser) é empregado sempre para descrever a radiação na região do infravermelho. A parte mais útil do espectro infravermelho para detecção e determinação de espécies orgânicas corresponde à faixa de número de onda de 4.000 a 667 cm^{-1} . O número de onda de um feixe de radiação eletromagnética é diretamente proporcional à sua energia e, portanto, à sua frequência (PASQUINI, 2003).

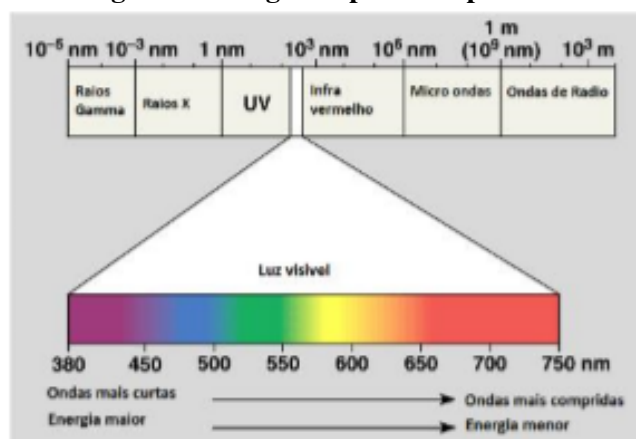
Quando se lida com fenômenos como a reflexão, refração, interferência e difração, a radiação eletromagnética é modelada de forma conveniente como ondas constituídas de um campo elétrico e um campo magnético oscilantes e perpendiculares entre si.

O comprimento de onda (λ) definido como a distância entre dois máximos de amplitude (elétricos e magnéticos) consecutivos e a sua frequência (ν) são parâmetros que definem a radiação eletromagnética (PASQUINI, 2003).

Métodos espectroscópicos de análise são baseados na interação entre matéria e energia irradiada, que pode ser absorvida ou emitida pelas moléculas ou espécies atômicas. Quando submetido à um estímulo como calor, energia elétrica, luz, partículas ou reações químicas, o analito passa para seu estado excitado e ao retornar ao estado fundamental, libera a energia absorvida durante este processo. Por meio da análise espectroscópica da energia envolvida é possível identificar e, dependendo do tratamento, determinar a concentração de diferentes espécies químicas (HOLLER et al., 2009; DOUGLAS et al., 2002).

Usualmente, as regiões espectrais têm sido divididas em raio γ , raio X, ultravioleta, visível, infravermelha, micro-ondas e radiofrequência, ilustradas na Figura 3.1. Por meio da análise espectroscópica da luz absorvida ou emitida é possível identificar e determinar a concentração de diferentes espécies químicas. Para análises químicas, a espectroscopia óptica é a mais utilizada, abrangendo, portanto, as regiões ultravioleta, visível e infravermelha.

Figura 3.1: Região espectroscópica



Fonte: Skoog, 2016

Sendo assim, a aplicação de métodos espectroscópicos associados a métodos quimiométricos podem proporcionar a geração de métodos para medidas rápidas e de menor custo em relação às metodologias convencionais utilizadas atualmente (VALDERRAMA et al., 2009).

3.3.1 Espectroscopia de infravermelho próximo

O clássico experimento de Newton em 1666, em que a luz branca passa através de um prisma, resulta na separação dos seus constituintes em um espectro com cores distintas. Essa região visível é uma pequena fração de um espectro maior chamado espectro eletromagnético (HEWITT, 2000).

Posteriormente, em 1800 o astrônomo, musicista e cientista anglo-alemão, Frederick William Herschel, descobriu a radiação na região do infravermelho próximo seu experimento objetivou descobrir qual a contribuição individual das cores provenientes da decomposição da luz branca no aumento da temperatura, então ele continuou observando o que acontecia com a temperatura colocando um termômetro de bulbo preto além do espectro da luz visível e percebeu que a temperatura continuou aumentando. A radiação que causou esse aquecimento não era visível; sendo denominada por Herschel como a região dos raios caloríficos, e mais tarde denominada de infravermelho, usando o prefixo grego *infra* que significa abaixo (ARAÚJO et al., 2007; CHAGAS et al., 2006).

O experimento de Herschel demonstrou existir formas de luz que não podem ser observadas pelo humano e abriu caminho para a investigação de outras faixas espectrais como a região do ultravioleta e o infravermelho próximo, médio e distante. Como o prisma era de vidro e transparente à radiação NIR de menor comprimento de onda, ou seja, a radiação do infravermelho médio e longínquo não atravessa o material, o que Herschel observou na verdade foi a região do infravermelho próximo (NIR) (ARAÚJO et al., 2007).

Porém, segundo Reich (2005) foi a partir de 1960 que a Espectroscopia de Infravermelho Próximo, começou a ser aplicada de forma analítica.

A NIR recebeu esse nome por se tratar da região do espectro eletromagnético imediatamente superior à região visível, a “mais próxima” ao visível (350-750 *nm*), ou seja, pode-se dizer que a região do NIR estende-se desde o final da região espectral visível (750 *nm*) até ao início da região espectral do infravermelho fundamental ou médio (2.500 *nm*), como a região é a de menor comprimento de onda antes do infravermelho chamamos de infravermelho próximo (do visível) a região de menor comprimento de onda do infravermelho. essa região possui uma larga faixa de aplicações que vai desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos como células e tecidos (PASQUINI, 2003; LIMA, 2013).

A região do IV é dividida em três regiões muito importantes. Cada região voltada para um objetivo específico: infravermelho distante (FIR), médio (MID) e próximo (NIR). Estas três regiões são esquematizadas na Figura 3.2.

Figura 3.2: Algumas regiões importantes empregadas na espectroscopia



Fonte: (BURNS; CIURCZAK, 2007)

Uma molécula ou um átomo absorve a radiação que incidir sobre eles se esta radiação contiver energia ($E = h\nu$) exatamente suficiente para provocar uma transição de estado rotacional, vibracional ou eletrônico (BURNS; CIURCZAK, 2007).

A absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética (BURNS; CIURCZAK, 2007; SILVERSTEIN et al., 2014).

Estas absorções (geralmente fracas) são chamadas sobretons e são encontradas aproximadamente em múltiplos inteiros da frequência fundamental. Pode ocorrer também o que chamamos de combinações de modos vibracionais, ou seja, duas transições simultâneas interferindo uma na outra, gerando absorções referentes à soma ou diferença dos comprimentos de onda que as produzem individualmente (SILVERSTEIN et al., 2014).

A espectroscopia de IV é uma técnica baseada nas vibrações moleculares, para que uma determinada molécula apresente absorção nessa região, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos são as alterações da distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição dessa distância, alternadamente. Já as deformações angulares podem consistir de uma mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula (SILVERSTEIN et al., 2014; HAUGHEY et al., 2013).

A frequência de uma vibração depende das massas relativas dos átomos ligados, das constantes de força das ligações e da geometria dos ligantes. Além disso, estão relacionadas com vibrações e ligações químicas e ao tamanho, peso e quantidade de átomos presentes em cada molécula. Desta forma, cada frequência de vibração pode ser associada a um grupo específico de ligações químicas, a Figura 3.3 exemplifica os modos dessas vibrações.

Uma intensidade relativamente alta das bandas de absorção no infravermelho próximo

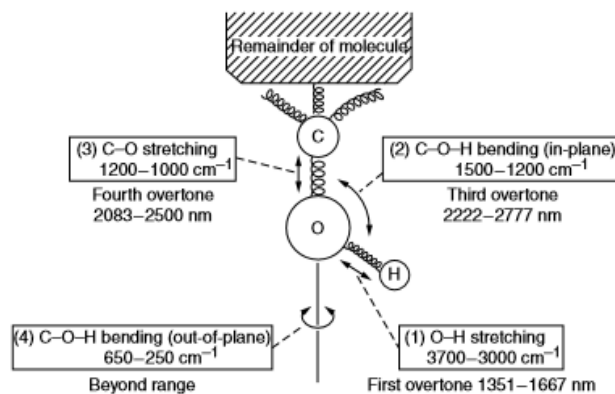
Figura 3.3: Representação esquemática dos modos vibracionais fundamentais da molécula de água



Fonte: (SILVERSTEIN et al., 2014)

pode ser encontrada nas moléculas que têm grupos X-H (em que X = C,N,O) e -C=O. As funcionalidades X-H são devidas a vibrações hidrogenadas de alongamento, flexão ou deformação. A Figura 3.4 exemplifica as vibrações da molécula hidroxila.

Figura 3.4: Vibrações e absorções do grupo hidroxila



Fonte: (BURNS; CIURCZAK, 2007)

Apesar da região do infravermelho próximo ter sido descoberta antes da região do infravermelho médio, esta última foi a região que ganhou maior atenção e aceitação dos pesquisadores, enquanto a espectroscopia NIR foi negligenciada por muito tempo por não apresentar atrativos na informação fornecida por estes espectros, principalmente por serem largos, com bandas superpostas e de fraca absorção. Atualmente o número de publicações empregando a técnica de NIR é certamente superior a 15000 trabalhos, o que demonstra a sua grande aceitação nos trabalhos atuais de pesquisa. Uma revisão bem detalhada pode ser encontrada no trabalho de (MCCLURE, 2004), que mostra a potencialidade do emprego da espectroscopia no infravermelho próximo nas mais diversas áreas. Outras aplicações também podem ser encontradas nos trabalhos de (JR, 1996) e (PASQUINI, 2003).

Segundo testes realizados por Aulrich et al. (2009) em leite de vaca comum, avaliando a espectroscopia de reflectância de infravermelho próximo (NIRS) como uma possível alterna-

tiva à cromatografia gasosa (GC) para a análise quantitativa de ácidos graxos, principalmente o linolênico e o ácido α - linolênico conjugado (CLA), depois de identificar e quantificar os ácidos graxos, que aliás foi bem sucedido, com resultados bem próximos aos realizados por análises cromatográficas realizados por (MOLKENTIN, 2009), o estudo verificou a aplicabilidade do NIR para discriminação entre o leite produzido organicamente e convencionalmente, utilizando-se do teor de cada um dos ácidos graxos. Por exemplo, os testes revelaram que o leite orgânico possuía uma concentração de ácido α - linolênico acima de uma certa porcentagem, algo raro no leite comum e uma proporção de isômeros de carbono abaixo de um certo nível. No estudo foram testados cerca de 300 amostras de leites comum e orgânico vendidos em lojas da Alemanha, durante 18 meses. Essas diferenças se devem à alimentação e a forma de criação, vacas que produzem leite orgânico passam mais tempo pastando em campos abertos, enquanto vacas que produzem leite convencional se alimentam de rações de milho e vivem confinadas. E além disso, o estudo possibilitou distinguir de qual região os leites testados eram, se da região sul, onde o leite convencional testado tinha características de orgânico, ou da região norte, onde foram obtidos maiores teores de ácido α - Linolênico, características de regiões quentes. Enfim, foi possível identificar o efeito variável da alimentação, incluindo os efeitos sazonais. O estudo observa que o leite produzido em outros países pode ter resultados diferentes, dependendo da regulação e das práticas no setor de laticínios e das práticas de criação.

3.3.2 Métodos de medição

A espectroscopia NIR pode ser realizada por reflectância difusa, transmitância, trans-reflectância ou absorção. A escolha do modo de medição é determinada pelas características ópticas da amostra. Geralmente, materiais transparentes são medidos pelo modo de transmitância, onde o princípio baseia-se na absorção da radiação pela amostra, e o decréscimo da intensidade do sinal captado pelo sensor/detector em uma determinada frequência sugere quais grupos podem estar absorvendo energia para vibrações. Através da diferença da energia emitida e a energia recebida pelo detector, consegue-se verificar as frequências que a amostra mais absorveu (MAGALHÃES, 2014).

Quando se trata de amostras sólidas (inteiras ou pó), o modo de reflectância difusa é o mais indicado. A radiação incide na amostra, espalha sobre a superfície, e penetra alguns milímetros na amostra, onde uma parte é absorvida e a radiação não absorvida é refletida pela amostra (LIMA et al., 2009).

3.4 QUIMIOMETRIA

A espectroscopia NIR e a Quimiometria convivem em harmonia. Uma vez que o espectro NIR possui bandas largas e sobrepostas, a quimiometria torna-se uma ferramenta valiosa para retirar as informações contidas nos espectros NIR permitindo a identificação e a quantificação de diversos parâmetros em diferentes matrizes. Além disso, a própria quimiometria se beneficia do tipo e da elevada quantidade de informação espectral gerada para o desenvolvimento de novos métodos empregando espectroscopia NIR. Na realidade, a quantificação de parâmetros analíticos empregando espectroscopia NIR sem a separação prévia do analito da matriz, na maioria dos casos apenas é possível empregando métodos de calibração multivariada, uma vez que dificilmente um sinal específico (livre de interferência da matriz) é observado para o analito na região do NIR (PASQUINI, 2003; MARÇO et al., 2009; PEREIRA et al., 2016; KAROUI; BAERDEMAEKER, 2007).

A quimiometria pode ser definida como uma ciência que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para extrair informações químicas relevantes de um grande conjunto complexo de dados, que envolve conceitos de pré-processamento de dados, planejamento experimental e análise multivariada. Estes métodos podem ser aplicados para a realização de análises exploratórias como reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada (FERREIRA et al., 1999; MARÇO et al., 2009).

3.4.1 Análise de componentes principais

A PCA é uma das ferramentas quimiométricas utilizadas para auxiliar a interpretação dos dados obtidos, que correlaciona um grande número de variáveis usando combinações lineares, para criar um novo conjunto de variáveis interpretadas (NETO et al., 2006).

Para análise qualitativa de dados provenientes da espectroscopia de infravermelho próximo, a PCA é a técnica quimiométrica mais aplicada (PASQUINI, 2003), pois tem a finalidade de se obter um número de componentes principais necessários para descrever o conjunto de dados que representem as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de fatores, a PCA constrói um novo sistema de eixos para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser observada definindo componentes principais, que se alinham com os dados (FERREIRA et al., 1999).

O método quimiométrico PCA determina a combinação de variáveis que melhor descreve a maior variabilidade dos dados. A partir de uma matriz de variância/covariância dos dados, este método isola a fonte de variação dos dados e constrói uma nova matriz de “pe-

“scores” (*loadings*) que, a partir de sua projeção ortonormal, chega-se aos “scores” (*scores*). A combinação linear dos pesos e scores é chamada componente principal (PC) e o número máximo de PCs é igual ao número máximo de vetores de dados utilizados. Idealmente, o número de PCs deve ser igual ao número de espécies químicas presentes na amostra. Entretanto, as últimas PCs modelam ruídos inerentes aos dados. Os métodos quimiométricos que utilizam PCA são utilizadas para a determinação de espécies de interesse dentro de um conjunto complexo de dados (OTTO, 1999; BEEBE; KOWALSKI, 1987).

Neste trabalho a PCA, após pré-tratamento utilizando a média centrada com a segunda derivada, apresentou boa separação em exatamente dois grupos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PARTE I

4.1.1 Levantamento de dados

A primeira parte deste trabalho foi pesquisar junto aos órgãos municipais e estaduais, que regulam as atividades hortifrutigranjeira, quanto ao número de produtores e métodos utilizados na produção de culturas orgânicas e convencionais

Verificou-se inicialmente um número pequeno de produtores locais de hortaliças com certificação de orgânicos com a dificuldade na obtenção de dados, junto a esses órgãos, foi necessário realizar uma amostragem aleatória de hortaliças e, ainda realizar o cultivo doméstico de alface crespa e couve manteiga sem adição de agrotóxico, para o estudo.

4.1.2 Amostragem e análise espectral

A amostragem foi realizada em duas etapas, na primeira foram adquiridas em estabelecimento comercial local de Campo Mourão-PR 6 pés de alfaces hidropônicas (AH), 6 alfaces convencionais (AC) e na cidade de Maringá-PR, 6 pés de alface orgânica (AO) certificadas (Tecpar cert), cultivadas em Marialva-PR, totalizando 18 pés de alface.

De cada pé retirou-se 6 folhas, denominadas amostras, sendo 3 folhas periféricas e 3 centrais utilizadas para obtenção dos espectros em triplicata. Em cada amostra as leituras foram obtidas em duplicata, novamente na região periférica e central da folha, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.2: Tipo de cultivo de alfaces.

Amostras	Tipo de cultivo
1 a 36	AC
37 a 54	AH
55 a 72	AO

Os espectros das amostras na região do infravermelho próximo foram adquiridos através de um espectrofotômetro MicroNIRTM 1700 JDSU Uniphase Corporation[®], que opera através

de varreduras online da região de 900 a 1700 nm, com resolução/intervalos de 6 nm, onde um padrão de refletância difusa de 99% foi utilizado como branco, sendo o zero padronizado com a lâmpada do equipamento desligada a 50°C. As medidas foram feitas sem que a necessidade de qualquer tipo de preparo das amostras fossem necessária, apenas colocando o sensor do NIR sobre a amostra e coletando os espectros. Após a aquisição, os dados foram processados através do software Matlab 2013a[®] utilizando-se o método quimiométrico de Análise de Componentes Principais do pacote de ferramentas computacionais PLS-Toolbox[®], fornecido pela EMBRAPA Solos, do Rio de Janeiro.

4.2 PARTE II

Como a primeira parte deste trabalho o método de diferenciação utilizado foi bem-sucedido, sugeriu-se a realização da segunda parte, com o plantio de amostras de controle das cultivares alface-crespa e couve-manteiga.

4.2.1 Plantio das amostras de controle cultivadas

Para realização deste estudo, utilizou-se uma área residencial preparada apenas para esse experimento, em um caixote de madeira geminado, com medidas de 1.50 X 2.00 m seguindo os preceitos da agricultura orgânica onde tentou chegar o mais próximo possível de um mini-cultivo orgânico. Os parâmetros como pH, umidade, e características físico-químicas do solo não foram controlados. As características e demanda nutricionais da cultivar de alface que determinou o preparo do solo e a escolha do composto orgânico utilizado e não da couve.

4.2.2 Preparo do solo

A terra adquirida começou a ser preparada em Janeiro de 2017, apenas com esterco de carneiro que se alimentavam de feno de mandioca, adquirido numa floricultura preparada para atender esse tipo de produção, em Campo Mourão, Paraná. Adquiriu-se a terra vermelha no mesmo lugar. A proporção utilizada adubo/terra foi de 1/5 carrinhos. Enfim, foram utilizados 18 L de adubo de ovinos para 90 L de terra vermelha.

Essa mistura, ficou curtindo até Março do mesmo ano. Essa etapa foi realizada para facilitar o processo de decomposição e mineralização do mesmo e aumento da relação carbono/nitrogênio, porque facilita a ação dos microrganismos, o composto orgânico oriundo de ovinos possuem uma espécie de membrana que os revestem e os tornam duros quando excretados, com uma maior resistência à decomposição, conforme explica Figueiredo et al. (2012),

se fosse utilizado composto orgânico bovino essa etapa não seria necessária pois a relação carbono/nitrogênio deste é maior que a dos ovinos, e conseqüentemente a taxa decomposição e mineralização é facilitada.

Para a escolha deste composto fundamentou-se no estudo de (BRITO et al., 2005) onde foi verificado a aplicação de diversos esterco, concluindo-se que o esterco ovino foi o resíduo que determinou as principais alterações das propriedades químicas do solo, uma vez que promoveu os maiores aumentos de cálcio, matéria orgânica e capacidade de troca de cátions. Esses efeitos, porém, só foram intensificados a partir do terceiro mês após a aplicação.

4.2.3 Preparo das mudas e plantio

As mudas das cultivares de alface e couve foram preparadas em bandejas de polietileno, utilizando-se da mesma terra em que seriam replantadas posteriormente. As sementes utilizadas foram da marca Feltrin, de alface-crespa e couve-manteiga, a germinação da alface ocorreu 8 dias e a da couve 12 dias após a semeadura, respectivamente. Embora o clima de Campo Mourão, região Noroeste do Estado do Paraná, seja classificado como subtropical úmido mesotérmico, com verões frescos, em 2017 a T°C máxima registrada ficaram em torno de 35°C, por isso as mudas foram plantadas no final de Fevereiro onde a temperatura começou a ficar mais amena em torno de 28°C, por conta da temperatura de germinação exigida por essas cultivares sendo a de alface de 18 a 22°C e da couve 20 a 30°C, porém como descrito acima, respeitou-se as necessidades da alface, neste trabalho.

O transplante das mudas das duas cultivares, foi realizado em 10/03/2017. Após essa operação, irrigou-se a área por aspersão, diariamente, durante sete dias, até o pegamento uniforme das plantas. A partir do oitavo dia até o dia da colheita (20/06/2017), a irrigação foi realizada, diariamente. As mudas de alface foram plantadas num espaçamento de 0,25 m x 0,25 m, com parcelas medindo 1,875 m² e com uma área útil de 1,00 m x 0,75 m, com doze plantas. Do outro lado do caixote, os mesmos espaços e dimensões foram utilizados para o plantio da couve-manteiga.

4.3 AMOSTRAS CONVENCIONAIS

As cultivares de alface e couve convencionais foram cedidas por um produtor, localizado na região Sul de Campo Mourão. Juntamente com as cultivares ele nos cedeu amostras dos agrotóxicos comumente utilizados por ele nessas culturas, caso precisássemos, posteriormente, para discussão de nosso trabalho. Foram os seguintes agrotóxicos cedidos: Azamax

(*Azadiracti*, Duo-organo (organo - fosforados), Benevia, Evidence (Imidacloprido) e Bortadec (hidróxido de cobre). Ele também mostrou-se interessado conseguir amostras de agrotóxicos utilizados por seus vizinhos cultivadores de milho e soja, Dimax (Diflubenzuron) e Roundop (Glifosato). Mostrando total preocupação com as quantidades por ele utilizadas, sempre dentro dos LMR's, e ainda com seus vizinhos que recentemente adotaram a pulverização como maneira de aplicação de agrotóxicos. Porém, os espectros dos agrotóxicos não foram utilizados para realização deste trabalho, pois foi possível uma boa diferenciação das cultivares orgânicas e convencionais. Essa outra etapa do fica para um próximo trabalho.

4.4 ANÁLISE ESPECTRAL

4.4.1 Alface - crespa

Para os espectros na região do NIR, foram utilizadas 6 pés de alface convencional (AC) e 6 cultivadas (ACULT), onde de cada um retirou-se 3 folhas (amostras) das bordas, e adquiriu-se 3 espectros (triplicata) de cada. Posteriormente realizou-se a média dos espectros, como mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Identificação das amostras de alface-crespa

Amostras	Tipo de cultivo
1 a 18	AC
19 a 42	ACULT

4.4.2 Couve - manteiga

Foram estudadas 15 amostras (maços) de couves, sendo 9 convencionais (CC) e 6 cultivadas (CCULT). Os espectros foram adquiridos em triplicata, posteriormente foi feita a média dos espectros de cada amostra. A descrição das amostras estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Identificação das amostras de couves.

Amostras	Tipo de cultivo
1 a 36	CC
37 a 60	CCULT

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PARTE I

5.1.1 Análise espectral

Os espectros das amostras de alface cultivadas de forma convencional, hidropônica e orgânica foram organizados na forma de uma matriz contendo 72 linhas (72 espectros diferentes) e 125 colunas (125 comprimentos de onda). Os espectros foram processados empregando o algoritmo de correção de espalhamento multiplicativo (MSC) para o ajuste de linha de base e o algoritmo de *Savitski-Golay* para o alisamento dos espectros. Após os pré-tratamentos, os dados foram submetidos à Análise de Componentes Principais, onde foram utilizadas 3 PCs para explicar 99,84 da variância total dos dados. O modelo PCA foi construído considerando-se o algoritmo de decomposição em valores singulares (SVD), sendo os dados submetidos a validação cruzada, dividindo-se o conjunto de espectros em intervalos de 10 comprimentos de onda durante o processo de construção do modelo PCA.

As amostras se apresentaram em sua maioria como muito semelhantes entre si. No entanto, algumas medidas apresentaram resíduo alto, como no caso das amostras 1 e 72. Além destas, as amostras 2 e 56 ficaram próximas do limite do qual se considera o resíduo como sendo alto, como pode ser observado na Figura 5.1. É possível que estas diferenças tenham ocorrido devido a fatores como pouco aquecimento do equipamento no início das medidas para as amostras 1 e 2. Para a amostra 56 e 72, sugere-se que possa ter ocorrido algum erro experimental. Pois estas medidas são réplicas de outras que aparecem distribuídas junto das demais.

A melhor separação das amostras foi visualizada através da contraposição das PC2 e PC3, que carregam 16,07 por cento e 0,50 da variância explicada, respectivamente. A Tabela 5.2 apresenta o gráfico dos escores de PC2 vs PC3. Analisando a Figura 5.2 é possível notar que as amostras de alface orgânica foram classificadas como positivas em PC2 e negativas em PC3. Observa-se também que o modelo errou na separação de duas amostras hidropônicas (49 e 55), classificando-as como orgânicas.

Através do gráfico dos pesos (*loadings*) é possível visualizar as bandas de vibrações

Figura 5.1: Resíduos em função do “leverage” para as amostras de alface

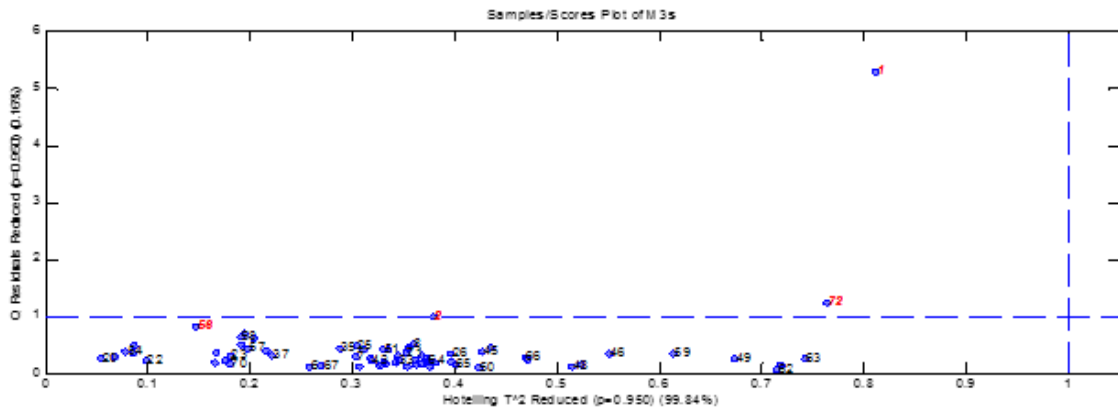
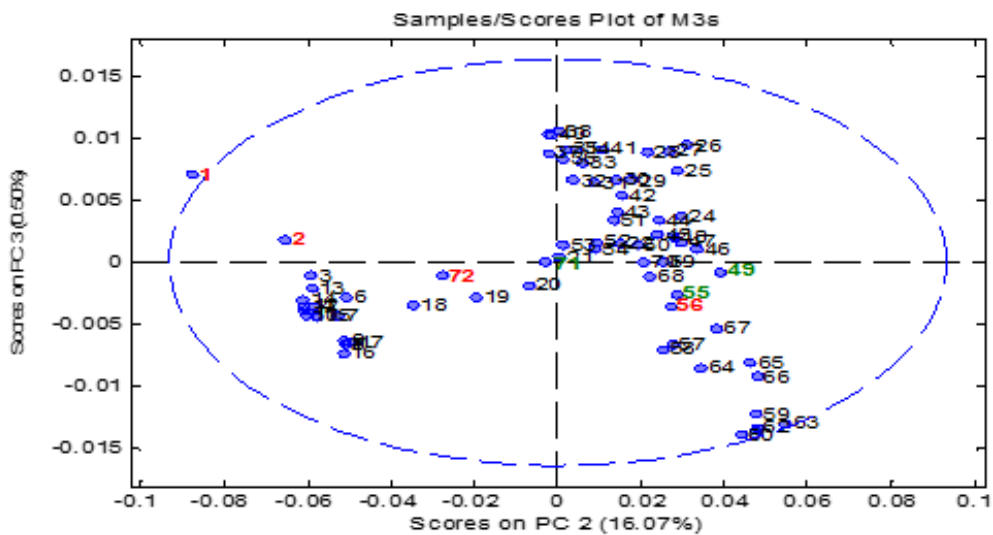


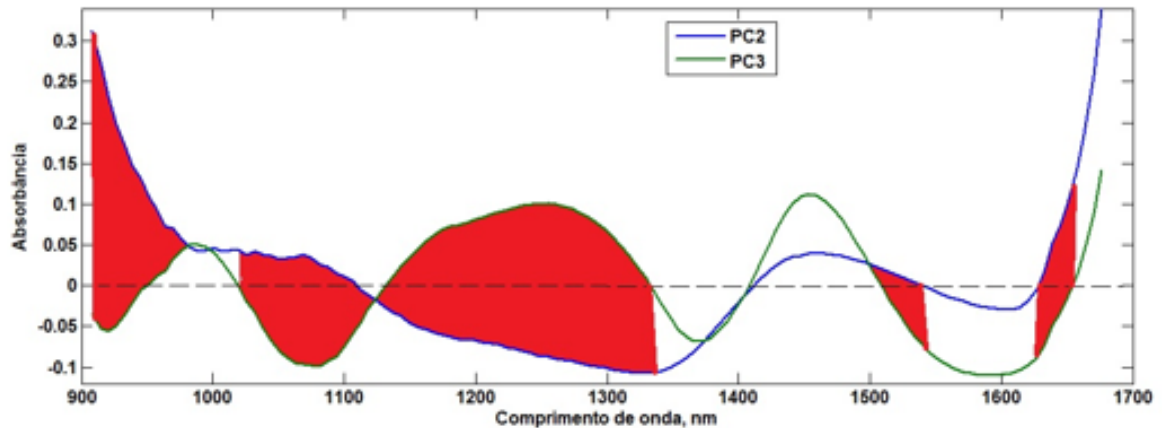
Figura 5.2: Escores de PCA (PC2 vs PC3) dos espectros adquiridos na região do infravermelho próximo para os diferentes cultivos de alface



moleculares responsáveis pela separação entre as amostras. Para visualizar qual região do espectro diferencia as amostras é necessário observar quais regiões apresentam simultaneamente loadings positivos para PC2 e negativos para PC3, como mostrado na Figura 5.3.

As bandas de vibração nas regiões de comprimento de onda entre 900 e 980 nm, 1030 a 1350 nm, 1500 a 1550 nm e 1630 a 1660 nm apresentaram sinais responsáveis pela separação das amostras. Portanto, é possível sugerir que as amostras de alface orgânica sofrem influência significativa das vibrações de moléculas compostas por H_2O , CH , CH_2 , CH_3 , $ArOH$, ROH , RNH_2 , $ArCH$ e $CONHR$ (PEREIRA et al., 2016), enquanto as demais amostras de alface são menos influenciadas pelas vibrações dessas moléculas. Provavelmente, esta diferença deve se dar pela influência que os defensivos agrícolas causam nestas moléculas. Porém, para que se

Figura 5.3: Pesos (PC2 vs PC3) referentes as separações dos diferentes cultivos de alface



possa afirmar com precisão, seriam necessárias análises cromatográficas confirmatórias.

5.2 PARTE II

5.2.1 Análise espectral

Nesta segunda parte do trabalho, poupou-se o trabalho de adquirir o espectro das folhas centrais e periféricas do pé de alface e da parte de dentro e de fora da folha, porque na primeira parte do trabalho mostrou desnecessário tal procedimento. Assim adquiriu-se três espectros de cada uma das três folhas.

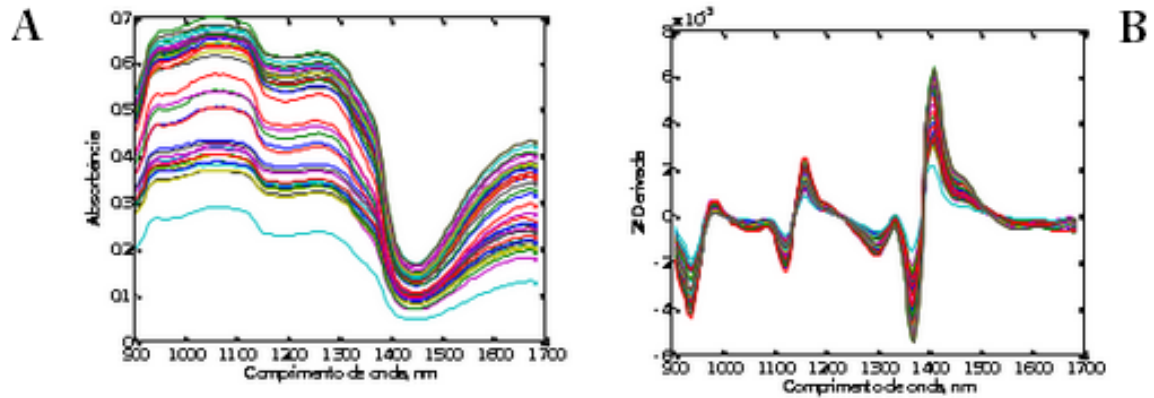
Os dados de todas as análises foram organizados em formato de matrizes. A matriz para as amostras de alfaces continha 42 linhas (42 espectros diferentes) e 125 colunas (125 comprimentos de onda). Os dados de cada matriz foram centrados na média. Foi realizada também correção da linha de base, utilizando-se segunda derivada seguida de alisamento pelo algoritmo de Savitzky-Golay para avaliar as semelhanças entre as amostras. Para cada matriz foi aplicado o método quimiométrico de Análise de Componentes Principais (PCA) para a análise qualitativa de dados.

Do procedimento padrão de pré-tratamento e interessante observar que o MSC, para o ajuste de linha de base não foi utilizado porque com apenas o algoritmo de Savitski-Golay foi possível uma separação efetiva dos espectros. Para o NIR é sempre necessário a derivada de um espectro já tratado, para juntá-los, e estabelecer zeros coincidentes, ou seja, forçar um zero comum para evidenciar as bandas de maiores vibrações.

A Figura 5.4 apresenta os perfis dos espectros NIR brutos (A) e (B) após o pré-

tratamento das 42 amostras de alfices.

Figura 5.4: Espectros NIR (A) brutos das amostras de alfices e (B) após suavização pelo algoritmo proposto por Savitzky-Golay



Os pré-tratamentos realizados foram correção de linha de base, alisamento e segunda derivada. A Figura 5.5 A, refere-se aos escores de PC1 e PC2. As bandas de vibração nas regiões de comprimento de onda entre 900 e 980 nm, 1130 a 1220 nm, 1400 a 1520 nm e 1520 a 1700 nm apresentaram sinais responsáveis pela separação das amostras. Em PC1 foram atribuídos valores positivos para orgânicos e valores negativos para convencionais.

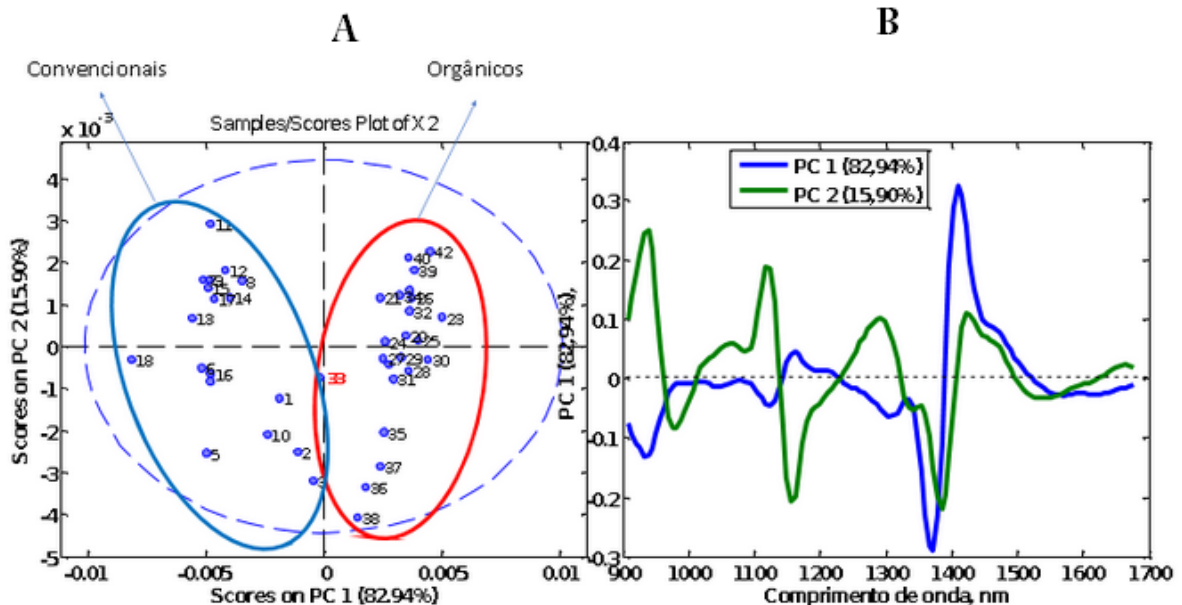
A análise de *loadings* (Figura 5.5 B) observa-se que essas amostras de PC1 positivos se assemelham em virtude das bandas de vibração nas regiões de comprimento de onda relativas ao quarto sobretom de estiramento de $C = O$ (1160 nm), segundo sobretom de $C - O$ da estrutura de $HC = CH$ (1170 nm), segundo sobretom de $C - H$ da estrutura de CH_3 (1195 nm) e segundo sobretom de $C - H$ da estrutura de CH_2 (1215 nm); primeiro sobretom de $O - H$ do grupo ROH (1410 nm), combinação de $C - H$ de CH_2 (1415 nm), combinação de $C - H$ de aromáticos (1417 nm), primeiro sobretom de $O - H$ de $ArOH$ (1420 nm), primeiro sobretom de estiramento de $O - H$ de H_2O (1450 nm), terceiro sobretom de estiramento de $C = O$ do grupo de $C = O$ (1450 nm), primeiro sobretom de estiramento simétrico de $N - H$ da uréia (1460 nm), primeiro sobretom de estiramento de $N - H$ da estrutura de $CONH_2$ (1463 nm), primeiro sobretom de estiramento de $N - H$ do $CONHR$ (1471 nm), primeiro sobretom de estiramento $O - H$ da celulose (1490 nm), primeiro sobretom $N - H$ da estrutura de NH (1500 nm), primeiro sobretom de estiramento de $N - H$ das proteínas (1510 nm) e primeiro sobretom de estiramento de $N - H$ da uréia (BURNS; CIURCZAK, 2007).

Observando os *loadings* nos valores negativos de PC1, as bandas de vibração influentes foram observadas nas regiões de comprimento de onda relativas ao terceiro sobretom de CH , CH_2 e CH_3 (900 a 940 nm), segundo sobretom de $C - H$ em $C - H$ (1225 nm), combinação de

$C - H$ em $C - H_3$ (1360 a 1395 nm), primeiro sobretom de $O - H$ em ROH e óleo. Primeiro sobretom de estiramento de $N - H$ em NH , uréia ou proteínas (1500 a 1530 nm), primeiro sobretom de $O - H$ em amido (1540 nm), primeiro sobretom de estiramento de $C - H$ em $= CH_2$ (1620 nm), aromáticos (1685 nm), ou em CH_3 (1695 a 1705 nm).

Após os pré-tratamentos, os dados foram submetidos à Análise de Componentes Principais, onde com apenas 2 PCs foram necessários para explicar 82,94% da variância total dos dados. As amostras se apresentaram em sua maioria como muito semelhantes entre si. Porém, a amostra 33, foi descartada por estar levemente deslocada, esta não diferenciou no intervalo de 95% de confiança. No entanto, este comportamento não foi observado para as demais amostras, o que sugere ser possível analisá-las de forma não destrutiva (PASQUINI, 2003).

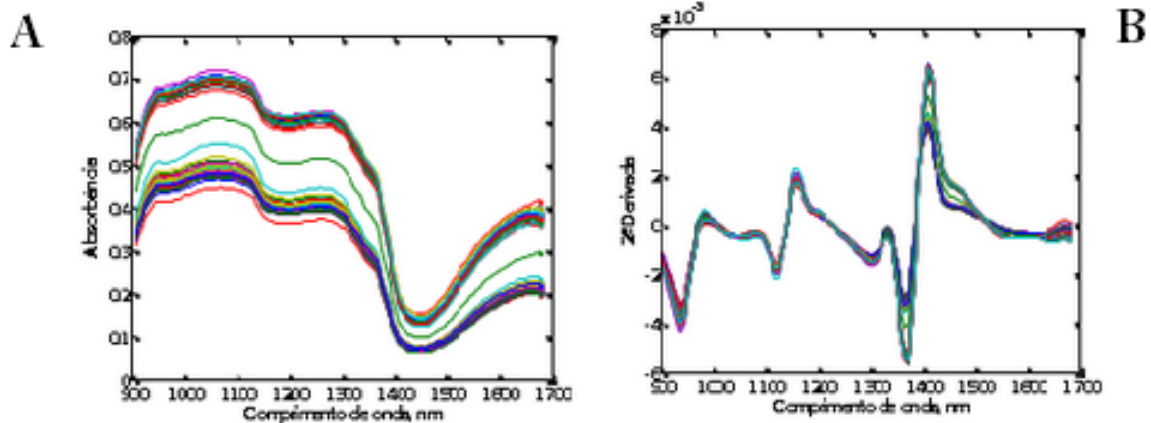
Figura 5.5: Escores de PCA (utilizando apenas PC1) dos espectros adquiridos na região NIR para os cultivos de alfaces (A) e os loadings (B) após segunda derivada



Os mesmos métodos e procedimentos foram realizados para análise das couves. A matriz para as amostras de couves continha 60 linhas (60 espectros diferentes) e 125 colunas (125 comprimentos de onda) A Figura 5.6 apresenta os perfis dos espectros NIR brutos (A) e após o pré-tratamento das 60 amostras de couves.

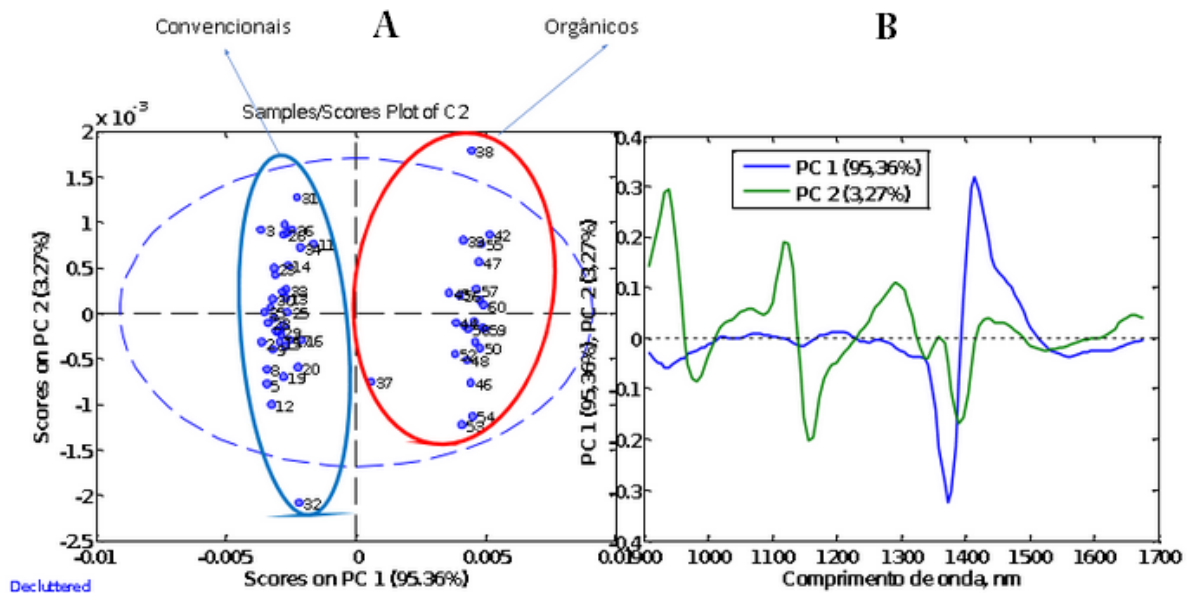
A Figura 5.7 A, refere-se aos escores de PC1 e PC2. As bandas de vibração nas regiões de comprimento de onda entre 900 e 980 nm, 1290 a 1400 1520 a 1700 nm e 1400 a 1520 nm apresentaram sinais responsáveis pela separação das amostras. Em PC1 foram atribuídos valores positivos para orgânicos e valores negativos para convencionais. A análise de *loadings* (Figura 5.7 B) observa-se que as amostras de PC1 positivos se assemelham em virtude das bandas

Figura 5.6: Espectros NIR (A) brutos das amostras de couves e (B) após suavização pelo algoritmo proposto por Savitzky-Golay



de vibração nas regiões de comprimento de onda de 1400 a 1520 nm. Portanto, é possível sugerir que as amostras de couve orgânica sofrem influência significativa das vibrações de moléculas compostas por H_2O , CH , CH_2 , CH_3 , $ArOH$, ROH , RNH_2 , $ArCH$ e $CONHR$.

Figura 5.7: Escores de PCA (utilizando apenas PC1) dos espectros adquiridos na região do IV próximo para os cultivos de alfaces (A) e os espectros (B) após derivada



E as convencionais, PC1 negativo (900 a 980 nm, 1290 a 1400 nm e 1520 a 1700 nm), podem sugerir que sofrem influência significativa das vibrações de moléculas compostas por CH , CH_2 e CH_3 , H_2O , NH , proteínas, uréia, celulose, $CONHR$, $ArNH_2$ e óleos.

6 CONCLUSÃO

Através da associação de espectroscopia de infravermelho próximo e o método quimiométrico de Análise de Componentes Principais foi possível diferenciar amostras de alface cultivadas de forma orgânica de amostras hidropônicas e convencionais. Estes resultados sugerem que a metodologia proposta pode ser uma ferramenta eficiente para a triagem de alfaces orgânicas visto que fraudes quanto ao tipo de cultivo das amostras dificilmente seriam avaliadas de forma eficiente em tempo devido ao caráter perecível destes cultivares.

Portanto, é possível sugerir que as amostras de couve orgânica sofrem influência significativa das vibrações de moléculas compostas por H_2O , CH , CH_2 , CH_3 , $ArOH$, ROH , RNH_2 , $ArCH$ e $CONHR$. Estas são responsáveis por diferenciar as convencionais das orgânicas, porém não significa que é porque tem mais ou menos quantidade destes compostos e sim que é possível encontrá-los nessas regiões.

E por mais que as espécies tenham sido cultivadas em terras diferentes, o fato de ter diferenciado é de grande interesse para possíveis estudos, só que desta vez, controlando todas as cultivadas.

E é fundamental a realização de novos estudos em produção orgânica de alimentos para geração de tecnologias sustentáveis e adaptadas às nossas condições edafoclimáticas, em especial quanto à agricultura familiar, a assentamentos e pequenas propriedades, pois Agricultura Ecológica pode ser uma das alternativas para a questão do Desenvolvimento Rural Sustentável.

REFERÊNCIAS

- AGROFIT. **Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento - MAPA**: Banco de informações sobre os produtos agroquímicos fitossanitários e afins registrados no ministério da agricultura. [S.l.], 2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/agrofit>>.
- ANA. **Organização Nacional Agroecológica**: Agrotóxicos no brasil - um guia para ação em defesa da vida. Rio de Janeiro, 2011.
- ANASTASSIADES, M. et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC international**, AOAC International, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.
- ARAUJO, T. P. et al. Emprego de espectroscopia no infravermelho e metodos quimiometricos para a analise direta de tetraciclinas em leite bovino. [sn], 2007.
- AULRICH, K.; MOLKENTIN, J. et al. Potential of near infrared spectroscopy for differentiation of organically and conventionally produced milk. **Agriculture and Forestry Research**, v. 4, p. 30, 2009.
- BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis. **Analytical Chemistry**, ACS Publications, v. 59, n. 17, p. 1007A–1017A, 1987.
- BEVILACQUA, M. et al. Application of near infrared (nir) spectroscopy coupled to chemometrics for dried egg-pasta characterization and egg content quantification. **Food chemistry**, Elsevier, v. 140, n. 4, p. 726–734, 2013.
- BRASIL. **Lei 7802, de 11 de julho de 1989**: Diário oficial da união, república federativa do brasil, Brasília. [S.l.], 1989. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/ccivil/leis/>>.
- BRITO, O. R.; VENDRAME, P. R. S.; BRITO, R. M. Alterações das propriedades químicas de um latossolo vermelho distroférico submetido a tratamentos com resíduos orgânicos. **Semina: Ciências Agrárias**, Universidade Estadual de Londrina, v. 26, n. 1, p. 33–39, 2005.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. [S.l.]: CRC press, 2007.
- CACHO, C. et al. Clean-up of triazines in vegetable extracts by molecularly-imprinted solid-phase extraction using a propazine-imprinted polymer. **Analytical and bioanalytical chemistry**, Springer, v. 376, n. 4, p. 491–496, 2003.
- CHAGAS, I. P. et al. Desenvolvimento de um fotometro portatil nir para determinação do teor de água no álcool combustível e do teor de etanol na gasolina. [sn], 2006.
- DOUGLAS, A.; SKOOG, F.; TYMOTLY, J. **Princípios de Análise Instrumental**. [S.l.]: Porto Alegre: Bookman, 2002.

EMATER. **Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural**: Programa consolida o paraná como maior produtor de orgânicos. [S.l.], 2016. Disponível em: <<http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=91209>>.

FERREIRA, M. M. et al. Quimiometria i: calibrao multivariada, um tutorial. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999.

FIGUEIREDO, C. C. d. et al. Mineralizao de esterco de ovinos e sua influência na produo de alface. Associao Brasileira de Horticultura, 2012.

FILGUEIRA, F. A. R. Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produo e comercializao de hortaliças. 2008.

FRENICH, A. G. et al. Determination of multiclass pesticides in food commodities by pressurized liquid extraction using gc–ms/ms and lc–ms/ms. **Analytical and bioanalytical chemistry**, Springer, v. 383, n. 7-8, p. 1106–1118, 2005.

HAUGHEY, S. A.; GRAHAM STEWART F ND CANCOUT, E.; ELLIOTT, C. T. The application of near-infrared reflectance spectroscopy (nirs) to detect melamine adulteration of soya bean meal. **Food Chemistry**, Elsevier, v. 136, n. 3, p. 1557–1561, 2013.

HEWITT, P. G. **Fundamentos de física conceitual**. [S.l.]: Bookman, 2000.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Prncpios de análise instrumental**. [S.l.]: Bookman, 2009.

JARDIM, I. C. S. F. et al. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupao ambiental global-um enfoque às maas. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, 2009.

JR, J. J. W. Interpretive spectroscopy for near infrared. **Applied Spectroscopy Reviews**, Taylor & Francis, v. 31, n. 3, p. 251–320, 1996.

KAROU, R.; BAERDEMAEKER, J. D. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of the quality and identity of dairy products. **Food Chemistry**, Elsevier, v. 102, n. 3, p. 621–640, 2007.

KITAMURA, K.; HOZUMI, K. Effect of savitzky–golay smoothing on second-derivative spectra. **Analytica chimica acta**, Elsevier, v. 201, p. 301–304, 1987.

LIMA, K. M. et al. Sensores ópticos com deteco no infravermelho próximo e médio. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, 2009.

LIMA, L. A. S. d. **Estudo da potencialidade da espectroscopia de infravermelho próximo na análise de cabelo utilizando ferramentas quimiométricas para diferenciar fumantes de não fumantes**. Dissertao (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

MAGALHÃES, D. F. **Aplicao da espectroscopia de infravermelho próximo na monitorizao de processos farmacêuticos**. Tese (Doutorado), 2014.

MARÇO, P. H. et al. Estudo da influência da radiao e ph no comportamento cinético de antocianinas de plantas do gnero hibiscus por métodos quimiométricos. [sn], 2009.

MCCLURE, W. F. 204 years of near infrared technology: 1800–2003. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 11, n. 6, p. 487–518, 2004.

MOLKENTIN, J. Authentication of organic milk using $\delta^{13}C$ and the α -linolenic acid content of milk fat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, ACS Publications, v. 57, n. 3, p. 785–790, 2009.

MURATE, R. **O crescimento da Agricultura Orgânica e a busca por uma alimentação saudável**. [S.l.], 2017. Disponível em: <<http://ibd.com.br/pt/NoticiasDetalhes.aspxidconteudo=520>>.

NETO, B. d. B. et al. 25 anos de quimiometria no brasil. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, 2006.

NETO, N. C. et al. Produção orgânica: uma potencialidade estratégica para a agricultura familiar. **Revista Percurso**, v. 2, n. 2, p. 73–95, 2010.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S.; PAVON, J. C. Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry. **Talanta**, Elsevier, v. 42, n. 9, p. 1195–1214, 1995.

OTTO, M. **Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry; Chemometrics**. [S.l.]: Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, SciELO Brasil, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PAULA, S. A. d. et al. Composição bioquímica e fatores antinutricionais de genótipos de soja. Universidade Federal de Viçosa, 2007.

PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R. da. A regulamentação dos agrotóxicos no brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v. 36, n. 1, 2010.

PEREIRA, J. M. et al. **Metodologia alternativa para detecção rápida de Salmonella ssp. em leite via espectroscopia e quimiometria**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

REICH, G. Near-infrared spectroscopy and imaging: basic principles and pharmaceutical applications. **Advanced drug delivery reviews**, Elsevier, v. 57, n. 8, p. 1109–1143, 2005.

ROEL, A. R. A agricultura orgânica ou ecológica e a sustentabilidade da agricultura. **Interações (Campo Grande)**, v. 3, n. 4, 2016.

SILVÉRIO, F. O. et al. Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2052–2056, 2012.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. [S.l.]: John wiley & sons, 2014.

SINDIVEG. **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal: Balanço de vendas de agrotóxicos**. [S.l.], 2016. Disponível em: <<http://dados.contraosagrototoxicos.org/dataset/balanco-de-vendas-de-agrotoxicos/>>.

SKOOG DOUGLAS A., W. D. M. H. F. J. C. S. R. **Fundamentos da química analítica**. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

VALDERRAMA, P. et al. Calibração multivariada de primeira e segunda ordem e figuras de merito na quantificação de enantiômeros por espectroscopia. [sn], 2009.

VAZ, P. A. B.; NAPP, L. C. Agrotóxicos e seus impactos: Caminhos ao empoderamento informativo do consumidor brasileiro. **Revista de Direito, Globalização e Responsabilidade nas Relações de Consumo**, v. 1, n. 1, p. 191–209, 2015.