

Utilização de Espectroscopia de Infravermelho próximo (NIR) e Médio (MIR) e identificação de marcadores químicos para o desenvolvimento de métodos de detecção de fraudes em especiarias

Subprojeto: Identificação de adulteração em Cúrcuma em pó utilizando marcadores químicos por HPLC.

Carlos Henrique Carvalho ALMEIDA<sup>1</sup>, Leandro Soares SANTOS<sup>2</sup>

## RESUMO

A cúrcuma (*Curcuma longa* L.) é uma especiaria de grande importância culinária e medicinal, amplamente estudada devido aos seus curcuminoides, especialmente a curcumina. No entanto, sua elevada vulnerabilidade à adulteração em produtos comerciais em pó torna necessária a aplicação de técnicas rápidas e eficazes de autenticação. Neste estudo, foram comparadas as técnicas espectroscópicas no Infravermelho Próximo (NIR) e Médio (MIR), associadas à quimiometria (ACP e PLS), com a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizando amostras puras e comerciais de cúrcuma obtidas em diferentes localidades da Bahia.

A análise por ACP demonstrou potencial para discriminação qualitativa entre amostras puras e comerciais, com destaque para o MIR, que apresentou melhor separação devido ao acesso a bandas vibracionais mais específicas. Por outro lado, os modelos de regressão PLS desenvolvidos em ambas as regiões espectrais apresentaram baixo desempenho para a quantificação de curcumina, com baixos coeficientes de correlação, RPD e RER, indicando fraca robustez preditiva.

Os resultados revelam que a espectroscopia vibracional, associada a métodos multivariados, é mais promissora para autenticação e classificação de amostras de cúrcuma do que para a quantificação direta de curcumina. Para o avanço em análises quantitativas, são necessários ajustes metodológicos, expansão da base de calibração e aplicação de pré-processamentos espectrais mais robustos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Especiaria, autenticidade, NIR, MIR, CLAE, Quimiometria.

Use of Near Infrared (NIR) and Mid Infrared (MIR) Spectroscopy and identification of chemical markers for the development of spice fraud detection methods.

Subproject: Identification of adulteration in Turmeric powder using chemical markers by HPLC.

## ABSTRACT

Turmeric (*Curcuma longa* L.) is a spice of great culinary and medicinal importance, widely studied for its curcuminoids, especially curcumin. However, its high vulnerability

---

<sup>1</sup> Discente do curso de Engenharia de Alimentos, 202010226@uesb.edu.br

<sup>2</sup> Docente; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, leandrosanto@uesb.edu.br

to adulteration in commercial powdered products necessitates the application of rapid and effective authentication techniques. In this study, Near Infrared (NIR) and Mid Infrared (MIR) spectroscopic techniques, combined with chemometrics (PCA and PLS), were compared with High Performance Liquid Chromatography (HPLC), using pure and commercial turmeric samples obtained from different locations in Bahia.

PCA analysis demonstrated potential for qualitative discrimination between pure and commercial samples, with MIR being particularly noteworthy, as it presented better separation due to access to more specific vibrational bands. Conversely, the PLS regression models developed in both spectral regions showed poor performance for curcumin quantification, with low correlation coefficients, RPD, and RER, indicating poor predictive robustness. The results reveal that vibrational spectroscopy, combined with multivariate methods, is more promising for the authentication and classification of turmeric samples than for the direct quantification of curcumin. Advances in quantitative analyses require methodological adjustments, an expansion of the calibration base, and the application of more robust spectral preprocessing.

KEYWORDS: Spice, authenticity, NIR, MIR, HPLC, chemometrics.

## INTRODUÇÃO

A cúrcuma (*Curcuma longa* L.), uma planta perene da família Zingiberaceae, é amplamente utilizada tanto em tradições culinárias quanto na medicina tradicional. Ela tem atraído um interesse científico significativo devido aos seus compostos bioativos, particularmente os curcuminoides (Jyotirmayee & Mahalik, 2022).

Esses compostos incluindo a curcumina, desmetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina possuem diversas propriedades terapêuticas, como atividades antioxidantes, antidiabéticas, antimicrobianas, anti-inflamatórias, antimutagênicas, antiveneno, antiúlcera e neuroprotetoras (Oglah et al., 2020; Verma et al., 2018).

Atualmente, a adulteração de alimentos pode gerar grandes ganhos financeiros com um risco muito baixo de detecção. As especiarias, por serem produtos de custo elevado, se enquadram nos critérios de alto risco de fraude (Wilde et al., 2019), com destaque para o açafrão, orégano, canela, baunilha, páprica e pimenta-do-reino, que são os mais suscetíveis à adulteração (ORRILLO et al., 2019).

A vulnerabilidade a fraudes em especiarias é agravada pelo consumo crescente desses produtos na forma triturada e em pó, o que dificulta a verificação de sua autenticidade (Lima et al., 2020).

A espectroscopia nas regiões do Infravermelho Próximo (NIR) e Médio (MIR) apresenta-se como uma excelente alternativa para a detecção de fraudes. São métodos validados e de alto rendimento, que proporcionam resultados rápidos, requerem mínimo preparo das amostras e são técnicas não destrutivas. Além disso, podem ser aplicadas em uma vasta gama de matérias-primas.

A espectroscopia NIR e MIR consiste na interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, que pode ser absorvida, espalhada ou transmitida com base nos constituintes físicos ou químicos presentes nas amostras. Os espectros obtidos geram um grande número de variáveis, geralmente correlacionadas. Por isso, a utilização de modelos quimiométricos se faz necessária para extrair as informações capazes de fornecer dados precisos sobre a composição e o estado físico dos materiais, permitindo a autenticação dos alimentos (Galvin-King; Haughey; Elliott, et al., 2018).

Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi comparar o desempenho do Infravermelho Próximo (NIR) e do Infravermelho Médio (MIR) com a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Utilizando amostras puras e comerciais de diferentes locais da Bahia, com o auxílio de marcadores químicos e quimiometria para diferenciá-las e descobrir adulterações.

### MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho de iniciação científica foi realizado na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), campus Itapetinga.

#### 1. Coletas das Amostras

Para realização do trabalho foram adquiridas 33 amostras de curcuma, sendo 22 de formas comerciais, sendo distribuídas entre feiras livres e mercados de diferentes cidades, sendo elas, Itapetinga, Vitória da Conquista, Belo Horizonte. Já as 11 amostras de curcuma foram adquiridas em Vitória da Conquista na forma de rizoma pura e foi realizado o devido tratamento.

##### 1.1 Preparo das Amostras

As 11 amostras de rizoma foram secas em estufa desidratadora (modelo PE 100, Rio de Janeiro, Brasil) a 50 °C por 12 h e moídas em moinho de facas (ACB LABOR, modelo SL-31, São Paulo, Brasil). A granulometria foi padronizada para 60 mesh. Vinte e amostras comerciais de cúrcuma foram obtidas de estabelecimentos comerciais.

##### 1.2 Obtenção dos extratos

Quatro gramas de pó de cúrcuma foram extraídos com 16g de mistura de extração etanol/água na proporção 80:20 (v/v) sob agitação constante a 250 rpm à temperatura ambiente por 1h. As soluções de extratos foram centrifugadas por 20 minutos, 4500 rpm a 25°C. Em seguida, 200 microlitros do sobrenadante foi colocado em um balão volumétrico de 5mL e completado com acetonitrila obtendo uma diluição de 25 vezes. Logo após, filtradas e eluídas por CLAE.

### 1.3 Método CLAE

A composição química dos extratos foi analisada por CLAE usando um sistema com duas bombas, amostrador automático e detector UV/Vis e uma coluna. Foram injetados 20 microlitros das amostras e eluídos a um fluxo de 0,4 mL/min com um método de gradiente de 40°C. A fase móvel constituiu em água com 0,3% de ácido acético (A) e acetonitrila (B). A tabela 1 mostra o programa do gradiente utilizado.

Uma curva de calibração dos três diferentes curcuminoides foi elaborada na faixa de concentração de 0,01 a 0,2 mg/mL conforme figura 1. A eluição foi realizada conforme descrito na Tabela 1 e a curva de calibração foi obtida plotando-se a concentração de curcumina, desmetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina versus a área do pico.

### 1.4 Espectroscopia de Infravermelho Médio - MIR

A análise espectroscópica por MIR foi realizada nas amostras de cúrcuma. Os espectros foram obtidos por meio da Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada do FTIR-ATR (Cary 630 FTIR, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA), utilizando-se a faixa espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 64 *scans* e leitura por meio do cristal de diamante. Durante a coleta, a temperatura no laboratório foi mantida em torno de 25°C. Cerca de 0,1 g das amostras foram colocadas sobre a superfície do diamante para a realização da leitura. Antes de cada digitalização foi realizada a leitura do branco por meio de uma leitura sem amostra na superfície.

### 1.5 Análise Por Espectroscopia De Infravermelho Próximo (NIR)

A análise por espectroscopia NIR foi realizada nas amostras de curcuma, utilizando aproximadamente 2g por medição. As amostras foram analisadas em um espectrômetro NIR (Spectra Star 2500XL, Unity Scientific, Brookfield, CT, EUA), equipado com uma lâmpada halógena-tungstênio como fonte de luz e um detector de arsenieto de índio-gálio (InGaAs). Durante as medições, a temperatura ambiente foi mantida constante em 25 °C. As amostras foram colocadas no compartimento de leitura e escaneadas na faixa de 1100 a 2500 nm, com intervalos de 1 nm. Os espectros foram obtidos no modo de refletância (%R) e convertidos em absorbância utilizando  $\log 1/R$ . Cada ponto espectral representa a média de 64 varreduras, totalizando 1.400 pontos por espectro. A configuração do equipamento, o controle das medições e a aquisição dos dados foram realizados por meio do software Unity InfoStar V3.11.3.

## 1.6 Tratamentos de Dados

### 1.6.1 Análises Quimiométricas

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

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

#### 1.5.1.1 Análise de Componentes Principais (ACP)

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi utilizada para observar as inter-relações entre as amostras de cúrcuma em pó analisadas por Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e no Infravermelho Médio (MIR). Além disso, a ACP permitiu verificar a presença de agrupamentos (*clusters*), selecionar dados para a elaboração de modelos e identificar e eliminar possíveis dados atípicos (*outliers*).

O número de Componentes Principais foi determinado com base na avaliação da variância explicada acumulada. Foram selecionados os primeiros componentes que somaram mais de 70% da variância total, desde que tivessem autovalores superiores a um.

#### 1.6.1.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

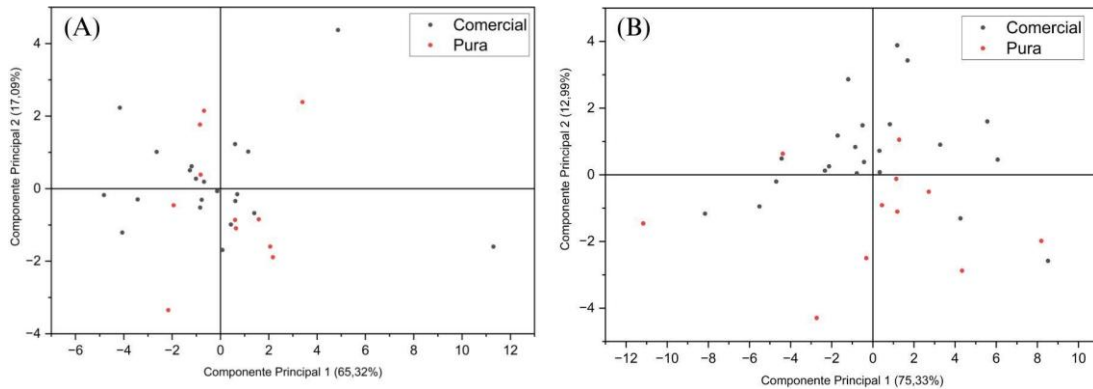
A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi aplicada para estabelecer uma relação direta entre os espectros obtidos (variáveis X) e as concentrações dos analitos (variáveis Y). O processo começou com a padronização dos espectros, adquiridos nas regiões do Infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR), para garantir a qualidade e a reprodutibilidade dos dados. A etapa crucial de construção do modelo envolveu a crosvalidação para determinar o número ideal de variáveis latentes. Com isso, foi possível elaborar modelos PLS validados que permitem a determinação clara e objetiva de um parâmetro de qualidade em amostras de cúrcuma, utilizando-se dos resultados brutos da espectroscopia. A validação e avaliação da performance desses modelos foram baseadas em múltiplos critérios estatísticos rigorosos, incluindo o Coeficiente de Correlação (R), a Raiz do Erro Quadrático Médio tanto na Calibração (RMSEC) quanto na Validação Cruzada (RMSECV), a \*\*Razão do Desvio Preditivo (RPD), e a \*\*Razão da Faixa de Variação pelo Erro (RER).

## 1.7 Comparação entre os métodos NIR e MIR com o método CLAE

Após a obtenção dos resultados, foi feita a comparação do método de CLAE-DAD com o NIR e MIR, para diferenciar amostras de cúrcuma genuína de adulteradas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a dispersão dos componentes principais obtida por análise de ACP com base nos dados do NIR.



**FIGURA 1:** Análise de componentes principais das amostras de cúrcuma, Utilizando dados do Nir(A) e MIR(B)..

A análise de Componentes Principais (PCA) aplicada aos espectros de cúrcuma pura (P) e cúrcuma comercial (C) obtidos por NIR e MIR mostra como a informação espectral pode ser explorada para diferenciar amostras autênticas daquelas possivelmente adulteradas.

Na PCA baseada no NIR (Figura A), o primeiro componente principal (PC1) explica 65,32% da variância, enquanto o segundo (PC2) responde por 17,09%, totalizando mais de 82% da variabilidade dos dados. Esse resultado evidencia que a técnica captura de forma consistente as diferenças espectrais entre as amostras. No entanto, há sobreposição considerável entre os grupos, o que demonstra que a discriminação entre cúrcuma pura e comercial não é tão evidente nessa região espectral. Isso pode ser explicado pelo fato de que o NIR fornece informações principalmente associadas a combinações harmônicas e sobretons de vibrações de ligações O-H, C-H e N-H, presentes em constituintes tanto da matriz da cúrcuma quanto em adulterantes como farinhas e amidos (Burns; Ciurczak, 2007). Assim, as diferenças químicas sutis entre os grupos podem não se refletir de maneira suficientemente marcante nos escores.

Já na PCA baseada no MIR (Figura B), observa-se um comportamento distinto, com melhor separação dos grupos. O PC1 explica 75,33% da variância e o PC2 12,99%, totalizando quase 90%. Nessa análise, as amostras puras tendem a formar agrupamentos mais definidos, embora ainda haja sobreposição parcial com as comerciais. Essa maior capacidade discriminatória é atribuída à natureza do MIR, que envolve transições vibracionais fundamentais e, em particular, à região de “fingerprint”,

onde é possível acessar assinaturas químicas específicas de compostos da cúrcuma, como curcuminoides, óleos essenciais e fenóis (Stuart, 2004). Dessa forma, diferenças relacionadas a adulterações como a adição de amido, fubá ou corantes sintéticos tendem a ser mais evidentes no MIR, uma vez que tais adulterantes apresentam bandas características que não se confundem com os constituintes genuínos da cúrcuma (Rodríguez-Saona; Allendorf, 2011).

A Tabela 1 a seguir apresenta os da análise de PLS feito no MIR e NIR.

**Tabela 1.** Figuras de mérito dos modelos de regressão PLS desenvolvidos para determinar qualidade da cúrcuma utilizado espectroscopia MIR e NIR.

		Figuras de Mérito	Parâmetros	Modelo MIR	Modelo NIR
Curcumina	Variável Latente			2	2
			RMSE <sub>cal</sub> (%)	0,05	0,03
			RMSE <sub>val</sub> (%)	0,03	0,04
	Precisão		Coefficiente de Correlação <sub>cal</sub>	0,37	0,79
			Coefficiente de Correlação <sub>val</sub>	0,29	0,24
		RPD	RPD <sub>cal</sub>	1,10	1,67
			RPD <sub>val</sub>	0,32	0,48
		RER	RER <sub>cal</sub>	4,32	5,77
			RER <sub>val</sub>	1,02	1,34

A análise das figuras de mérito dos modelos PLS para quantificação de curcumina a partir de espectros MIR e NIR evidencia limitações significativas. No caso do NIR, a calibração apresentou bom ajuste inicial, indicando que a técnica conseguiu capturar parte da variabilidade associada à curcumina. Entretanto, na etapa de validação, a queda expressiva do coeficiente de correlação e os baixos valores de RPD e RER revelam fraca capacidade preditiva, o que compromete a aplicabilidade do modelo em amostras externas. O modelo MIR, por sua vez, apresentou desempenho ainda menos

satisfatório, com baixa correlação tanto na calibração quanto na validação, além de indicadores estatísticos igualmente insuficientes. Esses resultados mostram que, sob as condições avaliadas, nem o MIR nem o NIR foram capazes de fornecer modelos quantitativos robustos para a determinação direta de curcumina.

Do ponto de vista químico, esse comportamento pode ser explicado pela complexidade da matriz da cúrcuma. Além disso, a variabilidade entre amostras comerciais, muitas vezes adulteradas com amidos ou corantes, adiciona ruído e reduz a robustez dos modelos.

Do ponto de vista estatístico, os baixos valores de RPD e RER são indicativos claros de que os modelos não alcançam qualidade mínima para análises preditivas confiáveis. Segundo Williams (2014), apenas modelos com RPD acima de 2 e RER superior a 10 podem ser considerados adequados para quantificação. Como esses critérios não foram atendidos, os resultados reforçam que o PLS, nas condições aplicadas, não é apropriado para a determinação quantitativa de curcumina.

Apesar disso, os resultados não invalidam o uso do MIR e do NIR no estudo da cúrcuma. Conforme visto na ACP, ambas as técnicas se mostraram úteis na separação qualitativa entre amostras puras e comerciais, ainda que com maior eficácia para o MIR. Isso sugere que a espectroscopia vibracional associada à quimiometria tem maior potencial para autenticação e classificação do que para quantificação direta de compostos específicos.

Para superar essas limitações, seria necessário ampliar a base de calibração, incorporando amostras mais representativas, aplicar pré-processamentos espectrais mais robustos e explorar abordagens multivariadas mais complexas.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados, conclui-se que a ACP mostrou potencial para diferenciar cúrcuma pura e comercial, sobretudo no MIR, que apresentou maior capacidade de separação devido ao acesso a regiões espectrais mais específicas. Já os modelos PLS, tanto em MIR quanto em NIR, não apresentaram desempenho satisfatório para quantificação da curcumina, com baixos valores de correlação, RPD e RER, revelando fraca capacidade preditiva. Assim, a espectroscopia vibracional associada à quimiometria demonstra maior aplicabilidade na classificação qualitativa de amostras de cúrcuma do que na quantificação direta de curcumina, sendo necessários ajustes metodológicos e bases de calibração mais robustas para avançar em análises quantitativas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## XXIX Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica 2025

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. *Handbook of Near-Infrared Analysis*. 3rd ed. CRC Press, 2007.

CASTRO, Rafael C.; RIBEIRO, David S. M.; SANTOS, João L. M.; PÁSCOA, Ricardo N. M. J. Autenticação/discriminação, identificação e quantificação de adulterantes de canela usando espectroscopia NIR e diferentes ferramentas quimiométricas: um tutorial para lidar com amostras falsificadas. *Food Control*, v. 147, p. 109619, 2023.

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.

JYOTI MAYER, B.; MAHALIK, Gyanranjan. A review on selected pharmacological activities of *Curcuma longa* L. *International Journal of Food Properties*, v. 25, n. 1, p. 1377-1398, 2022.

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

OGLAH, Mahmood Khudhayer et al. Curcumin and its derivatives: A review of their biological activities. *Syst. Rev. Pharm.*, v. 11, n. 3, p. 472-481, 2020.

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

RODRIGUEZ-SAONA, L.; ALLENDORF, M. E. Use of FTIR for Rapid Authentication and Detection of Adulteration of Food. *Annual Review of Food Science and Technology*, v. 2, p. 467-483, 2011.

STUART, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004.

VERMA, R.; KUMARI, P.; MAURYA, R.; KUMAR, V.; VERMA, R.; SINGH, R. Medicinal properties of turmeric (*Curcuma longa* L.): A review. *International Journal of Chemical Studies*, v. 6, n. 4, p. 1354-1357, 2018.

WILLIAMS, P. C. Tutorial: the RPD statistic: a tutorial note. *NIR News*, v. 25, n. 6, p. 22-26, 2014.