



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E**  
**CIÊNCIA DE ALIMENTOS**



Área de Concentração: Ciência de Alimentos

**DETECÇÃO DE FRAUDES EM AMOSTRAS DE CANELA EM PÓ**  
**UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO**  
**PRÓXIMO E MÉDIO ASSOCIADO A FERRAMENTAS**  
**QUIMIOMÉTRICAS**

Autor (a): Jéssica Souza Coqueiro

Orientador: Prof. DSc. Leandro Soares Santos

ITAPETINGA  
BAHIA - BRASIL  
Março de 2023

JÉSSICA SOUZA COQUEIRO

**DETECÇÃO DE FRAUDES EM AMOSTRAS DE CANELA EM PÓ  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO  
PRÓXIMO E MÉDIO ASSOCIADO A FERRAMENTAS  
QUIMIOMÉTRICAS**

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

**Orientador:** Prof. DSc. Leandro Soares Santos.

**Coorientadoras:** Profa. DSc. Sibelli Passini Barbosa Ferrão.

Profa. DSc. Cristiane Martins Veloso.

ITAPETINGA  
BAHIA - BRASIL  
Março de 2023

583.23  
C792d

Coqueiro, Jéssica Souza.

Detecção de fraudes em amostras de canela em pó utilizando espectroscopia por infravermelho próximo e médio associado a ferramentas quimiométricas. / Jéssica Souza Coqueiro. – Itapetinga-BA: UESB, 2023.

85f.

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Sob a orientação do Prof. D. Sc. Leandro Soares Santos e coorientação da Prof.<sup>a</sup> D. Sc. Sibelli Passini Barbosa Ferrão e Prof.<sup>a</sup> D. Sc. Cristiane Martins Veloso.

1. Canela em pó – Adulteração. 2. Fraude alimentar - Especiaria. 3. Espectroscopia de infravermelho. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Programa de Pós-Graduação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos, *Campus* de Itapetinga. II. Santos, Leandro Soares. III. Ferrão, Sibelli Passini Barbosa. IV. Veloso, Cristiane Martins. V. Título.

**CDD(21): 583.23**

Catálogo na Fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB 535-5ª Região  
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para desdobramentos por Assunto:

1. Canela em pó – Fraude – Espectroscopia - Quimiometria



Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB  
Recredenciada pelo Decreto Estadual  
Nº 16.825, de 04.07.2016



Governo do  
Estado da Bahia

## DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

**Título:** “DETECÇÃO DE FRAUDE EM AMOSTRAS DE CANELA EM PÓ UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO E MÉDIO ASSOCIADO A FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS.”

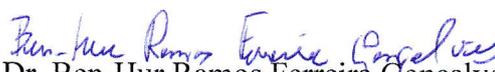
**Autor (a):** JÉSSICA SOUZA COQUEIRO

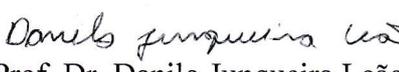
**Orientador (a):** Prof. Dr. Leandro Soares Santos

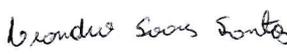
**Coorientador:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sibelli Passini Barbosa Ferrão.

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cristiane Martins Veloso.

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de *MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DE ALIMENTOS*, pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. Ben-Hur Ramos Ferreira Gonçalves  
Membro Externo - UFSB

  
Prof. Dr. Danilo Junqueira Leão  
UESB

  
Prof. Dr. Leandro Soares Santos  
Orientador - UESB  
Presidente da Banca

Itapetinga-BA, 09 de março de 2023.

*“Não existe triunfo sem perda, não há vitória sem sofrimento, não há liberdade sem sacrifício.”*

J. R. R. Tolkien, O Senhor dos Anéis.

*A Deus.  
Aos meus pais.  
À minha irmã.  
À minha família.*

*Dedico!*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por se fazer presente em todos os momentos da minha vida, sempre me abençoando, protegendo e me concedendo forças para que eu nunca desanime em frente aos obstáculos.

Aos meus queridos pais, Deusvaldo e Dórcia, por me concederem tanto amor e carinho, me encorajando e apoiando sempre para que eu possa ir em busca dos meus sonhos, contribuindo a todo momento em minhas conquistas. Vocês são os meus maiores exemplos, amo-os além do que se possa imaginar.

À minha amada irmã Joyce, por todo companheirismo, apoio e trocas constantes, me acompanhando e sempre torcendo por mim. Eu te amo Jojó, obrigada por tudo.

À toda minha família, em especial os meus avós, tios (as) e primos (as), por todo apoio e carinho a mim concedidos, sempre me incentivando e contribuindo em prol das minhas conquistas.

Ao meu orientador, o Professor Leandro Soares Santos, por todos os ensinamentos compartilhados. Agradeço também pela paciência, compreensão e confiança a mim depositados. O senhor é uma fonte constante de inspiração.

A todos os integrantes do laboratório 9: Roberta, Amanda, Ana Priscila, Thinara, Keko, Joane, Elisa e Acsa pelo convívio, companhia e por tantos momentos compartilhados que, em muitas vezes, foram responsáveis por me trazerem leveza em momentos de aflição. De forma especial, agradeço a Thinara, Ana Priscila, Roberta, Amanda e Eliza, por todo acolhimento e ajuda com troca de conhecimentos, conversas e apoio constantes.

Às Professoras Sibelli Passini Barbosa Ferrão e Cristiane Martins Veloso, pela orientação, contribuindo positivamente para o desenvolvimento do projeto.

À minha amiga Silvania que trilha o caminho acadêmico comigo desde a graduação. Obrigada Sil, por todo companheirismo ao longo desse período de convivência tão intenso.

À minha amiga Thinara que em tão pouco tempo se tornou tão importante para mim. Obrigada Thi, por se fazer presente em tantos momentos e por todos os conselhos e trocas. Você é muito especial para mim.

Aos colegas do PPGECAL, de forma especial: a Josane, Rebeca, Izabelle, Karine, Núbina, Arthur e tantos outros dos quais tive a oportunidade e o prazer de conhecer e conviver. Obrigada por todo carinho.

Agradeço ainda a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram me incentivando, entusiasmando e torcendo pelo meu sucesso em diversos momentos da minha vida.

Agradeço também a todos os professores do PPGECAL por serem fontes de inspirações e por contribuírem para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos integrantes da banca examinadora pelas contribuições e disponibilidade.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

*MUITO OBRIGADA!*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES</b> .....	<b>x</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xii</b>
<b>I. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Características Gerais da Canela</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. Formas de obtenção da canela .....	4
2.1.2. Complexidade da cadeia de distribuição da canela .....	6
<b>2.2. Fraudes alimentares</b> .....	<b>7</b>
2.2.1. Fraudes alimentares em especiarias.....	8
2.2.2. Fraudes alimentares recorrentes na canela .....	10
<b>2.3. Técnicas para detecção das fraudes na canela</b> .....	<b>11</b>
2.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (IR) .....	12
2.3.2. Análises quimiométricas .....	17
<b>III. OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1. Objetivo Geral</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>20</b>
<b>IV. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
<b>4.1. Coleta e preparo das amostras</b> .....	<b>21</b>
<b>4.2. Preparo das amostras adulteradas</b> .....	<b>21</b>
<b>4.3. Análise visual</b> .....	<b>23</b>
<b>4.4. Análises espectroscópicas</b> .....	<b>23</b>
4.4.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) .....	23
4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR) .....	23
<b>4.5. Tratamento dos dados</b> .....	<b>24</b>
4.5.1. Análises quimiométricas .....	24
4.5.1.1. Análise de Componentes Principais (ACP) .....	24
4.5.1.2. Análise Discriminante (AD).....	24
4.5.1.3. Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA).....	25

4.5.1.4. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	25
<b>4.6. Coleta de amostras comerciais para verificação da capacidade de generalização dos modelos.....</b>	<b>26</b>
<b>V. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>27</b>
<b>5.1. Análise comparativa entre as amostras de canela e os adulterantes.....</b>	<b>27</b>
5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e Médio (MIR).....	27
5.1.2. Análise de Componentes Principais (ACP).....	29
<b>5.2. Técnicas para detecção de adulterações na canela verdadeira pela adição de casca de café e fubá de milho .....</b>	<b>31</b>
5.2.1. Análise visual .....	31
5.2.2. Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Médio - NIR e MIR.....	33
5.2.3. Análise de Componentes Principais – ACP .....	36
5.2.4. Análise Discriminante - AD .....	39
5.2.5. Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais – PLS-DA .....	41
5.2.6. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - PLS.....	42
5.2.7. Análise de amostras comerciais.....	46
<b>VI. CONCLUSÕES .....</b>	<b>54</b>
<b>VII.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Maiores países produtores de canela. ....	4
<b>Tabela 2</b> - Exemplos de adulteração por substituição na indústria da canela.....	10
<b>Tabela 3</b> - Capacidade de classificação, sensibilidade e seletividade dos modelos da AD para as amostras de canela adulterados com casca de café, por meio de dados do NIR e MIR.....	39
<b>Tabela 4</b> - Capacidade de classificação, sensibilidade e seletividade dos modelos da AD para as amostras de canela adulterados com fubá de milho por meio de dados do NIR e MIR. ....	40
<b>Tabela 5</b> - Capacidade de classificação, sensibilidade e seletividade dos modelos para as amostras de canela adulterados pela adição de casca de café, por meio de dados do NIR e MIR. ....	41
<b>Tabela 6</b> - Capacidade de classificação, sensibilidade e seletividade dos modelos para as amostras de canela adulterados pela adição de fubá de milho, por meio de dados do NIR e MIR. ....	42
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros de calibração de regressão PLS dos espectros NIR e MIR para predição do teor adulterante de casca de café na canela. ....	42
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros de calibração de regressão PLS dos espectros NIR e MIR para predição do teor adulterante de fubá de milho na canela. ....	43
<b>Tabela 9</b> - Teste dos modelos classificatórios pela AD em amostras comerciais de canela, através dos dados obtidos pelo NIR. ....	48
<b>Tabela 10</b> - Teste dos modelos classificatórios pela AD em amostras comerciais de canela, através dos dados obtidos pelo MIR.....	49
<b>Tabela 11</b> - Teste dos modelos classificatórios por PLS-DA em amostras comerciais da canela, através dos dados obtidos pelo NIR. ....	50
<b>Tabela 12</b> - Teste dos modelos classificatórios por PLS-DA em amostras comerciais da canela, através dos dados obtidos pelo MIR.....	51
<b>Tabela 13</b> - Teste dos modelos PLS em amostras comerciais de canela, utilizando dados obtidos pelo NIR. ....	51
<b>Tabela 14</b> - Teste dos modelos PLS em amostras comerciais de canela, utilizando dados obtidos pelo MIR.....	52

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Árvore da canela verdadeira ( <i>Cinnamomum zeylanicum</i> ). Fonte: Duarte, 2014. ....	5
<b>Figura 2</b> - Fluxograma de colheita e processamento da canela. Fonte: Suriyagoda et al., 2021. .....	6
<b>Figura 3</b> - Cascas da canela não processada e após processamento. Fonte: Silva et al., 2021b. .....	6
<b>Figura 4</b> - Tipos de Vibrações Moleculares. + indica movimento da página em direção ao leitor e - indica o movimento do leitor em direção à página. Fonte: Skoong, Holler e Niemman (2009). .....	13
<b>Figura 5</b> - Espectros médios obtidos por meio do NIR da casca da canela verum e cassia. Fonte: Cruz-Tirado et al., 2023.....	15
<b>Figura 6</b> - Espectro FTIR do óleo essencial da casca de <i>Cinnamomum zeylanicum</i> . Fonte: Behbahan et al., 2020. ....	16
<b>Figura 7</b> - Gráfico de ACP de espécies de <i>Cinnamomum</i> com base em nove variáveis físico- funcionais: Fonte: Rana et al. (2021).....	19
<b>Figura 8</b> - Fluxograma de trabalho para análise de dados e modelos em desenvolvimento. ..	22
<b>Figura 9</b> - Espectros médio de absorbâncias no NIR (A) e MIR (B) da canela verdadeira, casca de café e fubá de milho.....	27
<b>Figura 10</b> - Dispersão dos componentes principais 1 e 2 das amostras de canela verdadeira, casca de café e fubá de milho, utilizando dados do NIR (A) e MIR (B).....	30
<b>Figura 11</b> - Aspecto visual da canela verdadeira com diferentes concentrações de casca de café. .....	32
<b>Figura 12</b> - Aspecto visual da canela verdadeira com diferentes concentrações de fubá de milho.....	33
<b>Figura 13</b> - Espectro médio de absorbância do NIR das amostras de canela genuína e adulteradas com casca de café (A) e fubá de milho (B). ....	34
<b>Figura 14</b> -Espectro médio de absorbância do MIR das amostras de canela genuína e adulteradas com casca de café (A) e fubá de milho (B). ....	35
<b>Figura 15</b> - Dispersão dos componentes principais da canela adulterada com casca de café (A) e fubá de milho (B) obtidos a partir de dados do NIR.....	36
<b>Figura 16</b> - Dispersão dos componentes principais da canela adulterada com casca de café (A) e fubá de milho (B) obtidos a partir de dados do MIR. ....	38

- Figura 17** - Correlação entre os valores preditos e reais considerando o percentual de adulteração para dados de regressão PLS da canela adulterada com casca de café e fubá de milho obtidos através de dados do NIR (A e B) e MIR (C e D), respectivamente .....44
- Figura 18** - Coeficientes de regressão em função do comprimento de onda do modelo PLS construído para prever a concentração de casca de café e fubá de milho na canela, através dos dados de NIR (A e B) e MIR (C e D), respectivamente.....45
- Figura 19** - Parcelas de pontuação da ACP da canela pura, comercial e adulterada pela adição de casca de café e fubá de milho através dos dados obtidos por meio do NIR (A e B) e MIR (B e D), respectivamente. ....47

## LISTA DE ABREVIACÕES

ACP – análise de componentes principais

AD – análise discriminante

AG – análise de agrupamento

CC – casca de café

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

CP – componente principal

FIR – espectroscopia no infravermelho distante

FM – fubá de milho

FTIR – espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier

FTIR-ATR – espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier e reflectância total atenuada

MIR - espectroscopia no infravermelho médio

NIR - espectroscopia no infravermelho próximo

PLS – DA – Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais

PLS - *Partial least square* (regressão por mínimos quadrados parciais (regressão por mínimos quadrados parciais – RMQP))

R – coeficiente de correlação

RER – erro quadrático médio

RMSE – raiz quadrada do erro médio

RPD – relação entre desempenho e desvio

SIMCA - *soft independent modeling by class analogy*

## RESUMO

COQUEIRO, J. S. Detecção de fraudes em amostras de canela em pó utilizando espectroscopia por infravermelho próximo e médio associado a ferramentas quimiométricas. 85 p. 2023. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos). \*

A canela (*Cinnamomum sp.*) corresponde a uma das especiarias mais utilizadas em razão do aproveitamento das suas características sensoriais e químicas. Contudo, sua cadeia de produção é considerada complexa, tornando-a susceptível a ocorrência de ações fraudulentas que comprometem a sua qualidade. Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo desenvolver um método rápido com base na espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho Médio (MIR), associado a técnicas quimiométricas, para detecção da presença de fraudes em canela verdadeira sob a forma de pó. Para isso, foram analisadas as amostras da canela em comparação com os adulterantes casca de café e fubá de milho. Em seguida foram desenvolvidos métodos para a detecção da presença desses adulterantes adicionados a canela em concentrações que variaram entre 10% a 50% por meio de análise visual e pelas técnicas exploratórias, não direcionadas e direcionadas, usando dados obtidos pelas espectroscopias NIR e MIR associadas a modelos quimiométricos. A comparação espectral realizada entre as amostras da canela e os adulterantes evidenciaram as semelhanças contidas entre a canela e a casca de café em relação a sua composição química geral. A análise visual permitiu a identificação das amostras fraudadas pela adição do fubá de milho com altas concentrações (40%-50%) de forma facilitada, em razão do não contraste de cor com as amostras da canela. Os modelos exploratórios e não direcionados permitiram maior facilidade da identificação das fraudes pela adição da casca de café através do NIR e para o fubá de milho por meio do MIR. Foram desenvolvidos modelos direcionados a partir da implementação do PLS onde os resultados de validação apresentaram capacidade preditiva eficiente, com coeficiente de correlação acima de 0,80 e RMSE (raiz quadrada do erro médio) variando entre 7,8 a 11,0. Por fim, a aplicação prática dos modelos foi testada em amostras da canela obtidas em comércios oriundos de diferentes regiões, possibilitando constatar uma provável elevada parcela de amostras adulteradas, sendo elas em torno de 86,67% e 56,67% para as adulterações referentes a casca de café e fubá de milho, respectivamente, considerando modelo proposto pelo NIR e de 83,34% e 76,67% para casca de café e fubá de milho, a partir do modelo proposto com dados do MIR. Os resultados destacam que as adulterações realizadas pela adição de casca de café, fubá de milho ou compostos com matriz semelhante a esses agentes são comuns na canela.

**Palavras-Chave:** Fraudes alimentares; Espectroscopia NIR e MIR; Quimiometria.

---

\*Orientador: DSc. UESB Leandro Soares Santos; Co-orientadores: DSc. UESB Sibelli Passini Barbosa Ferrão; DSc. UESB Cristiane Martins Veloso.

## ABSTRACT

COQUEIRO, J. S. Detection of fraud in cinnamon powder samples using near and mid-infrared spectroscopy associated with chemometric tools. 85 p. 2023. Dissertation. (Master in Engineering and Food Sciences, Area of Concentration in Food Science). \*

Cinnamon (*Cinnamomum sp.*) is one of the most used spices due to the use of its sensorial and chemical characteristics. However, its production chain is considered complex, making it susceptible to fraudulent actions that compromise its quality. In this sense, the present study aimed to develop a rapid method based on Near Infrared (NIR) and Mid Infrared (MIR) spectroscopy, associated with chemometric techniques, to detect the presence of fraud in real cinnamon in the form of powder. For this, cinnamon samples were analyzed in comparison with the adulterants coffee hulls and cornmeal. Methods were then developed to detect the presence of these adulterants added to cinnamon in concentrations that varied between 10% and 50% through visual analysis and exploratory, non-targeted and targeted techniques, using data obtained by NIR and MIR spectroscopy associated with chemometric models. The spectral comparison carried out between the cinnamon samples and the adulterants highlighted the similarities between cinnamon and coffee husks in relation to their general chemical composition. The visual analysis allowed the identification of samples fraudulent by the addition of cornmeal with high concentrations (40%-50%) in an easier way, due to the lack of color contrast with the cinnamon samples. The exploratory and non-targeted models made it easier to identify fraud for the addition of coffee husks through the NIR and for cornmeal through the MIR. Targeted models were developed based on the implementation of PLS where the validation results showed efficient predictive capacity, with a correlation coefficient above 0.80 and RMSE (square root of the mean error) varying between 7.8 and 11.0. Finally, the practical application of the models was tested on cinnamon samples obtained in stores from different regions, making it possible to verify a probable high proportion of adulterated samples, being around 86.67% and 56.67% for adulterations referring to coffee husk and cornmeal, respectively, considering the model proposed by NIR and 83.34% and 76.67% for coffee husk and cornmeal, based on the model proposed with MIR data. The results highlight that adulterations carried out by adding coffee husks, cornmeal or compounds with a matrix similar to these agents are common in cinnamon.

**Key words:** Food fraud; NIR and MIR spectroscopy; Chemometry.

---

\* Advisor: DSc. UESB Leandro Soares Santos; Co-advisors: DSc. Sibelli Passini Barbosa Ferrão; DSc. Cristiane Martins Veloso.

## I. INTRODUÇÃO GERAL

### 1.1. INTRODUÇÃO

Amplamente conhecida e comercializada, a canela (*Cinnamomum sp.*) é uma das especiarias mais utilizadas devido a sua larga aplicação nos mais diversos produtos alimentícios em função das suas propriedades relacionadas ao sabor e aroma, que permitem a transformação dessa matéria-prima e o seu emprego em diversificadas finalidades (YANG et al., 2021).

Pertencente ao gênero *Cinnamomum* da família Lauraceae, esse produto é encontrado sob a forma de casca ou moída. A canela verdadeira é produzida a partir da retirada de cascas dos ramos finos das árvores das espécies *Cinnamomum verum* e *Cinnamomum zeylanicum*, que após secagem, enrolam-se obtendo a forma tubular característica da canela em pau, sendo oriundas da variedade Ceilão (BINATTI, T. T; GEROMEL; FAZIO, 2016). Já a canela falsa, conhecida pela variedade Cassia, apesar de possuir os mesmos processos de obtenção da canela verdadeira, difere-se em relação a sua procedência que ocorre através das espécies *Cinnamomum cassia*, *Cinnamomum aromaticum*, *Cinnamomum loureiroi* e *Cinnamomum burmannii*, contendo em sua composição algumas substâncias indesejáveis como a cumarina, associada a efeitos hepatotóxicos (LOPES, 2021).

A canela apresenta elevado valor agregado e cadeia de produção complexa, razões que a tornam susceptível a adulterações. Essas adulterações envolvem a adição de outros ingredientes ou até mesmo da canela falsa a sua composição, que comercializada na forma de pó ou flocos dificulta a verificação da sua autenticidade (CHOUDHARY et al., 2020).

Conforme relatado por Lixourgioti et al. (2022), são diversas as ocorrências de adulterações na canela, sendo essas relacionadas, principalmente, a mistura da canela verdadeira com a canela falsa. Negi, Pare e Meenatchi (2021) observaram também a mistura da canela com outros compostos como cascas de café e avelãs, sendo relatado ainda o uso de produtos de origem amilácea para realização das misturas.

Desse modo, realizar a identificação de especiarias que tenham sido adulteradas trata-se de um processo dificultoso, uma vez que a composição química dos adulterantes empregados se assemelha muito com as contidas no produto verdadeiro, assim, o uso de métodos analíticos que possibilitem a detecção rápida e precisa são de extrema importância, pois exercem uma participação primordial na eliminação dessa problemática (CANTARELLI et al., 2020).

Normalmente, a avaliação da qualidade de produtos de origem vegetal se dá por meio da verificação de características sensoriais, químicas e fisiológicas, através do emprego de

métodos físicos e cromatográficos baseados na detecção de produtos estranhos que possam estar presentes na composição do produto. No entanto, essas metodologias correspondem a técnicas analíticas destrutivas, trabalhosas e que exigem conhecimento detalhado sobre o procedimento analítico a ser executado. Desse modo, o desenvolvimento de métodos de análise fundamentados em técnicas não destrutivas são promissoras para verificação da qualidade dos produtos (MODUPALLI et al., 2021).

A partir dessa perspectiva, a espectroscopia nas regiões do Infravermelho Próximo (NIR) e Médio (MIR) apresentam-se como boas alternativas para detecção das fraudes alimentares, já que se referem a métodos validados e de alto rendimento, responsáveis por proporcionar a obtenção de resultados rápidos e que podem ser implementados em uma vasta gama de matérias primas, além de requerem mínimo preparo das amostras e serem técnicas não destrutivas.

A espectroscopia NIR e MIR consiste na interação entre a radiação eletromagnética e a matéria nos alimentos que pode ser absorvida, espalhada ou transmitida baseado nos constituintes físicos ou químicos presentes nas amostras. Assim, são obtidos espectros que analisados a partir da análise de dados e quimiometria são capazes de fornecer informações precisas sobre o estado físico e composição química dos materiais de estudo, podendo ser implementados para a autenticação dos alimentos (GALVIN-KING; HAUGHEY; ELLIOTT, et al. 2018).

Nesse sentido, o presente trabalho objetiva o desenvolvimento de um método rápido para determinação da autenticidade da canela em pó, usando as técnicas de Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho Médio (MIR).

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Características Gerais da Canela

A canela é uma especiaria largamente conhecida desde tempos longínquos, originária do Sri Lanka, país localizado no continente asiático (SURIYAGODA et al., 2021). Existem diversas espécies de canela, contudo apenas cinco delas são utilizadas para fins comerciais, sendo divididas entre Canela verdadeira (*Cinnamomum zeylanicum* e *Cinnamomum Verum*, conhecido como Ceilão verdadeiro ou canela mexicana) e Canela falsa (*Cinnamomum cassia*, denominado como Cassia ou Canela da China [tipo mais comum], *Cinnamomum burmannii*, e *Cinnamomum loureiroi*) (MBAVENG; KUETE, 2017).

Apesar de pertencerem ao mesmo gênero e terem características físicas e químicas que permitem a possibilidade de confundi-las entre si, as duas classes de canela possuem diferenças consideráveis, principalmente ao observar parâmetros relacionados as formas, tamanhos e, principalmente, composição química. Em termos morfológicos, a canela verdadeira é caracterizada por possuir casca com formação simples ou dupla, com coloração menos acentuada, em tons de marrom claro, enquanto que a canela falsa apresenta tipicamente a casca formada em torno de apenas uma camada, com cor intensa, variando entre o marrom-avermelhado (FARAG et al, 2018). Tratando-se da composição química, ambas canelas apresentam quantidades bastante significativas de compostos fitoquímicos, responsáveis por desempenhar ação antioxidante e antimicrobiana relacionadas a diversas propriedades benéficas (RIBEIRO-SANTOS et al., 2017).

Os principais compostos químicos bioativos de interesse industrial predominantes em maiores quantidades na canela correspondem ao cinamaldeído, acetato de cinamila, eugenol, catequina, epicatequina e proantocianidinas, substâncias vastamente aproveitadas pelas indústrias medicinais, alimentícia e de cosméticos, contudo, esses compostos se encontram em quantidades superiores na canela verdadeira, justificando assim o seu maior valor econômico quando comparada a canela falsa. Além disso, a canela cassia apresenta elevados teores de cumarina, substância anticoagulante e potencialmente hepatotóxica se consumida em grandes quantidades (CRUZ-TIRADO et al., 2023).

Muhammad e Dewettin (2017), destacam que fatores intrínsecos e extrínsecos relacionados a forma de cultivo, idade da planta, colheita, manipulação e até mesmo processamento das canelas podem atuar como fatores contribuintes para diferenciações mais perceptíveis nos teores dos seus constituintes.

O processo de comercialização dessa especiaria ocorre desde tempos mais remotos em virtude das suas propriedades características e o seu valor agregado. Durante muitos séculos as especiarias como a canela, cravo, noz-moscada, entre diversas outras eram utilizadas como espécies de moedas universais, fazendo parte de sistemas de comércios e utilizadas como bonificação para inúmeros serviços, como o pagamento de impostos, acordos, dívidas e até mesmo atuando como monetização para heranças, dotes e acordos políticos (HERETER, 2021).

Desse modo, a popularização da canela evoluiu em conformidade com o avanço das civilizações, sendo produzida e difundida em diversos países ao redor do mundo, atuando como parte fundamental da economia em alguns deles. Conforme dados publicados pela Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO, 2020) os cinco maiores produtores mundiais de canela estão localizados no continente asiático, sendo esses a Indonésia, China, Vietnam, Sri Lanka e Madagascar, ordenados conforme a produção anual em toneladas (Tabela 1).

**Tabela 1 - Maiores países produtores de canela.**

<b>País</b>	<b>Percentual de Produção</b>	<b>Produção em Toneladas</b>
Indonésia	46,7%	83.734
China	33,7%	81.545
Vietnam	10,1%	29.053
Sri Lanka	8,0%	24.020
Madagascar	1,1%	3.113

Fonte: FAO, 2020.

### 2.1.1. Formas de obtenção da canela

A canela usualmente difundida é obtida a partir das cascas de pequenas árvores ou arbustos do gênero *Cinnamomun*, da família *Lauraceae*, que podem variar entre 250 a 350 espécies divididas, principalmente entre as Américas, Sudeste Asiático e Austrália (LOPES et al., 2022). Assim, as árvores da canela crescem preferencialmente em solos úmidos, não alcançando mais que quinze metros de altura (Figura 1).

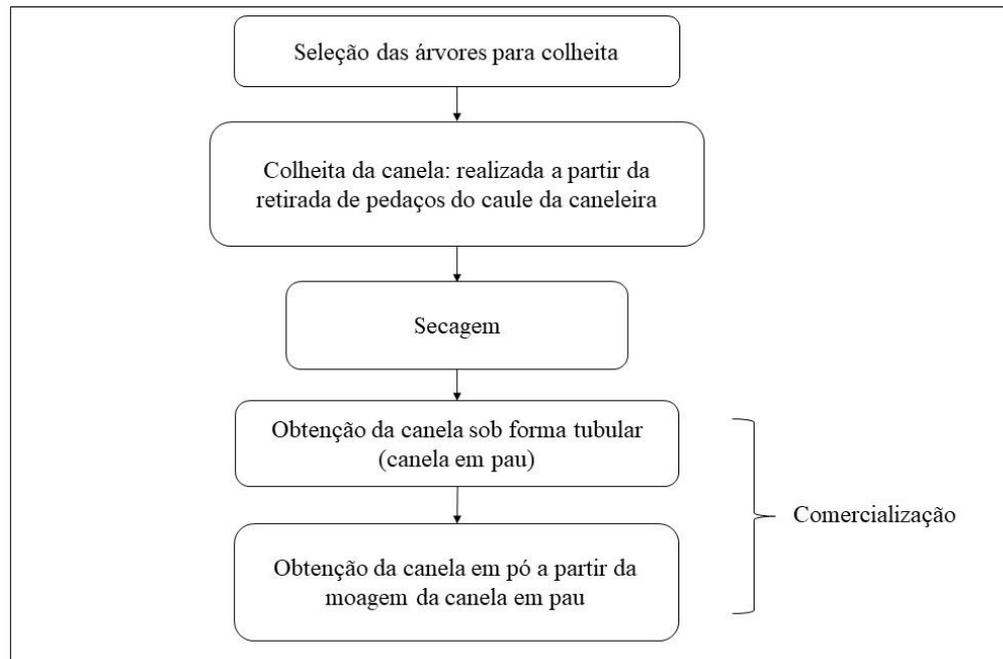


**Figura 1** - Árvore da canela verdadeira (*Cinnamomum zeylanicum*). Fonte: Duarte, 2014.

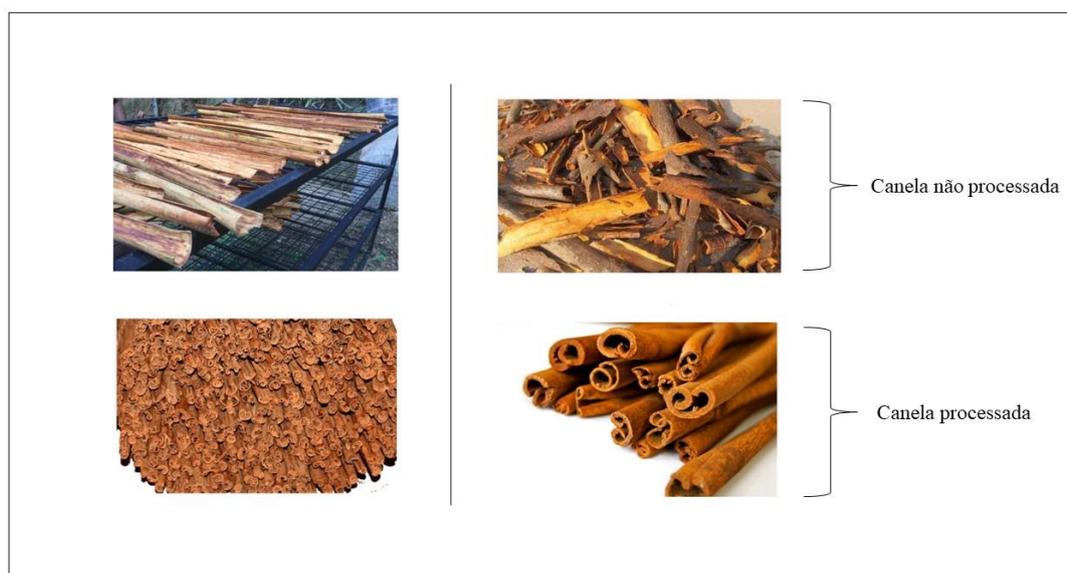
As folhas da árvore da canela são grossas e consideradas simples, com extremos lisos que assumem forma oval, a caneleira apresenta ainda frutos característicos que correspondem a uma drupa com coloração acentuada. Por esse motivo folhas, cascas, frutos e até mesmo madeiras e galhos da caneleira podem ser aproveitados, sendo empregados para produção de óleos essenciais, oleorresinas e pós secos (MUHAMMAD; DEWETTINCK, 2017).

Tratando-se da colheita e processamento da canela (Figura 2 e 3), de forma geral, a obtenção da canela em sua forma íntegra é realizada mediante aproveitamento dos caules da planta e observação da presença de coloração verde clara em suas folhas, o que normalmente ocorre após cerca de dois a três anos do plantio. Passada a primeira colheita, a obtenção subsequente da canela é feita a cada um ano e meio (GALLAGE et al., 2019).

A colheita é feita a partir do corte longitudinal dos caules em partes proporcionais com cerca de 50cm de comprimento, utilizando como base um ângulo de 45°, seguindo em direção ao meio da base, em seguida os pedaços dos caules da caneleira obtidos são submetidos a processos de secagem específicos que variam entre aproximadamente nove dias, sob diferentes formas. Durante o processo de secagem a canela enrola-se, apresentando sua forma tubular característica, sendo assim comercializada como canela em pau ou em pó, após ser submetida a um processo de moagem (SURIYAGODA et al., 2021).



**Figura 2** - Fluxograma de colheita e processamento da canela. Fonte: Suriyagoda et al., 2021.



**Figura 3** - Cascas da canela não processada e após processamento. Fonte: Silva et al., 2021b.

### 2.1.2. Complexidade da cadeia de distribuição da canela

Após a obtenção da canela os maiores desafios relacionados a esse produto consistem em problemáticas relativas à sua forma de transporte e armazenamento, além da falta de apoio aos pequenos produtores, fatores contribuintes para a complexidade envolvida em sua produção. Com isso, nota-se como a cadeia de produção da canela pode ser totalmente afetada por riscos inerentes a probabilidade da ocorrência de eventos inesperados, de cunho financeiro, ambiental, sociopolítico e humano (SUGATHADASA et al., 2021).

A complexidade existente na cadeia de abastecimento da canela consiste ainda no fato de parte da produção ser realizada por pequenos produtores que não realizam de forma direta a venda desse produto ao mercado consumidor, fazendo necessário o contato com associações, cooperativas, atravessadores primários e secundários, exportadores, importadores, indústrias de beneficiamento até, por fim, realizarem a sua comercialização final. Logo, ao longo de toda e complexa cadeia de produção e fornecimento da canela notam-se pontos de vulnerabilidade que propiciam o aumento de chances da realização de algum tipo de adulteração ao produto, aumentando assim maiores riscos referentes a ocorrência das fraudes alimentares (SILVA; ESHAM, 2020a).

Além disso, outras dificuldades envolvem as mudanças relativas ao preço de comercialização da canela, bem como o elevado custo de mão de obra adequada e garantia da qualidade final do produto, razões que propiciam a agregação de valor desse produto como relatado por Perera e colaboradores (2017).

Nesse sentido, em razão dos fatores limitantes citados, a cadeia de produção complexa da canela a torna susceptível a ocorrência das fraudes alimentares, aliado ao aumento significativo dos preços desse produto, já que a realização de adulterações em especiarias como a canela correspondem a uma crescente preocupação por parte da indústria responsável por esse setor (MOLINS, 2017).

## **2.2. Fraudes alimentares**

Sendo representativo de umas das principais limitações para a cadeia produtiva de alimentos, incluindo as especiarias, as fraudes alimentares quando implementadas de forma intencional, visam o aumento dos lucros obtidos, por meio da substituição, adição, adulteração de alimentos, ingredientes ou embalagens utilizadas e ainda através de declarações falsas ou enganosas feitas de forma deliberada sobre os produtos. Enquanto, a fraude alimentar realizada de forma não intencional, envolve métodos relacionados a colheita, manipulação, transporte e outras etapas do processamento de alimentos feitas inadequadamente (OSMAN et al., 2019).

Em ambos os casos, a existência da fraude alimentar revela uma problemática expressiva, pois além de ser considerada como uma prática criminosa, suas consequências podem ser extremamente prejudiciais, com danos à saúde dos consumidores, perda de confiabilidade e impactos financeiros consideráveis (LOPES, 2021; SIEBRECHT, 2020).

Desse modo, as principais ocorrências das fraudes alimentares podem ser recorrentes sobre a forma de quatro tipos distintos, sendo eles as fraudes por alteração, adulteração, falsificação e sofisticação.

As fraudes alimentares por alteração relacionam-se as modificações feitas de forma intencional nos produtos alimentícios e que promovem mudanças em suas características físicas, químicas, nutritivas e até mesmo redução da qualidade do produto final. Na canela isso por vezes ocorre por meio da adição de outras matérias-primas a sua composição (JURICA et al., 2021).

As adulterações alimentares - também denominadas substituição - podem ser definidas como a prática envolvida na troca de ingredientes ou da matéria-prima de maior valor por itens considerados de menor valor e que, conseqüentemente, apresentam menor qualidade. Como exemplo, pode ser citada a comercialização da canela falsa como sendo a verdadeira (ROBSON et al., 2021).

A falsificação de produtos alimentícios trata-se do uso de ingredientes com qualidade inferior para fabricação de itens já existentes e muitas vezes consolidados no mercado, sendo vendidos como sendo produtos originais ou autênticos (SOON; LIU, 2020).

Já a sofisticação de produtos é realizada por meio da implementação de artifícios, a fim de ocultar alguma característica inferior do alimento a ser comercializado, sendo uma alternativa para mascarar a presença da falsificação por exemplo, ou ainda impedir que o consumidor perceba algum defeito presente no alimento (SILVA, 2019c), como em casos em que ocorrem a utilização de corantes e aromatizantes na canela a fim de impedir a percepção de alterações em razão da implementação de práticas fraudulentas a esse produto.

### 2.2.1. Fraudes alimentares em especiarias

As especiarias são comercializadas e apreciadas em todo o mundo, representando uma das *commodities* mais valorizadas, contudo o seu processamento e obtenção são altamente vulneráveis e passíveis a ocorrências das fraudes alimentares, requerendo maiores níveis de regulamentação e vigilâncias (OSMAN et al., 2019).

A frequência das fraudes em especiarias ocorre porque a produção é realizada de forma não padronizada e a comercialização é feita, principalmente, sobre a forma triturada ou em pó, destruindo a forma original da especiaria o que facilita a implementação das fraudes e a sua não percepção (CANTARELLI et al., 2020).

Além disso, o processo de produção e comercialização das especiarias é majoritariamente longo e complexo, fornecendo assim diversas oportunidades para a realização de práticas fraudulentas, implementadas com intuito de ganhos econômicos e que envolvem a adição ou substituição de ingredientes a especiaria em sua forma íntegra. De forma geral, os estágios de produção das especiarias envolvem o produtor, coletor, processamento primário, comerciantes locais, processamento secundário, exportação, importação, comercialização, processamento terciário e, por fim, o consumidor. Desse modo, observa-se diversas ocasiões ao longo do estágio de processamento em que surgem ocasiões favoráveis para a implementação da fraude na especiaria a ser comercializada (BRC; FDF; SSA, 2016).

Outras vulnerabilidades associadas as especiarias dizem respeito a fatores como sazonalidade, disponibilidade da safra, eventos climáticos, indicadores econômicos, leis de segurança alimentar não rigorosas e prevalência de corrupções que ficam em evidência em razão dos maiores avanços em tecnologias utilizadas para detecção da ocorrência das fraudes (ROBSON et al., 2021).

De forma geral, os principais produtos utilizados para a realização das fraudes nas especiarias em pó correspondem a produtos amiláceos, a exemplo do emprego da mandioca, milho e seus derivados, em razão da grande disponibilidade que possuem, além do baixo custo, representando uma opção acessível e inerte ao observar características sensoriais relacionadas ao sabor, cor e aroma (LIMA et al., 2019).

Kumar et al. (2017) citam também que, outros compostos adicionados intencionalmente por fraudadores incluem substâncias não aprovadas como serragem, areia, corantes, mármore, óleo mineral, partes florais ou partes da planta que são utilizadas para compor a especiaria a ser comercializada, sendo que muitos desses adulterantes se relacionam a ocorrência de efeitos nocivos à saúde dos consumidores, a exemplo de problemas crônicos como câncer, paralisia e enfraquecimento do sistema imunológico.

Tratando-se das regulamentações determinadas por órgãos fiscalizadores, cada região apresenta autoridades específicas responsáveis pelo estabelecimento de normas e legislações relacionadas à segurança de alimentos, implementadas com o intuito de diminuir os riscos associados as fraudes as especiarias. Na Europa o órgão responsável corresponde a European Food Safety Authority (EFSA), instituição implementada com o propósito de fornecer informações aos consumidores em relação aos riscos relativos a toda a cadeia alimentar, já nos Estados Unidos as principais instituições fiscalizadoras remetem a Food and Drug Administration (FDA) e a U.S Department of Agriculture (USDA), enquanto que na Ásia as

regulamentações são indicadas por organizações próprias de cada país (GALVIN-KING; HAUGHEY; ELLIOTT et al., 2018).

O Brasil, por sua vez, apresenta as normativas de regularização da cadeia de produção e comercialização das especiarias determinadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), órgão responsável pela garantia da qualidade das especiarias produzidas e comercializadas no país através de diferentes Resoluções da Diretoria Colegiada (RDC's) que estabelecem parâmetros relativos a garantia da qualidade desses produtos (RODRIGUES et al., 2020).

### 2.2.2. Fraudes alimentares recorrentes na canela

Na canela, são notadas o emprego de diferentes formas de adulterações, sendo essas submetidas, principalmente, na canela verdadeira e que envolvem a sua substituição pela canela falsa, incluindo a mistura com outros componentes como cascas de café, avelãs e demais amêndoas moídas, serragem e até mesmo o uso de corantes em tons de amarelo-marrom (NEGI; PARE; MEENATCHI, 2021).

Desse modo, torna-se possível a observação de diversas formas em que adulterações podem ser submetidas a canela, assim a Tabela 2 evidencia alguns exemplos de adulterantes utilizados para a ocorrência de fraudes pela substituição da canela verdadeira de forma parcial ou total.

**Tabela 2** - Exemplos de adulteração por substituição na indústria da canela.

<b>Ingrediente</b>	<b>Referência</b>
Canela Cassia	(Lixourgioti et al., 2022; Nelson et al., 2020)
Casca de Café	(Asta, 2012; Lafeuille et al., 2019; Negi; Pare; Meenatchi, 2021; Mohiuddin, 2020)
Produtos Amiláceos (fécula de mandioca, amido e fubá de milho)	(Lima et al., 2019; Scherner, 2022)
Serragem, Corantes e Aromatizantes	(Negi; Pare; Meenatchi, 2021)
Cravo e Pimenta do Reino	(Castro et al., 2023; Osman et al., 2019)

As ocorrências das fraudes a canela também podem acontecer pela adição de outros compostos, como relatado por pesquisadores da Universidade do Porto, em Portugal, que investigaram amostras de canela em mercados locais, observando a presença de pimenta do reino, cravo, além da canela cassia nas amostras analisadas, adicionados como o intuito de aumentarem o volume da canela a ser comercializada (SECURING INDUSTRY, 2023).

Conforme dados da Food e Allergy Consulting e Testing Services (FACTS), além dos adulterantes recorrentes na canela, um outro tipo utilizado também consiste na fava tonka ou cumaru, como também é denominado, sob a forma de pó. A fava tonka é responsável por atribuir a canela um sabor adocicado, potencializando as propriedades sensoriais dessa especiaria a um menor custo financeiro (FACTS, 2020).

Assim, observa-se como a fraude na canela pode ser realizada através de uma série de agentes provenientes de diferentes matrizes, tornando-se evidente a necessidade do desenvolvimento de estratégias que levem em consideração não apenas a identificação desses agentes, visto que os fraudadores sempre utilizarão artifícios diversificados para implementação das fraudes, relacionadas ao emprego de materiais mais acessíveis, baratos e de difícil percepção. Desta forma, uma alternativa a ser realizada consiste na produção de um *fingerprint* da canela verdadeira, a partir do qual a adição de qualquer outro produto a ela permitirá a sua identificação.

Nesse sentido, metodologias que permitam a identificação da presença das fraudes nas especiarias, de forma especial na canela, são cada vez mais buscadas, a fim de permitir a seleção de especiarias com autenticidade garantida, para que assim elas possam ser comercializadas de forma a não ofertar nenhum tipo de risco aos consumidores, assim, o emprego de método inovador e eficiente como a espectroscopia de infravermelho (Infrared Spectroscopy – IR) representa uma abordagem promissora a ser implementada para determinação da qualidade desse produto, atuando como um método direto de detecção da ocorrência das fraudes em especiarias (MODUPALLI et al., 2021).

### **2.3. Técnicas para detecção das fraudes na canela**

Promover a detecção das fraudes presente nos alimentos trata-se de um processo relativamente complexo e difícil, isso porque grande parte dos adulterantes empregados possuem composição química semelhante à do produto autêntico. Nesse sentido, busca-se o uso de técnicas analíticas que possam ser rápidas e precisas, e que atuem como alternativas em substituição às técnicas tradicionais (CANTARELLI et al., 2020).

As análises de autenticação em especiarias normalmente são feitas por meio de técnicas considerados convencionais, divididos entre as verificações dos aspectos sensoriais, fisiológicos, físicos e químicos. Para a canela, considerando métodos baseados em parâmetros físicos e tratando-se do produto em sua forma íntegra, é comum a realização de análises visuais, como determinado por Lopes et al. (2022), observando diferenças aparentes nos aspectos morfológicos e parâmetros relacionados à coloração.

Além da análise da cor, outros métodos físicos que podem ser empregados fundamentam-se na gravimetria, diferenças de densidade, propriedades de solubilização em água, entre outros. Porém, os métodos mais convencionalmente implementados são baseados em técnicas cromatográficas, utilizando diferentes detectores e tratamento das amostras, no entanto, apesar dessas análises fornecerem dados seguros e poderem ser implementadas em uma gama variada de objetos de estudo, elas representam métodos destrutivos, onerosos, caros e que requerem preparo rigoroso das amostras, além do uso de inúmeros reagentes. Assim, a espectroscopia no infravermelho surge como complemento às técnicas tradicionais, sendo ainda uma análise não destrutiva, que permite a precisão dos dados obtidos (MODUPALLI et al., 2021).

### 2.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (IR)

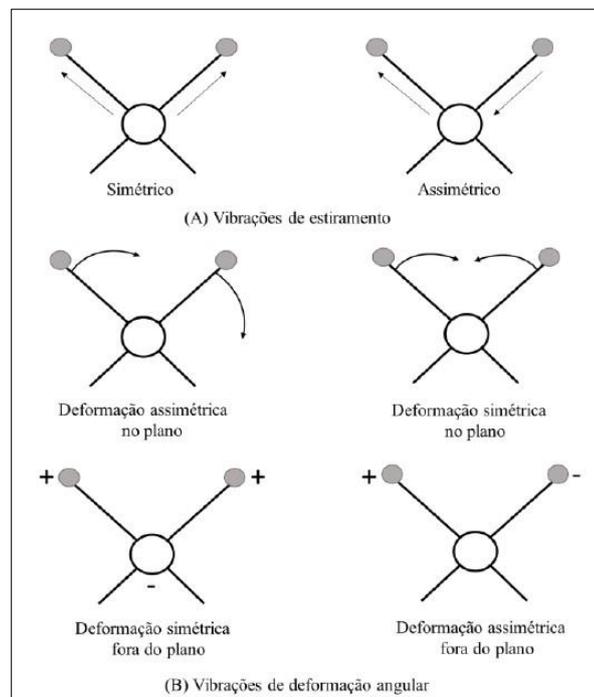
A espectroscopia compreende a ciência que trata das interações dos diversos tipos de radiação eletromagnética com a matéria, com o intuito de realizar a determinação dos níveis de energia e transições de espécies atômicas e moleculares (SKOONG; HOLLER; NIEMMAN, 2009).

A espectroscopia no infravermelho se baseia na absorção de radiação pelas ligações covalentes normalmente presentes na maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos, envolvendo comprimentos de onda contidos entre a luz visível e a micro-ondas do espectro eletromagnético (JHA, 2015).

Skoong, Holler e Niemman (2009) definem ainda que a região do infravermelho corresponde à radiação com número de onda que varia de cerca de  $12.800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ , ou com comprimento de onda de  $0,78$  a  $1.000\text{ }\mu\text{m}$ , do espectro eletromagnético, sendo dividida em três regiões principais: o infravermelho próximo (NIR – Near Infrared - região das harmônicas)  $0,78 - 2,5\text{ }\mu\text{m}$  ( $12.800 - 4.000\text{ cm}^{-1}$ ); infravermelho médio (MIR – Middle Infrared - região de vibração-rotação)  $2,5 - 50\text{ }\mu\text{m}$  ( $4.000 - 200\text{ cm}^{-1}$ ) e infravermelho distante (FIR – Far Infrared - região de rotação)  $50 - 1.000\text{ }\mu\text{m}$  ( $200 - 10\text{ cm}^{-1}$ ). A radiação do infravermelho promove

alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas presentes nos objetos incididos sobre ele, sendo assim denominada também como espectroscopia vibracional, amplamente utilizada para identificar os grupos funcionais químicos em uma amostra (LIXOURGIOTI et al., 2022).

A depender de como as vibrações ocasionadas pela radiação eletromagnética podem ocorrer nas moléculas, têm-se as vibrações por estiramento ou deformação (Figura 4). As vibrações por estiramento são todas aquelas em que ocorrem modificações nas distâncias interatômicas, entre dois átomos presentes na molécula, podendo ser em direção simétrica ou assimétrica, já as vibrações por deformação, são definidas pela variação entre o ângulo de duas ligações e podem ser por uma deformação simétrica ou assimétrica no plano e por deformação simétrica ou assimétrica fora do plano (SKOONG; HOLLER; NIEMMAN, 2009).



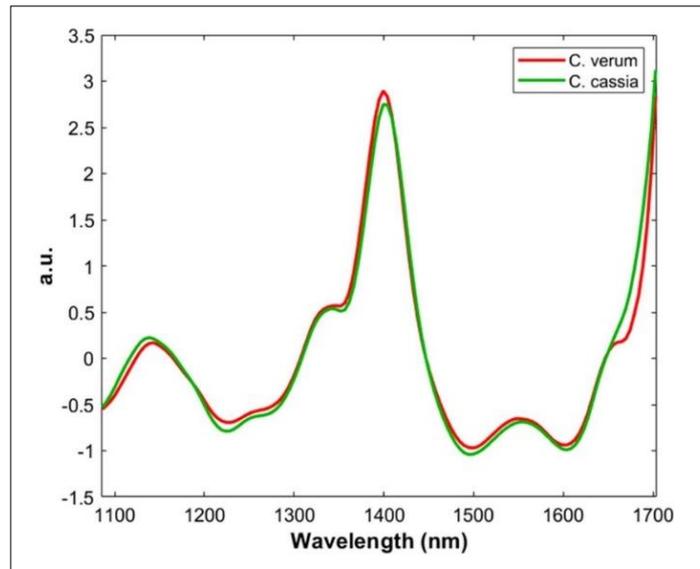
**Figura 4** - Tipos de Vibrações Moleculares. + indica movimento da página em direção ao leitor e - indica o movimento do leitor em direção à página. Fonte: Skoong, Holler e Niemman (2009).

Como definido por Abbas e colaboradores (2020), a partir dessas vibrações fundamentais, a espectroscopia é capaz de medir as vibrações relativas a características estruturais das moléculas presentes no objeto de estudo, permitindo ainda a identificação de compostos e a obtenção de informações químicas por meio das bandas espectrais obtidas.

Com intuito de obter dados mais precisos e com alta resolução, é comum que se faça uso do NIR e MIR associados a Transformada de Fourier (FTIR), que consiste em um método matemático empregado para maior compreensão dos resultados obtidos na análise, sendo especificamente relacionada a um método para impressão digital mais sofisticado, capaz de possibilitar a conversão dos dados brutos em espectros reais (HUCK, 2018).

A espectroscopia NIR (Infravermelho Próximo) possui maior emprego em análises que visam aplicações baseadas em medidas difusas classificadas por terem um espalhamento da radiação em todas as direções possíveis, fornecendo como resultado informações quantitativas acerca das amostras analisadas. Apesar de atuar em uma gama vasta de amostras e, assim como o MIR não ser destrutiva, o NIR é caracterizado por sobretons e bandas harmônicas fundamentais, contudo essas bandas são relativamente fracas, sobrepostas e não delineadas o que impede a clareza das informações obtidas (BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019).

Cruz-Tirado e colaboradores (2023) realizando análises de autenticação em amostras de canela verdadeira e falsa por meio da espectroscopia NIR (*C. verum e cassia*) (Figura 5) observaram que as regiões espectrais equivalentes a 1100 nm a 1150 nm, bem como as demais entre 1210 nm a 1250 nm estão relacionadas as ligações CH, indicativos da presença de compostos como como cinamaldeído, cariofileno, acetato de cinamila, *p*-cimeno, eugenol e linalol. As bandas relativas as regiões de 1400 nm a 1450 nm associam-se ao grupamento OH, associados a presença de água, enquanto regiões entre 1417 nm a 1420 nm relacionam-se a presença de compostos aromáticos, ligados a compostos fenólicos como catequina e epicatequina. Além disso, a banda em torno de 1645 nm associa-se com ligações CH, relativos a aldeídos presentes na canela, como cinamaldeído e trans-cinamaldeído, já a última banda em torno de 1685 nm corresponde à concentração de compostos aromáticos como ácido caféico, ácido ferúlico, ácido o-cumárico e rutina.



**Figura 5** - Espectros médios obtidos por meio do NIR da casca da canela *verum* e *cassia*.

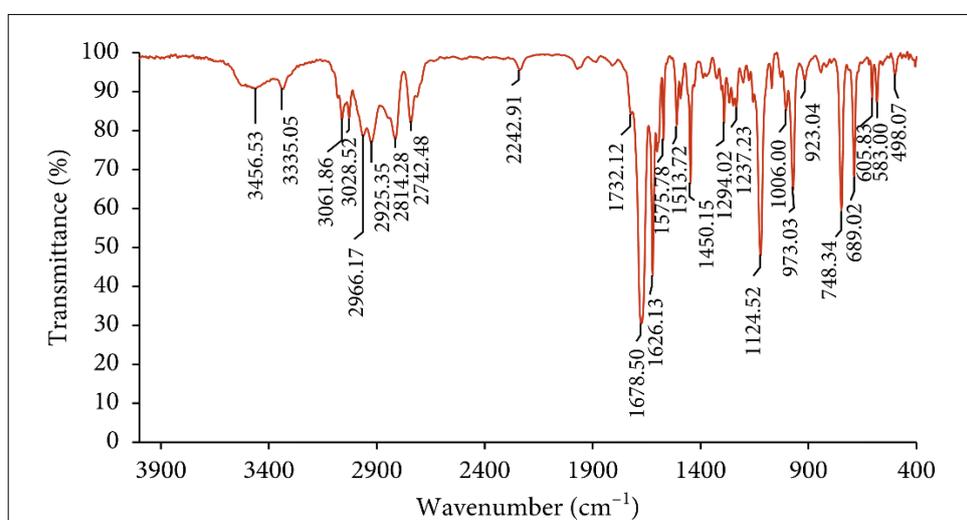
Fonte: Cruz-Tirado et al., 2023.

Já a espectroscopia MIR (Infravermelho Médio) apresenta-se como a região do infravermelho comumente utilizada para determinações qualitativas, por permitir a identificação de compostos, bem como de moléculas específicas. A técnica é associada ainda a diversas vantagens como tempos rápidos de análises, elevada sensibilidade para leituras, possibilidade de trabalhar com tamanho de amostras pequenas e com natureza variada, incluindo líquidos, sólidos, gases, materiais amorfos, polímeros e filmes (BRUNI et al., 2021).

No que se refere ao espectro do MIR, suas regiões da espectroscopia podem ser divididas em duas principais: a primeira delas correspondente à faixa de 4000 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , denominada região de identificação dos grupos funcionais, enquanto a segunda equivale à faixa de 1500 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , chamada como região de impressão digital (XU; ZHANG; WANG, 2022).

Lopes (2021) em estudo realizado com intuito de promover análise comparativa das técnicas MIR e de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para diferenciação de amostras de canela, oriundas de três diferentes países (Brasil, Paraguai e Sri Lanka) utilizando marcadores químicos associada à quimiometria, relata como o MIR representa um excelente método para a identificação precisa de compostos presentes na canela, sendo que as faixas de comprimento de onda entre 600  $\text{cm}^{-1}$  a 1800  $\text{cm}^{-1}$  são aquelas mais aptas a determinação dos compostos e ao fornecimento de informações. Sendo que o MIR se apresentou como uma alternativa mais viável para a implementação de análise e diferenciação rápida da canela verdadeira.

Em estudo realizado por Behbahan e colaboradores (2020) analisando o óleo essencial da canela verdadeira (*C. zeylanicum*) visando examinar os constituintes químicos, potencial antioxidante, mecanismo antibacteriano e a atividade antiproliferativa do óleo essencial da casca da *Cinnamomum zeylanicum* por meio do MIR (Figura 6), identificaram picos localizados entre  $1678\text{ cm}^{-1}$  a  $1626\text{ cm}^{-1}$  atribuídos ao grupo funcional carbonil (C=O) indicando a alta concentração do cinamaldeído e aldeídos na canela. Outros picos relevantes correspondem as regiões entre  $689\text{ cm}^{-1}$ , representativo da absorção de vibração de alcanos,  $748\text{ cm}^{-1}$  (referentes aos anéis de benzeno = CH),  $973\text{ cm}^{-1}$  (indicativo das ligações de CH),  $1124\text{ cm}^{-1}$  (ligações CO e C-OH),  $1237\text{ cm}^{-1}$  (ligação COC do éster de ácido aromático e grupos C-OH de compostos fenólicos),  $1294\text{ cm}^{-1}$  representando os alcanos CH<sub>2</sub>),  $1450\text{ cm}^{-1}$  com ligação C-OH do álcool,  $1450\text{--}1626\text{ cm}^{-1}$  (C=C ligação),  $1575\text{ cm}^{-1}$  (ligação C=C aromática)  $1626\text{--}1732\text{ cm}^{-1}$  (ligação C=O de grupos carbonila),  $2814\text{ cm}^{-1}$  (ligação CH de grupos carbonila),  $2925\text{ cm}^{-1}$  representando a dupla ligação com CH) e  $3026\text{ cm}^{-1}$  (ligação CH aromática). Assim, os autores concluem que todos os picos característicos confirmam a vasta presença de compostos fenólicos e aromáticos, especialmente cinamaldeído na canela verdadeira.



**Figura 6** - Espectro FTIR do óleo essencial da casca de *Cinnamomum zeylanicum*. Fonte: Behbahan et al., 2020.

Os dados espectrais obtidos a partir do uso da espectroscopia NIR e MIR equivale-se a um grande número de variáveis (centenas a milhares), além da influência proveniente das características físicas das amostras, no que se refere ao tamanho das partículas capazes de exercerem influências referentes a variações do comprimento de onda, dispersão da luz e bandas sobrepostas, nesse sentido a implementação de métodos quimiométricos tornam-se necessários

para a extração de informações úteis e significativas dada a imensa quantidade de dados trabalhados (MOGHADDAM et al., 2022).

Desse modo, a fim de otimizar as técnicas espectroscópicas e a interpretação dos resultados adquiridos com o seu emprego, é comum que elas sejam implementadas em associação aos métodos quimiométricos (BRUNI et al, 2021).

### 2.3.2. Análises quimiométricas

A quimiometria refere-se a uma das abordagens da estatística multivariada, baseada em métodos matemáticos utilizada com o objetivo de extrair informação de grandes conjuntos de dados. Sua característica mais relevante, consiste no emprego de técnicas de análises capazes de elucidar dados altamente dimensionais, robustos e extremamente correlacionados (REINHOLDS, et al., 2015).

Por meio da quimiometria, também denominada como análise multivariada, torna-se possível a realização do planejamento do experimento, identificação de padrões das amostras e a calibração multivariada. O planejamento do experimento é realizado a fim de serem observadas quais são os parâmetros, dentro das variáveis analisadas, responsáveis pela definição de comportamentos das amostras, já a identificação de padrões presentes é importante para a realização de agrupamentos de amostras que apresentem características semelhantes, com base nas diferentes variáveis, enquanto que a calibração multivariada permite a formulação de modelos matemáticos, utilizados para relacionar as características contidas no estudo (BRUNI, 2021).

A implementação das análises espectroscópicas são caracterizadas por fornecerem inúmeras quantidades de dados, assim o uso da quimiometria apresenta-se como uma excelente forma para trabalhar com os dados espectroscópicos obtidos, já que, como definido por Lima et al. (2020) a partir da implementação da espectroscopia são obtidas varreduras - também denominadas como “impressões digitais” (*fingerprint*) - responsáveis pela formação dos espectros brutos difíceis de serem interpretados visualmente, assim a avaliação por meio de métodos quimiométricos torna-se mais adequada em virtude dos modelos propostos serem capazes de extrair informações importantes, distinguirem *clusters* e rejeitarem dados redundantes, simplificando as informações adquiridas.

Assim é observado na literatura o emprego da quimiometria como técnica para o tratamento de dados em inúmeros estudos relacionados ao uso da espectroscopia para detecção

de fraudes em especiarias, incluindo a canela (RODIONOVA; POMERANTSEV, 2020; RANA et al., 2021; MEDINA et al., 2019).

Referentes as principais ferramentas da quimiometria podem ser citadas a Análise de Componentes Principais (ACP), Análise de Agrupamentos (AG), Análise Discriminante (AD), método SIMCA (*soft independent modeling by class analogy*), Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA), Regressão Linear Múltipla (RLM) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (RMQP - *Partial Least Squares* (PLS)) (HAIR et al., 2009).

A ACP e AG são definidas como métodos que permitem a redução da dimensionalidade contida nos dados, para realização de análise exploratória. No caso da ACP ocorre a transformação do conjunto das variáveis originais em outro conjunto de variáveis com dimensões semelhantes, identificados como Componentes Principais (CP's), sendo essa análise da estatística multivariada mais empregada e conhecida (BIANCOLILLO; MARINI, 2018).

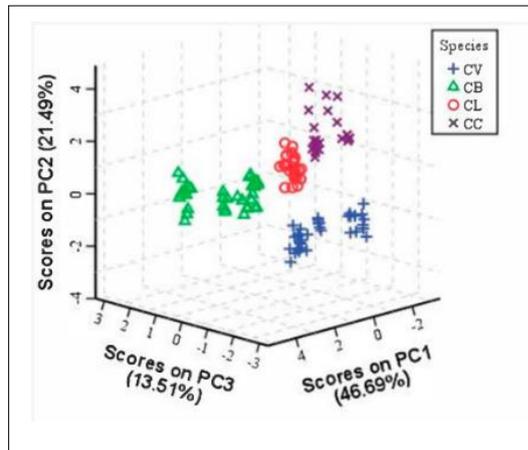
Em contrapartida, os métodos da AD e PLS-DA correspondem a técnicas não direcionadas, utilizadas com o propósito de promover a classificação e discriminação das variáveis de estudo. A realização da AD, como determinado por Mingoti (2005), permite a possibilidade de efetuar previsões acerca das variáveis analisadas, mediante criação de funções discriminantes, enquanto a PLS-DA baseia-se no uso de modelos de regressão PLS, fundamentados em matriz (I x J), no qual X atua como matriz preditora, obtendo como matriz resposta (I x K), onde K corresponde as variáveis categóricas, semelhante ao número de classes (ZIMMER; ANZANELLO, 2014)

Em referência a calibração multivariada, as principais técnicas empregadas equivalem-se aos modelos de RLM e PLS (RMQP). Conforme descrito por Hair et al. (2009) esses métodos são responsáveis por fornecerem equações matemáticas, utilizadas para verificação da relação de causa e efeito contida nas variáveis analisadas.

Castro e colaboradores (2023) utilizaram de ferramentas quimiométricas para elaboração de uma técnica capaz de discriminar, identificar e quantificar adulterantes presentes na canela verdadeira, para isso os autores utilizaram como forma de discriminação/identificação técnica baseada no SIMCA, classificando corretamente todas as amostras analisadas, já a quantificação dos adulterantes foi determinada por meio de modelos PLS considerados como excelentes preditivos por apresentarem  $R^2$ , RER e RPD superiores a 0,95, 12 e 4, respectivamente.

O uso da quimiometria como método de discriminação de amostras também foi desenvolvido em estudo trabalhado por Rana et al. (2021), ao analisar quatro espécies de canela

e sua correlação com propriedades físico-funcionais. Por meio da ACP implementada os autores concluíram que a utilização de três componentes principais eram necessários, contabilizando a explicação de 81,70% da variabilidade dos dados, em termos gerais a ACP demonstrou clara separação entre os quatro tipos de canela analisados (Figura 7), atuando de forma positiva para a discriminação dos dados.



**Figura 7** - Gráfico de ACP de espécies de *Cinnamomum* com base em nove variáveis físico-funcionais: Fonte: Rana et al. (2021).

Com isso, o uso das técnicas multivariadas como ferramenta analítica é voltada a diversos setores, que englobam estudos das mais diversas naturezas, a exemplo, da discriminação, classificação, modelagem e análise de processo e identificação de desvios nas observações analisadas, possuindo aplicações em áreas industriais, avaliações de desempenho e comportamento humano, além de áreas voltadas a ciências e investigações práticas (FERRER, et al., 2008).

### **III. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Desenvolver um método rápido com base na espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e Médio (MIR), associado a técnicas quimiométricas, para detecção de fraudes em amostras de canela verdadeira sob a forma de pó.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Obter e comparar os espectros das amostras da canela verdadeira e dos adulterantes utilizados;
- Realizar análise visual das amostras da canela verdadeira submetidas a fraude;
- Comparar os espectros das amostras da canela verdadeira pura e submetida a adulteração;
- Realizar Análise de Componentes Principais (ACP) para verificar a dispersão das amostras genuínas, adulteradas e dos adulterantes;
- Realizar técnicas de triagem com base nos métodos exploratórios e não direcionados, a fim de identificar a presença de adulterações nas amostras analisadas e direcionados para quantificar o percentual dos adulterantes contidos no material de estudo;
- Utilizar os ensaios de calibração multivariada em amostras comerciais para observar a viabilidade do presente trabalho.

## IV. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), *campus* Itapetinga.

### 4.1. Coleta e preparo das amostras

Foram utilizadas amostras de canela verdadeira, obtidas por meio de Lopes (2021), que trabalhou com diferentes amostras de canela em pau, adquiridas durante o período de 2019 a 2020, sendo essas provenientes de diferentes países (Brasil, Paraguai e Sri Lanka).

A classificação das amostras como verdadeiras foi realizada pela autora, a princípio empregando análise visual, como técnica de triagem e classificação primária, em seguida as amostras foram transformadas em pó, utilizando processo de moagem por meio de Moinho de Bolas (MA 350, Marconi, Brasil) por aproximadamente 3 min, padronizando a granulometria das amostras através de peneira (300 × 75 mm, Solotest, Brasil). As amostras padronizadas foram submetidas a diferentes análises, incluindo o uso de técnica espectroscópica do MIR. Métodos quimiométricos baseados na ACP e AD foram utilizados para diferenciação e classificação final das amostras em canela verdadeira ou falsa.

Desse modo, o presente estudo utilizou setenta e oito amostras devidamente classificadas como verdadeiras, sendo essas correspondentes aos seguintes locais: 74 procedentes do Brasil (Paraíba 8 amostras, Minas Gerais 15 amostras, São Paulo 16 amostras, Rio Grande do Norte 8 amostras, Bahia 17 amostras e Alagoas 10 amostras), 3 amostras provenientes do Paraguai e 1 amostra oriunda do Sri Lanka. Todas amostras obtidas foram mantidas em freezer a -18°C até a realização das análises.

### 4.2. Preparo das amostras adulteradas

As amostras da canela selecionadas foram submetidas ao processo de adulteração por meio da mistura das amostras puras com os diferentes adulterantes sendo esses: casca de café (CC) e fubá de milho (FM).

A casca de café foi obtida em dez diferentes fazendas localizadas no estado da Bahia, em sua forma íntegra, sendo posteriormente submetidas a moagem com uso de moinho (Moinho de Bolas (MA 350, Marconi, Brasil)), sua granulometria foi padronizada para 300 Mesh (300 × 75 mm, Solotest, Brasil). Já o fubá de milho foi adquirido em sua forma comercial em diferentes supermercados, correspondendo a sete marcas distintas.

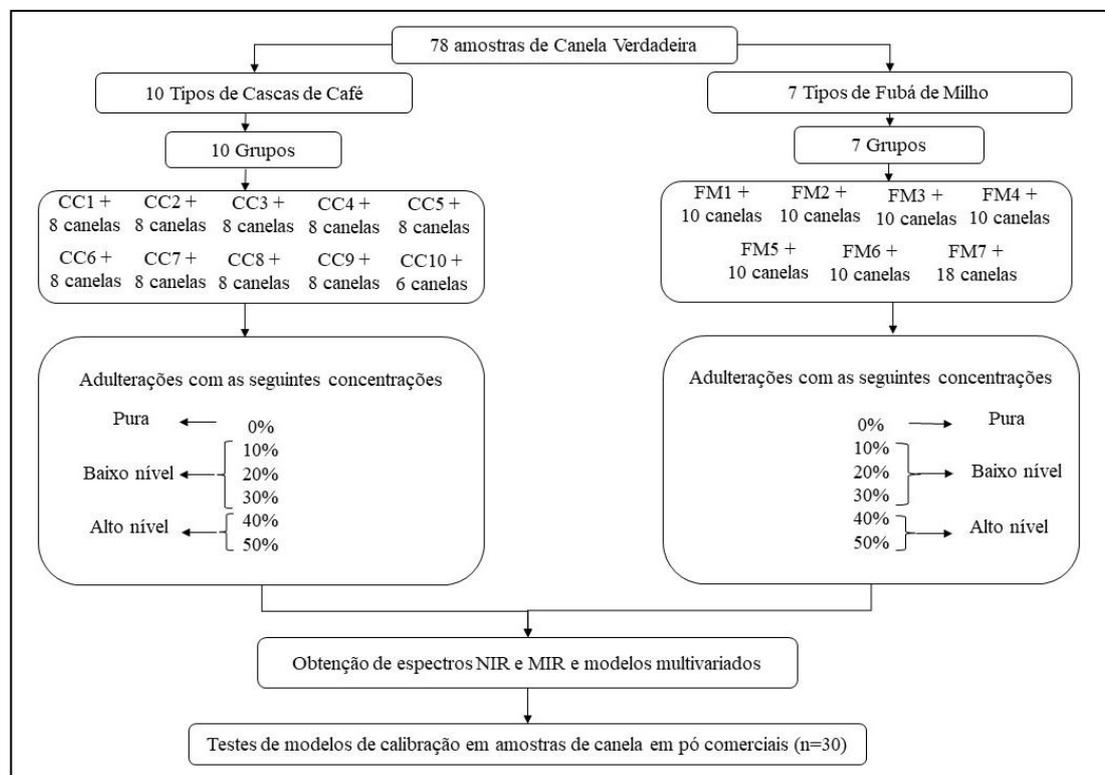
O processo de adulteração foi realizado utilizando diferentes níveis de adição, respectivos as concentrações de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (g de adulterante/100g de amostra).

Os níveis de adulterantes foram classificados como puro (0% de adulterante), baixo nível de adulteração (10%, 20% e 30%) e alto nível de adulteração (40% e 50%), a partir de critérios definidos por Pereira et al. (2022).

As 78 amostras de canela foram divididas aleatoriamente e balanceadas entre cada grupo de adulterante, conforme demonstrado na Figura 8. Para o café, os 10 tipos foram divididos em 10 grupos, assim de forma aleatória as canelas foram divididas entre eles, sendo cada grupo fraudado com um tipo de casca de café diferente, 9 dos grupos eram compostos por 8 amostras e 1 grupo composto por 6 amostras genuínas.

Já para o fubá de milho, os 7 tipos foram considerados 7 grupos. Cada grupo correspondendo a um tipo de fubá de milho distinto. As canelas novamente foram aleatorizadas entre eles de forma que 6 dos grupos apresentavam o equivalente a 10 amostras de canela e 1 grupo continha 18 amostras da canela diferentes.

Desse modo, foram obtidas 468 unidades experimentais para a canela, em relação aos dois adulterantes utilizados.



**Figura 8** - Fluxograma de trabalho para análise de dados e modelos em desenvolvimento.

### 4.3. Análise visual

Após realização das adulterações as amostras foram submetidas a análise visual, realizada a partir da observação da manutenção da coloração marrom, em relação a adição dos adulterantes, visto que, conforme definido por Shivani e Chaudhary (2020) a coloração marrom é tida como típica da canela pela presença de compostos resinosos em sua composição.

Assim, foi observado o efeito da perda desse parâmetro pela adição dos agentes fraudulentos nas canelas analisadas, bem como a percepção de diferenças existentes na coloração.

### 4.4. Análises espectroscópicas

Foram realizadas análises espectroscópicas por meio do NIR e MIR, conforme metodologia definida por Lopes (2021), nas amostras de canela verdadeira, cascas de café, fubá de milho e das amostras fraudadas. Por fim, as análises foram realizadas em amostras comerciais de canela em pó.

#### 4.4.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

Para as análises do NIR foram coletados os espectros através de espectrômetro NIR (SpectraStar 2500XL, Unity Scientific, Brookfield, CT, EUA) equipado com uma lâmpada de halogênio de tungstênio como fonte de luz e um detector de arseneto de índio-gálio (InGaAs). Os sinais foram gerados no modo de refletância (%R) e transformados em absorbância usando  $\log 1/R$ . Cerca de 2g das amostras foram colocadas no compartimento apropriado e foram realizadas a leitura na faixa de comprimento de onda de 1100 a 2500 nm, em intervalos de 1 nm. Cada espectro foi obtido como resultado médio de 64 varreduras com 1400 pontos, sendo que, foram consideradas como variáveis as absorbâncias associadas aos comprimentos de onda que formaram picos. Durante a coleta dos dados, a temperatura foi mantida em torno de 25°C no laboratório. O software Unity InfoStar V3.11.3 foi usado para configuração, controle e aquisição de dados do espectrômetro.

#### 4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR)

Os espectros de MIR foram obtidos através da Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada do MIR-ATR (Cary 630 FTIR, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA), utilizando faixa espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 64 scans. A leitura foi realizada por meio de cristal de diamante,

onde aproximadamente 0,1g da amostra foram colocados sobre o cristal de ATR. De forma prévia, antes de cada procedimento, foi feita análise do branco através da leitura sem amostra na superfície, como determinado por Lopes (2021). Durante a coleta, a temperatura no laboratório foi mantida em torno de 25°C.

#### 4.5. Tratamento dos dados

Os dados obtidos foram submetidos a Análise de Componentes Principais (ACP), Análise Discriminante (AD), Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

Para isso foram utilizados os programas estatísticos *Statistical Analysis System (SAS)*®, o *softwares Chemoface* versão (1.63) e *Origin Pro* (versão 6.0) .

##### 4.5.1. Análises quimiométricas

###### 4.5.1.1. Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de Componentes Principais (ACP) foi realizada objetivando a observação das inter-relações entre as amostras analisadas, bem como para verificação da presença de *clusters*, seleção de dados experimentais para elaboração do modelo e identificação e eliminação de *outliers*. Como definido por Genisheva e colaboradores (2018) a ACP corresponde a uma técnica empregada para o reconhecimento de padrões lineares presentes nas amostras, permitindo a extração de informações importantes contidas em um conjunto de dados, projetando-as em variáveis latentes (VL's), através da combinação linear das variáveis originais, permitindo assim a redução da dimensionalidade dos dados a n Componentes Principais (CP's) não correlacionados.

O número de CP's foi escolhido por meio da avaliação da variância cumulativa, onde foram escolhidos os primeiros CP's, acumulando uma porcentagem de variância maior que 70% e um autovalor maior que um. A identificação dos *outliers* foi realizada a partir das variáveis que apresentaram baixa correlação com os componentes principais de maior variância e correlação semelhante entre os componentes principais, sendo assim descartados.

###### 4.5.1.2. Análise Discriminante (AD)

A análise discriminante (AD) foi realizada com base na divisão do conjunto de dados original em dois subconjuntos distintos separados por meio do *software Chemoface*, que se baseia no algoritmo de Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969), sendo eles, um conjunto

de calibração composto por 70% das amostras e o segundo de validação formado pelos 30% restante delas, considerando cada um dos grupos de amostras trabalhados referentes as adulterações realizadas.

A utilização da AD foi realizada com o intuito de discriminar e classificar as amostras de canela puras daquelas adulteradas pela adição das cascas de café e fubás de milho, considerando os níveis da adulteração como diferentes classes referentes a amostra pura (0%), com baixa adulteração (10%, 20% e 30%) e alta adulteração (40% e 50%).

Para isso, foram considerados as principais bandas como variáveis, selecionando-os de acordo com a significância para o modelo, realizando a exclusão das variáveis não significativas e mantendo as significantes.

#### 4.5.1.3. Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA)

O PLS-DA foi utilizado com o intuito do emprego de técnica classificatória discriminante. Para isso, utilizou-se o *software* Chemoface, no qual os dados foram aleatorizados e divididos em dois grupos utilizando o algoritmo KennardStone. O modelo de classificação foi otimizado por validação cruzada única utilizando um conjunto composto por 70% das amostras de cada classe. As demais amostras de cada classe (30%) foram utilizadas como conjunto de validação externa.

O desempenho do modelo foi avaliado a partir da verificação da sua capacidade de detectar a presença e o tipo de adulterante em amostras da canela por meio da sensibilidade e especificidade, onde a sensibilidade corresponde a porcentagem da canela pura detectada no conjunto teste, enquanto a especificidade se refere a porcentagem de amostras adulteradas detectadas em relação às amostras adulteradas no conjunto teste.

#### 4.5.1.4. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A técnica PLS corresponde a uma ferramenta bastante empregada com o intuito de desenvolvimento de modelos de calibração, objetivando relacionar as informações de interesse de uma amostra ao seu espectro (CHEN; TAN; LIN, 2018).

Assim, para realização do PLS, após a identificação da presença de *outliers*, os dados foram randomizados e separados em conjuntos de dados de treinamento e validação para cada tipo de fraude. Em seguida, foi realizado a seleção do número de Variáveis Latentes (VL) nos modelos, conforme método proposto no *software* SAS® *OnDemand for Academics*.

Após a seleção do número de variáveis latentes, o modelo PLS gerado foi usado para prever a concentração de adulterantes na canela nos dados de validação. Os valores do Coeficiente de Correlação (R), Erro Quadrático Médio (RMSE), Desempenho para o Desvio (RPD) e Razão do Erro (RER) foram obtidos para calibração e validação dos dados. Assim, o desempenho do modelo foi analisado observando a capacidade em detectar os níveis de adulterantes presentes na canela com base em sua sensibilidade e especificidade.

#### **4.6. Coleta de amostras comerciais para verificação da capacidade de generalização dos modelos**

Com intuito de verificar a aplicação prática dos modelos de calibração multivariada que foram desenvolvidos nesse trabalho, foram coletadas amostras comerciais de canela em feiras livres e supermercados, durante os anos de 2021 a 2022, totalizando trinta amostras de canela de diferentes marcas, sendo essas provenientes do Brasil (4 Bahia, 2 Maranhão, 3 São Paulo, 1 Goiás, 1 Paraná, 3 Rio Grande do Sul, 1 Rio de Janeiro), Portugal (6 amostras), Espanha (3 amostras), Paraguai (2 amostras), Itália (1 amostra), Estados Unidos (2 amostras) e Sri Lanka (1 amostra).

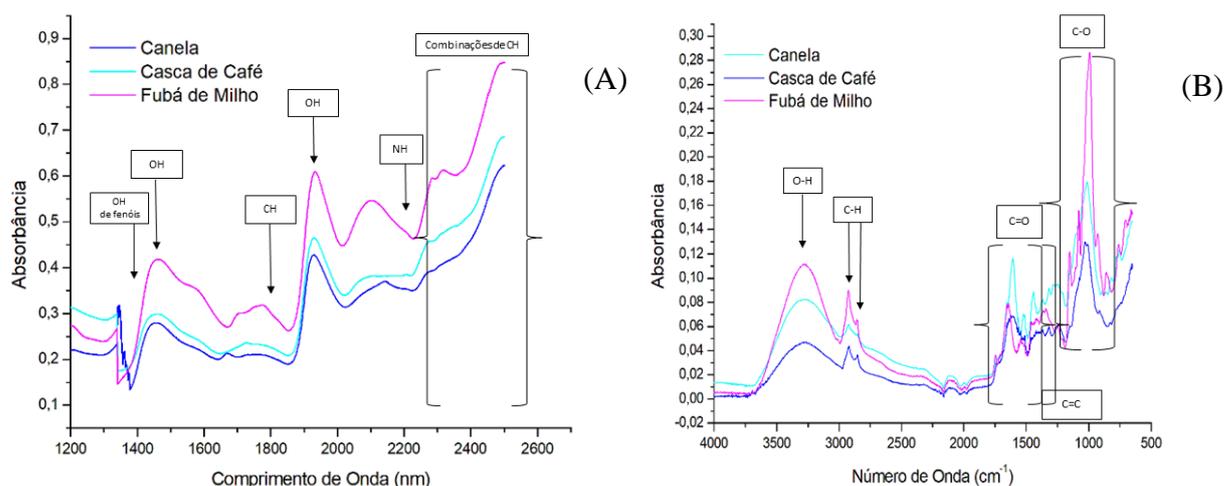
Essas amostras foram submetidas às análises espectroscópicas de NIR e MIR (como descrito no item 4.4), em seguida as absorbâncias obtidas foram submetidas aos modelos elaborados para determinação da presença ou não de adulteração.

## V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Análise comparativa entre as amostras de canela e os adulterantes

#### 5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e Médio (MIR)

Os espectros de absorvâncias do NIR e MIR obtidos da média das 78 amostras de canela genuínas, 10 tipos de cascas de café e 7 tipos de fubá de milho são apresentados por meio da Figura 9, respectivamente.



**Figura 9** - Espectros médio de absorvâncias no NIR (A) e MIR (B) da canela verdadeira, casca de café e fubá de milho.

Através da Figura 9A, é possível observar, em algumas regiões do espectro comportamento semelhante entre as amostras e os adulterantes analisados, mediante apresentação das mesmas bandas espectrais com variação das intensidades contidas em algumas delas. Nota-se ainda maiores similaridades entre as amostras da canela e o adulterante casca de café, contendo diferenciações relativas aos comprimentos de onda das regiões próximas aos 1600 nm e entre 2000 nm e 2200 nm, sendo possível observar a formação de algumas bandas de absorvância para a canela, referentes as vibrações de grupos funcionais de carboidratos e aminas (CASTRO et al., 2023). A diferenciação observada pode estar associada as distinções presentes nas amostras analisadas relativas a natureza e conseqüente composição dos adulterantes em relação a canela que podem indicar maior concentrações desses compostos nas amostras da canela do que nas cascas de café e fubás de milho analisados.

Conforme definido por Skoong, Holler e Niemman (2009) as bandas espectrais associadas ao NIR são normalmente largas, apresentando frequentemente sobreposições, sendo

eficientes para promoverem a quantificação de compostos que contenham grupos funcionais com hidrogênio ligado a carbono, nitrogênio e oxigênio ao invés da sua identificação.

Já considerando os espectros obtidos por meio do MIR (Figura 9B), torna-se possível a percepção de diferenças contidas, principalmente na região de impressão digital, correspondente aos números de onda da faixa entre 1800-500  $\text{cm}^{-1}$ , assim como na região referente aos modos vibracionais dos grupos funcionais hidroxila/O-H em 3500-2800  $\text{cm}^{-1}$  que aumentaram nas amostras correspondentes ao fubá de milho e são indicativos do teor de água presente em maior quantidade nesse adulterante (DHAULANIYA et al., 2020).

Observa-se também maior intensidade de absorvância para a canela em comparação com os dois adulterantes utilizados na região referente a, aproximadamente, 1550-1450  $\text{cm}^{-1}$ , regiões associadas a deformação axial das ligações C-H, que se referem ao grupo metila ( $\text{CH}_3$ ), associado a grupos funcionais de compostos como o cinamaldeído e eugenol presentes de forma relevante na canela verdadeira conforme definido por Lixourgioti e colaboradores (2022).

Desse modo, os resultados obtidos para a canela são equivalentes a espectros encontrados por Lopes et al., (2020), Bruni (2021) e Yasmin et al. (2019), destacando a presença de compostos fenólicos e aromáticos na canela em pó, além da presença de compostos como cinamaldeído e eugenol associados a grupos funcionais referentes ao grupo metila ( $\text{CH}_3$ ).

A casca de café possui de forma mais relevante compostos associados as bandas em 804  $\text{cm}^{-1}$ , 991  $\text{cm}^{-1}$  e 1020  $\text{cm}^{-1}$  regiões incluídas à absorção de carboidratos nesse material (REIS et al., 2017). Enquanto a banda formada a partir da região 1661  $\text{cm}^{-1}$  é associada a presença da cafeína (RIBEIRO; SALVA; FERREIRA, 2010), o que justifica a sua manifestação mais intensa para a casca de café em comparação a canela e o fubá de milho. As bandas contidas nas regiões entre 1744  $\text{cm}^{-1}$  e 2922  $\text{cm}^{-1}$  são associados a vibrações da carbonila (C=O) em ésteres, bem como estiramentos C-H de moléculas lipídicas (REIS; FRANCA; OLIVEIRA, 2013), que possuem baixas manifestações na casca de café, fator evidenciado pelos baixos valores de absorvância nessas regiões referidas em razão do menor teor de lipídios contido nas cascas de café.

De forma geral, o fubá de milho possui banda principal associada ao número de onda de 1032  $\text{cm}^{-1}$  associada a vibração do alongamento P-O, relacionado ao fosfato de cálcio, composto presente de forma relevante no fubá de milho e que apresentou maior intensidade de absorvância em comparação aos demais materiais analisados (HASSEL; RODRIGUEZ-SAONA, 2012). Além disso, as bandas formadas entre as regiões de 2872-2955  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a carboidratos e se associam a modos de estiramento assimétrico e simétrico de

grupos CH<sub>3</sub>, enquanto as intensidades contidas nas bandas largas localizadas na faixa de frequência entre 3300 a 3400 cm<sup>-1</sup> corresponde aos grupos OH das moléculas de água presente no fubá de milho (GUZMÁN-ORTIZ et al., 2015).

Nesse sentido, nota-se que as semelhanças observadas entre os espectros da canela genuína e os adulterantes analisados podem estar relacionadas à similaridade contida em relação a sua composição majoritária referente aos teores de carboidratos, álcoois, gorduras, proteínas e polissacarídeos, principalmente ao comparar os espectros relativos a canela e o adulterante casca de café que possuem natureza parecidas e se diferem do fubá de milho em relação ao quantitativo desses compostos, com destaque para a presença dos teores de proteínas, lipídeos e fibras em maiores quantidades no fubá como indicado por Fatemi, Singh, Kamruzzaman (2022).

#### 5.1.2. Análise de Componentes Principais (ACP)

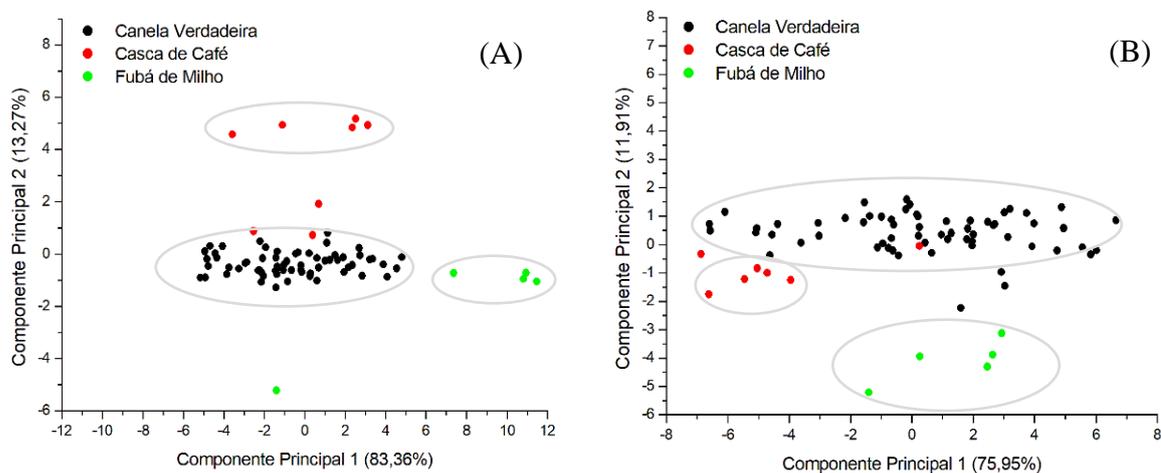
A fim de visualizar a dispersão das amostras da canela verdadeira, casca de café e o fubá de milho foi realizada a Análise de Componentes Principais (ACP), a partir das absorvâncias associadas aos comprimentos de onda obtidos por meio das espectroscopias NIR e MIR, sendo evidenciados pela Figura 10.

A Figura 10A apresenta o gráfico de dispersão das amostras da canela verdadeira, casca de café e fubá de milho pelos Componentes Principais (CP's), de acordo com os espectros obtidos pelo NIR. Foram selecionadas as principais bandas de cada espectro correspondente a 15 variáveis totais, realizando a remoção de 15 amostras da canela, 2 para as cascas de café e 3 referentes aos fubás de milho por corresponderem a *outliers*.

Dessa forma, as variáveis restantes apresentaram alta correlação com CP1, principalmente no que se refere as amostras de fubá de milho, sendo esse componente responsável por elucidar 83,36% da variabilidade dos dados, atuando como um descritor geral e indicando que maiores valores de uma amostra para CP1 correspondem a maiores valores de compostos presentes no fubá de milho.

No que se refere a dispersão gráfica, pode-se notar a divisão das variáveis em três grupos distintos, de acordo com o tipo de amostra. As amostras de fubá de milho e da canela apresentaram variáveis altamente correlacionadas com o CP1, correspondem as bandas de 1436-2420 nm, associados de forma mais relevante às ligações C–H, O–H, N–H e combinações de O–H relativos aos grupos funcionais associados a presença de água e compostos aromáticos ligados a compostos fenólicos como catequina e epicatequina ocorrentes na canela.

Já as amostras da casca de café foram principalmente correlacionadas com CP2, responsável pela explicação de 13,27% da variabilidade dos dados, se correlacionando com as amostras que apresentaram menores absorbâncias nas bandas selecionadas, correspondentes aos valores das variáveis entre 1190-1401 nm, associando-se a ligações de O–H.



**Figura 10** - Dispersão dos componentes principais 1 e 2 das amostras de canela verdadeira, casca de café e fubá de milho, utilizando dados do NIR (A) e MIR (B).

De acordo com a Figura 10A, torna-se possível indicar também maior facilidade para detecção de adulterações da canela realizadas pela adição da casca de café do que pelo fubá de milho, fato evidenciado pela grande variabilidade das amostras da canela ao longo de CP1 indicando, possivelmente, a dificuldade em determinar a fraude da canela pela adição do fubá de milho. É evidenciado ainda que as variáveis associadas ao CP1 apresentam melhor capacidade de separação das amostras da canela adulteradas pelo fubá de milho, enquanto que CP2 possui maior potencial de separação das adulterações realizadas pela adição da casca de café.

Para os dados espectrais obtidos com o MIR (Figura 10B), foram consideradas novamente 15 variáveis principais, realizando a princípio a remoção de *outliers* referentes a 14 amostras da canela genuína, 3 amostras das cascas de café e 2 para os diferentes fubás de milho, por apresentarem correlação positiva com os dois CP's utilizados.

Assim, a partir dos resultados gerados com os dados do MIR, os dois componentes principais explicaram 87,86% da variância total presente nos dados, sendo 75,95% para CP1, atuando como descritor principal da maioria das variáveis que apresentaram correlação alta e positiva exclusivamente com esse componente e corresponderam às variáveis relativas as bandas entre 1154 a 672  $\text{cm}^{-1}$  associados às ligações C=O, C=C e C–O, referentes aos grupos

funcionais de compostos fenólicos e aromáticos, a exemplo do cinamaldeído e eugenol, presentes de forma mais relevante na canela e que justificam a maior dispersão dessa amostra ao longo desse componente.

As demais variáveis relativas as bandas da faixa de 3048 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  se correlacionaram principalmente com CP2, que apresentou explicação da variabilidade dos dados em torno de 11,91%, se relacionando de forma mais relevante com amostras da canela e casca de café em razão das variáveis associadas a esse componente serem correspondentes as ligações de C–H e O–H dos grupos funcionais de compostos fenólicos e flavonoides como epicatequina, ácido cafeico e taninos condensados. O que explica a similaridade existente entre a canela e a casca de café em virtude da presença em comum desses compostos na composição desses materiais (ABREU et al., 2023; AHMED et al., 2020). De forma geral, o MIR se apresenta como a técnica com maior possibilidade de separação das amostras da canela

Logo, os resultados indicam que as diferenças existentes na composição das amostras de canela, casca de café e fubá de milho podem ser capazes de promover a separação entre elas, relacionada a sua dispersão e formação de diferentes agrupamentos relativos as suas características.

Sendo que, considerando a técnica do NIR, CP1 foi o melhor componente para indicação da separação das amostras da canela contendo fubá de milho, enquanto CP2 foi melhor determinante da separação das amostras da canela adulteradas pela casca de café. Já para o MIR, aparentemente, essa é a técnica com maior possibilidade de separação das amostras da canela adulteradas pela casca de café ou fubá de milho, em razão da maior dispersão das amostras ao longo de CP1 e potencial de separação relativo ao CP2.

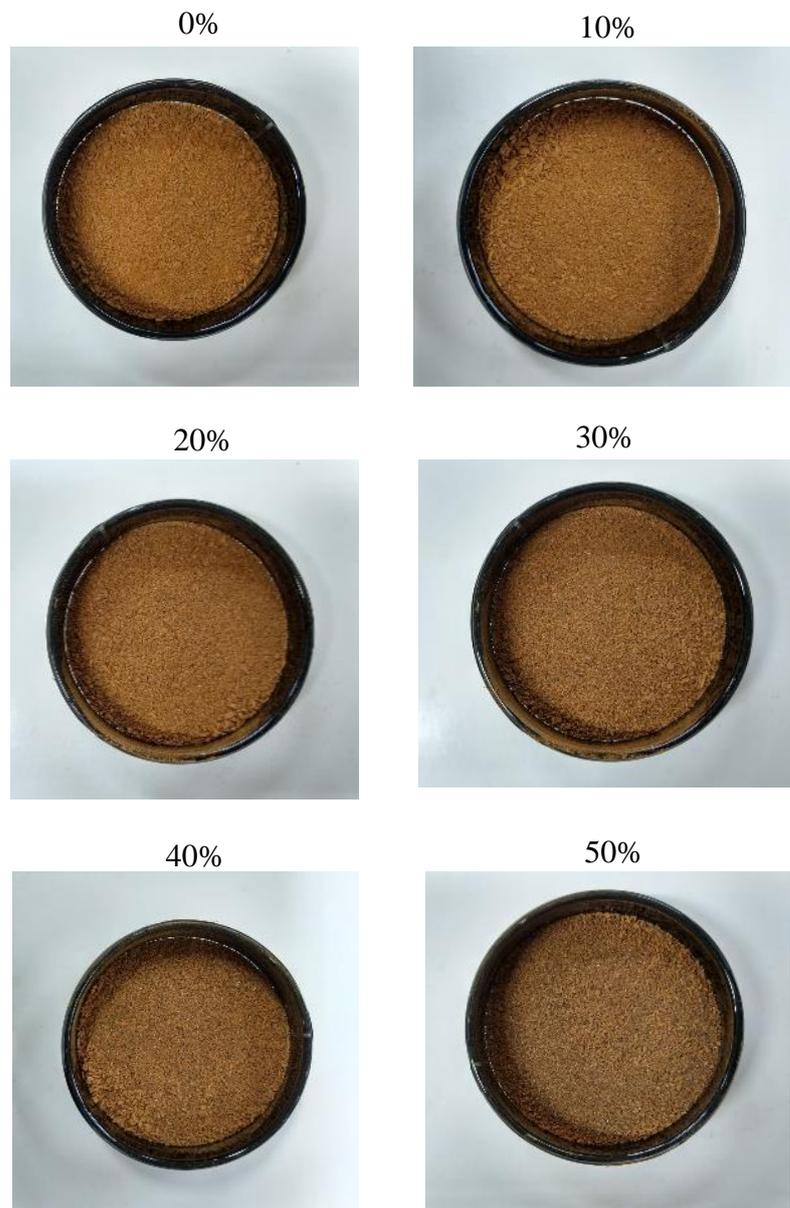
## **5.2. Técnicas para detecção de adulterações na canela verdadeira pela adição de casca de café e fubá de milho**

### **5.2.1. Análise visual**

A análise visual das amostras da canela submetidas a fraude, baseadas na observação subjetiva da tonalidade da coloração marrom, permitiram a diferenciação entre aquelas adulteradas pela adição da casca de café e fubá de milho, sendo que as amostras adulteradas com o fubá de milho eram facilmente percebidas, fator inverso para aquelas em que haviam sido adicionadas cascas de café.

Como indicado pela Figura 11, a adição das cascas de café as amostras da canela, ainda que em altas concentrações de adulterantes (40% e 50%), não influenciaram para a perda das

características visuais inerentes a esse produto, relacionadas a manutenção da cor marrom uniforme. A coloração natural das cascas de café é próxima ao da canela, que apresentam cores mais escuras de marrom com predominância de tons marrom/avermelhados (ABREU et al., 2023), características próximas a coloração típica da canela falsa, contribuindo assim para a não percepção da presença da casca de café nas amostras da canela.

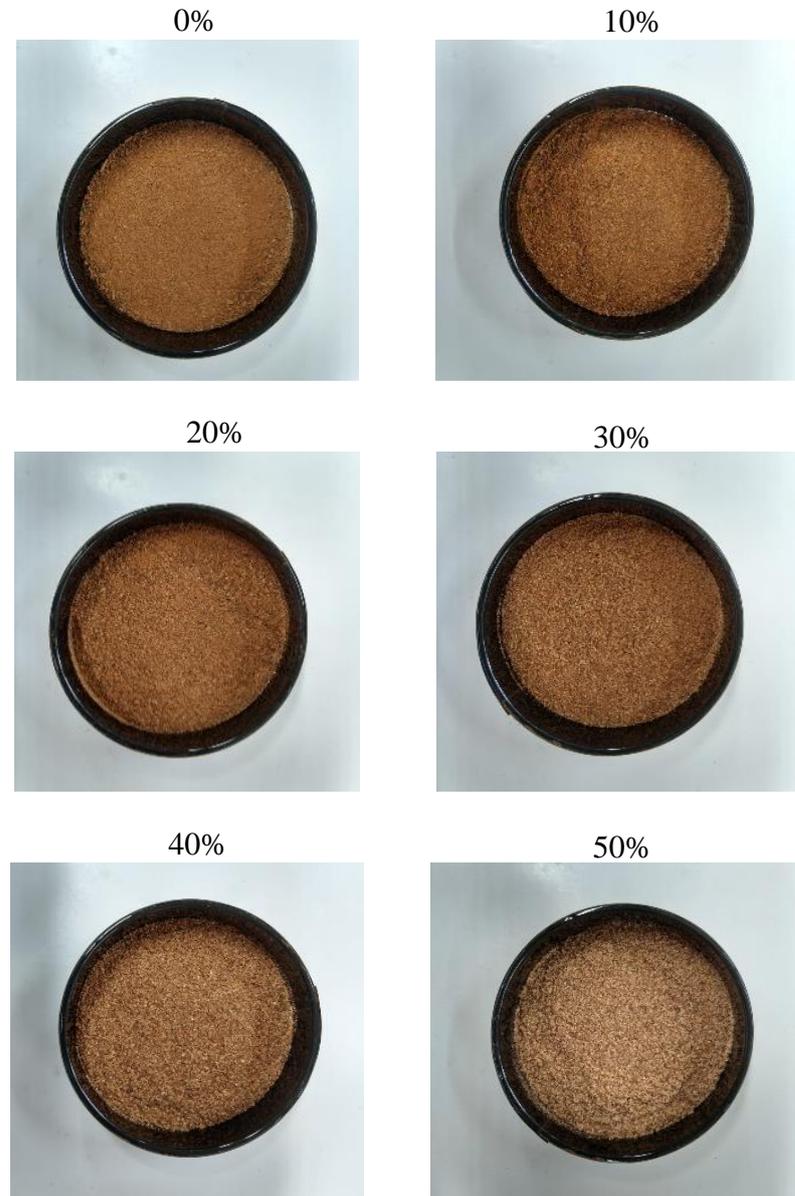


**Figura 11-** Aspecto visual da canela verdadeira com diferentes concentrações de casca de café.

Já a partir da observação das características visuais das amostras adulteradas com o fubá de milho (Figura 12), nota-se diferenças nos aspectos visuais marcados pelo surgimento de tonalidades amareladas a partir dos baixos níveis de adulterações (10%, 20% e 30%), com

percepção evidenciada a partir de 40%, principalmente ao comparar as amostras adulteradas com a canela genuína (0%).

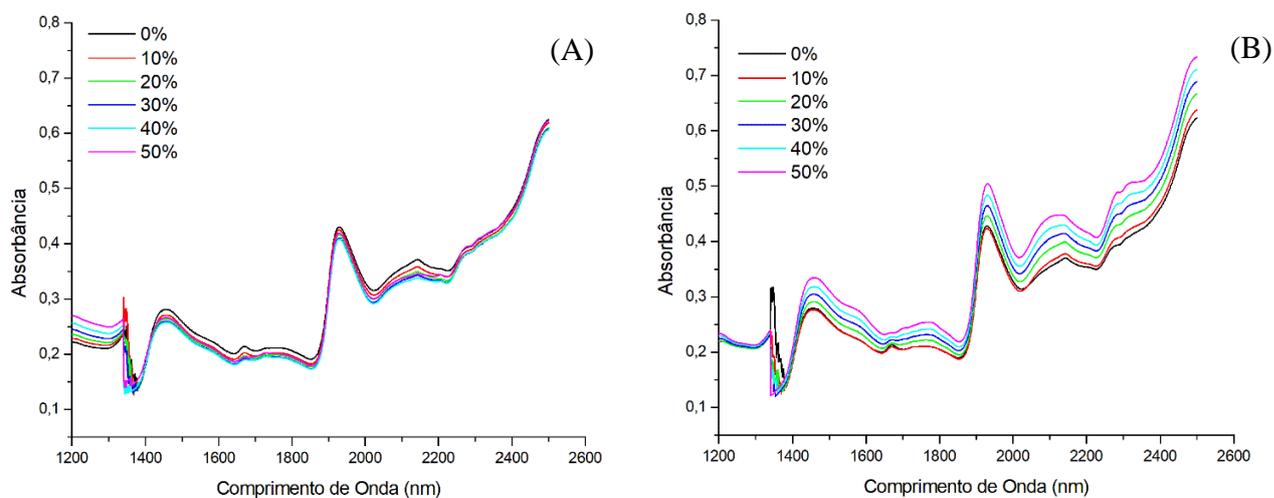
As diferenças percebidas nas amostras contendo o adulterante fubá de milho são advindas desse produto possuir naturalmente coloração amarela, proveniente do milho amarelo.



**Figura 12** - Aspecto visual da canela verdadeira com diferentes concentrações de fubá de milho.

#### 5.2.2. Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Médio - NIR e MIR

Os espectros médios de absorvâncias obtidos pelo NIR são apresentados pela Figura 13, considerando as amostras de canela genuína e adulterada em diferentes concentrações de café e fubá, respectivamente.



**Figura 13** - Espectro médio de absorvância do NIR das amostras de canela genuína e adulteradas com casca de café (A) e fubá de milho (B).

Tratando-se das adulterações realizadas a partir da adição da casca de café em amostras da canela (Figura 13A), nota-se a presença de muitas regiões contendo picos com sobreposições, dificultando a diferenciação visual entre os espectros das amostras puras e adulteradas. Isso ocorre em razão da composição química geral similar entre a canela e a casca de café, que possuem também semelhanças em relação a vasta presença de compostos bioativos e aromáticos em suas composições (DONG et al., 2020).

Contudo, em algumas regiões é possível observar uma diferenciação entre as amostras puras, sendo essas correspondentes as faixas de 1400-1800 nm e entre 2000-2200 nm, aproximadamente, regiões indicativas da presença das ligações O–H, C–H e N–H relacionados às propriedades químicas do café, a exemplo da cafeína, lipídeos, proteínas, aminoácidos, carboidratos, teor de trigonelina e ácidos clorogênicos (NGUYEN et al., 2022).

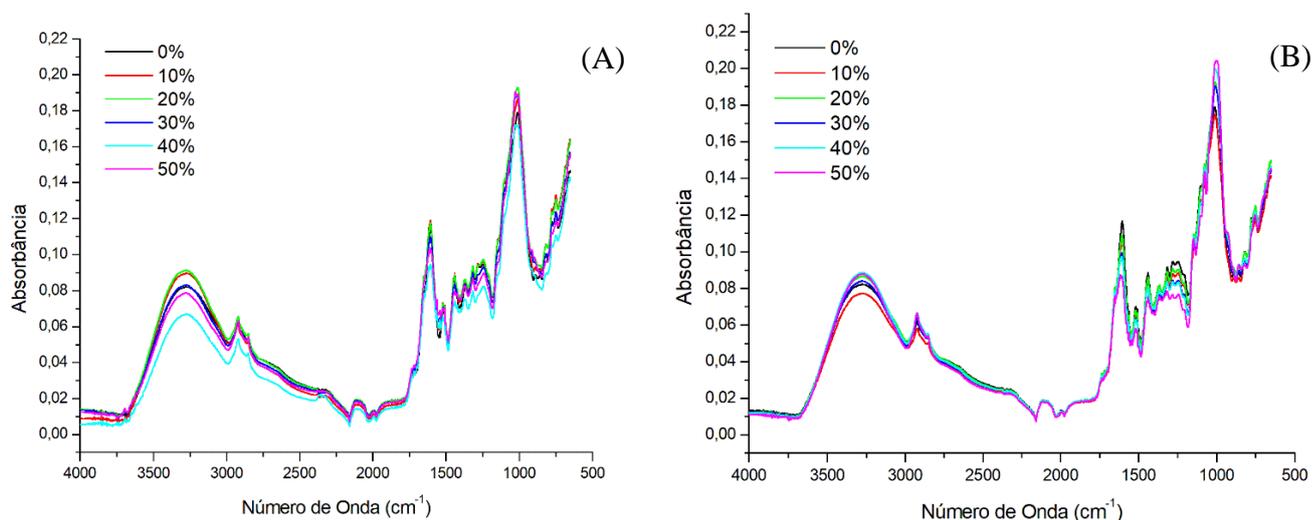
Para os espectros relativos as adulterações realizadas pela adição do fubá de milho (Figura 13B), as absorvâncias das amostras puras são menores que as absorvâncias das adulterações pela adição desse material. Sendo possível a visualização da existência de algumas bandas (a exemplo da região correspondente a 1700 nm) presentes na canela que vão se desfazendo na medida em que o fubá vai sendo adicionado. Assim, foi possível obter o comportamento espectral que permite a visualização do efeito do adulterante pelo aumento da absorvância dos espectros, a partir da adição do fubá de milho nas amostras da canela.

Conforme Chakravartula et al., (2019), Ramos-Díaz, Rinnan e Jouppila (2019) e Wang, Wu e KAmruzzaman (2022), as bandas em torno de 1920-1450 nm são representativas das

ligações O–H relacionadas à presença de água e amido, enquanto em 1570-1500 nm e 2070-2050 nm observa-se regiões referentes à presença de ligações N–H.

Já os picos de absorção localizados em 1730, 1770 e 2310 nm correspondem aos lipídios, sendo relacionados ao primeiro harmônico do estiramento C–H. Enquanto picos presentes em 2070 nm, 1770 nm e 1730 nm correspondem às bandas combinadas das ligações O–H relacionadas ao amido, ao mesmo tempo em que picos presentes em 2280-2340 nm e 2180-2200 nm indicam ligações C–H e C=O referentes ao amido, proteínas lipídeos e proteínas, respectivamente (BADARÓ et al., 2022; LIMA et al., 2019).

A Figura 14 apresenta os espectros médios das absorbâncias obtidos pelo MIR para as amostras da canela genuína e dos adulterantes (casca de café e fubá de milho), considerando ainda as diferentes concentrações para cada adulterante analisado.



**Figura 14** -Espectro médio de absorbância do MIR das amostras de canela genuína e adulteradas com casca de café (A) e fubá de milho (B).

Em ambos os espectros obtidos, nota-se a elevada sobreposição dos picos, o que impede a visualização do comportamento espectral em relação ao aumento da concentração dos adulterantes.

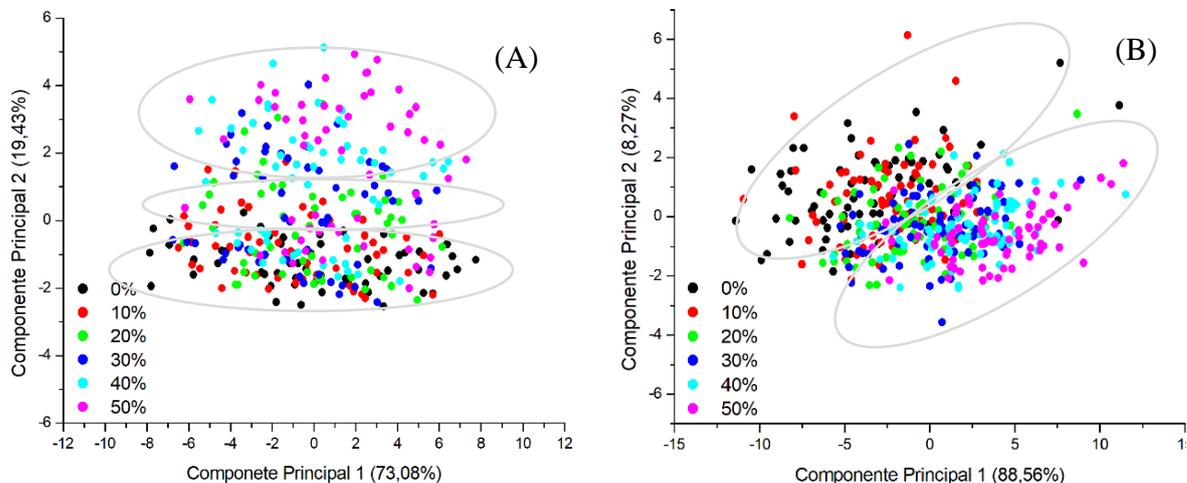
Por meio da Figura 14A nota-se que entre as regiões de 3500-2200  $\text{cm}^{-1}$  as amostras com altos níveis de adulteração apresentaram menores valores da intensidade de absorbância em comparação as amostras genuínas, sendo essas regiões associadas a presença de grupos funcionais relativos aos álcoois, fenóis e alcanos, compostos presentes de forma mais relevantes na canela, o que justificam menores valores nas amostras com maiores índices de adulteração.

Já ao considerar os resultados obtidos pelas adulterações realizadas com o fubá de milho através da Figura 14B, apenas nas regiões referentes a 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$  torna-se possível a percepção de maiores valores de absorvância para a canela genuína, sendo essas regiões correspondentes a manifestação das ligações C–H e C–O associadas aos grupos metila e álcool/éster.

Lima et al. (2019) destacam como as diferenças contidas nos espectros estão relacionadas às absorvâncias associadas aos grupos funcionais, que podem aumentar ou diminuir a depender da variação da composição e complexidade química das amostras.

### 5.2.3. Análise de Componentes Principais – ACP

Para realização da ACP, a fim do emprego de análise exploratória com intuito de identificar a ocorrência das fraudes nas amostras da canela genuínas, foram utilizadas as absorvâncias associadas as principais bandas presentes nos espectros NIR e MIR. Desse modo, a dispersão dos componentes principais, considerando a princípio os dados obtidos pelo NIR, são demonstrados através da Figura 15.



**Figura 15** - Dispersão dos componentes principais da canela adulterada com casca de café (A) e fubá de milho (B) obtidos a partir de dados do NIR.

A utilização de dois CP's foi eficiente para descrever mais de 90% da variabilidade total contida nos dados em ambas as adulterações realizadas, promovendo assim a redução da dimensionalidade contida neles, contudo a separação das amostras foi difícil, levando em consideração os dois adulterantes empregados.

Conforme a Figura 15A, de acordo com os diferentes níveis de adulteração pela adição da casca de café, foi possível observar a formação de três grupos, sendo o primeiro deles composto por amostras da canela pura em conjunto com aquelas contendo baixos e altos níveis de adulteração, ainda que em menores quantidades. O segundo grupo formado consiste em uma zona transitória contendo, principalmente, amostras com 20% e 30% de adulteração, já o terceiro grupo apresenta amostras que possuem altos níveis do adulterante (40% e 50%).

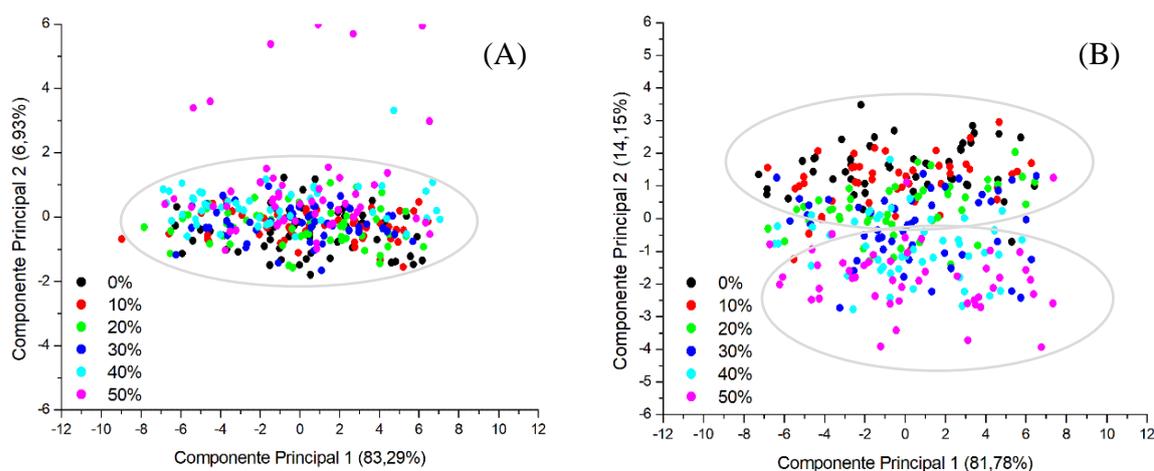
As amostras puras e contendo baixos níveis de adulteração se correlacionaram de forma mais relevante com o CP1. Esse componente apresenta correlação positiva com as regiões entre 1870-2341 nm, relacionadas as ligações C-H e C-O, formadores dos grupos funcionais associados a compostos fenólicos, além dos flavonoides, indicando que maiores valores desse componente representam índices maiores desses compostos presentes nas amostras. Nota-se ainda que maiores índices de adulteração representam baixa correlação com CP1.

Já para o CP2, verifica-se maiores correlações desse componente com amostras com baixos e altos níveis de adulteração, logo amostras fraudadas possuem maiores representações por esse componente.

Observando as adulterações realizadas pela adição do fubá de milho nas amostras da canela (Figura 15B), observa-se que apenas dois grupos foram formados: um grupo contendo amostras puras e adulteradas com 10% e 20%, que apresentaram valores positivos de CP2; outro grupo formado pelas amostras com 30%, 40% e 50% de adulteração, que se correlacionaram com valores positivos para o CP1. Nesse sentido é possível observar a importância dos dois CP's utilizados, sendo que CP1 comporta-se como o componente responsável pela indicação das amostras contendo altos níveis de adulteração.

Desse modo, maiores valores relacionados a CP1 referem-se a presença de maiores níveis de adulteração pela adição do fubá de milho nas amostras. Já CP2 é o componente responsável pela representação das amostras da canela genuínas e contendo baixos níveis de adulteração, assim, quanto menor a presença de adulterantes nas amostras, maior será a correlação delas com o CP2.

Analisando a ACP para os dados obtidos por meio do MIR (Figura 16), novamente é possível observar que o uso de dois componentes principais foi suficiente para explicação da variabilidade contida nos dados, em razão da elevada descrição realizada por eles (mais de 90%), contudo, a separação das amostras não foi realizada de forma efetiva.



**Figura 16** - Dispersão dos componentes principais da canela adulterada com casca de café (A) e fubá de milho (B) obtidos a partir de dados do MIR.

Considerando as adulterações realizadas pela adição da casca de café nas amostras da canela (Figura 16A), é possível notar que não houve a formação de nenhum grupo representativo, sendo que apenas alguns grupos de amostras contendo altos níveis de adulteração se dispersaram em comparação ao grupo principal.

O resultado obtido se dá em razão da casca de café apresentar composição química contendo inúmeros compostos semelhantes aos encontrados na canela. Além disso, torna-se possível observar que CP1 representa correlação positiva com as variáveis associadas aos números de onda entre  $653\text{-}2835\text{ cm}^{-1}$  associadas as regiões com manifestação de vibrações provenientes de ligações insaturadas ( $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}=\text{O}$ ) (SANTOS et al., 2021).

Logo, maiores valores de CP1 são representativos de maiores concentrações de compostos relativos a esses grupos funcionais e, conseqüentemente, a maior manifestação dos compostos a eles associados.

Em relação as adulterações realizadas pela adição do fubá de milho a canela, ilustrados pela Figura 16B, observa-se a dispersão das amostras em dois grupos, sendo que um grupo contém as amostras puras e contendo 10%, 20% e algumas amostras com 30% de adulterações, e o segundo grupo apresentando amostras com índices mais altos da adulteração (40% e 50%).

É possível verificar também que CP1 foi o componente descritor do comportamento das amostras, em razão da maior explicação da variabilidade dos dados (81,78%), estando correlacionado positivamente com maiores índices das ligações  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{C}$  representado pelos números de onda entre  $881\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ , associados a maiores teores de compostos como álcool/éster, aldeídos, cetonas, além de anéis aromáticos, sendo esse componente responsável

pela atribuição de maior correlação com amostras fraudadas pela adição de fubá de milho, desse modo, maiores níveis de adulteração nas amostras representam maior correlação com CP1

Já CP2 se correlaciona positivamente com valores positivos para as amostras genuínas e com baixos níveis de adulterantes, logo maiores valores desse componente referem-se a amostras da canela que não foram submetidas ao processo de fraude e apresentam de forma mais relevante vibrações associadas aos grupos funcionais C–H, devido a sua associação as variáveis correspondentes a faixa de 653-862  $\text{cm}^{-1}$ , sendo esse componente o principal responsável pela separação dos dados.

De forma geral, a falta de resolução observada a partir da dispersão dos dados e formação de alguns grupos pode estar associada ao fato da ACP tratar-se de uma análise não supervisionada, empregada com o intuito de geração de índices de acordo com a variância contida nas amostras analisadas (LIMA et al., 2020).

Assim, a utilização de outros tipos de abordagens multivariadas como a Análise Discriminante (AD), Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) apresentam-se como alternativas para promoverem a separação efetiva de grupos e ainda preverem a ocorrência das adulterações através do uso da calibração multivariada (PERERIRA, et al., 2022).

#### 5.2.4. Análise Discriminante - AD

As bandas das absorvâncias obtidas pelas espectroscopias NIR e MIR foram utilizados como variáveis para realização da Análise Discriminante (AD). Assim foram utilizados os parâmetros relativos a porcentagem de acerto, sensibilidade e especificidade para avaliação dos modelos propostos, a partir dos dados obtidos pelas espectroscopias NIR e MIR para as adulterações realizadas pela adição da casca de café (Tabela 3) e fubá de milho (Tabela 4).

**Tabela 3** - Capacidade de classificação, sensibilidade e seletividade dos modelos da AD para as amostras de canela adulterados com casca de café, por meio de dados do NIR e MIR.

Dados Utilizados	Calibração			Validação		
	Acerto (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Acerto (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)
NIR	84,89%	95,00%	83,19%	82,90%	88,23%	82,00%
MIR	82,64%	97,43%	79,80%	75,21%	94,87%	72,00%

Os modelos da AD para a detecção da presença da casca de café nas amostras da canela (Tabela 3) apresentaram bons parâmetros de classificação (maiores que 70%), considerando os dados referentes a calibração e validação dos modelos, principalmente no que se refere ao modelo proposto a partir dos dados obtidos pelo NIR.

Amostras com baixos níveis foram classificadas como puras e com altos índices de adulteração, enquanto as amostras com altos níveis de adulterantes também foram classificadas como contendo baixos índices em percentuais relativamente baixos, que não prejudicaram a especificidade do modelo em torno de 83,19%.

Para os dados do MIR, os parâmetros de sensibilidade e especificidade apresentaram boa capacidade de classificação, com percentuais de 97,43% e 79,80% respectivamente. No qual apenas algumas amostras puras foram confundidas com baixos níveis de adulterantes, amostras com baixos níveis foram classificadas como puras e com altos níveis de adulteração e amostras com altos níveis foram confundidas com baixos índices.

**Tabela 4** - Capacidade de classificação, sensibilidade e seletividade dos modelos da AD para as amostras de canela adulterados com fubá de milho por meio de dados do NIR e MIR.

Dados Utilizados	Calibração			Validação		
	Acerto (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Acerto (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)
NIR	84,03%	89,58%	83,01%	78,29%	56,09%	88,63%
MIR	71,23%	82,35%	69,18%	85,00%	78,94%	81,53%

A classificação das adulterações realizadas a partir da adição do fubá de milho nas amostras, apresentados por meio da Tabela 4, revelaram excelentes modelos, mediante implementação da AD, para ambos dados utilizados apresentando boas taxas de classificação correta, sensibilidade e especificidade (acima de 70%) considerando os modelos calibrados, com exceção do parâmetro de especificidade (relativo aos dados do MIR) que não atingiu percentual satisfatório.

Para determinação de eficiência e robustez do modelo para classificação de amostras puras, com baixos e altos níveis de adulteração são requeridos valores de calibração e validação externa maiores que 70%, conforme definido por Pan et al. (2017).

De modo geral para os dados do NIR, foram obtidos valores adequados dos parâmetros analisados, considerando os dados de calibração do modelo. Já as que possuíam altos índices

de adulteração foram confundidas como contendo baixos níveis. Já para o MIR a partir dos dados de calibração e validação do modelo foram obtidos bons parâmetros.

#### 5.2.5. Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais – PLS-DA

A partir da implementação do PLS-DA, foi desenvolvido e validado modelos para a classificação das amostras da canela submetidas a fraude por meio dos dados obtidos com a espectroscopia NIR e MIR em relação as adulterações pela adição de casca de café (Tabela 5) e fubá de milho (Tabela 6).

Os dados da Tabela 5, evidenciam a elevada capacidade de acerto para detecção da presença do adulterante casca de café em ambos modelos desenvolvidos (acima de 70%). Nota-se ainda, bons percentuais de sensibilidade e especificidade para os dados de calibração provenientes da análise com NIR.

**Tabela 5** - Capacidade de classificação, sensibilidade e seletividade dos modelos para as amostras de canela adulterados pela adição de casca de café, por meio de dados do NIR e MIR.

Dados Utilizados	Calibração			Validação		
	Acerto (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Acerto (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)
NIR	88,17%	76,92%	75,39%	90,57%	65,21%	79,71%
MIR	85,90%	66,66%	74,75%	71,73%	47,82%	63,76%

Em relação ao adulterante fubá de milho (Tabela 6), os resultados indicam boas taxas de acerto para os dados de validação dos modelos, assim como em relação aos parâmetros de sensibilidade e especificidade para os dados obtidos por meio da espectroscopia MIR.

**Tabela 6** - Capacidade de classificação, sensibilidade e seletividade dos modelos para as amostras de canela adulterados pela adição de fubá de milho, por meio de dados do NIR e MIR.

Dados Utilizados	Calibração			Validação		
	Acerto (%)	Sensitividade (%)	Especificidade (%)	Acerto (%)	Sensitividade (%)	Especificidade (%)
NIR	87,74%	70,58%	86,76%	77,34%	45,00%	70,31%
MIR	66,57%	69,53%	82,59%	71,79%	75,00%	71,79%

De forma geral, os modelos obtidos apresentaram boas taxas de discriminação correta das amostras adulteradas (especificidade), porém baixa capacidade da identificação de amostras genuínas (sensitividade) em relação aos dados de validação do MIR para amostras adulteradas com a casca de café (47,82%) e do NIR para as adulterações com o fubá de milho (45,00%).

#### 5.2.6. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - PLS

Com intuito de promover a predição das concentrações de adulterantes nas amostras puras ou adulteradas e ainda reduzir a dispersão contida entre os dados preditos e experimentais foi proposto um modelo direcionado baseado na Regressão por Mínimos Quadrados Parciais utilizando os espectros completos obtidos a partir dos dados advindos da espectroscopia NIR e MIR para as adulterações realizadas a partir da adição de casca de café (Tabela 7) e fubá de milho (Tabela 8) nas amostras de canela. O modelo foi avaliado por meio de análises de validação interna (calibração) e externa (validação).

**Tabela 7** - Parâmetros de calibração de regressão PLS dos espectros NIR e MIR para predição do teor adulterante de casca de café na canela.

Tratamento	Variáveis Latentes	Calibração				Validação			
		R	RMSE	RPD	RER	R	RMSE	RPD	RER
NIR	3	0,7924	10,3904	1,6419	4,8121	0,8325	9,6588	1,7745	5,1765
MIR	3	0,6801	12,5390	1,3662	3,9875	0,8321	11,0903	1,5455	4,5084

Conforme apresentado pela Tabela 7, foram necessárias 3 Variáveis Latentes (VL), para construção dos modelos obtidos por meio do NIR e MIR. As variáveis latentes são parâmetros dispostos de forma ortogonal, caracterizados por apresentar covariância máxima com a variável

selecionada, além do seu número ser inversamente proporcional à dificuldade do modelo em prever os valores com menores erros associados, logo menores valores para essa variável correspondem a modelos mais simplificados (SANTOS et al., 2021). Assim, o modelo gerado pelo PLS tanto para o NIR quanto para o MIR em relação as adulterações realizadas com a casca de café se mostraram equivalentes em relação a esse parâmetro.

De forma geral, baixos valores do Coeficiente de Correlação (R) e da Raiz Quadrada do Erro-Médio (RMSE) indicam inadequação dos modelos e baixa capacidade preditiva. Enquanto, valores relacionados ao Desempenho para Desvio (RPD) corresponde a uma medida da capacidade de previsão do modelo, assim valores desse parâmetro equivalentes a 2,0 e 2,5 permitem previsões aproximadas, ao mesmo tempo em que resultados entre 2,0 e 3,0 e maiores que 3,0 referem-se a previsões tidas como boa e excelente, respectivamente. Já valores referentes a razão do erro (RER) maiores que 8,5 correspondem a modelos considerados confiáveis e com alta capacidade de previsão (SANTOS et al., 2021; QUELAL-VÁSCONEZ et al., 2020; RAMBO; FERRERIRA; AMORIM, 2016).

Nesse sentido, os modelos propostos por PLS para previsão do conteúdo da casca de café nas amostras da canela podem ser considerados como satisfatórios, em razão da capacidade de ajuste do modelo e adequação aos parâmetros propostos, principalmente, em relação ao coeficiente de correlação (R), que apresentou valores consideráveis tanto referente as análises do NIR como para o MIR.

Tratando-se do modelo realizado para as adulterações relacionadas a adição do fubá de milho nas amostras da canela (Tabela 8), nota-se uma melhor adequação do modelo proposto para identificação da presença do adulterante fubá de milho.

**Tabela 8** - Parâmetros de calibração de regressão PLS dos espectros NIR e MIR para predição do teor adulterante de fubá de milho na canela.

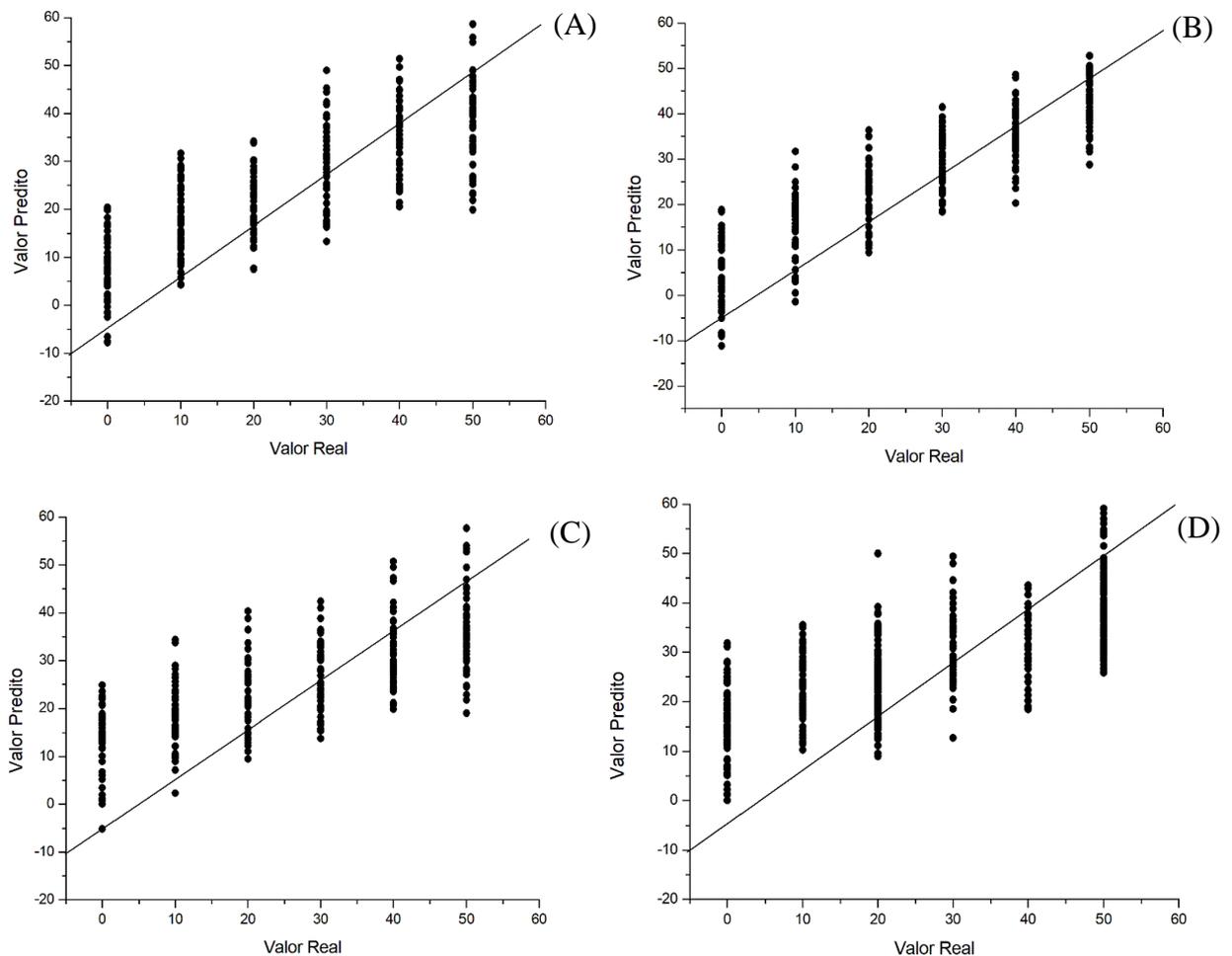
Tratamento	Variáveis Latentes	Calibração				Validação			
		R	RMSE	RPD	RER	R	RMSE	RPD	RER
NIR	3	0,8530	8,8662	1,9193	5,6393	0,9009	7,8079	2,1852	6,4037
MIR	3	0,7387	12,9081	1,4561	3,8735	0,8577	10,9326	1,6431	4,5734

Para construção dos modelos relativos a fraude por fubá de milho apenas 3 variáveis latentes foram necessárias, ressaltando a capacidade de simplificação do modelo proposto.

De forma análoga os parâmetros relativos a capacidade de ajuste dos modelos foi satisfatória, principalmente em relação a calibração, tanto para os dados do NIR quando para os do MIR. O RPD e RER obtidos podem ser considerados eficientes para o modelo relativo aos dados de validação do NIR e calibração do MIR, respectivamente.

Assim, os modelos ajustados por PLS para predições de adulterações na canela pela adição do fubá de milho podem ser considerados satisfatórios.

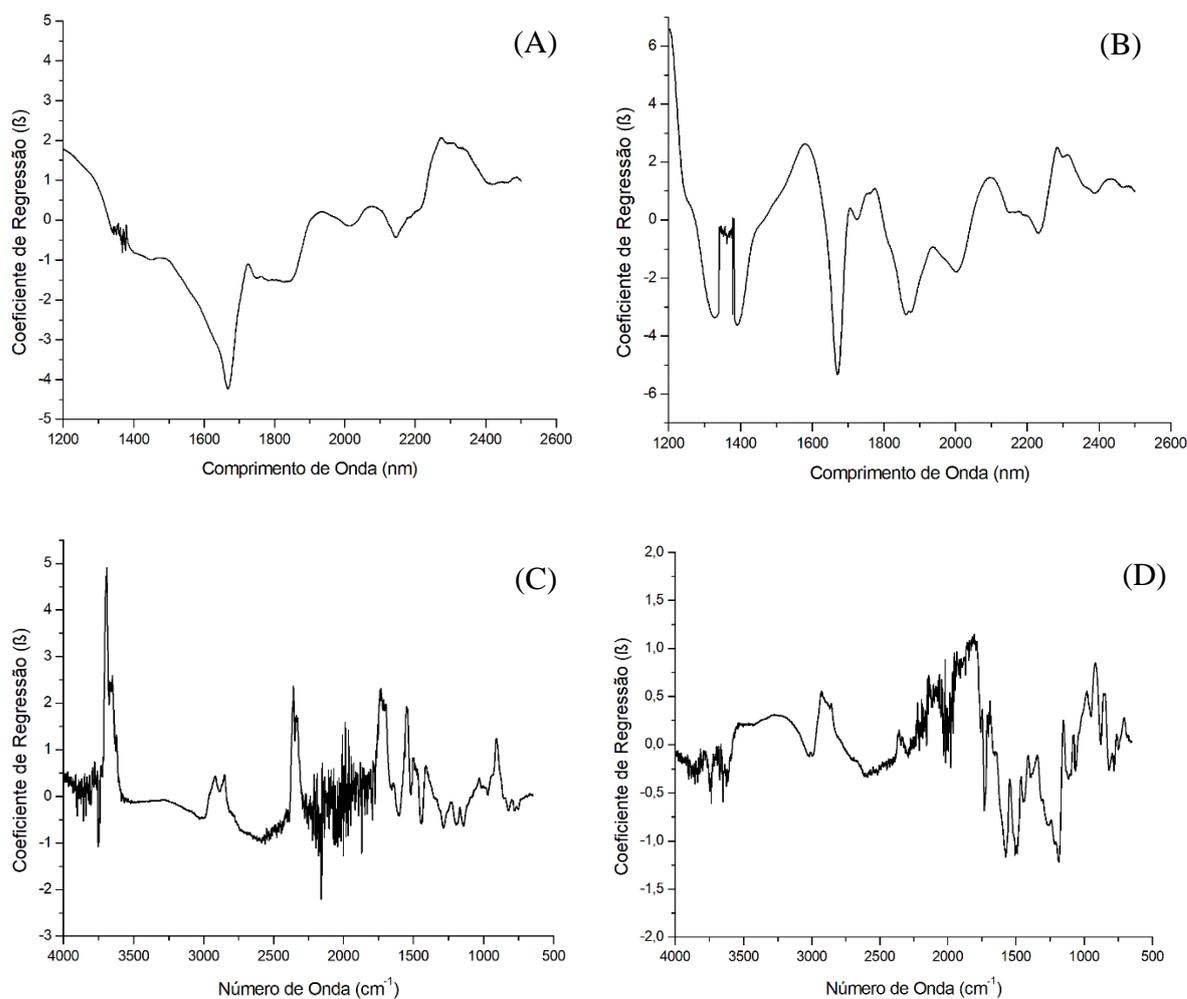
Por meio da Figura 17 torna-se possível a visualização da correlação entre o conteúdo da adulteração real e previsto pelos modelos PLS propostos, considerando os dois adulterantes empregados e os dados obtidos pelo NIR e MIR.



**Figura 17** - Correlação entre os valores preditos e reais considerando o percentual de adulteração para dados de regressão PLS da canela adulterada com casca de café e fubá de milho obtidos através de dados do NIR (A e B) e MIR (C e D), respectivamente

Através da Figura 17 é possível observar a dispersão uniforme dos dados para todos os níveis da fraude, em relação aos diferentes adulterantes. Nota-se que a previsão do teor da adulteração nas amostras da canela pura obteve algumas associações com valores negativos, sendo esse um dos principais critérios associados a maior parte do erro contido no RMSE associado a previsão da presença da fraude nas amostras analisadas.

Os coeficientes da regressão relacionados aos comprimentos de onda para os espectros do NIR e números de onda para os espectros do MIR são apresentados por meio da Figura 18, através dela pode-se observar os coeficientes de regressão associados aos modos vibracionais significativos ( $p \leq 0,05$ ) para o modelo PLS. De acordo com Pasquini (2018), os coeficientes de regressão permitem a indicação das variáveis mais importantes para a previsão do modelo, além de contribuírem para a avaliação da sua importância para o estudo.



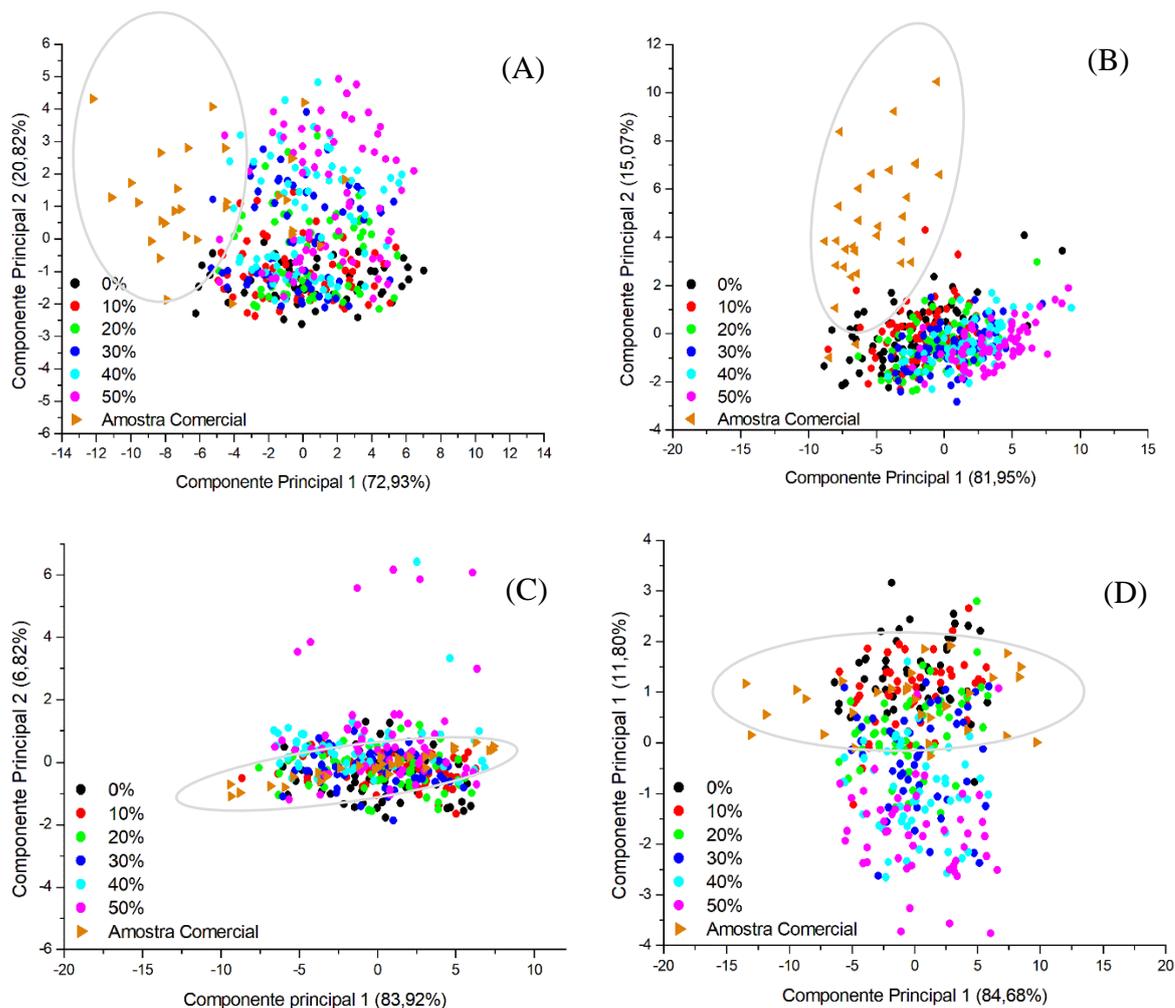
**Figura 18** - Coeficientes de regressão em função do comprimento de onda do modelo PLS construído para prever a concentração de casca de café e fubá de milho na canela, através dos dados de NIR (A e B) e MIR (C e D), respectivamente.

Tratando-se dos dados obtidos como o NIR referentes as adulterações pela adição da casca de café e fubá de milho (Figura 18A e B), nota-se que as principais bandas corresponderam a faixa entre 1800-2400 nm, por apresentarem maiores manifestações de picos responsáveis pela predição do modelo, responsáveis pela indicação dos modos vibracionais associados aos grupos funcionais O–H e C–H, associados a grupos majoritários como água e carboidratos.

Já para os dados advindos do MIR (Figura 18 C e D) os principais picos correspondem aos números de onda entre 3600-3500  $\text{cm}^{-1}$  e 2500-1600  $\text{cm}^{-1}$  para a casca de café e de 2500-500  $\text{cm}^{-1}$  para o fubá de milho, regiões associadas as ligações O–H, C=C, C–H e anéis aromáticos. Assim, tendo como parâmetro as figuras de mérito relativas ao R, RMSE, RPD e RER, pode-se afirmar que os modelos PLS gerados para predição dos adulterantes presentes na canela foram eficientes.

#### 5.2.7. Análise de amostras comerciais

A fim de testar a aplicabilidade prática dos modelos propostos, bem como avaliar sua robustez, foram coletadas e processadas amostras da canela comerciais possuindo resultados apresentados por meio da Figura 19 e Tabelas 9, 10, 11, 12, 13 e 14.



**Figura 19** - Parcelas de pontuação da ACP da canela pura, comercial e adulterada pela adição de casca de café e fubá de milho através dos dados obtidos por meio do NIR (A e B) e MIR (C e D), respectivamente.

A dispersão dos dados referentes a ACP para as amostras comerciais da canela em conjunto com as amostras puras e adulteradas (Figura 19) evidencia o perfil diferente das amostras de canela comerciais em comparação as amostras utilizadas no presente estudo, principalmente no que se refere aos dados relativos a espectroscopia NIR. Permitindo a indicação de que, possivelmente, tratam-se de amostras não genuínas, fator mais relevante no que se refere as dispersões relacionadas as adulterações pela casca de café e fubá de milho, destacadas pelas Figuras 19A e B, respectivamente.

Desse modo, realizou-se o teste de classificação nos modelos gerados através dos dados obtidos pelo NIR e MIR para a análise discriminante, apresentados pelas Tabelas 9 e 10 respectivamente, a fim de confirmar a presença ou ausência de adulterantes na canela comercial coletada.

**Tabela 9** - Teste dos modelos classificatórios pela AD em amostras comerciais de canela, através dos dados obtidos pelo NIR.

Considerando a adulteração com casca de café			
	Classe	Número de amostra	Porcentagem
Canela	Pura	24	80,00%
	Baixa Adulteração	4	13,33%
	Alta Adulteração	2	6,67%
Considerando a adulteração com fubá de milho			
	Classe	Número de amostra	Porcentagem
Canela	Pura	22	73,34%
	Baixa Adulteração	7	23,33%
	Alta adulteração	1	3,33%

Por meio dos dados obtidos pela espectroscopia NIR em relação as adulterações realizadas pela adição da casca de café, nota-se que 80,00% das amostras foram classificadas como puras, correspondendo ao quantitativo de 24 das 30 amostras analisadas. Para o restante das amostras, 4 foram classificadas como contendo baixos níveis de adulterantes (13,33%) e 2 amostras (6,67%) foram identificadas como contendo altos níveis de adulteração.

Já para as adulterações referentes ao emprego do fubá de milho, 7 das 30 amostras analisadas foram equivalentes a presença de baixos níveis desse adulterante, correspondendo a 23,33% das amostras, enquanto apenas 1 foi classificada como possuindo altos níveis da presença do fubá de milho em sua composição (3,33%).

**Tabela 10** - Teste dos modelos classificatórios pela AD em amostras comerciais de canela, através dos dados obtidos pelo MIR.

Considerando a adulteração com casca de café			
Análise	Classe	Número de amostra	Porcentagem
AD	Pura	11	36,67%
	Baixa Adulteração	17	56,67%
	Alta Adulteração	2	6,67%
Considerando a adulteração com casca de café			
	Classe	Número de amostra	Porcentagem
AD	Pura	17	56,67%
	Baixa Adulteração	12	40,00%
	Alta adulteração	1	3,33%

Considerando os dados do MIR, nota-se que 17 amostras apresentaram baixos níveis de adulteração pela presença da casca de café (56,6%) e 2 foram classificadas como contendo altos níveis (6,67%) do adulterante. Tratando-se dos dados da adulteração pela adição do fubá de milho 12 amostras corresponderam a baixos níveis de adulteração (40,00%) e 1 delas foi relacionada ao alto nível (3,33%).

Os resultados estão em conformidade com os modelos apresentados, visto que foram obtidos bons valores de classificação a partir da implementação da AD, o que indica alta capacidade de acertabilidade do modelo proposto.

A fim de comprovar os métodos indicados pela análise de PLS-DA, foram realizados testes de classificação nos modelos através da verificação da capacidade de classificação da presença de adulterações nas amostras comerciais, apresentados por meio das Tabelas 11 e 12, em relação aos dados obtidos por meio do NIR e MIR, respectivamente.

**Tabela 11** - Teste dos modelos classificatórios por PLS-DA em amostras comerciais da canela, através dos dados obtidos pelo NIR.

Considerando a adulteração com casca de café			
Análise	Classe	Número de amostras	Porcentagem
PLS-DA	Pura	2	6,67%
	Baixa adulteração	19	63,33%
	Alta adulteração	9	30,00%
Considerando a adulteração com fubá de milho			
Análise	Classe	Número de amostras	Porcentagem
PLS-DA	Pura	6	20,00%
	Baixa adulteração	19	63,34%
	Alta adulteração	5	16,66%

Em conformidade com a classificação obtida, considerando os dados do NIR (Tabela 11) é possível afirmar que das 30 amostras comerciais da canela testadas 27 foram identificadas como contendo adulterações pela adição da casca de café e 24 delas pela adição de fubá de milho.

Já para os dados do MIR (Tabela 12), para as adulterações relativas a detecção da presença da casca de café nas amostras, apenas 2 dentre as 30 amostras da canela comercial foram classificadas como puras, enquanto 20 delas foram tidas como contendo baixos níveis de adulterante e 8 classificadas como contendo altos níveis de adulteração.

Para o adulterante fubá de milho, 4 amostras foram classificadas como puras, contudo assim como para o adulterante casca de café a maioria das amostras comerciais (24 delas), foram classificadas como contendo baixos níveis do adulterante fubá de milho, correspondendo ao percentual de 80% das amostras.

Os resultados obtidos estão em conformidade como o modelo proposto, que para ambos os dados de NIR e MIR não apresentaram resultados satisfatórios de sensibilidade e consequentemente baixa capacidade de classificação de amostras genuínas, as confundindo de forma mais sistemática com amostras com baixos níveis de adulteração para ambos adulterantes utilizados e técnicas espectroscopias empregadas.

**Tabela 12** - Teste dos modelos classificatórios por PLS-DA em amostras comerciais da canela, através dos dados obtidos pelo MIR.

Considerando a adulteração com casca de café			
Análise	Classe	Número de amostras	Porcentagem
PLS-DA	Pura	2	6,67%
	Baixa adulteração	20	66,67%
	Alta adulteração	8	26,66%
Considerando a adulteração com fubá de milho			
Análise	Classe	Número de amostras	Porcentagem
PLS-DA	Pura	4	13,33%
	Baixa adulteração	24	80,00%
	Alta adulteração	2	6,67%

Com intuito de verificar o percentual de adulteração das amostras comerciais classificadas como adulteradas, realizou-se o processamento das amostras através dos modelos PLS gerados (Tabelas 13 e 14).

**Tabela 13** - Teste dos modelos PLS em amostras comerciais de canela, utilizando dados obtidos pelo NIR.

Considerando a adulteração com casca de café			
Análise	Classe	Porcentagem da amostra	Nível de adulteração (%)
PLS	Genuína	13,33%	-
	Adulterada	86,67%	27 a 42
Considerando a adulteração com fubá de milho			
Análise	Classe	Porcentagem da amostra	Nível de adulteração (%)
PLS	Genuína	43,33%	-
	Adulterada	56,67%	10 a 29

Com base nos modelos direcionados obtidos pela análise de PLS através dos dados do NIR (Tabela 13), nota-se um elevado percentual de amostras adulteradas, correspondente a 86,67% relacionadas a presença do adulterante casca de café e de 56,67% para o fubá de milho, com níveis de adulteração considerados baixos variando entre 27% a 42% e 10% a 29%, respectivamente.

As amostras comerciais analisadas apresentaram maior porcentagem de adulteração para compostos com matriz semelhante a casca de café, fator que pode ocorrer em razão das similaridades entre a casca de café e a canela que impossibilitam a sua detecção por meio de análises visuais e analíticas.

**Tabela 14** - Teste dos modelos PLS em amostras comerciais de canela, utilizando dados obtidos pelo MIR.

Considerando a adulteração com casca de café			
Amostra	Classe	Porcentagem da amostra	Nível de adulteração (%)
Canela	Genuína	16,66%	-
	Adulterada	83,34%	17 a 31
Considerando a adulteração com fubá de milho			
Amostra	Classe	Porcentagem da amostra	Nível de adulteração (%)
Canela	Genuína	23,33%	-
	Adulterada	76,67%	10 a 25

Os modelos PLS para os dados do MIR (Tabela 14), evidenciam novamente altos percentuais de amostras comerciais adulteradas, com destaque para a detecção de 83,34% das amostras comerciais adulteradas pela adição da casca de café em níveis de adulteração que variaram entre 14% a 31%. Enquanto para o fubá, 76,67% das amostras apresentaram a presença desse material em sua composição em concentrações que variaram entre 10% a 25%.

Desse modo, conforme destacado por Scherner (2022), os principais produtos empregados para realização das fraudes em especiarias em pó consistem nos amiláceos advindos da mandioca e milho, em razão da sua grande disponibilidade e baixo custo, atuando como compostos inertes relacionados aos principais atributos sensoriais.

Já a casca de café, equivale-se a um dos resíduos mais relevantes da produção cafeeira, se assemelhando de forma significativa a canela em razão das suas propriedades química e visuais, visto que ambos possuem a mesma matriz e conseqüentemente características muito próximas (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2019), fatores que contribuem para o seu potencial uso como agente fraudulento.

Além disso, vale salientar que as 30 amostras da canela utilizadas são heterogêneas por cultura e local de produção não padronizado, fatores que contribuem para a variabilidade do conjunto de dados trabalhados e conseqüente robustez dos modelos.

Faz-se necessário ainda, considerar as figuras de mérito utilizadas para realização da análise PLS, em especial ao RMSE que apresentou valores entre 7 a 12, sugerindo assim maior dispersão dos dados reais em relação aos previstos, conforme estabelecido por esse parâmetro responsável por determinar o erro previsto.

Nesse sentido, subtende-se que os métodos avaliados pelo presente estudo consistem em boas metodologias para predição da pureza ou ocorrência de fraudes em diferentes níveis provenientes de matrizes semelhantes a casca de café e fubá de milho em novas amostras da canela, possibilitando o controle de qualidade dessa especiaria.

Além disso, a principal vantagem do método proposto corresponde a verificação da possibilidade do emprego da espectroscopia de infravermelho NIR e MIR de forma confiável, visto que ela se trata de um método muito vantajoso no que se refere a execução de análises de forma rápida, precisa e que não necessitam do uso de reagentes.

## VI. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em relação as análises comparativas das amostras da canela genuína e os adulterantes casca de café e fubá de milho permitiram a observação da maior semelhança entre a canela e a casca de café, fator evidenciado pela avaliação da composição química geral desses materiais com base na análise espectral implementada, que apresentam em suas matrizes diversos grupos funcionais em comum.

As análises empregadas como métodos de detecção da presença de adulterantes na canela demonstraram maiores dificuldades em relação a percepção da adição da casca de café as amostras tanto em relação as análises visuais como em observação das características químicas por meio dos dados espectroscópicos do NIR e MIR avaliados.

Assim, a AD consistiu no método qualitativo mais eficiente para classificação das amostras entre genuínas e adulteradas. Tratando-se da análise quantitativa, a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) forneceu parâmetros de maior confiabilidade para a detecção das fraudes pela adição da casca de café as amostras da canela, em virtude de melhores parâmetros do coeficiente de correlação apresentados, sendo possível obter boa capacidade preditiva para a ocorrência de adulterações, com base nos modelos ajustados a partir dos dados do NIR e MIR das amostras brutas.

Por fim, a calibração dos modelos propostos através da análise nas amostras comerciais da canela permitiu a identificação da provável ocorrência das fraudes, destacando a eficiência dos modelos indicados em discriminar a ocorrência das adulterações na canela pela adição de compostos contendo matriz similar aos adulterantes empregados.

Desse modo, o presente estudo indica a possibilidade do emprego da espectroscopia de infravermelho NIR e MIR associada a quimiometria, como forma de prever a provável pureza ou porcentagem da fraude com matérias semelhantes a casca de café e fubá de milho em novas amostras da canela, de forma que o emprego do NIR mostrou-se melhor para separação das amostras com possível ocorrência de adulterações pela casca de café, enquanto o MIR foi mais eficiente na detecção da provável presença do fubá de milho.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, O.; PISSARD, A.; BAETEN, V. Near-infrared, mid-infrared, and Raman spectroscopy. In: **Chemical Analysis of Food**. Academic Press, 2020. p. 77-134, 2020.

ABREU, T. L.; ESTEVEZ, M.; DE CARVALHO, L. M.; DE MEDEIROS, L. L.; DA SILVA PEREIRA, V. C.; SALU, B. R.; BEZERRA, T. K. A. Unveiling the Bioactivities and Bioaccessibility of Phenolic Compounds from Organic Coffee Husks Using an in Vitro Digestion Model. **Available at SSRN 4332990**.

AHMED, H. M.; RAMADHANI, A. M.; ERWA, I. Y.; ISHAG, O. A. O.; SAEED, M. B. Phytochemical screening, chemical composition and antimicrobial activity of cinnamon verum bark. **Int. Res. J. Pure Appl. Chem**, v. 21, p. 36-43, 2020.

AMERICAN SPICE TRADE ASSOCIATION. Spice adulteration. White paper. 2012. Disponível em: [www.astaspice.org/food-safety-technical-guidance/best-practices-and-guidance/clean-safe-spices-guidance-document/](http://www.astaspice.org/food-safety-technical-guidance/best-practices-and-guidance/clean-safe-spices-guidance-document/). Acesso em 19/01/2021.

BADARÓ, A. T.; TAVARES, J. P. H.; BLASCO, J.; ALEIXOS, N.; BARBIN, D. F. Near infrared techniques applied to analysis of wheat-based products: Recent advances and future trends. **Food Control**, p. 109115, 2022.

BEHBAHANI, B.; FALAH, F.; LAVI ARAB, F.; VASIEE, M.; TABATABAEE Y, F. Chemical composition and antioxidant, antimicrobial and antiproliferative activities of essential oil from the bark of *Cinnamomum zeylanicum*. *Evidence-based complementary and alternative medicine*, v. 2020, 2020.

BIANCOLILLO, A; MARINI, F. Chemometric methods for spectroscopy-based pharmaceutical analysis. **Frontiers in chemistry**, v. 6, p. 576, 2018.

BINATTI, T. T.; GEROMEL, M. R.; FAZIO, M. L. S. Ação antimicrobiana de especiarias sobre o desenvolvimento bacteriano. **Higiene Alimentar**, v. 30, n. 260/261, 2016.

BRC-FDF-SSA. **Guidance on authenticity of herbs and spices-industry best practice on assessing and protecting culinary dried herbs and spices**. British Retail Consortium, Food and Drink Federation, Seasoning and Spice Association (2016). Disponível em: [www.fdf.org.uk/globalassets/resources/publications/guidance-herbsandspices.pdf](http://www.fdf.org.uk/globalassets/resources/publications/guidance-herbsandspices.pdf) Acesso em 19 de janeiro de 2023.

BRUNI, A. R. d. S. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada na avaliação de canela (cinnamomum) orgânica**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

BRUNI, S. A. R.; DE OLIVEIRA, V. M. A. T.; FERNANDEZ, A. S. T.; SAKAI, O. A.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Attenuated total reflectance Fourier transform (ATR-FTIR) spectroscopy and chemometrics for organic cinnamon evaluation. **Food Chemistry**, v. 365, p. 130466, 2021.

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

CANTARELLI, M. Á.; MOLDES, C. A.; MARCHEVSKY, E. J.; AZCARATE, S. M.; CAMIÑA, J. M. Low-cost analytic method for the identification of Cinnamon adulteration. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105513, 2020.

CASTRO, R. C.; RIBEIRO, D. S.; SANTOS, J. L.; PÁSCOA, R. N. Authentication/discrimination, identification and quantification of cinnamon adulterants using NIR spectroscopy and different chemometric tools: A tutorial to deal with counterfeit samples. **Food Control**, p. 109619, 2023.

CHAKRAVARTULA, S. S. N.; CEVOLI, C.; BALESTRA, F.; FABBRI, A.; DALLA ROSA, M. Evaluation of drying of edible coating on bread using NIR spectroscopy. **Journal of Food Engineering**, v. 240, p. 29-37, 2019.

CHEN, H.; TAN, C.; LIN, Z. Quantitative determination of wool in textile by near-infrared spectroscopy and multivariate models. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 201, p. 229-235, 2018.

CHOUDHARY, A.; GUPTA, N.; HAMEED, F.; CHOTON, S. Uma visão geral da adulteração de alimentos: conceito, fontes, impacto, desafios e detecção. **International Journal of Chemical Studies**, v. 8, n. 1, pág. 2564-2573, 2020.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT, A. Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100383, 2019.

CRUZ-TIRADO, J. P.; BRASIL, Y. L.; LIMA, A. F.; PRETEL, H. A.; GODOY, H. T.; BARBIN, D.; SICHE, R. Rapid and non-destructive cinnamon authentication by NIR-hyperspectral imaging and classification chemometrics tools. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 289, p. 122226, 2023.

DHAULANIYA, A. S.; BALAN, B.; SODHI, K. K.; KELLY, S.; CANNAVAN, A.; SINGH, D. K. Qualitative and quantitative evaluation of corn syrup as a potential added sweetener in apple fruit juices using mid-infrared spectroscopy assisted chemometric modeling. **LWT**, v. 131, p. 109749, 2020.

DONG, W.; WANG, D.; HU, R.; LONG, Y.; LV, L. Chemical composition, structural and functional properties of soluble dietary fiber obtained from coffee peel using different extraction methods. **Food Research International**, v. 136, p. 109497, 2020.

DUARTE, C. R.; Estudo dos compostos bioativos em especiarias (*Syzygium aromaticum* L, *Cinnamomum zeylanicum* Blume e *Myristica fragans* Houtt) processadas por radiação ionizante. Tese (Doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear). **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo**, 2014.

FAO - **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: [www.fao.org/home/en/](http://www.fao.org/home/en/). Acesso em 20 de novembro de 2022.

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

FATEMI, A.; SINGH, V.; KAMRUZZAMAN, M. Identification of informative spectral ranges for predicting major chemical constituents in corn using NIR spectroscopy. **Food chemistry**, v. 383, p. 132442, 2022.

FERRER, A.; AGUADO, D.; VIDAL-PUIG, S.; PRATS, J. M.; ZARZO, M. PLS: **A versatile tool for industrial process improvement and optimization. Applied Stochastic Models in Business and Industry**, v. 24, n. 6, p. 551-567, 2008.

Food e Allergy Consulting e Testing Services (FACTS). Coumarin concern in cinnamon, 2020. Disponível em: [www.factssa.com/news/coumarin-concern-in-cinnamon/](http://www.factssa.com/news/coumarin-concern-in-cinnamon/). Acesso em 20 de janeiro de 2023.

GALLAGE, R. P. R.; AMARATHUNGE, K. S. P.; BENERAGAMA, C. K.; SURIYAGODA, L. D. B.; MOHOTTI, A. J. Determination of the physiological basis of peelability of cinnamon. In: Proceedings of the Annual Sessions of the Institute of Biology of Sri Lanka. **Colombo**, **51**, 2019.

GALVIN-KING, P.; HAUGHEY, S. A.; ELLIOTT, C. T. Herb and spice fraud; the drivers, challenges and detection. **Food Control**, v. 88, p. 85-97, 2018.

GENISHEVA, Z.; QUINTELAS, C.; MESQUITA, D. P.; FERREIRA, E. C.; OLIVEIRA, J. M.; AMARAL, A. L. New PLS analysis approach to wine volatile compounds characterization by near infrared spectroscopy (NIR). **Food chemistry**, v. 246, p. 172-178, 2018.

GUZMÁN-ORTIZ, F. A.; HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, H.; YEE-MADEIRA, H.; SAN MARTÍN-MARTÍNEZ, E.; ROBLES-RAMÍREZ, M. D. C.; ROJAS-LÓPEZ, M.; MORA-ESCOBEDO, R. Physico-chemical, nutritional and infrared spectroscopy evaluation of an optimized soybean/corn flour extrudate. **Journal of food science and technology**, v. 52, p. 4066-4077, 2015.

HADI, A.; CAMPBELL, M. S.; HASSANI, B.; POURMASOUMI, M.; SALEHI-SAHLABADI, A.; HOSSEINI, S. The effect of cinnamon supplementation on blood pressure in adults: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials. **Clinical nutrition ESPEN**, v. 36, p. 10-16, 2020.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. Bookman editora, 2009.

HAJINEJAD, M.; GHADDARIPOURI, M.; DABZADEH, M.; FOROUZANFAR, F.; SAHAB-NEGAH, S. Natural Cinnamaldehyde and Its Derivatives Ameliorate Neuroinflammatory Pathways in Neurodegenerative Diseases. **BioMed Research International**, v. 2020, 2020.

HASSEL, S.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E. Application of a handheld infrared sensor for monitoring the mineral fortification in whole grain cornmeal. **Food Analytical Methods**, v. 5, p. 571-578, 2012.

HERETER, R. **Historia de las especias**. Editorial Almuzara, 2021.

HOLKEM, A. T.; FAVARO-TRINDADE, C. S.; LACROIX, M. Study of anticancer properties of proanthocyanidin-rich cinnamon extract in combination with *Bifidobacterium animalis* subsp. *lactis* BLC1 and resistance of these free and co-encapsulated materials under in vitro simulated gastrointestinal conditions. **Food Research International**, v. 134, p. 109274, 2020.

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

JAMALI, N.; KAZEMI, A.; SAFFARI-CHALESHTORI, J.; SAMARE-NAJAF, M.; MOHAMMADI, V.; CLARK, C. C. The effect of cinnamon supplementation on lipid profiles in patients with type 2 diabetes: A systematic review and meta-analysis of clinical trials. **Complementary Therapies in Medicine**, p. 102571, 2020.

JHA, S. N. Rapid detection of food adulterants and contaminants: theory and practice. **Academic Press**, 2015.

JURICA, K.; BRČIĆ KARAČONJI, I.; LASIĆ, D.; BURSAC KOVAČEVIĆ, D.; PUTNIK, P. Unauthorized food manipulation as a criminal offense: Food authenticity, legal frameworks, analytical tools and cases. **Foods**, v. 10, n. 11, p. 2570, 2021.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137-148, 1969.

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

LAFEUILLE, J. L.; FRÉGIÈRE-SALOMON, A.; MICHELET, A.; HENRY, K. L.A Rapid non-targeted method for detecting the adulteration of black pepper with a broad range of endogenous and exogenous material at economically motivating levels using micro-ATR-FT-MIR imaging. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 68, n. 1, p. 390-401, 2019.

LALAMI, A. E. O.; MOUKHAFI, K.; BOUSLAMTI, R.; LAIRINI, S. Evaluation of antibacterial and antioxidant effects of cinnamon and clove essential oils from Madagascar. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, p. 762-770, 2019.

LARASATI, Y. A.; MEIYANTO, E. Revealing the potency of cinnamon as an anti-cancer and chemopreventive agent. **Indonesian Journal of Cancer Chemoprevention**, v. 9, n. 1, p. 47-62, 2018.

LIMA, A. B. S. d.; LOPES, J. S.; BATISTA, A. S.; FERRÃO, S.; SANTOS, L. S. Espectroscopia no infravermelho próximo associada a redes neurais artificiais para detecção de fraude em canela em pó. **In: XXI Encontro Nacional e VII Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos**, 2019, Florianópolis. CADEIA PRODUTIVA E SEGURANÇA ALIMENTAR, 2019.

LIMA, A. B. S. **Prospecção de constituintes bioativos em própolis vermelha do estado da bahia: utilização de espectroscopia nir e mir para calibração multivariada.** Itapetinga BA: 2020. Itapetinga BA: UESB, 2020. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).

LIMA, A. B. S.; BATISTA, A. S.; DE JESUS, J. C.; DE JESUS SILVA, J.; DE ARAÚJO, A. C. M.; SANTOS, L. S. Fast quantitative detection of black pepper and cumin adulterations by near-infrared spectroscopy and multivariate modeling. **Food Control**, v. 107, p. 106802, 2020.

LIXOURGIOTI, P.; GOGGIN, K. A.; ZHAO, X. K.; MURPHY, D. J.; VAN RUTH, S.; KOIDIS, A. Authentication of cinnamon spice samples using FT-IR spectroscopy and chemometric classification. **LWT**, p. 112760, 2022.

LOPES, S. J. **Aplicação de técnicas espectroscópicas e métodos quimiométricos na diferenciação de canela verdadeira e canela falsa.** Itapetinga BA: UESB, 2021. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).

LOPES, J. D. S.; LIMA, A. B. S.; CRUZ CANGUSSU, R. R., SILVA, M. V, FERRÃO, S. P. B.; SANTOS, L. S. Application of spectroscopic techniques and chemometric methods to differentiate between true cinnamon and false cinnamon. **Food Chemistry**, v. 368, p. 130746, 2022.

MAIEREAN, S. M.; SERBAN, M. C.; SAHEBKAR, A.; URSONIU, S.; SERBAN, A.; PENSON, P.; BANACH, M. Lipid and Blood Pressure Meta-analysis Collaboration. The effects of cinnamon supplementation on blood lipid concentrations: A systematic review and meta-analysis. **Journal of clinical lipidology**, v. 11, n. 6, p. 1393-1406, 2017.

MBAVENG, A. T; KUETE, V. Cinnamon species. In: Spices and medicinal vegetables of Africa. **Academic Press**, p. 385-395, 2017.

MEDINA, S.; PERESTRELO, R.; SILVA, P.; PEREIRA, J. A.; CÂMARA, J. S. Current trends and recent advances on food authenticity technologies and chemometric approaches. **Trends in Food Science & Technology**, v. 85, p. 163-176, 2019.

MEGHANI, N.; PATEL, P.; KANSARA, K.; RANJAN, S.; DASGUPTA, N.; RAMALINGAM, C.; KUMAR, A. Formulation of vitamin D encapsulated cinnamon oil nanoemulsion: its potential anti-cancerous activity in human alveolar carcinoma cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 166, p. 349-357, 2018.

MINGOTI, S. A. Análise de Dados Através de Métodos de Estatística Multivariada: Uma abordagem Aplicada. Belo Horizonte: **Editora UFMG**, 2005.

MODUPALLI, N.; NAIK, M.; SUNIL, C. K.; NATARAJAN, V. Emerging non-destructive methods for quality and safety monitoring of spices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 108, p. 133-147, 2021.

MOGHADDAM, H. N.; TAMIJI, Z.; LAKEH, M. A.; KHOSHAYAND, M. R.; MAHMOODI, M. H. Multivariate analysis of food fraud: A review of NIR based instruments in tandem with chemometrics. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 107, p. 104343, 2022.

MOHAMED, A. E.; ABDUR, R.; M. M., A. S. Cinnamon bark as antibacterial agent: A mini-review. **GSC Biological and Pharmaceutical Sciences**, v. 10, n. 1, p. 103-108, 2020.

MOHIUDDIN, A. K. Health hazards with adulterated spices: Save the “Onion Tears”. **Asian Journal of Research in Pharmaceutical Science**, v. 10, n. 1, p. 21-25, 2020.

MOLINS, R. Authenticity, Adulteration, and Counterfeit in Food, Drugs, and Dietary Supplements. **Journal of Regulatory Science**, v. 5, n. 1, 2017.

MOMTAZ, S.; HASSANI, S.; KHAN, F.; ZIAEE, M.; ABDOLLAHI, M. Cinnamon, a promising prospect towards Alzheimer’s disease. **Pharmacological research**, v. 130, p. 241-258, 2018.

MOUSAVI, S.M; RAHMANI, J.; KORD-VARKANEH, H.; SHEIKHI, A.; LARIJANI, B.; ESMAILLZADEH, A. Cinnamon supplementation positively affects obesity: a systematic review and dose-response meta-analysis of randomized controlled trials. **Clinical Nutrition**, v. 39, no. 1, p. 123-133, 2020.

MUHAMMAD, D. R. A; DEWETTINCK, K. Cinnamon and its derivatives as potential ingredient in functional food—A review. **International journal of food properties**, v. 20, n. sup2, p. 2237-2263, 2017.

MUHAMMAD, D.R.A.; TUENTER, E.; PATRIA, G.D.; FOUBERT, K.; PIETERS, L.; DEWETTINCK, K. Phytochemical composition and antioxidant activity of *Cinnamomum burmannii* Blume extracts and their potential application in white chocolate. **Food Chemistry**, v. 340, p. 127983, 2021.

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

NELSON, P.; ADIMABUA, P.; WANG, A.; ZOU, S.; SHAH, N. C. Surface-enhanced raman spectroscopy for rapid screening of cinnamon essential oils. **Applied Spectroscopy**, v. 74, n. 11, p. 1341-1349, 2020.

NIR shows its worth in fraudulent cinnamon detection. Securing Industry, 2023. Disponível em: [www.securindustry.com/food-and-beverage/nir-shows-its-worth-in-fraudulent-cinnamon-detection/s104/a15043/#.Y8tcV3bMI2z](https://www.securindustry.com/food-and-beverage/nir-shows-its-worth-in-fraudulent-cinnamon-detection/s104/a15043/#.Y8tcV3bMI2z) . Acesso em 20 de janeiro de 2023.

NGUYEN, M. Q.; LAI, Q. D.; NGUY M. H.; TRAN K. M. T., LAM G. N., LE, U.; DOAN, N. T. T. Authenticity green coffee bean species and geographical origin using near-infrared spectroscopy combined with chemometrics. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 57, n. 7, p. 4507-4517, 2022.

OKETCH-RABAH, H. A.; MARLES, Robin J.; BRINCKMANN, Josef A. Cinnamon and cassia nomenclature confusion: a challenge to the applicability of clinical data. **Clinical Pharmacology & Therapeutics**, v. 104, n. 3, p. 435-445, 2018.

OSMAN, A. G.; RAMAN, V.; HAIDER, S.; ALI, Z.; CHITTIBOYINA, A. G.; KHAN, I. A. Overview of analytical tools for the identification of adulterants in commonly traded herbs and spices. **Journal of AOAC International**, v. 102, n. 2, p. 376-385, 2019.

OSTROSCHI, L. C.; DE SOUZA, V. B.; ECHALAR-BARRIENTOS, M. A.; TULINI, F. L.; COMUNIAN, T. A.; THOMAZINI, M.; BALIERO, C. C. J.; ROUDAUT, G.; GENOVESE, I. M.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Production of spray-dried proanthocyanidin-rich cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*) extract as a potential functional ingredient: Improvement of stability, sensory aspects and technological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 343-351, 2018.

PAN, L.; LI, H. C.; DENG, Y. J.; ZHANG, F.; CHEN, X. D.; DU, Q. Hyperspectral dimensionality reduction by tensor sparse and low-rank graph-based discriminant analysis. **Remote Sensing**, v. 9, n. 5, p. 452, 2017.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives—A review. **Analytica chimica acta**, v. 1026, p. 8-36, 2018.

PEREIRA, S. N. G., DE LIMA, A. B. S., OLIVEIRA, T. D. F., BATISTA, A. S., DE JESUS, J. C., FERRÃO, S. P. B., SANTOS, L. S. Non-destructive detection of soybean oil addition in babassu oil by MIR spectroscopy and chemometrics. **LWT**, v. 154, p. 112857, 2022.

PERERA, S.; PERERA, H. N.; KASTHURIRATHNA, D. Value chain approach for modelling resilience of tiered supply chain networks. In: **2017 Moratuwa Engineering Research Conference (MERCOn)**. IEEE, 2017. p. 159-164.

QUBTY, D.; RUBOVITCH, V.; BENROMANO, T.; OVADIA, M.; PICK, C. G. Orally Administered Cinnamon Extract Attenuates Cognitive and Neuronal Deficits Following Traumatic Brain Injury. **Journal of Molecular Neuroscience**, v. 71, n. 1, p. 178-186, 2021.

QUELAL-VÁSCONEZ, M. A.; LERMA-GARCÍA, M. J.; PÉREZ-ESTEVE, É.; ARNAU-BONACHERA, A.; BARAT, J. M.; TALENS, P. Changes in methylxanthines and flavanols

during cocoa powder processing and their quantification by near-infrared spectroscopy. **LWT**, v. 117, p. 108598, 2020.

RAMBO, M. K. D.; FERREIRA, M. M. C.; AMORIM, E. P. Multi-product calibration models using NIR spectroscopy. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 151, p. 108-114, 2016.

RAMOS-DIAZ, J. M.; RINNAN, Å.; JOUPPILA, K. Aplicação da imagem NIR ao estudo de salgadinhos expandidos contendo amaranto, quinoa e kañiwa. **LWT**, v. 102, p. 8-14, 2019.

RANA, P.; LIAW, S. Y.; LEE, M. S.; SHEU, S. C. Discrimination of Four Cinnamomum Species with Physico-Functional Properties and Chemometric Techniques: Application of PCA and MDA Models. **Foods**, v. 10, n. 11, p. 2871, 2021.

REINHOLDS, I.; BARTKEVICS, V.; SILVIS, I. C.; VAN RUTH, S. M.; ESSLINGER, S. Analytical techniques combined with chemometrics for authentication and determination of contaminants in condiments: A review. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 44, p. 56-72, 2015.

REIS, N.; BOTELHO, B. G.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Simultaneous detection of multiple adulterants in ground roasted coffee by ATR-FTIR spectroscopy and data fusion. **Food Analytical Methods**, v. 10, p. 2700-2709, 2017.

REIS, N.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Performance of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and chemometrics for detection of multiple adulterants in roasted and ground coffee. **LWT-Food Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 395-401, 2013.

RIBEIRO, J. S.; SALVA, T. J.; FERREIRA, M. MC. Chemometric studies for quality control of processed Brazilian coffees using drifts. **Journal of Food Quality**, v. 33, n. 2, p. 212-227, 2010.

RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; MADELLA, D.; MARTINAZZO, A. P.; MOURA, L. D. A. G.; DE MELO, N. R.; SANCHES-SILVA, A. Revisiting an ancient spice with

medicinal purposes: Cinnamon. **Trends in Food Science & Technology**, v. 62, p. 154-169, 2017.

ROBSON, K.; DEAN, M.; HAUGHEY, S.; ELLIOTT, C. A comprehensive review of food fraud terminologies and food fraud mitigation guides. **Food Control**, v. 120, p. 107-516, 2021.

RODIONOVA, O. Y.; POMERANTSEV, A. L. Chemometric tools for food fraud detection: The role of target class in non-targeted analysis. **Food chemistry**, v. 317, p. 126448, 2020.

RODRIGUES, M. L.; AQUINO, C. I.; IHA, M. H.; PRADO, S. P. T. Pesquisa de matérias estranhas e adulterações em cúrcuma e noz-moscada comercializadas no estado de São Paulo. **7º Simpósio de segurança alimentar**, 2020.

SADEGHI, S.; DAVOODVANDI, A.; POURHANIFEH, M. H.; SHARIFI, N.; AREFNEZHAD, R.; SAHEBNASAGH, R.; MIRZAEI, H. Anti-cancer effects of cinnamon: Insights into its apoptosis effects. **European journal of medicinal chemistry**, v. 178, p. 131-140, 2019.

SANTOS, I. A.; CONCEIÇÃO, D. G.; VIANA, M. B.; DE JESUS SILVA, G.; SANTOS, L. S.; FERRÃO, S. P. B. NIR and MIR spectroscopy for quick detection of the adulteration of cocoa content in chocolates. **Food Chemistry**, v. 349, p. 129095, 2021.

SCHERNER, M. **Aplicação de técnicas espectroscópicas em combinação com quimiometria para detecção de adulteração em noz-moscada em pó (*Myristica fragrans*) e canela em pó (*Cinnamomum*)**. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SHIRZAD, F.; MOROVATDAR, N.; REZAEI, R.; TSAROUHAS, K.; MOGHADAM, A. A. Cinnamon effects on blood pressure and metabolic profile: A double-blind, randomized, placebo-controlled trial in patients with stage 1 hypertension. **Avicenna Journal of Phytomedicine**, v. 11, n. 1, p. 91, 2021.

SHIVANI, A. C.; CHAUDHARY, P. A. Review on the use of Health Benefits of Cinnamon zeylanicum. **International Medico-legal Reporter Journal**, v. 3, n. 1, p. 124-7, 2020.

SIEBRECHT, D. S. **The business of authenticity**. 2020.

SILVA, A. M.; ESHAM, M. Cinnamon Value Chain Dynamics and Enhancement. **Cinnamon: Botany, Agronomy, Chemistry and Industrial Applications**, p. 377-405, 2020a.

SILVA, D. A. M.; JEEWANTHI, R. K. C.; RAJAPAKSHA, R. H. N.; WEDDAGALA, W. M. T. B.; HIROTSU, N.; SHIMIZU, B. I.; MUNASINGHE, M. A. J. P. Clean vs dirty labels: Transparency and authenticity of the labels of Ceylon cinnamon. **Plos one**, v. 16, n. 11, p. e0260474, 2021b.

SILVA, L. M. M. P. d. **Fraude alimentar: Reconhecer a sua existência através da aplicação de critérios operacionais**. Lisboa – Portugal: Universidade Nova de Lisboa, 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Produção e Transformação Agro-Industrial).

SINGLETÁRIO, K. Canela: update of potential health benefits. **Nutrition Today**, v. 54, no. 1, p. 42-52, 2019c.

SKOONG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMMAN. **Princípios de Análise Instrumental**. 6a ed. [s.l.] : Bookman, 2009.

SOON, J. M.; LIU, X. Chinese consumers' risk mitigating strategies against food fraud. **Food Control**, v. 115, p. 107298, 2020.

SOUZA, V. B. d. **Extração e encapsulação por coacervação complexa das proantocianidinas da canela (Cinnamomum zeylanicum Blume)**. São Paulo – SP, 2016. Universidade de São Paulo. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração: ciências da engenharia de alimentos).

SUGATHADASA, R.; WAKKUMBURA, D.; PERERA, H. N.; THIBBOTUWAWA, A. Analysis of risk factors for temperature-controlled warehouses. **Operations and Supply Chain Management: An International Journal**, v. 14, n. 3, p. 320-337, 2021.

SURIYAGODA, L.; MOHOTTI, A. J.; VIDANARACHCHI, J. K.; KODITHUWAKKU, S. P.; CHATHURIKA, M.; BANDARANAYAKE, P. C.; HETHERINGTON, A. M.; BENERAGAMA, C. K. "Ceylon cinnamon": Much more than just a spice. **Plants, People, Planet**, 2021.

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

UGALDE, M. L. **Biofilmes ativos com incorporação de óleos essenciais**. Erechim – SC, 2014. Universidade Regional Integrada. Tese (Doutorado em engenharia de Alimentos).

WANG, Z.; WU, Q.; KAMRUZZAMAN, M. Portable NIR spectroscopy and PLS based variable selection for adulteration detection in quinoa flour. **Food Control**, v. 138, p. 108970, 2022.

WARIYAPPERUMA, W. N. M.; KANNANGARA, S.; WIJAYASINGHE, Y. S.; SUBRAMANIAM, S.; JAYAWARDENA, B. In vitro antidiabetic effects and phytochemical profile of new strains of *Cinnamomum zeylanicum* (L.) extracts. **PeerJ**, v. 8, p. e10070, 2020.

XU, Y.; ZHANG, J.; WANG, Y. Recent trends of multi-source and non-destructive information for quality authentication of herbs and spices. **Food Chemistry**, p. 133939, 2022.

YANG, K.; LIU, A.; HU, A.; LI, J.; ZEN, Z.; LIU, Y.; TANG, S.; LI, C. Preparation and characterization of cinnamon essential oil nanocapsules and comparison of volatile components and antibacterial ability of cinnamon essential oil before and after encapsulation. **Food Control**, v. 123, p. 107783, 2021.

YASMIN, J.; AHMED, M. R.; LOHUMI, S.; WAKHOLI, C.; LEE, H.; MO, C.; CHO, B. K. Rapid authentication measurement of cinnamon powder using FT-NIR and FT-IR spectroscopic techniques. **Quality Assurance and Safety of Crops & Foods**, v. 11, n. 3, p. 257-267, 2019.

ZHU, R.; LIU, H.; LIU, C.; WANG, L.; MA, R.; CHEN, B.; LI, L.; NIU, J.; FU, M.; ZHANG, D.; GAO, S. Cinnamaldehyde in diabetes: A review of pharmacology, pharmacokinetics and safety. *Pharmacological research*, v. 122, p. 78-89, 2017.

ZIMMER, J.; ANZANELLO, M. J. Um novo método para seleção de variáveis preditivas com base em índices de importância. **Production**, v. 24, p. 84-93, 2014.