

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Caíque Amorim Silveira

**MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE ADULTERANTES EM
ESPECIARIAS UTILIZADAS NA CULINÁRIA BRASILEIRA**

Belo Horizonte – MG

2022

Caíque Amorim Silveira

**MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE ADULTERANTES EM
ESPECIARIAS UTILIZADAS NA CULINÁRIA BRASILEIRA**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de Bacharel em Química Tecnológica
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Flávia Augusta
Guilherme Gonçalves Rezende
Coorientador: Prof. Dr. Reginaldo Ferreira de
Oliveira**

CEFET-MG

Belo Horizonte – MG

2022

Caíque Amorim Silveira

**MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE ADULTERANTES EM
ESPECIARIAS UTILIZADAS NA CULINÁRIA BRASILEIRA**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado
em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 08 de novembro de 2022

**Prof^ª. Dr^ª. Flávia Augusta Guilherme Gonçalves Rezende
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof. Me. Reginaldo Ferreira de Oliveira
(coorientador – CEFET-MG)**

**Prof^ª. Dr^ª. Gisele Fátima Morais Nunes
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
(avaliador – CEFET-MG)**

AGRADECIMENTOS

A estada para a conclusão deste trabalho, assim como para a conclusão desse curso, foi árdua e longa. Mas, em meu próprio ritmo, consegui chegar até aqui. Mas uma jornada tão difícil teria se tornado impossível sem apoio. Aos que me apoiaram, deixo meus agradecimentos.

Agradeço aos mestres, por todo conhecimento passado nessa trajetória. Sem os professores, a jornada não poderia nem mesmo existir. Agradecimentos especiais à Lúcia Emilia, Jeanette e Junia, pela orientação em minha iniciação científica, assim como a Flávia e Reginaldo pela orientação neste trabalho de conclusão de curso. Vocês marcaram os momentos mais importantes de minha carreira acadêmica até agora, e o amadurecimento que vocês me proporcionaram é ímpar. O que me foi ensinado jamais será esquecido.

Aos meus pais, Rogério e Carla, fonte não apenas de apoio, mas também de inspiração. Sou quem eu sou graças a vocês, e foi o incentivo de vocês que me fez traçar essa jornada. Que vocês se sintam orgulhosos e tranquilos, pois finalmente, estou encerrando essa etapa da minha vida. Agradeço também a minha avó, Solange, e minhas irmãs, Natália e Camila, que em diversos momentos me ajudaram a manter o foco em meus estudos.

A minha noiva, Larissa Hellen, que está comigo desde antes do início desse curso, e foi o meu ponto de apoio, meu porto seguro, em tantos momentos, além de ser uma grande inspiração de o que é se dedicar aos estudos. Essa não é nem sequer a primeira etapa de nossa vida que superamos juntos, e espero que seja só mais uma dentre as muitas que virão.

As amizades que fiz ao longo do curso, que trouxeram risos, empatia e leveza nos momentos de maior desespero. Sthéfanie, Rafaela e Nathália. Só a gente sabe o que a gente passou, e agradeço por estarem comigo em cada momento.

Por fim, agradeço imensamente a quem quer que leia esse trabalho. Todo o tempo, energia e esforço dedicados a essa revisão só são validados por sua leitura. Espero que seja uma leitura informativa, e que você encontre aqui qualquer conhecimento que você busque, e um pouco mais. Também te desejo boa sorte em sua jornada, seja qual for!

RESUMO

A partir das preocupações quanto as fraudes em produtos alimentícios, revisou-se os casos e estudos relacionados a fraude de cominho, cúrcuma, páprica e pimenta do reino, condimentos de alto valor agregado e muito utilizados na culinária brasileira. Para tanto, estudou-se os temperos citados, investigando seus históricos, cultivo, processos de fabricação, composição química e mercado. Então examinou-se quais são os adulterantes utilizados nas fraudes desses condimentos, assim quais metodologias analíticas estão disponíveis para a investigação dos casos. Observou-se que há poucos relatos de adulteração de cominho comparado aos demais condimentos; que a cúrcuma sofre, mesmo em tempos modernos, com casos graves onde há a presença de cromato de chumbo; que a páprica é alvo de adulterações com corantes artificiais; e que o adulterante mais utilizado para a pimenta do reino são as sementes de mamão papaia. Observou-se também uma predominância de estudos teóricos, sem aplicação em amostras reais. Então compilou-se as metodologias investigadas, e observou-se um predomínio do uso de técnicas não-destrutivas para o estudo das fraudes, principalmente a espectrometria de infravermelho; bem como o potencial de uso das metodologias não-direcionadas como ferramentas poderosas para a distinção entre especiarias adulteradas e não adulteradas. Assim, se concluiu que há a necessidade de desenvolvimento de mais metodologias não direcionadas e mais estudos com aplicações diretas em amostras reais.

PALAVRAS-CHAVE: Fraude por motivação econômica. Cominho. Cúrcuma. Páprica. Pimenta-do-reino.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Sementes de cominho.....	3
Figura 2 — Estrutura dos principais compostos presentes no óleo essencial do cominho.....	5
Figura 3 — Cúrcuma em diversas apresentações.....	6
Figura 4 — Estrutura da curcumina.....	9
Figura 5 — Apresentações das pimentas Capsicum.....	11
Figura 6 — Estrutura da capsaicina e do capsiate.....	12
Figura 7 — Fórmula estrutural da capsantina e da capsorubina.....	13
Figura 8 — Relação entre a coloração da páprica e suas unidades ASTA.....	15
Figura 9 — Amentilhos de pimenta-do-reino.....	20
Figura 10 — Pimenta-preta após processo de secagem.....	21
Figura 11 — Estrutura da piperina.....	23
Quadro 1 — Métodos de detecção de adulterantes revisados.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTA	Associação Americana de Comércio de Especiarias (do inglês, <i>American Spice Trade Association</i>)
CFIA	Agência de Inspeção Alimentícia do Canadá (do inglês, <i>Canadian Food Inspection Agency</i>)
DRIFT	Espectrometria de Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>)
EMA	Fraude por Motivação Econômica (do inglês, <i>Economically Motivated Adulteration</i>)
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e a Agricultura (do inglês, <i>Food and Agriculture Organization</i>)
FDA	Administração de Comidas e Drogas dos Estados Unidos (do inglês, <i>U.S. Food and Drug Administration</i>)
FT-MIRS	Espectrometria de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Mid Infrared Spectroscopy</i>)
FT-NIRS	Espectrometria de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy</i>)
FT-Raman	Espectrometria Raman com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Raman Spectroscopy</i>)
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada com Espectro de Massas (do inglês, <i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HPTLC	Cromatografia em Camada Delgada de Alta Eficiência (do inglês, <i>High Performance Thin Layer Chromatography</i>)
ICP-MS	Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ISO	Associação Internacional de Normalização
MIRS	Espectrometria de Infravermelho Médio (do inglês, <i>Mid Infrared Spectrometry</i>)
NIRS	Espectrometria de Infravermelho Próximo (do inglês, <i>Near Infrared Spectrometry</i>)
PCR	Reação em Cadeia da Polimerase (do inglês, <i>Polymerase Chain Reaction</i>)

RENISUS	Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao Sistema Único de Saúde
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SHU	Unidades de Calor Scoville (do inglês, <i>Scoville Heat Units</i>)
SUS	Sistema Único de Saúde
TLC	Cromatografia em Camada Delgada (do inglês, <i>Thin Layer Chromatography</i>)
UHPLC	Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência (do inglês, <i>Ultra High Performance Liquid Chromatography</i>)
USP	Farmacopéia Norte-Americana (do inglês, <i>United States Pharmacopeia</i>)
UV-Vis	Região do Ultravioleta e Luz Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 DESENVOLVIMENTO.....	3
2.1 Histórico e Fabricação.....	3
2.1.1 Histórico e fabricação do cominho.....	3
2.1.2 Histórico e fabricação da cúrcuma.....	5
2.1.3 Histórico e fabricação da páprica.....	9
2.1.3.1 O gênero <i>Capsicum</i>	10
2.1.3.2 Produção da páprica.....	15
2.1.4 Histórico e fabricação da pimenta-do-reino.....	19
2.2 Adulterantes e Metodologias Analíticas.....	24
2.2.1 Adulterantes do cominho.....	25
2.2.2 Adulterantes da cúrcuma.....	26
2.2.3 Adulterantes da páprica.....	29
2.2.4 Adulterantes da pimenta-do-reino.....	32
3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	36
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

Espiciarias são produtos utilizados na culinária, e possuem alto valor agregado. Esses produtos serviram como uma das principais motivações para o início da era das Grandes Navegações, que buscavam uma rota marítima para a comercialização das especiarias e levaram à chegada dos europeus ao continente americano no início do século XVI. Há uma previsão que o mercado de especiarias moverá cerca de 23 bilhões de dólares em 2026 (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2019).

A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 276, de 22 de setembro de 2005, define especiarias como

“Os produtos constituídos de partes (raízes, rizomas, bulbos, cascas, folhas, flores, frutos, sementes, talos) de uma ou mais espécies vegetais, tradicionalmente utilizadas para agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas.” (BRASIL, 2005).

Esses produtos são tradicionalmente utilizados como flavorizantes em alimentos, sejam eles industrializados ou caseiros. Por se tratarem de um produto de grande valor econômico, estão sujeitos a fraudes para tentar aumentar a margem de lucro do vendedor. As especiarias que são vendidas em pó são particularmente suscetíveis à adulteração, pois a mudança radical na morfologia desses produtos imposta pela moagem dificulta muito a detecção de adulterante (SOUSA, 2017).

As Fraudes por Motivação Econômica (EMA) são aquelas nas quais há a adição de ingredientes e/ou a substituição e/ou remoção de substâncias características do alimento, sem o conhecimento do consumidor, com o objetivo de aumentar os ganhos do vendedor (MOORE, SPINK, LIPP, 2012). Essas fraudes podem ser divididas em três categorias:

- Substituição: quando há a substituição, parcial ou completa, de um ingrediente ou constituinte de um alimento, por outro, geralmente de menor valor econômico. Efetivamente, gera uma diluição do alimento em um produto de menor valor econômico, ou a indução da compra de um produto, acreditando que se trata de uma coisa, quando na verdade é outra.
- Adição: quando há o acréscimo de um ingrediente com o objetivo de disfarçar uma característica negativa ou de qualidade inferior de um alimento. Pode ocorrer um aprimoramento visual do produto, que passa a ter uma cor mais atraente que a original, ou um aprimoramento no *flavor*, onde se disfarça um odor ou sabor desagradável.

- Remoção: quando há a remoção, parcial ou completa, de um ingrediente ou constituinte de um alimento. Ocorre, por exemplo, quando se vende uma especiaria que já passou por um processo de extração para a produção de um derivado.

Vale enfatizar que a substituição, adição ou remoção em um alimento por si só não constitui fraude; o ato se torna fraudulento apenas quando não é informado ao consumidor. No Brasil, a RDC 259, de 20 de setembro de 2002, define que todos os ingredientes de um alimento devem estar declarados em sua embalagem, exceto quando constituídos por um único ingrediente (BRASIL, 2002). Assim, EMAs do tipo adição ou substituição podem ser facilmente detectadas ao apontar a presença de um ingrediente que não consta no rótulo do alimento.

Moore, Spink, Lipp (2012) relatam que de todos os artigos científicos revisados por pares publicados em inglês, entre 1980 e 2010, a respeito de fraudes por motivações econômicas em alimentos, 11% foram a respeito de fraudes em especiarias, ficando atrás apenas dos óleos, leites e sucos de frutas. Já entre as notícias em inglês sobre o tema, publicadas na mídia ou em outros veículos sem revisão por pares, 19% se tratavam de fraudes em especiarias, perdendo apenas para complexos de flavorizantes naturais. As adulterações em especiarias podem causar graves problemas à saúde humana em uma escala mundial (COWELL et al., 2017) e, por isso uma ágil detecção dessas fraudes é de extrema importância.

Assim, esse trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica a respeito das fraudes por motivações econômicas em especiarias em pó frequentemente utilizados na cozinha brasileira, a saber: cominho, cúrcuma, páprica e pimenta-do-reino. Foi realizado um estudo em relação aos métodos de fabricação destes condimentos, quais fraudes por motivação econômica ocorrem com mais frequência e compilou quais são os métodos físico-químicos de detecção de tais fraudes e, por fim, discutiu-se a partir do estudado o potencial de cada tipo de método.

2 DESENVOLVIMENTO

A metodologia utilizada foi a busca de palavras-chave nos bancos de dados Google Scholar e Portal de Periódicos CAPES.

2.1 Histórico e Fabricação

Entender a história, o valor, as utilidades, o cultivo e o processamento de uma especiaria pode ajudar a determinar quais são os possíveis métodos de adulteração, assim como compreender o motivo das adulterações e, por fim, propor uma análise que esteja de acordo com a cadeia produtiva.

2.1.1 Histórico e fabricação do cominho

O tempero de cominho é feito a partir das sementes da *Cuminum cyminum* (Figura 1), uma planta nativa do leste do Mediterrâneo e do sul da Ásia (AGARWAL et al., 2017). É considerada a segunda mais popular especiaria feita a partir de sementes, ficando atrás apenas da pimenta-do-reino (ALLAQ et al., 2020). É uma das mais antigas ervas cultivadas pelo homem, sendo citada no Antigo Testamento da Bíblia e no trabalho de Hipócrates (AMIN, 2001). Possui inúmeras propriedades nutricionais e farmacêuticas que são utilizadas nos sistemas medicinais tradicionais da Índia e atrai pesquisadores em todo o mundo em busca de atestar a eficácia de seus efeitos (YADAV et al., 2017). Durante a Idade Média, o cominho foi considerado na Europa como um símbolo de amor e fidelidade, e era dado como presente em cerimônias de casamento (SINGH; GANGADHARAPPA; MRUTHUNJAYA, 2017).

Figura 1 — Sementes de cominho



Fonte: ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, [20--?]

A *C. cyminum* é uma planta anual e atinge até um metro de altura. Apresenta pequenas flores, brancas ou rosadas, que se afloram em pequenas sementes de 5 a 6 milímetros de comprimento em formato de canoa. As sementes de cominho são colhidas quando 85% dos frutos estão maduros. A colheita é feita com um corte ou retirada completa da planta do solo. O processamento dos frutos é bem simples: após uma etapa de lavagem e uma etapa de secagem já pode ser vendida. Muitas vezes passa também por um processo de moagem e, então, é comercializada na forma de um pó fino e verde-pardacento (VAZ; JORGE; 2007; SINGH; GANGADHARAPPA; MRUTHUNJAYA, 2017, DE BRITO et al., 2012).

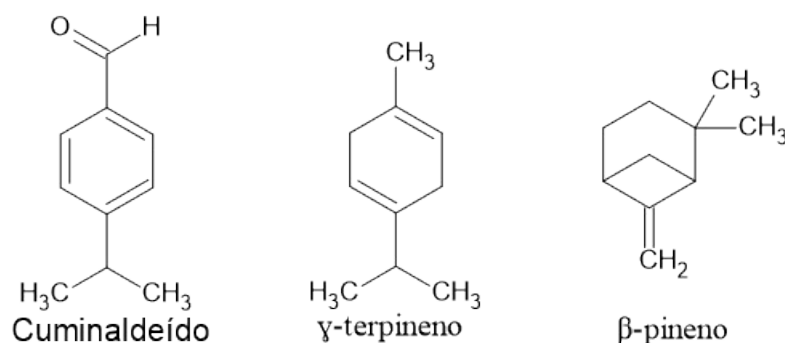
Atualmente, o maior produtor e exportador de cominho é a China, mas a planta também é cultivada no Egito, Arábia Saudita, Mediterrâneo, Índia e Irã (ALLAQ et al., 2020). Estima-se que a produção anual mundial seja de aproximadamente 300 mil toneladas (AGARWAL et al., 2017) e o principal consumidor é a Índia. No Brasil, o cominho pode ser encontrado para venda em grãos e em pó e é consumido predominantemente no Nordeste, onde é utilizado como tempero para peixes e frutos do mar (DE BRITO et al., 2012). Terapeuticamente, é utilizada contra dor de dente, diarreia, icterícia, epilepsia, flatulência e indigestão, e possui ação anti-inflamatória, diurética e antiespasmódica (ALLAQ et al., 2020; SINGH; GANGADHARAPPA; MRUTHUNJAYA, 2017).

A semente do cominho é rica em carboidratos, que representa cerca de 55% de sua massa, dos quais cerca de 40% são de fibras. Possui ainda cerca de 20% de proteínas, 10% de lipídeos, 7% de teor de cinzas e 8% de umidade (MOAWAD et al., 2015).

O óleo essencial de cominho também é utilizado como aditivo na indústria alimentar, além de ser de interesse para a indústria farmacêutica e de perfumaria (BENMOUSSA et al., 2018). As sementes de cominho possuem um teor de óleo essencial de 1,5% a 4%, a depender das condições climáticas do cultivo (SAXENA et al., 2016). Moawad et al. (2015) identificaram 41 compostos no óleo essencial do cominho cultivado no Egito, correspondendo a 98,8% do óleo, utilizando Cromatografia Gasosa acoplada com Espectro de Massas (GC-MS). Já Saxena et al. (2016) encontraram apenas 29 compostos no óleo essencial pelo mesmo método, mas esses corresponderam a 99,9% do óleo essencial. Assim, as quantidades de compostos no óleo essencial variam de acordo com as condições de cultivo, além de fatores como a sensibilidade do método de análise.

Os principais constituintes do óleo essencial são o cuminaldeído, que geralmente corresponde a cerca de 35% do óleo essencial, podendo variar de 25% a 40%; γ -terpineno, variando entre 12% a 17% do óleo essencial, mas podendo chegar a 35% e β -pineno, de 12% a 20%. A estrutura desses compostos está representada na Figura 2:

Figura 2 — Estrutura dos principais compostos presentes no óleo essencial do cominho



Fonte: Autoria própria.

2.1.2 Histórico e fabricação da cúrcuma

A cúrcuma é o tempero produzido do rizoma da *Curcuma longa*. No entanto, muitas vezes ela é confundida com o açafrão-verdadeiro, produzido a partir dos estigmas da *Crocus sativus*. Essa confusão se deve ao fato de que no Brasil, a cúrcuma também é conhecida como açafrão-da-Índia ou açafrão-da-terra. Para evitar a confusão, a academia tem optado por chamar o tempero produzido pela *C. longa* de cúrcuma (CECÍLIO FILHO et al., 2000). O açafrão-verdadeiro costuma ser vendido em estigma (filamentos vermelhos) e é o tempero mais caro do mundo, custando US\$ 60,00 o grama (O SUL, 2022). Já a cúrcuma costuma ser vendida como um pó amarelo, e tem um preço muito mais acessível, sendo encontrado por R\$ 27,00 o quilograma (MAGAZINE LUIZA, 2022).

A cúrcuma é cultivada na Índia há pelo menos 6000 anos, quando era utilizada não apenas como tempero, mas como tintura, medicação e produtos de beleza. Monges budistas utilizam a cúrcuma para tingir suas roupas há pelo menos 2000 anos, e a medicina chinesa utiliza a cúrcuma há pelo menos 1000 anos (LAL, 2012). A cúrcuma possui propriedades farmacológicas, como antidiarreica, diurética, antiespasmódica, anti-inflamatório, antibacteriana, antiviral, antifúngica, antiparasitária, antioxidante, antitumoral, neuroprotetor, e diversas outras (MARCHI et al., 2016).

Por esses efeitos, no Brasil é relatada na Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao Sistema Único de Saúde (RENISUS), uma lista que cita 71 plantas medicinais que apresentam potencial de gerar produtos de interesse ao Sistema Único de Saúde (SUS), e objetiva incentivar estudos que permitam o uso dessas plantas na população como remédios fitoterápicos seguros (AGENCIA SAÚDE, 2009).

A *C. longa* é uma planta perene que pertence a Família *Zingiberaceae*, a mesma Família do gengibre (LAL, 2012). É uma planta alta, que pode chegar a 1,2 metros de altura. É ereta e coberta de folhas, e flores amarelas com formato de funil (YADAV; TARUN, 2017).

A planta não gera frutos (LAL, 2012). Seu cultivo ocorre em temperaturas amenas (entre 20 °C a 30 °C), e em grande quantidade de chuva (YADAV; TARUN. 2017). Seus rizomas são marrons, com o interior amarelo intenso. Possuem cerca de 7 cm de comprimento, e pequenos tubos apontando para fora, lembrando o formato de dedos (LAL, 2012). Os rizomas estão ilustrados na Figura 3:

Figura 3 — Cúrcuma em diversas apresentações



Rizoma de cúrcuma fresco (a direita), seco (a baixo) e o tempero de cúrcuma (a esquerda)
Fonte: HAN, 2014.

O principal cultivador e consumidor de cúrcuma é a Índia. O Brasil possui potencial para o plantio da cúrcuma, mas esse potencial ainda não é muito explorado, e o país é considerado um importador (LOPES et al., 2021). No Brasil, é cultivada em São Paulo, Goiás e Minas Gerais, sendo que a cidade de Mara Rosa, em Goiás, é a principal produtora.

O principal constituinte da cúrcuma é o amido, que corresponde de 40% a 70% de sua massa seca. Os curcuminoides são os compostos responsáveis por dar a cor amarela característica ao rizoma, e correspondem a, em média, 6% da massa seca. Já o óleo essencial, constituído pelas substâncias responsáveis pelo *flavor*, corresponde a cerca de 5% da massa seca. Além disso, a cúrcuma seca possui cerca de 10% de umidade, e 10% de proteínas. Antes de passar pelo processo de secagem, o teor de umidade da cúrcuma pode chegar a 75% (GLORIA, SOUZA, 1998; GOVINDARAJAN; STAHL, 1980; CECÍLIO FILHO et al., 2000).

A cúrcuma gera, principalmente quatro produtos no mercado: a cúrcuma seca; a cúrcuma em pó; a curcumina, um corante; e a oleorresina, um aromatizante (GLORIA, SOUZA, 1998; GOVINDARAJAN; STAHL, 1980).

A cúrcuma seca é consumida principalmente nos locais próximos a sua produção, como no interior da Índia. Nos centros urbanos da Índia e nos países ocidentais, geralmente se opta pelo consumo da cúrcuma em pó, por questões logísticas como transporte e conservação. Para a obtenção da cúrcuma seca, primeiro separa-se do rizoma os “dedos” do “bulbo” do rizoma. As duas partes passam por um processo de cura, embora em recipientes separados devido à diferença de tamanho entre eles. A cura é basicamente um processo de cozimento dos rizomas em pouca água, suficiente apenas para cobri-los. Esse processo leva de uma a 6 h, dependendo da quantidade de rizomas sendo processados. Nesse processo o amido é gelatinizado, e a cor do produto é homogeneizada. Em seguida, o produto é seco ao sol, por 10 a 15 dias. Por fim, o produto passa por uma etapa de polimento, para melhorar sua aparência. Na etapa de polimento, pode ser adicionado algum aditivo, como cúrcuma em pó, para enfatizar a cor amarela do produto. No passado, adicionava-se cromato de chumbo, mas essa prática foi banida devido à toxicidade dessa substância. No mercado, o bulbo e os dedos não possuem o mesmo valor; e diferentes processos de polimento dão origem a produtos com valores mercadológicos distintos (GOVINDARAJAN; STAHL, 1980). Existem variações no método de cura e de secagem, empregando processos mais tecnológicos, como por exemplo a secagem por estufa. Tais métodos podem afetar a qualidade do produto final (ASTATKIE et al., 2021).

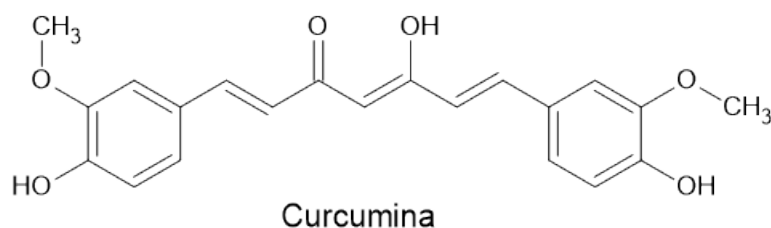
O processo de moagem da cúrcuma não é crítico, pois não implica muita perda de qualidade do produto. Geralmente utiliza-se o produto seco e fatiado em moinhos de martelo (SASIKUMAR, 2001; RAMOS et al., 2017). As otimizações desse processo estão relacionadas a aumentar o rendimento da operação unitária, ou para controlar a qualidade da granulometria do produto final (RAMOS et al., 2017). Algumas etapas de limpeza são

necessárias após a moagem para retirar impurezas como metais ou corpos estranhos (SASIKUMAR, 2001).

A oleorresina se trata de uma mistura de óleo volátil, gordura não volátil, material resinoso e outros compostos ativos. Pode também ser descrita como um concentrado contendo todos os compostos que dão *flavor* a um tempero, onde se remove tudo que não gera *flavor* ou que gera um *off-flavor*, em prol da conservação e do armazenamento (GOVINDARAJAN; STAHL, 1980). É extraída utilizando solventes orgânicos. No caso da cúrcuma, a oleorresina é composta por cerca de 30 a 55% de curcuminoides, e 15 a 25% de óleo volátil (GLÓRIA, SOUZA, 1998). É tradicionalmente extraída por extração de Soxhlet, e tem a acetona como o principal solvente utilizado (GOVINDARAJAN; STAHL, 1980). O extrato é um líquido viscoso, com uma forte cor vermelha ou alaranjada, com um aroma característico de cúrcuma (GOVINDARAJAN; STAHL, 1980; GLORIA; SOUZA, 1998). A oleorresina é aplicada em alguns produtos alimentícios e possui propriedades funcionais; porém, tem pouco valor por si só, havendo um maior interesse em um de seus constituintes, os curcuminoides (PROCOPIO et al., 2022).

Os curcuminoides são as substâncias responsáveis por dar a cor característica a cúrcuma. Mais de 20 curcuminoides já foram isolados (SHANG et al., 2019), dos quais se destacam os três principais: a curcumina (75% dos curcuminoides) (estrutura representada na Figura 4), a demetoxicurcumina (10 a 20% dos curcuminoides) e a bis-demetoxicurcumina (5% dos curcuminoides) (CHARCOSSET, JIANG, GHOSH. 2021). Esses compostos apresentam um máximo de absorção em um comprimento de onda muito semelhante, e por isso tradicionalmente são agrupados e chamados de curcumina, tanto como o nome comercial do corante, quanto para expressar o teor de curcumina na cúrcuma (CECÍLIO FILHO et al., 2000). A curcumina é um composto de grande interesse para a indústria de corantes, visto que pode ser um substituto ao corante sintético tartrazina. A extração ocorre com o uso de solventes orgânicos, que extrairão não apenas a curcumina, como também o óleo essencial. Assim, é necessário em seguida a precipitação ou cristalização da curcumina para sua obtenção em sua forma mais pura (GLORIA, SOUZA, 1998). Quando isolada do óleo essencial, a curcumina não apresenta sabor.

Figura 4 — Estrutura da curcumina



Fonte: Autoria própria.

O óleo essencial de cúrcuma possui as propriedades funcionais e aromáticas da planta. Entretanto, o óleo purificado não possui muito valor comercial, visto que os seus benefícios podem ser obtidos com o consumo da oleorresina, sem os custos acrescidos da produção. O óleo essencial é importante para o controle de qualidade da cúrcuma, uma vez que seus compostos químicos são característicos e podem ser utilizados para determinar a pureza do produto analisado. O óleo essencial é constituído em sua maioria por sesquiterpenos, sendo que cerca de 60 diferentes sesquiterpenos já foram isolados (SHANG et al., 2019). Lopes et al. (2021) encontraram 58 compostos em uma análise utilizando GC-MS. Os dois sesquiterpenos encontrados em maior concentração são a ar-turmerona e a α -turmerona. Juntos com o turmenerol, correspondem a cerca de 75% da composição do óleo essencial (CECÍLIO FILHO et al., 2000). Um estudo feito por Li et al. (2018) buscou produzir um padrão de óleo essencial de cúrcuma para ser utilizado em controle de qualidade. Esse estudo analisou oito dos componentes do óleo essencial da cúrcuma que possuem valor para o controle de qualidade, a saber a ar-turmerona, a α -turmerona, a β -turmerona, o ar-curcumenol, o zingibereno, o β -sesquifelandreno, o β -bisaboleno e o β -cariofileno. O artigo cita as complicações em isolar esses compostos principalmente devido a sua instabilidade quando isolados; mas que são estáveis quando juntos na forma de óleo essencial, assim a indicação para uso deles em controle de qualidade.

2.1.3 Histórico e fabricação da páprica

A páprica é produzida a partir dos frutos das plantas do gênero *Capsicum*. Essa espécie de planta possui uma imensa variedade, sendo capaz de produzir pimentas e pimentões dos mais diversos tipos que, por sua vez, alimentam o mercado com uma enorme diversidade de produtos. Assim, se faz necessário um capítulo dedicado a apresentar brevemente as plantas do gênero *Capsicum*, para melhorar a compreensão da produção da páprica.

2.1.3.1 O gênero *Capsicum*

No Brasil, os frutos das plantas do gênero *Capsicum* são muitas vezes chamadas simplesmente de “pimenta”, diferente dos frutos da *Piper nigrum*, que são chamados de “pimenta-do-reino”. Entretanto, no exterior, os frutos das *Capsicum* são muitas vezes chamados de “*chili peppers*” ou “pimentas chili”, ao contrário dos frutos da *Piper nigrum*, que são então chamados simplesmente de “*pepper*” ou “pimenta” (OLATUNJI; AFOLAYAN, 2018; GOVINDARAJAN; STAHL, 1977). Os europeus, ao chegarem pela primeira vez à América na época das Grandes Navegações, identificaram que os frutos da *Capsicum* possuíam pungência semelhante aos frutos da *Piper nigrum*, os quais já conheciam e foram, inclusive, motivadores da era das Grandes Navegações, e assim, passaram a os chamar de pimenta (RIBEIRO et al., 2008; SPENCE, 2018). Ao longo desse trabalho, será utilizada a denominação “pimenta” para se referir aos frutos das plantas *Capsicum*, tratadas nesse capítulo 2.1.3 e também no capítulo 2.2.3; já os frutos da *Piper nigrum* são estudados nos tópicos 2.1.4 e 2.2.4, utilizando-se a denominação “pimenta-do-reino”. Outros frutos das plantas do gênero *Piper* também podem receber outros nomes, como pimenta-longa ou pimenta-cubeba; estes, porém, não serão tratados neste trabalho.

As pimentas estão entre as primeiras plantas cultivadas no continente americano pelas populações nativas do Peru e do México. Há registros de seu uso pelos povos nativos brasileiros, que as utilizavam para alimentação e, também, como uma forma de defesa contra potenciais invasores, sendo os índios caetés os primeiros a utilizarem a pimenta como arma (YASUMURA, 2019; RIBEIRO et al., 2008). As pimentas chamaram a atenção do povo europeu na era das Grandes Navegações, por apresentarem pungência maior que a pimenta-do-reino, especiaria que motivou o início das Grandes Navegações. O povo português introduziu as pimentas aos continentes Africano, Europeu e Asiático no século XVI (RIBEIRO et al., 2008).

O gênero *Capisicum* é representado principalmente por cinco espécies domesticadas, cada uma contendo diversas variantes. Dentre elas, a *Capisicum annum* é a mais popular ao redor do mundo, sendo a mais cultivada e também a que possui mais variantes (RIBEIRO et al., 2008; DE CARVALHO et al., 2003). Suas principais variantes são o pimentão, a pimenta-doce, a pimenta-jalapeño, a pimenta-caiena, a pimenta-serrano e a pimenta-cereja (DE CARVALHO et al., 2003). A Figura 5 ilustra a diversidade das pimentas.

Figura 5 — Apresentações das pimentas Capsicum



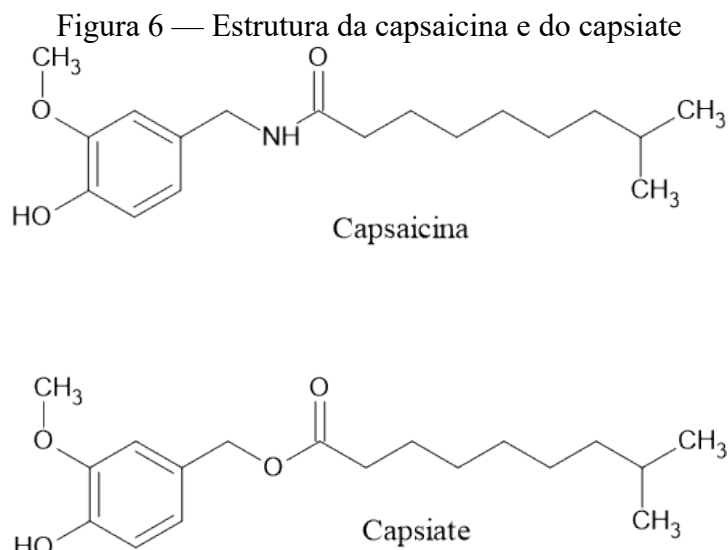
Fonte: KANTAR, 2016.

O pimentão se diferencia das demais pimentas por serem frutos grandes e largos, com até 12 cm de largura, com um formato quadrado, e sabor sem pungência. Já as pimentas geralmente são frutos menores, que podem ser redondos ou alongados, e predominantemente pungentes (RIBEIRO et al., 2008).

No Brasil, o cultivo de *C. annum* não é tão predominante quanto ao redor do mundo. *Capsicum chinense* (pimenta-biquinho), *Capsicum baccatum* (pimenta-dedo-de-moça) e *Capsicum frutescens* (pimenta-malagueta) são preferidas em território nacional (DO RÊGO, FINGER, DO RÊGO, 2012; DE CARVALHO et al., 2003).

A pungência das pimentas é causada pela capsaicinóides, que são alcaloides presentes na pimenta. A capsaicina e a dihidrocapsaicina são os dois principais capsaicinóides presentes nas pimentas, totalizando aproximadamente 90% do teor de capsaicinóides presentes nos frutos. A capsaicina é um sólido cristalino, incolor e inodoro, pouco solúvel em água mas solúvel em óleos, álcoois e gorduras. A molécula é constituída por um anel aromático ligado a uma cadeia alifática, através de um grupo amida (REYES-ESCOGIDO; GONZALEZ-MONDRAGON; VAZQUEZ-TZOMPANTINI, 2011). Essa substância é estudada por suas propriedades terapêuticas, como ação antioxidante, anti-inflamatória, analgésica e prevenção de câncer (WANG et al., 2021).

Nas versões não pungentes das pimentas, como os pimentões e as pimentas doces, os capsaicinóides são substituídos por capsinóides (YASUMURA, 2019). Essas moléculas são quimicamente muito semelhantes aos capsaicinóides; entretanto, possuem um grupo éster no lugar do grupo amida. O capsiate é capsinóide análogo a capsaicina, sendo o principal capsinóide. As estruturas químicas do capsiate e da capsaicina estão ilustradas na Figura 6. Os estudos quanto aos efeitos terapêuticos dos capsinóides, ainda são poucos (REYES-ESCOGIDO, GONZALEZ-MONDRAGON, VAZQUEZ-TZOMPANTINI, 2011), em oposição aos efeitos já estudados dos capsaicinóides.

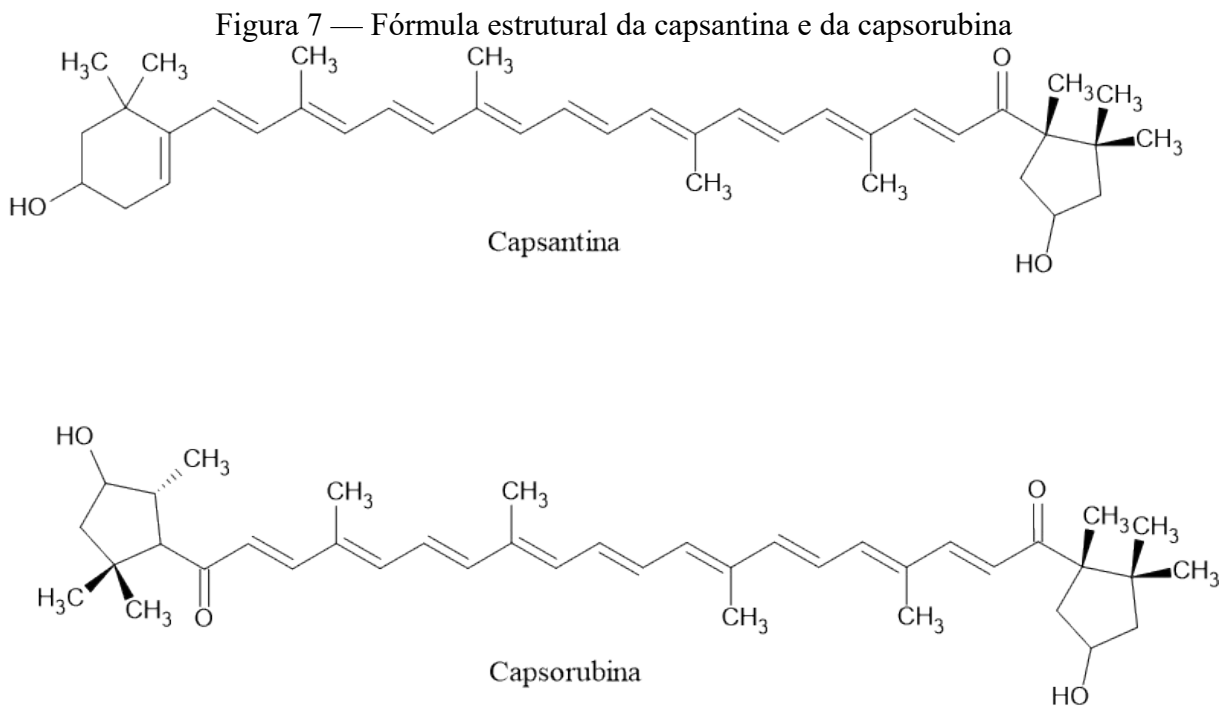


Fonte: Autoria própria.

A pungência das pimentas pode ser medida em Unidades de Calor Scoville (SHU, do inglês *Scoville Heat Units*). Para se determinar o SHU de uma pimenta, utiliza-se o Teste Organoléptico Scoville (RIBEIRO et al, 2008). Originalmente, esse teste se baseava em realizar diluições sucessivas de uma pimenta em água, e através de experimentação, uma bancada determinava em que nível de diluição não era mais possível sentir a picância. Se foi necessário diluir, por exemplo, 1000 vezes para que não se detectasse a pungência, a pimenta possui 1000 SHU (RIBEIRO et al, 2008; YASUMURA, 2019; USMAN et al, 2014). Nessa escala, a capsaicina pura possui 16 milhões SHU (NAVES et al, 2019). A pimenta malagueta possui 210 mil SHU, enquanto a pimenta dedo de moça possui 46 mil SHU (RIBEIRO et al, 2008). Já a Carolina Reaper, uma das mais picantes do mundo, pode passar a marca de 1 milhão de SHU (NAVES et al, 2019). O teste original foi substituído por métodos instrumentais, mais simples, precisos e confiáveis. Assim, atualmente utiliza-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) para a determinação do SHU (RIBEIRO et al, 2008; USMAN et al, 2019). Mesmo com o avanço da tecnologia, o teste ainda não é completamente preciso, pois pode haver variação na pungência da amostra de acordo com as condições de cultivo, e há imprecisão na conversão do resultado do teste em HPLC para SHU (RIBEIRO et al, 2008).

As pimentas podem ter cores que variam do amarelo-claro ao vermelho-intenso. A coloração das pimentas é fruto dos carotenoides presentes em sua composição, e são motivo de seu valor nutricional e comercial. Foram identificados mais de 34 pigmentos nos frutos das pimentas, dentre os quais a capsantina e a capsorubina são os dois principais carotenoides. As pimentas são a única fonte natural desses dois pigmentos vermelhos. A capsantina é

responsável por até 60% dos pigmentos na pimenta, enquanto a capsorubina constitui outros 18%. A estrutura química de ambas a capsantina e a capsorubina estão ilustradas pela Figura 7. Outros carotenoides presentes na pimenta são o β -caroteno, criptoxantina, zeaxantina e a violaxantina (O'CONNELL et al., 2010; RIBEIRO et al., 2008; BERKE; SHIEH, 2001). A capsantina e a capsorubina possuem propriedades antioxidante e podem atuar na prevenção da obesidade (MAEDA; NISHINO; MAOKA, 2021).



Fonte: Autoria própria.

O teor dos nutrientes das pimentas pode variar muito em função de sua espécie ou variante. De modo geral, o principal componente é a água, que pode estar presente em teores de 63% a 94% em massa, a depender da espécie. Os frutos são muito ricos em fibras, com variações de 2% a 16% em massa, e também em outros carboidratos, que podem estar presentes em teores de 2 a 11% em massa. Os teores de lipídeos e proteínas são baixos, como é comum em hortaliças. (RIBEIRO et al., 2018; OLATUNJI; AFOLAYAN, 2018). Entretanto, é no campo dos micronutrientes em que as pimentas se destacam, por sua riqueza em vitaminas e minerais. Os carotenoides presentes nas pimentas atuam como precursores da vitamina A. As pimentas são ricas em vitamina C, e a depender da variante, pode conter seis vezes o teor de vitamina C de uma laranja. Há uma correlação que indica que quanto mais madura a pimenta, maior o teor de vitamina C; ou ainda, quanto mais vermelha, maior o teor da vitamina (KANTAR et al., 2018; RIBEIRO et al., 2008; DO RÊGO; FINGER; DO RÊGO;

2012; OLATUNJI; AFOLAYAN, 2018). Kantar et al. (2016) examinaram 101 variantes de pimenta segundo seu valor nutricional, e concluíram que, em uma porção de 100 g, 73% das pimentas examinadas são capazes de suprir as necessidades diárias de vitamina A, e 39% suprem as mesmas necessidades de vitamina C.

Algumas variedades de pimenta são muito ricas em vitamina B9, com seu teor podendo até mesmo superar o teor do espinafre cru (KANTAR et al., 2018). As pimentas estão entre os vegetais mais ricos em vitamina E presentes na dieta humana (OLATUNJI; AFOLAYAN, 2018). Por toda sua riqueza nutricional, a pimenta é estudada como uma saída para as deficiências nutricionais humanas; mas enfrenta desafios, como sua pungência que pode limitar o consumo diário; ou o seu cultivo, ainda atrasado tecnologicamente (KANTAR et al., 2018; OLATUNJI; AFOLAYAN, 2018).

Assim, a pimenta é desejada pela indústria alimentícia por suas três características: o *flavor*, a cor e a pungência. Entretanto, quando utilizada como aditivo, nem todo alimento faz bom uso de todas essas três características, às vezes sendo desejada apenas uma. Por isso, diversos produtos processados a partir da pimenta são comercializados. Os pimentões e as pimentas doces podem ser consumidos frescos, como hortaliças. Frutos inteiros podem ser utilizados para fazer conservas. As pimentas podem ser utilizadas para fazer molhos líquidos. Quando moídas, podem ser vendidas em flocos junto a suas sementes, produto chamado de pimenta-calabresa. Já a forma em pó pode ser comercializada como páprica, ou como pimenta em pó. Até mesmo a oleoresina pode vir em três variedades. A chamada “oleoresina de Capsicum” é comercializada por sua picância. Já a “oleoresina de páprica” é comercializada por sua cor. Por fim, a “oleoresina de pimenta vermelha” possui ambos os aspectos, picância e coloração (BERKE; SHIEH, 2001; RIBEIRO et al., 2008).

A pimenta está presente na culinária da maioria dos países ao redor do mundo. Cada cultura possui uma preferência de forma de consumo da pimenta, entre molhos, conservas e pós. Cada país possui suas variedades regionais e favoritas. Assim, o mercado internacional é complexo, com países liderando a produção de uma forma de pimenta, enquanto outros países lideram a produção de outra forma. Em 2014, a produção mundial de pimenta era de aproximadamente 400 mil toneladas, com tendência de aumento (OLATUNJI, AFOLAYAN, 2018). O que se compreende é que essa é uma das especiarias mais consumidas globalmente, com estimativas que uma a cada quatro pessoas consomem pimenta diariamente como um ingrediente comum em sua culinária (KANTAR et al., 2016).

2.1.3.2 Produção da páprica

A palavra “páprica”, tem origem na língua húngarica, “*paprika*”. Esse termo, por sua vez, vem do grego “*peperi*” e do latim “*piper*”, que ambos se referem a pimenta (SZÉKÁCS et al, 2018). Internacionalmente, o termo é utilizado para se referir a um corante natural vermelho em pó produzido a partir das pimentas vermelhas, maduras e secas, tradicional da culinária húngarica e da culinária hispânica (BERKE; SHIEH, 2001). A pimenta pode ser moída para formar outros produtos diferentes da páprica. Esses outros produtos podem ser diferenciados da páprica, por ter foco na pungência e não na cor; ou, muitas vezes, por se tratarem de uma mistura de temperos como orégano, cominho e cebola. A páprica é comercializada pura, e sua cor vermelho intenso é sua principal característica (GOVINDARAJAN; SALZER, 1986).

As pimentas chegaram a Espanha vindas das Américas e trazidas por Cristóvão Colombo, onde se iniciou a produção da páprica. Da Espanha alcançaram a Hungria no século XVI (SZÉKÁCS et al, 2018). Quando cultivadas no clima frio da Europa, as pimentas tendem a desenvolver pouca pungência, mas uma coloração brilhante, sendo apropriada para o desenvolvimento de um corante. A cor das pimentas sempre foi um fascínio para os navegadores que chegaram as Américas. Em 1937, Albert Szent-Györgyi, um cientista húngaro, recebeu um prêmio Nobel pela descoberta da vitamina C na páprica, firmando sua importância na Europa (ATTOKARAN, 2017).

A qualidade da páprica é medida pela intensidade de sua coloração, sendo que as pápricas com colorações mais intensas e brilhantes são consideradas de melhor qualidade e possuem um maior valor comercial. A cor da páprica é medida em unidades ASTA (Associação Americana de Comércio de Especiarias), e pode variar de 60 a 180. Quanto maior o valor ASTA, mais vermelha é a páprica, conforme ilustrado pela Figura 8. Pápricas de alta qualidade são utilizadas principalmente pela indústria alimentícia como corante ou para a extração de oleorresinas, de forma a minimizar o *flavor* e maximizar a coloração. Já as pápricas de baixa qualidade são utilizadas na culinária, na qual muitas vezes a cor tem menos valor, e o *flavor* pode ser muito desejado (YASUMURA, 2019; RIBEIRO, 2012).

Figura 8 — Relação entre a coloração da páprica e suas unidades ASTA



Fonte: ASTA, 1985 apud YASUMURA, 2019

A produção da páprica utiliza variedades de pimentas e pimentões específicos (PÉREZ-GÁLVEZ; JARÉN-GALÁN; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2006). Geralmente utiliza-se a espécie *C. annuum*, mas também pode-se utilizar a *C. frutescens*. Essas espécies são desejadas por possuírem alto teor de matéria seca, o que leva a uma secagem rápida (RIBEIRO et al, 2008). A principal característica desejada nos frutos é uma intensa coloração vermelha, pois quanto mais vermelho é o fruto, mais vermelha é a páprica produzida; e quanto mais vermelha a páprica, maior seu valor comercial. Outras características são que o fruto seja facilmente colhido (maturação concentrada, separação do fruto do talo) e que tenha alto rendimento (RIBEIRO, 2012). Cada região produtora tem suas variedades destinadas a produção da páprica, que possuem as características desejadas, mas podem variar em outras características como o formato (ATTOKARAN, 2017). Alguns autores chamam as pimentas e pimentões utilizados para a produção da páprica de “pimentas tipo páprica” ou “pimentões tipo páprica” (GOVINDARAJAN; SALZER, 1986; BERKE; SHIEH, 2001; ALVES, 2006).

A páprica pode ser classificada quanto ao seu ardor. As pápricas doces são as pápricas que não possuem nenhuma picância notável (SHU < 480) (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2020); já as pápricas picantes possuem uma picância mediana. O ardor da páprica é dependente principalmente da variante de pimenta utilizada na produção; assim, pimentas sem capsaicina produzem páprica doce, enquanto as pimentas com capsaicina produzem páprica picante. Os tecidos utilizados para a produção e as condições de cultivo podem influenciar o quão pungente é a páprica picante produzida (TOPUZ; OZDEMIR, 2004; VINKOVIĆ et al., 2018).

Os valores de referência de pungência para as pápricas picantes são definidos em acordos de comercialização (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2020). Barbeiro et al. (2016) encontraram valores em torno de 3000 SHU em pápricas picantes adquiridas na Espanha. Vinković et al. (2018) encontraram valores entre 800 SHU e 3400 SHU em amostras adquiridas na Croácia, Síria e Hungria. O mesmo grupo reportou estudos que encontraram valores entre 1000 SHU e 11000 SHU. Topuz e Ozdemir (2004), em seus estudos produziram páprica com uma variante de pimenta utilizada na Turquia. A picância da páprica produzida foi de cerca de 5500 SHU. TOPUZ et al. (2011) produziu uma páprica a partir de pimenta jalapeno, com 34000 SHU.

Quanto a coloração, a ISO 7540:2020 é menos rigorosa com a páprica picante; exigindo ao menos 60 unidades ASTA para a páprica doce, e apenas 30 unidades ASTA para a páprica picante (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2020).

Outra classificação da páprica está relacionada ao seu *flavor*, separando as pápricas tradicionais das defumadas. A páprica defumada possui um *flavor* característico de fumaça, que pode ser considerado de alto valor para aplicaces específicas, visto que esse *flavor*  transferido para o produto alimentício no qual a páprica  utilizada. Esse produto  tradicional da região de La Vera, na Espanha (HERNÁNDEZ et al., 2007; MÍNGUEZ-MOSQUEIRA; JARN-GALÁN; GARRIDO-FERNÁNDEZ, 1994). A diferença no *flavor* pode ser atribuída a compostos fenólicos, como o fenol, o o-cresol, o guaiacol e siringol (HERNÁNDEZ et al., 2017).

O processamento da pimenta para formar a páprica  baseado em duas principais operaces unitárias: secagem e moagem. Dentre essas, a secagem  o procedimento mais crítico, visto que pode afetar o teor e a estabilidade dos carotenoides. Assim, operaces de pré-processamento podem ser aplicadas de forma a otimizar a secagem. Essas operaces de pré-processamento podem incluir corte, branqueamento e lavagem. A separao dos tecidos do fruto também pode ser feita, seja antes ou após a secagem (RAMESH et al, 2000; PÉREZ-GÁLVEZ; JARN-GALÁN; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2006).

A secagem da páprica pode ser feita com três principais métodos: exposio ao sol, forno de conveco e defumao. Cada metodologia apresenta suas vantagens e desvantagens. A variedade da pimenta utilizada deve ser adequada ao método de secagem utilizado. Metodologias mais tecnológicas que as três tradicionais supracitadas têm sido investigadas, como a secagem por janela de refrao, a secagem por liofilizao, e a secagem a vácuo (TOPUZ; FENG; KUSHAD; 2009; PÉREZ-GÁLVEZ; JARN-GALÁN; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2006).

A secagem tradicionalmente  feita com a exposio do produto ao sol. Antes difundido no mundo todo, a secagem solar caiu em desuso, e atualmente,  utilizado apenas na América do Sul e na África do Sul. O método solar tem como desvantagens o tempo necessário (8 a 10 dias), a propensão a contaminao com partículas e insetos, a dependência do clima, e a produo de uma páprica de qualidade inferior devido a processos oxidativos promovidos pela radiao solar. Esse método  também associado com contaminaces microbiológicas. A umidade do produto desse método  de 9,9% (DOYMAZ; PALA, 2002; PÉREZ-GÁLVEZ; JARN-GALÁN; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2006; HERNÁNDEZ et al, 2014; TOPUZ; FENG; KUSHAD, 2009).

A secagem em forno de conveco  o método predominantemente utilizado. Nessa metodologia, o fruto  desidratado em temperaturas entre 50 e 80 C por 4 a 6 horas. O fruto  seco uniformemente, e o produto seco possui um teor de umidade de 3 a 4% em massa. Esse

método é considerado mais higiênico, diminuindo as contaminações, especialmente a microbiológica. Entretanto, a temperatura utilizada é muito alta, e pode afetar o teor e a estabilidade dos carotenoides, provocando um escurecimento do produto, que assume coloração vermelho-amarronzado (DOYMAZ; PALA, 2002; PÉREZ-GÁLVEZ; JARÉN-GALÁN; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2006).

A secagem por defumação utiliza o calor e a fumaça produzida pela queima de toras de carvalho. Esse processo é tradicional da região de La Vera, na Espanha. A temperatura branda do processo, de cerca de 40 °C, permite que não haja alteração considerável do teor de carotenoides. Entretanto, o processo leva até 10 dias, e substâncias químicas indesejadas podem ser absorvidas da fumaça. Esse processo produz a páprica defumada, que possui um *flavor* característico, que pode ser altamente valorizado para aplicações específicas, mas malquisto quando a coloração é o único efeito desejado pela adição da páprica ao alimento. A umidade do produto seco por esse método fica em torno de 12% (MÍNGUEZ-MOSQUERA; PÉREZ-GÁLVEZ; HORNERO-MÉNDEZ, 2009; HERNÁNDEZ et al., 2014; HORNERO-MÉNDEZ et al, 2010; MESÍAS et al, 2021; HERNÁNDEZ et al., 2022).

A moagem não é uma etapa tão crítica, sendo realizada em moinhos de martelo ou de bolas. O tecido utilizado para a produção da páprica é o pericarpo, por ser onde se concentram os carotenoides (RIBEIRO et al., 2008). Entretanto, durante a moagem ocorre a adição das sementes de pimenta, em concentrações de 30 a 35% m m⁻¹ (PÉREZ-GÁLVEZ; JARÉN-GALÁN; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2006).

As sementes não contribuem diretamente com a coloração, e agem como um diluente. O óleo que elas liberam, durante a moagem, concede a páprica um aspecto avermelhado e brilhante, aprimorando a aparência a despeito da diluição (PÉREZ-GÁLVEZ; JARÉN-GALÁN; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 2006; MÍNGUEZ-MOSQUEIRA; PÉREZ-GÁLVEZ; GARRIDO-FERNÁNDEZ, 1999). O óleo ainda ajuda a estabilizar os carotenoides, prolongando seus tempos de vida. O prolongamento do tempo de vida dos carotenoides é provocado pela presença de γ -tocoferol no óleo, que atua como um antioxidante (KONCSEK; HELYES; DAOOD, 2017). Mesmo a diluição pode ser benéfica, ao padronizar a coloração do produto (PÉREZ-GÁLVEZ; JARÉN-GALÁN; MÍNGUEZ-MOSQUERA, 1994).

Outros tecidos podem ser adicionados durante a moagem, mas isso implica na produção de uma páprica de qualidade inferior. Quando há a adição de outros tecidos, o rendimento pode aumentar em até 25% (RIBEIRO et al, 2008). A adição de sementes ou de outros tecidos a moagem da páprica não é considerada prática fraudulenta, sendo inclusive

prevista na ISO 7540:2020 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2020).

A páprica pode ser utilizada para a extração de oleorresina. A oleorresina de páprica não deve conter pungência, apenas a cor. Pápricas picantes podem ser utilizadas para a fabricação de oleorresinas, mas é necessária uma etapa adicional após a extração para a remoção da capsaicina. Durante a moagem da páprica destinada a extração da oleorresina, não há a adição de sementes. O principal solvente utilizado para a extração é o hexano. A micela formada é, então, destilada, formando a oleorresina. O rendimento da extração é de 7% a 8% (ATTOKARAN, 2017; BERKE; SHIEH, 2001).

A oleorresina é um líquido oleoso, límpido, de coloração vermelho-escuro. Em unidades ASTA, sua cor pode variar de 500 a 4000. Um antioxidante pode ser adicionado para prolongar a vida útil do produto. Os principais componentes oleosos são o ácido linoleico, o ácido palmítico e o ácido oleico. O teor de carotenoides é diretamente proporcional a intensidade da cor, sendo que há relatos de oleorresinas comerciais de concentrações de até 8% de carotenoides (ATTOKARAN, 2017; TEPIĆ et al, 2009).

2.1.4 Histórico e fabricação da pimenta-do-reino

A pimenta-do-reino é produzida a partir dos frutos da *Piper nigrum*, uma planta trepadeira originária da Índia (SOUSA, 2017). É comumente chamada de “O Rei das Especiarias”, sendo uma das mais populares especiarias do mundo (ASHOKKUMAR et al., 2021). Seu comércio data os anos 3000 a.C., quando era comercializada entre os povos babilônios e indianos. No Egito Antigo era utilizada junto com o ouro e prata na mumificação dos faraós (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021) devido ao seu valor. Ainda hoje é plantada no Brasil para exportação, sendo seu cultivo em grande escala em território nacional introduzido em 1933 no Pará. Atualmente é produzida no Pará e também no Espírito Santo (KRAUSE, 2018), com uma produção de aproximadamente 115 mil toneladas. Mundialmente, os principais produtores são o Vietnã, o Brasil, a Indonésia e a Índia, e a produção anual mundial é de cerca de 700 mil toneladas (FAO, 2020).

A *P. nigrum* é uma trepadeira que pode atingir mais 20 metros de altura quando em um suporte adequado, embora para o cultivo geralmente utilize-se suportes de até 6 metros de altura (RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012). Os frutos crescem em amentilhos (Figura 9), e podem demorar até 8 meses do florescimento ao amadurecer (GOVINDARAJAN; STAHL, 1977). Possuem um formato esférico, com cerca de 8 mm de diâmetro, verdes quando imaturas e amarelas ou vermelhas quando amadurecidas (GOVINDARAJAN;

STAHL, 1977; MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021). A colheita dos frutos pode ser feita em diferentes estágios de maturação, a depender de qual é o produto final intencionado. A planta dá fruto a cada três anos (SOUSA, 2017). Seu cultivo pede um clima tropical, tolerando temperaturas entre 10 °C e 40 °C, e demandando grandes volumes de chuva (GOVINDARAJAN; STAHL, 1977).

Figura 9 — Amentilhos de pimenta-do-reino



À esquerda, amentilhos imaturos. À direita, amentilhos amadurecidos.
Fonte: ROSA, 2015; ROSA, 2017a. Adaptado.

Uma preocupação específica no plantio da *P. nigrum* é fusariose, uma doença causada pelo patógeno *Phytophthora capsici*. Essa doença reduz a vida útil das pimenteiras, prejudicando a manutenção do pimental. Entretanto, até 2014 não havia cultivares resistentes ao patógeno, nem métodos químicos para seu controle (DE LEMOS et al., 2014).

O fruto da *P. nigrum* gera diversos produtos no mercado, entre os quais se destacam a pimenta-preta, mais popular; e a pimenta-branca, preferida em alimentos claros nos quais a presença da pimenta-preta pode não ser estética. Estas podem ser vendidas inteiras ou em pó. Há ainda a pimenta-verde, uma forma de pimenta-do-reino em conserva. Como extratos, o mercado faz uso da oleoresina, do óleo essencial e da piperina, composto responsável pela pungência característica deste tempero.

O processamento do fruto após a colheita passa por variações regionais. Os amentilhos podem ser mantidos em sacos por até 24 h para facilitar o processo de debulha (RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012), ou podem ser postos para secar imediatamente, ou ainda serem debulhados antes da etapa de secagem (GOVINDARAJAN; STAHL, 1977). Podem ainda passar por um peneiramento ou classificação antes da secagem (RAVINDRAN;

KALLUPURACKAL, 2012). O processo de colheita é manual, enquanto a debulha pode ser manual ou automatizada (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021). O processo ainda varia de acordo com o produto pretendido. A pimenta-verde não passa pelo processo de secagem, e o fruto é colhido ainda verde, e é colocada em salmoura (GOVINDARAJAN; STAHL, 1977, SOUSA, 2017).

Para a pimenta-preta, os amentilhos são colhidos semi-maduros, muitas vezes utilizando-se de referência o aparecimento dos primeiros frutos maduros (SOUSA, 2017). Colher os frutos no momento certo do amadurecimento é um ponto crítico do processo de produção, e a qualidade do produto final é dependente do grau de maturação durante a colheita (RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012). Devem então passar por uma etapa de branqueamento antes da secagem, onde são imersos em água fervente por 2 a 10 min (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021), embora esse método ainda fosse considerado como em desenvolvimento em trabalhos mais antigos (GOVINDARAJAN; STAHL, 1977). A secagem tradicionalmente é feita ao sol por cerca de 14 dias, e é nessa etapa que ocorre o escurecimento do fruto, atribuído a oxidação enzimática de polifenóis presentes na casca do fruto (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021). O rendimento da secagem da pimenta preta é de cerca de 33% (RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012). A Figura 10 ilustra a pimenta-preta após seca.

Figura 10 — Pimenta-preta após processo de secagem



Fonte: ROSA, 2017b.

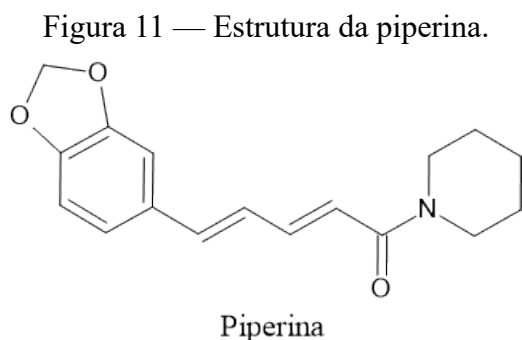
Já para a pimenta-branca, o fruto é colhido completamente maduro. Após a debulha, é imerso em água corrente por 7 a 10 dias para maceração. Durante a maceração, pode ocorrer a

correção do pH da água utilizando calcário (CaCO_3 e MgCO_3) (DE LEMOS et al., 2014). O uso de outros produtos químicos, como NaOH, já foi estudado, porém não foi bem aceito pelo mercado. Nessa etapa, o pericarpo é fermentado. Esse processo facilita sua remoção, feita posteriormente por atrito. As sementes resultantes são então lavadas em água limpa e secas ao sol. Após a secagem, o rendimento é de apenas 25%, inferior ao rendimento da pimenta-preta (RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012).

Uma vez secas, tanto a pimenta-preta como a pimenta-branca podem ser armazenadas por mais de um ano (DE LEMOS et al., 2014). Entretanto, podem também passar pelo processo de moagem. A moagem da pimenta-do-reino pode afetar a qualidade do produto final. Esta geralmente é feita em moinhos de martelo de cobre (RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012). Entretanto, esse processo libera calor devido ao atrito e movimentos mecânicos, e esse calor pode ser responsável pela volatilização de parte do óleo essencial da pimenta-do-reino. Além disso, o óleo essencial volatilizado pode ter efeitos irritantes para os olhos, nariz e garganta dos trabalhadores envolvidos no processo (BHATTACHARYA; MURTHY, 2008). O processo de moagem pode ainda incorporar elementos metálicos ao produto final (KRAUSE, 2018). A moagem criogênica se apresenta como uma possível solução para a perda de óleo essencial durante a moagem. Bhattacharya e Murthy (2008) observaram um rendimento de óleo essencial quase duplicado na extração do óleo em pimenta-preta moída por moagem criogênica, quando comparado a mesma pimenta-preta moída a temperatura ambiente. Liu et al. (2018) confirmaram a diferença no rendimento do óleo essencial para a pimenta-preta com os diferentes métodos de moagem, mas não observaram a mesma diferença ao analisar pimenta-branca e pimenta-verde. Entretanto, observaram que a moagem criogênica gera um produto com maior teor de piperina em todas as três variações da pimenta-do-reino.

A piperina é um alcaloide encontrado na pimenta-do-reino, em um teor de 2% a 9% (MILENKOVIĆ, STANOJEVIĆ, 2021), responsável por sua picância característica. Essa molécula possui outros três isômeros, que não possuem pungência ou funções farmacológicas (GOVINDARAJAN, 1977; KOZUKUE et al., 2007; MILENKOVIĆ, STANOJEVIĆ, 2021). Quando isolada, a piperina forma cristais amarelo-amarronzados, pouco solúveis em água. Esse composto é de grande interesse, não apenas por sua picância característica, mas também por suas diversas atividades farmacológicas, como atividade neuroprotetora, antiparasítica, anticancerígena, anti-inflacionária, antidepressiva, antifúngica, hepatoprotetiva e diversas outras (QUIJA, CHORILLI, 2019). Diversas rotas para a síntese de piperina já são conhecidas (CHOPRA et al., 2016). A piperina é facilmente convertida entre seus isômeros quando

exposta a radiação ultravioleta ou à luz branca fluorescente (KOZUKUE et al., 2007), representando uma possível perda de qualidade do alimento armazenado. É estável apenas até temperaturas de 80 °C (LAFEUILLE et al., 2020). A estrutura química da piperina está ilustrada pela Figura 11.



Fonte: Autoria própria.

A piperina está presente na oleorresina da pimenta-do-reino, de onde muitas vezes é extraída. A oleorresina de pimenta-do-reino é uma mistura de seu óleo essencial, que possui o *flavor* da pimenta, e da piperina, que possui a picância da pimenta. É tradicionalmente extraída por extração de Soxhlet utilizando um solvente orgânico, como acetona, etanol, acetato de etila ou dicloroetano. Há ainda a opção de extração com fluido supercrítico, geralmente CO₂, que apresenta vantagens ao utilizar o CO₂ como solvente, que se trata de um solvente não poluente, atóxico, e que deixa uma quantidade mínima de resíduo na oleorresina extraída (RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012). O uso de oleorresinas é favorecido no processamento de alimentos, devido a facilidades no armazenamento, transporte e homogeneização (GOVINDARAJAN; STAHL, 1977), e assim a oleorresina de pimenta-do-reino é um dos produtos a base de pimenta mais comercializados no mundo (RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012). A oleorresina constitui cerca de 3 a 13% da pimenta-do-reino, e, por sua vez, é constituída em 35 a 55% de piperina e 15 a 20% de óleo essencial (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021).

O óleo essencial possui as substâncias responsáveis pelo *flavor* da pimenta-do-reino. É um líquido, com uma tonalidade que varia do incolor ao amarelo-esverdeado, que constitui 1% a 3% da pimenta-do-reino, podendo chegar até a 9% em alguns casos (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021). É uma mistura de mais de 80 compostos, destacando os monoterpenos e sesquiterpenos, sendo o principal sesquiterpeno presente o β-cariofileno e os principais monoterpenos presentes o limoneno e o δ-3-careno (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021; RAVINDRAN; KALLUPURACKAL, 2012). Também estão presentes em grandes

concentrações o beta-pineno, alfa-pineno, sabineno, canfeno e o eugenol (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021).

Quanto a composição centesimal, a pimenta-do-reino é rica em amido, que constitui cerca de 50% de sua massa seca (MILENKOVIĆ; STANOJEVIĆ, 2021). A umidade do produto seco é de cerca de 8%. A massa seca é composta de cerca de 65% de carboidratos, 10% de proteínas, 10% de gorduras, e 4% de cinzas totais (ASHOKKUMAR et al., 2021).

2.2 Adulterantes e Metodologias Analíticas

Segundo Dhanya e Sasikumar (2010), para se comprovar a adulteração em um produto agrícola, é necessário demonstrar um de três itens:

- Demonstrar a presença de uma substância ou marcador estranho;
- Demonstrar que um composto está presente em um teor anormal;
- Demonstrar que certo perfil é improvável de ocorrer.

As metodologias utilizadas para a demonstração dos itens podem ser classificadas entre metodologias direcionadas e metodologias não-direcionadas. As metodologias direcionadas podem ser definidas como aquelas que permitem a identificação ou quantificação de um ou mais analitos pré-definidos. Para isso, tradicionalmente demonstra-se a presença de uma substância ou marcador estranho. Já as metodologias não direcionadas não definem previamente um analito a ser identificado. Assim, esses métodos têm o potencial para acusar fraudes independente do adulterante utilizado, mas muitas vezes não são capazes de especificar qual é o adulterante sendo utilizado (BALLIN; LAURSEN, 2019). É comum que as metodologias não-direcionadas demonstrem que um certo perfil é improvável de ocorrer, conforme recomendado pela farmacopeia norte-americana (USP). (LAFEUILLE et al., 2020)

Como exemplo, pode-se imaginar a inspeção visual de uma amostra de cúrcuma suspeita de fraude. Uma metodologia não-direcionada seria o exame da coloração da amostra; caso esteja amarela e homogênea, a amostra é classificada como autêntica. Caso contrário, é demonstrado um perfil improvável de ocorrer (alteração na cor), e a amostra é considerada adulterada. Entretanto, a metodologia não direcionada não foi capaz de apontar qual foi o adulterante utilizado. Uma metodologia direcionada para a detecção de adulteração de cúrcuma com pimenta-do-reino seria a busca de partículas pretas na amostra. Caso as partículas estejam presentes, demonstra-se a presença de uma substância ou marcador estranho, e acusa-se a fraude com pimenta-do-reino. Entretanto, se há a presença de partículas vermelhas na cúrcuma, oriundas de uma fraude com páprica, a metodologia direcionada para detecção de pimenta-do-reino seria incapaz de detectar tal adulteração.

2.2.1 Adulterantes do cominho

No final de 2014 a Agência de Inspeção Alimentícia do Canadá (CFIA) reportou a detecção de amendoim e amêndoa em temperos de tacos mexicanos, sendo que a presença desses constituintes não constava no rótulo do tempero. A investigação determinou a origem da contaminação como sendo o cominho utilizado na produção do tempero, marcando a adulteração envolvendo cominho mais emblemática já ocorrida (SANTOS et al., 2020; GARBER et al., 2016). A gravidade do ocorrido se deve a grande parcela da população com alergias a amendoim, que poderiam ser expostas ao elemento alergênico sem o conhecimento. Mais de 675 produtos alimentícios sofreram *recall* (GARBER et al., 2016). Durante as investigações, nove amostras de cominho foram recolhidas pela Agência de Drogas e Alimentos (FDA) dos Estados Unidos para testes, nas quais três amostras, importadas da Turquia, exibiram sinais que mostravam a adulteração, mas uma maior investigação era necessária para determinar se a adulteração era de fato com amendoim. Assim, Garber et al. (2016) conduziram um estudo que utilizava metodologias diversas para a investigação das três amostras adulteradas, incluindo metodologias de DNA, espectro de massas e caracterização microanalítica. O estudo concluiu a presença de amendoim nas amostras, assim como de diversos outros contaminantes, mas não foi capaz de determinar exatamente quais são os outros adulterantes, embora se suspeitasse de outras oleaginosas. O estudo foi incapaz de quantificar os adulterantes, e mostrou as dificuldades para analisar a presença de adulterantes vegetais do gênero *Prunus*, como as amêndoas, em amostras de cominho.

John (2012) reportou a adulteração de cominho com sementes de erva doce, pó de mármore e corante artificial. Lv et al. (2021) propuseram um método utilizando espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) em combinação com algoritmos de *deep learning* para diferenciar as sementes de cominho e de erva doce. O método proposto obteve sucesso, e pode ser utilizado para detectar esse tipo de fraude.

Santos et al. (2020) também utilizaram NIRS, mas para detectar adulterações com fécula de mandioca e farinha de milho em amostras de cominho e de pimenta-do-reino. Combinado com quimiometria, o método proposto foi capaz de diferenciar amostras contaminadas e não contaminadas, embora possa gerar resultados inconclusivos em alguns casos, e é mais eficaz para detectar adulterações em amostras de cominho. Quando testado em 19 amostras reais adquiridas no estado da Bahia, o método determinou que 79% delas estavam adulteradas. Entre as amostras adulteradas, detectou-se fécula de mandioca em 40%, com níveis de adulteração entre 4,3% e 26,4%; e farinha de milho em 60%, com níveis de

adulteração entre 30% e 64,7%. Assim, ficou demonstrado adulterações massivas em território nacional.

Bouchikhi et al. (2016) estudaram o uso de narizes eletrônicos e línguas voltamétricas eletrônicas aliados a quimiometria para determinar a região de origem de amostras de cominho, assim como para detectar a adulteração com sementes de coentro. O método utilizando a língua eletrônica foi eficaz para detectar adulterações em níveis entre 5% e 70%. Entretanto, o método não foi testado em amostras reais, e durante a elaboração desta monografia, não se encontrou nenhum relatório desse adulterante em amostras reais de cominho.

Assim, observa-se que ainda há pouca literatura a respeito das adulterações do cominho. Embora as referências encontradas por este trabalho sejam alarmantes, mostrando graus elevados de adulteração no território nacional ou mesmo adulterações perigosas com elementos altamente alergênicos, há uma baixa disponibilidade de métodos para detecção dos adulterantes, ou mesmo de relatórios de casos reais de adulteração. São necessários mais estudos para determinar os possíveis adulterantes desse tempero, quais os métodos para detectá-los, e principalmente é necessário a aplicação desses métodos por parte da academia para apontar as adulterações em produtos comercialmente disponíveis, para o aumento da segurança e qualidade de vida da população.

2.2.2 Adulterantes da cúrcuma

Um dos adulterantes mais encontrados na cúrcuma é o amido, sendo esse adulterante um dos mais pesquisados em estudos nacionais. Rodrigues et al. (2020) utilizaram a avaliação de elementos histológicos para avaliar a presença de adulterantes em 29 amostras de cúrcuma adquiridas em mercados no estado de São Paulo. Sua pesquisa apontou a presença de amido de milho em 30,3% das amostras. Já Mélo et al. (2021) utilizaram testes qualitativos, como a ativação do amido e a reação de lugol, para detectar a presença de amido em dez amostras adquiridas na Paraíba, em que se detectou a presença do adulterante em 4 das amostras.

De Macêdo et al. (2021) buscaram desenvolver um método para detecção de amido utilizando espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFT) aliado a quimiometria. No desenvolvimento do método, utilizaram amostras adquiridas diretamente de fazendeiros, ou compradas em mercados da cidade de Goiânia, ou ainda comprada em uma loja na Malásia, totalizando 10 amostras. Havia a certeza prévia da pureza de uma das amostras, e a certeza da presença de amido em outra das amostras, conforme informado no rótulo. O teor de amido foi também determinado por digestão ácida.

A pesquisa foi capaz de detectar amostras adulteradas, embora os autores enfatizem que o método pode apresentar falso-negativo em fraudes de baixo teor. O método é capaz de classificar amostras em dois níveis de adulteração.

De Sousa (2021) propuseram o método de uso de inteligência artificial treinada pelo método de *machine learning* para determinar a concentração de amido em amostras de cúrcuma. Esse método não mostrou grande precisão, e mais estudos são necessários.

Khodabakhshian, Bayati e Emadi (2021) buscaram desenvolver um método de avaliação da presença de amarelo metanil, vermelho Sudan e amido na cúrcuma, utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IRS) aliado a quimiometria. O método se mostrou promissor para os três contaminantes, os detectando com sucesso para concentrações entre 5% e 25%. A adulteração com amido costuma ter a intenção apenas de adicionar volume ao produto, utilizando um adulterante de baixo valor agregado para diminuir o custo de produção e aumentar os lucros.

Outro adulterante vegetal comum a cúrcuma é a zedoaria (*Curcuma zedoaria*), uma planta da mesma família da cúrcuma. Essa planta cresce nas mesmas regiões que a cúrcuma, e apresenta um menor teor de curcumina; porém também apresenta maior produção por área de plantio, tendo menor custo de produção, e grande disponibilidade. Chao et al. (2019) tentaram desenvolver um método de quantificação da zedoaria como adulterante na cúrcuma utilizando FT-IRS, porém o método se mostrou menos sensível que o esperado, sendo capaz de quantificar apenas amostras com teor maior que 10%.

Parvathy et al. (2015) propuseram a utilização da reação em cadeia da polimerase (PCR), um método bioquímico que utiliza o DNA das plantas presentes na amostra, para detectar a presença de zedoaria. Na pesquisa, além das amostras controle, comprou-se 10 amostras na cidade de Calicute, na Índia, para fazer a análise. O método se mostrou eficaz, e detectou a presença de zedoaria em uma das amostras. Em outra amostra, o método encontrou trigo, centeio e cevada; e em uma terceira amostra, detectou-se a presença de mandioca.

Corantes artificiais são outro adulterante comumente adicionados a cúrcuma. Dentre eles, o amarelo metanil se destaca, pela quantidade de pesquisas a respeito de sua detecção em amostras de cúrcuma. Dixit et al. (2009) utilizaram cromatografia de fase delgada de alta eficiência bidimensional (2D-HPTLC) para analisar o teor de curcuminoides e de amarelo metanil em 712 amostras coletadas ao longo de todo o território indiano, das quais 612 se tratavam de produto comprado a granel e 100 comprados rotulados por grandes marcas. Os autores buscaram associar a presença de amarelo metanil a baixa concentração de curcuminoides, argumentando que o adulterante era adicionado quando o produto já havia

passado por um processo de extração da curcumina. Nenhuma amostra rotulada apresentou a presença de amarelo metanil, mas 17% das amostras a granel apresentaram o adulterante. De fato, as amostras adulteradas apresentavam em média apenas 48% do teor de curcuminoides comparadas com as não adulteradas.

Rao et al. (2021) validaram com sucesso uma metodologia que utiliza cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC) com detector de arranjo de diodos para detecção e quantificação de amarelo metanil em amostras de cúrcuma. Durante seus estudos, coletaram 7 amostras rotuladas e 2 amostras a granel. O corante não foi detectado nas amostras rotuladas, mas foi detectado nas duas amostras a granel, embora nesse estudo não pareça haver diminuição no teor de curcuminoides associado a adulteração.

Sahu et al. (2020) utilizaram cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para desenvolver uma metodologia capaz de quantificar separadamente cada um dos três principais curcuminoides, além de quantificar o amarelo metanil. Na pesquisa, foram testadas 12 amostras a granel e 15 amostras rotuladas compradas na cidade de Andra Pradexe, na Índia. Como as outras pesquisas, não detectou o corante nas amostras rotuladas, mas o detectou em três das cúrcumas compradas a granel.

Chao et al. (2016), buscaram utilizar métodos não destrutivos para a detecção de amarelo metanil em cúrcuma, a saber FT-IRS e espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman), onde obteve melhores resultados com o FT-Raman, capaz de detectar o adulterante em concentrações de até 1%. O amarelo metanil apresenta riscos para a saúde do consumidor, podendo provocar danos aos pulmões, ao trato gastrointestinal e até mesmo câncer (SAHU et al., 2020).

O vermelho Sudan é outro corante artificial que é estudado como adulterante na cúrcuma. O uso do vermelho Sudan, assim como do amarelo metanil, como corante alimentício é proibido no Brasil e na União Europeia (CHAO et al., 2019; PRADO, GODOY, 2007). Khodabakhshian, Bayati, Emadi (2021) publicaram uma pesquisa avaliando o uso de Espectrometria de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIRS) para a detecção de amido, amarelo metanil e vermelho Sudan na cúrcuma, na qual conseguiram detectar os adulterantes presentes em concentrações de 5% a 25%. Chao et al. (2019) também utilizaram o método de FT-IRS para detecção de vermelho Sudan em amostras de cúrcuma, conseguindo sensibilidade para concentrações de 1% a 25%. Entretanto, durante a elaboração dessa revisão bibliográfica, não se encontrou pesquisas com a detecção de vermelho Sudan em amostras de cúrcuma disponível no mercado.

A adição de cromato de chumbo como corante artificial é uma recente preocupação. Govindarajan, Stahl (1980) reportam que era prática comum a adição dessa substância na etapa de polimento do rizoma seco, até que a substância foi banida. Entretanto, Cowell et al. (2017) denunciaram a presença de amostras de cúrcuma contendo cromato de chumbo nos Estados Unidos, citando *recalls* voluntários de produtos contaminados. O artigo aponta a origem desses produtos como sendo a Índia e Bangladesh. Forsyth et al. (2019) fizeram uma investigação em Bangladesh, entrevistando fazendeiros e comerciantes para tentar entender a origem do problema. Neste trabalho, foram coletadas 340 amostras de cúrcuma em mercados de Bangladesh, e foi reportada a contaminação por cromato de chumbo em 11% delas. Para isso, utilizaram fluorescência de raio x e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Van Ruth et al. (2021) propôs o uso de FT-Raman como método rápido e não destrutivo para a detecção de chumbo em amostras de cúrcuma. Seu método foi capaz de detectar concentrações de até 0,5%. O chumbo é conhecido por causar danos cerebrais irreversíveis, e seus riscos já estão muito bem estabelecidos na literatura (FORSYTH et al., 2019).

2.2.3 Adulterantes da páprica

As substâncias mais utilizada como adulterante da páprica são os corantes artificiais vermelho Sudan. Haughey, Galvin-King e Elliott (2020) reportaram em seu estudo 14 estudos que investigavam metodologias para a detecção de adulteração com corantes desse tipo. A descoberta desses corantes em produtos alimentícios na Europa, em 2003, despertou o interesse da comunidade científica por esse tipo de adulterante, e o interesse se mantém até hoje. Os corantes Sudan são carcinogênicos, apresentando risco a saúde humana (RUISÁNCHEZ; MÁRQUEZ; CALLAO, 2019).

Monago-Maraña et al. (2018) investigaram o uso de espectroscopia Raman para a identificação de adulterações de páprica com Sudan I. O estudo utilizou um total de 58 amostras de páprica vindas da Espanha e da Noruega para montar um modelo utilizando a quimiometria. O modelo proposto é detectar adulterações acima de 0,5% e classificar as amostras entre adulteradas e não-adulteradas.

Ruisánchez, Márquez e Callao (2019) estudaram a aplicação de espectrofotometria na região do UV-Vis para a detecção de adulterações de páprica com corantes Sudan I e Sudan II. Um modelo foi desenvolvido utilizando a quimiometria, utilizando um total de 25 amostras, dentre páprica doce e picante, adquiridas na França, na Polônia e na Espanha. As amostras foram extraídas com acetonitrila grau HPLC, e o espectro foi adquirido entre 260 nm e 600

nm. O modelo proposto foi capaz de classificar amostras com adulterações acima de 0,2%, embora 100% de sensibilidade e especificidade foram atingidos apenas para adulterações acima de 0,3%. Um modelo capaz de quantificar os adulterantes também foi desenvolvido, com níveis de detecção semelhantes ao modelo classificatório.

Byoung-Kwan et al. (2018) utilizaram imagem hiperespectral de Raman para detectar adulterações na páprica com Sudan I e com o corante Vermelho do Congo. O estudo utilizou duas diferentes bandas para cada um dos adulterantes estudados para montar uma imagem onde cada pixel representa uma partícula da amostra. Nessa imagem, as partículas de adulterantes se destacam. Assim, o teor de adulterantes foi calculado a partir da proporção de pixels adulterados e pixels não adulterados, corrigidos para a densidade. O método foi capaz de quantificar adulterações de até 0,05%. No mesmo estudo, os autores aplicaram com sucesso uma metodologia semelhante para a investigação de adulterações em farinha de trigo.

O urucum é utilizado como corante alimentício natural. Devido a sua cor vermelha, semelhante à da páprica, pode também ser utilizado como adulterante. Prado et al. (2020) investigaram 32 amostras de páprica comercializadas no estado de São Paulo, dentre doces, picantes e defumadas. Em 10 das amostras (31,25%) foi detectada a presença de uma associação de amido de milho e urucum. Para a pesquisa, utilizaram uma metodologia microscópica, de investigação de elementos histológicos. O mesmo estudo examinou a presença de corantes artificiais nas amostras adulteradas, mas não os detectou. Para a detecção dos corantes artificiais, utilizou-se cromatografia ascendente em papel.

De Pauli-Yamada et al. (2020) investigaram 43 amostras de páprica fornecidas pela vigilância sanitária. As amostras avaliadas incluíam pápricas doces, picantes, defumadas, e também mix de páprica e pimenta calabresa. O estudo também foi feito utilizando métodos microscópicos de investigação de elementos histológicos. Detectou-se a fraude em 13 amostras (30,2%). Em 7 delas (16,2%), detectou-se a associação de urucum com amido. Em duas (4,7%) detectou-se a presença de pimenta-do-reino, sendo que uma dessas duas possuía também amido, gengibre e cúrcuma. Em uma das amostras (2,3%), detectou-se a presença de amido em associação com um vegetal não identificado.

Barbin et al. (2020) investigaram o uso de um NIRS portátil para a detecção e quantificação de adulterações com urucum, goma arábica e fécula de batata. Para o estudo, foram adquiridas cinco amostras de páprica comercializadas no estado de São Paulo, das quais duas eram de origem brasileira e três de origem espanhola. As amostras foram artificialmente adulteradas em diversos níveis, dando origem a 315 amostras que foram utilizadas para o desenvolvimento dos modelos quimiométrico. Foram desenvolvidos cinco

modelos. Os três primeiros classificavam as amostras em adulteradas ou não adulteradas, para cada um dos três adulterantes examinados. O quarto modelo classificava as amostras em uma de quatro classes, sendo uma das classes para as amostras não adulteradas, e as demais para cada um dos três adulterantes. Por fim, o quinto modelo é capaz de quantificar cada um dos adulterantes. Os modelos obtiveram níveis de detecção, sensibilidade e especificidade satisfatórios.

Zaukuu et al. (2019) investiga o uso de NIRS para a detecção de adulterações com farinha de milho. A páprica utilizada no ensaio foi adquirida na Hungria. O estudo utilizou a quimiometria para propor um modelo capaz de classificar as amostras entre 10 níveis de adulteração de 0% a 40%. Para adulterações acima de 3%, o modelo proposto obteve sensibilidade e especificidade de 100%. Para adulterações de 1% ou para pápricas não adulteradas, ambas sensibilidade e especificidade foram de 94,5%.

A oleorresina de páprica possui valor comercial, e por isso, uma prática fraudulenta é a venda do produto que já passou pelo processo de extração. Haughet, Galvin-King e Elliot (2020) investigaram o uso de NIRS e Espectrometria de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT-MIRS) para detectar esse tipo de adulteração. Para isso, adquiriram 140 amostras de páprica de fornecedores certificados, além de mais 19 amostras da páprica extraída. As pápricas utilizadas tinham origem no Peru, China, Hungria e na Espanha. Em algumas das amostras foi adicionado o corante Sudan I para averiguar se a presença deste adulterante interferia na análise. O estudo buscava desenvolver um método classificatório, que separava as amostras entre legítimas e adulteradas. O modelo utilizando NIRS classificou corretamente 100% das amostras legítimas, mas só atingiu o mesmo nível de precisão para amostras com adulterações acima de 50%. Para adulterações de 40%, obteve uma precisão de 90%, e precisões ainda menores foram obtidas para teores de adulteração menores. Quando utilizou-se o FI-MIRS, 83,3% das amostras legítimas foram classificadas corretamente; mas obteve-se 90% de precisão para adulterações em 30%, e 100% de precisão para amostras acima de 40%. O estudo determinou que adição de Sudan I não atrapalha o modelo proposto, e pode até mesmo ajudar, pois a adição do corante afasta as amostras do grupo das amostras legítimas.

Em 1994, houve a detecção de amostras de páprica adulteradas com óxido de chumbo na Hungria. O caso causou mais de 60 hospitalizações. 15% das amostras testadas pelas autoridades na época estavam adulteradas com chumbo (EVERSTINE; SPINK; KENNEDY, 2013). Entretanto, não foi possível encontrar estudos atuais com metodologias direcionadas para a detecção de chumbo em amostras de páprica.

Fauhl-Hassek et al. (2018) incluíram o óxido de chumbo e o cromato de chumbo, assim como os corantes Sudan I e Sudan IV, sílica, PVC e goma arábica, no desenvolvimento de um método não-direcionado para detecção de adulterantes na páprica utilizando FT-MIRS. 113 amostras de páprica foram utilizadas durante o estudo, que foram adulterados em laboratório em níveis pré-definidos. Entretanto, quatro amostras foram consideradas *outliers* em testes preliminares e não foram utilizadas no estudo, que prosseguiu com 109 amostras. O modelo quimiométrico proposto foi capaz de classificar as amostras entre adulteradas e não adulteradas. O estudo testou diversas metodologias de pré-processamento dos dados, e observou-se que a sensibilidade e a especificidade para cada adulterante testado foi afetada pelos métodos de pré-processamento. Entretanto, nenhum método de pré-processamento conseguiu manter a especificidade e a seletividade em níveis aceitáveis para todos os adulterantes ao mesmo tempo.

Fauhl-Hassek et al. (2021) estudaram novamente a aplicação de uma metodologia quimiométrica não-direcionada para a detecção de adulterantes na páprica. Dessa vez, utilizaram Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN) para investigar adulterações com dois corantes artificiais: Azorrubina e Ponceau 4R, assim como dois corantes naturais: beterraba e sumac. Na investigação, utilizaram 186 amostras de páprica, com origens na Espanha, Hungria, Servia, Alemanha, Brasil, China e em países da América do Sul e do Sudeste Asiático. As amostras foram adulteradas no laboratório com cada um dos adulterantes em três níveis. O modelo foi capaz de classificar corretamente e consistentemente as amostras com adulterações acima de 0,1% dos corantes artificiais, e acima de 10% para os corantes naturais.

2.2.4 Adulterantes da pimenta-do-reino

A pimenta-do-reino é frequentemente adulterada com sementes de mamão papaia, devido às suas semelhanças morfológicas (VADIVEL et al., 2018). Assim, esse é um dos adulterantes mais pesquisados pela comunidade científica, que busca desenvolver diversos tipos de metodologia para identificar esse tipo de adulteração. Singhal et al. (2001) desenvolveram um método que aplica o extrato obtido com dicloreto a uma análise de Cromatografia em Camada Delgada (TLC). O estudo encontrou uma banda presente apenas nas amostras de sementes de mamão papaia. Uma análise com GC-MS identificou que as substâncias contidas na banda eram aldeídos como o n-octanal, n-nonanal, 2-decenal e trans-2-undecenal. A metodologia é capaz de identificar a banda das sementes de mamão papaia em adulterações de até 0,2%. Singhal et al. (2003) desenvolveram nova pesquisa, na qual tentou

aplicar a mesma metodologia de TLC, mas agora com extrato obtido com CO₂ supercrítico. Foi necessário adaptar o método e selecionar outra banda, agora composta por n-nonanal, n-decanal e n-dodecanal, mas a metodologia seguiu sendo capaz de identificar a adulteração em concentrações de até 0,2%.

Jain et al. (2007) testaram duas metodologias para a detecção de adulteração da pimenta-do-reino com sementes de mamão papaia. A primeira metodologia observava a cor gerada com a fluorescência do extrato obtido com éter de petróleo sob uma luz de 365 nm. Nessas condições, o extrato de pimenta-do-reino emite uma cor descrita como amarelo-limão, enquanto o extrato das sementes de mamão papaia emite uma fluorescência azul. Assim, a fluorescência pode ser um indicador qualitativo do teor de adulteração da amostra, sendo que quanto mais intensa a coloração azul do extrato, maior o teor de adulteração. A segunda metodologia analisou o extrato metanólico das amostras com HPLC. O perfil cromatográfico das duas plantas é complexo, mas diferente suficiente para que seja possível diferenciá-las. O estudo detectou ainda a presença de adulteração em algumas amostras adquiridas no mercado indiano.

Vadivel et al. (2018) compararam a capacidade de alguns métodos de diferenciar a pimenta-do-reino moída e a semente de mamão papaia moída. Os métodos testados foram análise em microscópio, Cromatografia em Camada Delgada de Alta Eficiência (HPTLC), GC-MS e NIRS. Todos os métodos foram capazes de diferenciar com sucesso as duas plantas. O estudo argumenta quanto a superioridade da análise de NIRS, por ser um método de simples execução, que não exige preparo da amostra nem um treinamento complexo dos analistas. Entretanto, esse estudo não analisa misturas entre as duas plantas, deixando como sugestão para trabalhos futuros o desenvolvimento de uma metodologia que utilize o NIRS e a quimiometria para avaliar amostras adulteradas.

Santos et al. (2020) utilizaram o NIRS aliado a quimiometria, porém, para identificar a adulteração com fécula de mandioca e farinha de milho em amostras de cominho e de pimenta-do-reino. Para a pimenta-do-reino, desenvolveu o modelo utilizando 630 amostras artificiais, e aplicou o método em 13 amostras adquiridas no mercado brasileiro. A metodologia desenvolvida é capaz de diferenciar as amostras fraudulentas das legítimas, com algumas ressalvas, como a possibilidade de resultados inconclusivos. O estudo concluiu que 62% as amostras reais testadas estavam adulteradas com fécula de mandioca ou com farinha de milho.

Sousa (2017) utilizou uma metodologia de biologia molecular para identificar adulterações com sementes de mamão papaia, farinha de milho, e pimenta-caiena. O método

desenvolvido é único para os três adulterantes e é capaz de diferenciar qual dos adulterantes foi utilizado, mas não é capaz de quantificá-los. Segundo a autora, dessa maneira foi possível priorizar a robustez e agilidade da metodologia. Além disso, argumenta que não há, na legislação, limites estabelecidos para a presença dos adulterantes, sendo assim sua quantificação desnecessária. A metodologia foi testada em 29 amostras adquiridas no mercado português. Destas, três estavam adulteradas com sementes de mamão papaia. Outras quatro haviam sido adulteradas com pimenta-caiena. Por fim, a farinha de milho foi identificada em sete amostras; entretanto, uma delas reportava a presença da farinha de milho no rótulo, sendo assim, não é considerada uma amostra fraudulenta. Assim, 6 amostras haviam sido adulteradas com farinha de milho. No total, 47,8% das amostras testadas foram identificadas como adulteradas.

A pimenta-do-reino pode ser adulterada com pimenta, fruto das plantas do gênero *Capisicum* (vide capítulo 2.1.4.1). Parvathy et al. (2014) também utilizaram uma metodologia de biologia molecular para a detecção de pimenta (vide capítulo 2.1.4.1). O método é testado em nove amostras adquiridas no mercado indiano. As mesmas amostras foram analisadas via HPLC, e os resultados comparados. Para a análise em HPLC, a presença de capsaicina, substância responsável pela picância da pimenta, é utilizada para identificar a adulteração. Os resultados das duas metodologias concordaram, e apontaram que duas das nove amostras testadas haviam sido adulteradas.

Há ainda o desenvolvimento de metodologias não-direcionadas, capazes de identificar uma adulteração na pimenta-do-reino, ainda que não seja capaz de identificar qual é o adulterante ou de medir o seu teor. Tremlová (2001) reportou a adulteração em amostras comerciais, utilizando métodos menos sofisticados, como análise em microscópio e análise sensorial. Wilde et al. (2019) desenvolveram um modelo que utiliza FT-IRS e NIRS que, aliados a quimiometria, são capazes de identificar uma amostra adulterada. Para o desenvolvimento do modelo, coletaram amostras autênticas em diversos países, totalizando 115 amostras. Como adulterantes, utilizaram cascas de pimenta-do-reino, pimenta-do-reino extraída, *pinheads* de pimenta-do-reino (frutos não desenvolvidos que não podem ser utilizados para a produção do tempero), sementes de mamão papaia e pimenta em pó. No desenvolvimento de modelo utilizaram adulterações entre 10% e 40%, com o argumento que adulterações mais baixas que essas não são economicamente viáveis, e acima disso, se tornam demasiadamente suspeitas. O artigo reporta a necessidade de estabelecer os parâmetros para otimizar a sensibilidade e especificidade do modelo.

Lafeuille et al. (2020) continuaram o esforço para desenvolver um método binário, capaz de identificar amostras de pimenta-do-reino. O trabalho utilizou uma técnica que combina microscopia com FT-IRS, chamada de micro-FTIR, e a quimiometria, para identificar em uma imagem a proporção de fragmentos provindos das diferentes regiões do fruto da pimenta-do-reino. Assim, o método identifica a adulteração por um perfil improvável de acontecer, pois quando há a adição de um adulterante, há um desvio da proporção de fragmentos. Durante o desenvolvimento do modelo, foram utilizadas 81 amostras autênticas de pimenta-do-reino vinda de diversos países. Além disso, 21 tipos diferentes de possíveis adulterantes foram utilizados para o desenvolvimento do método, divididos entre adulterantes endógenos, exógenos orgânicos e exógenos minerais. Assim como Wilde et al. (2019), os autores argumentam que não há a necessidade de desenvolver um método que seja capaz de detectar adulterações menores que 10%. O método desenvolvido requer que as amostras identificadas como adulteradas sejam retestadas, e, caso o reteste também acuse adulteração, sejam investigadas com outros métodos que são capazes de identificar o tipo de adulterante utilizado. Caso nenhum dos métodos sugeridos sejam capaz de identificar o adulterante, considera-se que houve um falso positivo.

3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O Quadro 1 mostra as metodologias para detecção de adulterantes em especiarias revisadas por este trabalho. A partir do estudo do quadro, observou-se que as metodologias aplicadas podem ser agrupadas da seguinte forma:

- Metodologias sensoriais, que se baseiam no aroma e no sabor do produto analisado;
- Metodologias físicas, que se baseiam na análise de parâmetros físicos, como solubilidade, textura, densidade e etc;
- Metodologias microscópicas, que se baseiam na distinção visual de adulterantes com o auxílio de um microscópio, utilizando elementos histológicos;
- Metodologias de biologia molecular, que se baseiam nas propriedades do DNA do produto analisado e seus adulterantes;
- Metodologias físico-químicas, que se baseiam em propriedades físico-químicas das substâncias presentes no produto analisado, como polaridade e interações com radiação eletromagnética;

Poucos exemplos de aplicação de metodologias sensoriais foram encontrados. Essas metodologias podem exigir pessoal altamente treinado, e podem ter uma sensibilidade abaixo do desejado, sendo assim, pouco utilizadas. Da mesma forma, poucas aplicações de metodologias físicas foram encontradas. As metodologias físicas de modo geral se baseiam em demonstrar um perfil improvável de acontecer, que de modo geral, não é o método mais utilizado para se comprovar uma adulteração. Já as metodologias microscópicas, de biologia molecular e físico-químicas são frequentemente estudadas.

As metodologias microscópicas apresentam desafios na necessidade de pessoal altamente treinado para ser capaz de identificar as diferenças estruturais em um microscópio, principalmente em condimentos em pó, em que muitas dessas características são perdidas no processamento e armazenamento (DHANYA, SASIKUMAR, 2010). Entretanto, esse método ainda é capaz de identificar diversos tipos de adulterações.

As metodologias físico-químicas se destacam ao encontrar adulterações que utilizam substâncias sintéticas e/ou inorgânicas, por serem capazes de identificar diretamente essas substâncias. Entretanto, a detecção de materiais de origem vegetal é um desafio para esse tipo de metodologia. Muitas vezes há uma semelhança entre as substâncias químicas presentes em diferentes plantas, que dificulta sua diferenciação utilizando essa metodologia. Outras vezes, a própria complexidade da matriz alimentícia, com uma vasta diversidade de substâncias, representa um desafio. Entretanto, essas metodologias são vastamente utilizadas nas pesquisas para a detecção de todo tipo de fraude.

Quadro 1 — Métodos de detecção de adulterantes revisados

Método de Análise	Condimento investigado	Adulterante Investigado	Método Quimométrico/ Outro Algoritmo	Referência Bibliográfica	
Infravermelho	NIRS	Sementes de erva doce.	<i>Deep learning.</i>	LV et al. (2021)	
		Cominho	Fécula de Mandioca; Farinha de Milho.	Quantitativo; Não-direcionado.	SANTOS et al. (2020)
			Urucum; Goma Arábica; Fécula de Mandioca.	Classificatório Direcionado; Quantitativo.	BARBIN et al. (2020)
		Páprica	Farinha de Milho.	Classificatório Direcionado;	ZAUUU et al. (2019)
			Páprica Extraída.	Classificatório Direcionado.	HAUGHET, GALVIN-KING, ELLIOT (2020)
		Pimenta-do-reino	Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	VADIVEL et al. (2018)
			Sementes de mamão papaia; Pimenta em pó; Pinheads de pimenta-do-reino; Casca de pimenta-do-reino; Pimenta-do-reino extraída.	Não-direcionado.	WILDE et al. (2019)
			Fécula de Mandioca; Farinha de Milho.	Quantitativo; Não-direcionado.	SANTOS et al. (2020)
			Amarelo Metanil; Vermelho Sudan; Amido.	Classificatório Direcionado; Quantitativo.	KHODABAKHSHIAN, BAYATI, EMADI (2021)
		FT-NIRS	Cúrcuma		

Método de Análise	Condimento investigado	Adulterante Investigado	Método Quimométrico/ Outro Algoritmo	Referência Bibliográfica		
Infravermelho	DRIFT	Cúrcuma	Amido.	Classificatório Direcionado; Quantitativo.	DE MACÊDO et al. (2021)	
	FT-MIRS	Cúrcuma	Vermelho Sudan G; Zedoaria;	Quantitativo.	CHAO et al. (2019)	
			Amarelo Metanil;	Não utiliza.	CHAO et al. (2016)	
		Páprica	Páprica Extraída;	Classificatório Direcionado.	HAUGHET, GALVIN-KING, ELLIOT (2020)	
			Óxido de chumbo; Cromato de chumbo; Sudan I; Sudan IV; Sílica; PVC; Goma Arábica;	Não-direcionado.	FAUHL-HASSEK et al. (2018)	
			Pimenta-do-reino	Sementes de mamão papaia; Pimenta em pó; Pinheads de pimenta-do-reino; Casca de pimenta-do-reino; Pimenta-do-reino extraída.	Não-direcionado.	WILDE et al. (2019)
				21 adulterantes exógenos ou endógenos.	Não-direcionado.	LAFEUILLE et al. (2020)
Espectrofotometria UV-Vis	Páprica	Sudan I; Sudan II.	Classificatório Direcionado.	RUISÁNCHEZ, MÁRQUEZ e CALLAO (2019)		

Método de Análise	Condimento investigado	Adulterante Investigado	Método Quimométrico/ Outro Algoritmo	Referência Bibliográfica	
Raman	FT-Raman	Amarelo Metanil.	Não utiliza.	CHAO et al. (2016)	
		Chumbo.	Classificatório Direcionado; Quantitativo.	VAN RUTH et al. (2021)	
	Raman (785 nm)	Páprica	Sudan I.	Classificatório Direcionado; Quantitativo.	MONAGO-MARAÑA et al. (2018)
			Sudan I; Vermelho do Congo.	Não utiliza.	BYOUNG-KWAN et al. (2018)
Cromatografia	TLC	Páprica	Corantes orgânicos artificiais.	Não utiliza.	PRADO et al. (2020)
		Pimenta-do-reino	Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	SINGHAL et al. (2001)
			Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	SINGHAL et al. (2003)
	HPTLC	Cúrcuma	Amarelo Metanil.	Não utiliza.	DIXIT et al. (2009)
		Pimenta-do-reino	Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	VADIVEL et al. (2018)
	HPLC	Cúrcuma	Amarelo Metanil.	Não utiliza.	SAHU et al. (2020)
		Pimenta do reino	Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	JAIN et al. (2007)
			Pimenta.	Não utiliza.	PARVATHY et al. (2014)
	UHPLC	Cominho	Casca de amendoim.	Não utiliza.	GARBET et al. (2016)
		Cúrcuma	Amarelo Metanil.	Não utiliza.	RAO et al. (2021)
GC-MS	Pimenta-do-reino	Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	VADIVEL et al. (2018)	

Método de Análise		Condimento investigado	Adulterante Investigado	Método Quimométrico/ Outro Algoritmo	Referência Bibliográfica
RMN	¹ H RMN	Páprica	Azorrubina; Ponceau 4R; Beterraba; Sumac.	Não-direcionado.	FAUHL-HASSEK et al. (2021)
ICP-MS		Cúrcuma	Chumbo; Cromo.	Não utiliza.	FORSYTH et al. (2019)
Nariz e língua eletrônicos		Cominho	Sementes de coentro.	Classificatório Direcionado.	BOUCHIKHI et al. (2016)
Captura de Imagens		Cúrcuma	Amido.	<i>Machine Learning</i>	DE SOUSA (2021)
Microscopia	Identificação de Elementos Histológicos	Cúrcuma	Amido de milho; Urucum.	Não utiliza.	RODRIGUES et al. (2020)
		Páprica	Amido de milho; Urucum; Pimenta-do-reino; Gengibre; Cúrcuma.	Não utiliza.	DE PAULI-YAMADA et al. (2020)
			Amido de milho; Urucum.	Não utiliza.	PRADO et al. (2020)
		Pimenta-do-reino	Não identificado.	Não utiliza.	TREMLOVÁ (2001)
			Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	VADIVEL et al. (2018)
Sensorial	Pimenta-do-reino	Não identificado.	Não utiliza.	TREMLOVÁ (2001)	

Método de Análise	Condimento investigado	Adulterante Investigado	Método Quimométrico/ Outro Algoritmo	Referência Bibliográfica	
Bioquímico	PCR	Cominho	Casca de amendoim.	Não utiliza.	GARBER et al. (2016)
		Cúrcuma	Zedoária; Trigo; Centeio; Cevada; Mandioca.	Não utiliza.	PARVATHY et al. (2015)
		Pimenta-do-reino	Pimenta.	Não utiliza.	PARVATHY et al. (2014)
		Pimenta-do-reino	Semente de mamão papaia; Farinha de trigo; Pimenta Caiena.	Não utiliza.	SOUSA (2017)
		Cúrcuma	Amido.	Não utiliza.	MÉLO et al. (2021)
Físico-químico	Pimenta-do-reino	Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	JAIN et al. (2007)	
		Sementes de mamão papaia.	Não utiliza.	VADIVEL et al. (2018)	

Fonte: Autoria Própria

As metodologias de biologia molecular são limitadas no sentido que são capazes apenas de detectar adulterações que utilizam materiais vegetais, possuindo grande aplicabilidade dentro de seu campo específico.

Há uma tendência dos estudos de optarem quando possível por métodos de análise não destrutivos, como pode ser observado pela predominância da aplicação de metodologias que utilizam o espectro de infravermelho. Esse tipo de método tem como vantagem a agilidade da análise, que não requer muitos procedimentos de preparo da amostra, diminuindo a necessidade de treinamento de pessoal e o tempo de análise.

Observou-se que há uma grande variação no limite de detecção entre as diversas metodologias pesquisadas. Há a necessidade de adequar o nível de detecção ao adulterante investigado, pois espera-se que a concentração de um corante artificial, por exemplo, que é adicionado para intensificar a cor do condimento, seja menor que a concentração de uma substância adicionada apenas para diluir o adulterante aumentando a massa, como é o caso da adição de farinha. Entretanto, é necessário também identificar quais níveis de adulteração são economicamente viáveis e podem ser praticados pelos produtores fraudulentos. Métodos de detecção de presença de farinha não precisam ser capazes de detectar concentrações tão baixas quanto 1%, pois não é esse nível de adulteração que se espera encontrar no mercado. A ausência de uma legislação específica para níveis de tolerância dificulta o trabalho dos autores, que precisam ter sensibilidade para determinar quão sensível as metodologias que propõem precisam ser.

Uma metodologia universal, capaz de detectar todo tipo de adulteração, seria uma metodologia ideal para a aplicação no combate as fraudes de especiarias. As metodologias não-direcionadas se aproximam desse cenário ideal, ao serem capazes de acusar a fraude com diversos tipos de adulterantes. Esse tipo de metodologia apresenta a desvantagem de não ser capaz de identificar qual é o adulterante, e precisa da coleta e processamento de uma grande quantidade de dados. Entretanto, se apresenta como um possível caminho para a detecção de especiarias fraudulentas no mercado por sua robustez em ser capaz de diferenciar as amostras legítimas em uma grande diversidade de condições.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As fraudes por motivação econômica em condimentos são uma preocupação crescente, que podem trazer não apenas prejuízos econômicos, como riscos a saúde do consumidor a depender do adulterante utilizado.

Há na literatura hoje uma vasta coleção de estudos dedicados a propor métodos rápidos e práticos para a detecção de adulterantes. Os métodos podem ser simplificados muito com o uso da quimiometria, e atingir níveis de sensibilidade mais que satisfatórios. Assim é possível com uma revisão da literatura se atualizar quanto as metodologias utilizadas e os adulterantes com os quais há a necessidade de preocupação.

Entretanto, muitos dos métodos propostos são específicos para um tipo de adulterante. Embora isso possa constituir uma vantagem ao fornecer dados sobre a composição dos alimentos investigados, há uma restrição na aplicação dessas metodologias, que podem ser incapazes de detectar diversos tipos de fraude.

Além disso, observa-se uma grande quantidade de estudos onde a metodologia é desenvolvida, mas não é aplicada em amostras reais; e até mesmo o desenvolvimento de metodologias para detecção de adulterantes que nunca foram detectados antes em casos reais. A maioria dos estudos que fazem uma investigação de amostras reais detectam a presença de adulterantes, demonstrando como essa é uma preocupação real; mas como outros diversos estudos ficam apenas no desenvolvimento de metodologia, pode ser difícil entender quais fraudes são praticadas no mercado a partir de uma revisão bibliográfica.

Assim, em futuros estudos, é necessário a investigação de amostras reais em larga escala. O desenvolvimento de mais metodologias não direcionadas, desenvolvidas com uma vasta gama de adulterantes, também é sugerido como pesquisa que pode contribuir muito no combate as fraudes, ao propor métodos de aplicação ainda mais simples para a detecção de alimentos fraudulentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, U.; PATHAK, D. P.; KAPOOR, G.; BHUTANI, R. ROPER, R; GUPTA, V.; KANT, R. Review on Cuminum Cyminum—nature’s magical seeds. **J Chem Pharm Res**, v. 9, n. 9, p. 180-187, 2017.

ALLAQ, A. A.; SIDIK, N. J.; ABDUL-AZIZ, A.; AHMED, I. A. Cumin (*Cuminum cyminum* L.): A review of its ethnopharmacology, phytochemistry. **Biomedical Research and Therapy**, v. 7, n. 9, p. 4016-4021, 2020.

ALVES, L. P. Crescimento e produção de pimentão, tipo páprica, sob diferentes níveis de adubação de nitrogênio e fósforo. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia), Centro de Ciências Agrárias, **Universidade Federal Rural do Semi-Árido**. Mossoró, 2006.

AMIN, G. Cumin. At: PETER, K. V. (org.). **Handbook of herbs & spices**. Woodhead Publishing Limited, 2001

ASHOKKUMAR, K.; MURUGAN, M.; DHANYA, M. K.; PANDIAN, A.; WARKENTIN, T. D. Phytochemistry and therapeutic potential of black pepper [*Piper nigrum* (L.)] essential oil and piperine: a review. **Clinical Phytoscience**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2021.

ASTATKIE, T.; KEBEDE, B. H.; FORSIDO, S. F.; TOLA, Y. B. Effects of Variety and Curing and Drying Methods on Quality Attributes of Turmeric (*Curcuma domestica*) Powder. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 64, 2021.

ATTOKARAN, M. **Natural food flavors and colorants**. John Wiley & Sons, 2017.

BALLIN, N. Z.; LAURSEN, K. H. To target or not to target? Definitions and nomenclature for targeted versus non-targeted analytical food authentication. **Trends in Food Science & Technology**, v. 86, p. 537-543, 2019.

BARBIN, D. F.; OLIVEIRA, M. M.; CRUZ-TIRADO, J. P.; ROQUE, J. V.; TEÓFILO, R. F. Portable near-infrared spectroscopy for rapid authentication of adulterated paprika powder. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 87, p. 103403, 2020.

BENMOUSSA, H.; ELFALLEH, W.; HE, S.; ROMDHANE, M.; BENHAMOU, A.; CHAWECH, R. Microwave hydrodiffusion and gravity for rapid extraction of essential oil from Tunisian cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds: Optimization by response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 633-642, 2018.

BERKE, T. G.; SHIEH, S. C. Capsicum, chillies, paprika, bird’s eye chilli. At: PETER, K. V. (org.). **Handbook of herbs & spices**. Woodhead Publishing Limited, 2001

BHATTACHARYA, S.; MURTHY, C. T. Cryogenic grinding of black pepper. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 18-28, 2008.

BOUCHIKHI, B.; TAHRI, K. TIEBE, C.; BARI, N. E.; HÜBERT, T. Geographical provenience differentiation and adulteration detection of cumin by means of electronic sensing systems and SPME-GC-MS in combination with different chemometric approaches. **Analytical Methods**, v. 8, n. 42, p. 7638-7649, 2016.

BRASIL. Resolução de diretoria colegiada - RDC n° 259, de 20 de setembro de 2002. 2002.

- BRASIL. Resolução de diretoria colegiada - RDC nº 276, de 22 de setembro de 2005. 2005.
- BYOUNG-KWAN, C.; LOHUMI, S.; LEE, H.; KIM, M. S.; QIN, J.; KANDPAL, L. M.; BAE, H.; RAHMAN, A. Calibration and testing of a Raman hyperspectral imaging system to reveal powdered food adulteration. **PloS One**, v. 13, n. 4, p. e0195253, 2018.
- CECÍLIO FILHO, A. B.; DE SOUZA, R. J.; BRAZ, L. T.; TAVARES, M. Curcuma: medicinal, spice and of other potential use plant. **Ciência Rural**, v. 30, p. 171-177, 2000.
- CHAO, K.; DHAKAL, S.; SCHMIDT, W.; QIN, J.; KIM, M.; CHAN, D. Evaluation of turmeric powder adulterated with metanil yellow using FT-Raman and FT-IR spectroscopy. **Foods**, v. 5, n. 2, p. 36, 2016.
- CHAO, K.; DHAKAL, S.; SCHMIDT, W. F.; KIM, M.; TANG, X. PENG, Y. Detection of additives and chemical contaminants in turmeric powder using FT-IR spectroscopy. **Foods**, v. 8, n. 5, p. 143, 2019.
- CHARCOSSET, C.; JIANG, T.; GHOSH, R. Extraction, purification and applications of curcumin from plant materials-A comprehensive review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 112, p. 419-430, 2021.
- CHOPRA, B.; DHINGRA, A. K.; KAPOOR, R. P.; PRASAD, D. N. Piperine and its various physicochemical and biological aspects: A review. **Open Chemistry Journal**, v. 3, n. 1, 2016.
- COWELL, W.; IRELAND, T.; VORHESS, D.; HEIGER-BERNAYS, W. Ground turmeric as a source of lead exposure in the United States. **Public Health Reports**, v. 132, n. 3, p. 289-293, 2017.
- DE BRITO, J. G.; DA SILVA, E. F. M.; COSTA, T. L.; ROCHA, A. P. T.; DA SILVA, O. S. Propriedades físicas do cominho em pó comercializado nas feiras livres da Paraíba. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 7, n. 1, p. 206-211, 2012.
- DE CARVALHO, S. I. C.; BIANCHETTI, L. DE B.; BUSTAMANTE, P. G.; DA SILVA, D. B. Catálogo de Germoplasma de Pimentas e Pimentões (*Capsicum* spp.) da Embrapa Hortaliças. **Embrapa**. Distrito Federal, 2003.
- DE LEMOS, O. F.; BOARI, A. de J.; E SILVA, A. R. B.; DE MENEZES, A. J. E. A.; TREMACOLDI, C. R.; POLTRONIERI, M. C.; BOTELHO, S. M.; FRANZINI, V. I.; LEMOS, W. de P. Boas práticas agrícolas para aumento da produtividade e qualidade da pimenta-do-reino no Estado do Pará. **Embrapa**. Distrito Federal, 2014. ISBN: 978-85-7035-305-4.
- DE MACÊDO, I. Y. L.; MACHADO, F. B.; RAMOS, G. S.; COSTA, A. G. do C.; BATISTA, R. D.; FILHO, A. R. G.; ASQUIERI, E. R.; DE SOUZA, A. R.; DE OLIVEIRA, A. E.; GIL, E. de S. Starch adulteration in turmeric samples through multivariate analysis with infrared spectroscopy. **Food chemistry**, v. 340, p. 127899, 2021.
- DE PAULI-YAMADA, L. F.; DE AQUINO, C. I.; DA SILVA, A. M.; MARCIANO, M. A. M.; DE MATTOS, E. C.; NOGUEIRA, M. D. Estudo microscópico de páprica (*Capsicum annum* L.): detecção de fraudes e matérias estranhas. **Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia (Health Surveillance under Debate: Society, Science & Technology)–Visa em Debate**, 2020.

DE SOUSA, A. C. Determinação de concentração de amido em curcuma longa utilizando machine learning. Orientador: Prof. Dr. Clarimar José Coelho. Trabalho de Conclusão de Curso (bacharel) – Engenharia de Computação, Pontifícia Universidade Católica de Goiás. 2021.

DHANYA, K.; SASIKUMAR, B. Molecular marker based adulteration detection in traded food and agricultural commodities of plant origin with special reference to spices. **Current Trends in Biotechnology & Pharmacy**, v. 4, n. 1, 2010.

DIXIT, S.; PURSHOTTAM, S. K.; KHANNA, S. K. DAS, M. Surveillance of the quality of turmeric powders from city markets of India on the basis of curcumin content and the presence of extraneous colours. **Food Additives and Contaminants**, v. 26, n. 9, p. 1227-1231, 2009.

DOYMAZ, I.; PALA, M. Hot-air drying characteristics of red pepper. **Journal of food engineering**, v. 55, n. 4, p. 331-335, 2002.

ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. Cumin: media. Disponível em: <<https://www.britannica.com/plant/cumin/images-videos>>. Acesso em novembro de 2022.

EVERSTINE, K.; SPINK, J.; KENNEDY, S. Economically motivated adulteration (EMA) of food: common characteristics of EMA incidents. **Journal of food protection**, v. 76, n. 4, p. 723-735, 2013.

FAO. Countries by commodity, 2020. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity> Acesso em Setembro de 2022.

FAUHL-HASSEK, C.; HORN, B.; ESSLINGER, S.; PFISTER, M.; RIEDL, J. Non-targeted detection of paprika adulteration using mid-infrared spectroscopy and one-class classification–Is it data preprocessing that makes the performance?. **Food Chemistry**, v. 257, p. 112-119, 2018.

FAUHL-HASSEK, C.; HORN, B.; ESSLINGER, S.; RIEDL, J.. 1H NMR spectroscopy, one-class classification and outlier diagnosis: A powerful combination for adulteration detection in paprika powder. **Food Control**, v. 128, p. 108205, 2021.

FORSYTH, J. E.; NURUNNAHAR, S.; ISLAM, S. S.; BAKER, M.; YEASMIN, D.; ISLAM, M. S.; RAHMAN, M.; FENDORF, S.; ARDOIN, N. M.; WINCH, P. J.; LUBY, S. P. Turmeric means “yellow” in Bengali: Lead chromate pigments added to turmeric threaten public health across Bangladesh. **Environmental research**, v. 179, p. 108722, 2019.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. Spices and Seasonings Market Size, Share & Industry analysis, By Type (Pepper, Chili, Ginger, Cinnamon, Cumin, Turmeric, Nutmeg and Mace, Cardamon, Cloves, and Others), Application (Meat and Poultry, Bakery and Confectionery, Frozen Food, Snacks and Convenience Food, and Others) and Regional Forecasts 2019-2026. 2019.

GARBER, E. A. E.; PARKER, C. H.; HANDY, S. M.; CHO, C. Y.; PANDA, R.; SAMADPOUR, M.; REYNAUD, D. H.; ZIOBRO, G. C. Presence of undeclared food allergens in cumin: the need for multiplex methods. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 64, n. 5, p. 1202-1211, 2016.

GLÓRIA, M. B. A.; SOUZA, C. R. A.; Chemical analysis of turmeric from Minas Gerais, Brazil and comparison of methods for flavour free oleoresin. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 41, p. 218-224, 1998.

GOVINDARAJAN, V. S.; SALZER, U. J. Capsicum—Production, technology, chemistry, and quality—Part II. Processed products, standards, world production and trade. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, v. 23, n. 3, p. 207-288, 1986.

GOVINDARAJAN, V. S.; STAHL, W. H. Pepper—chemistry, technology, and quality evaluation. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, v. 9, n. 2, p. 115-225, 1977.

GOVINDARAJAN, V. S.; STAHL, W. H. Turmeric—chemistry, technology, and quality. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, v. 12, n. 3, p. 199-301, 1980.

HAN, E. What's the Difference Between Fresh and Dried Turmeric?. **Kitchn**, 2014. Disponível em: <<https://www.thekitchn.com/whats-the-difference-between-fresh-and-dried-turmeric-ingredient-intelligence-203090>>. Acesso em novembro de 2022.

HAUGHEY, S. A.; GALVIN-KING, P.; ELLIOTT, C. T. The detection of substitution adulteration of paprika with spent paprika by the application of molecular spectroscopy tools. **Foods**, v. 9, n. 7, p. 944, 2020.

HERNÁNDEZ, A.; MARTÍN, A.; ARANDA, E.; BARTOLOMÉ, T.; CÓRDOBA, M. de G. Application of temperature-induced phase partition of proteins for the detection of smoked paprika adulteration by free zone capillary electrophoresis (FZCE). **Food chemistry**, v. 105, n. 3, p. 1219-1227, 2007.

HERNÁNDEZ, A.; MARTÍN, A.; ARANDA, E.; CASQUETE, R.; VELÁZQUEZ, R.; BARTOLOMÉ, T.; CÓRDOBA, M. G. Impact of volatile composition on the sensorial attributes of dried paprikas. **Food Research International**, v. 100, p. 691-697, 2017.

HERNÁNDEZ, A.; VELÁZQUEZ, R.; MARTÍN, A.; ARANDA, E.; GALLARDO, G.; BARTOLOMÉ, T.; CÓRDOBA, M. G. Quality assessment of commercial paprikas. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 49, n. 3, p. 830-839, 2014.

HERNÁNDEZ, A.; VELÁZQUEZ, R.; CÓRDOBA, M. G.; CASQUETE, R.; ARANDA, E.; BARTOLOME, T.; MARTÍN, A. Effects of use of modified traditional driers in making smoked paprika “Pimentón de La Vera”, on pepper quality and mitigation of PAH contamination. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 110, p. 104566, 2022.

HORNERO-MÉNDEZ, D.; GALLARDO-GUERRERO, L.; PÉREZ-GÁLVEZ, A.; ARANDA, E.; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I. Physicochemical and microbiological characterization of the dehydration processing of red pepper fruits for paprika production. **LWT-Food Science and Technology**, v. 43, n. 9, p. 1359-1367, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 7540:2020: Spices and condiments — Ground sweet and hot paprika (*Capsicum annum* L. and *Capsicum frutescens* L.) — Specifications. Suíça, 2020.

JAIN, S. C.; MENGHANI, E.; JAIN, R. Fluorescence and HPLC-based standardization of *Piper nigrum* fruits. **International Journal of Botany**, 2007.

JOHN, P. Adulterated cumin seeds seized from 3 Unjha factories. *The Times of India*, Ahmedabad, 19 de outubro de 2012. Disponível em: <<https://timesofindia.indiatimes.com/city/ahmedabad/adulterated-cumin-seeds-seized-from-3-unjha-factories/articleshow/16871715.cms>>. Acesso em setembro de 2022.

KANTAR, M. B.; ANDERSON, J. E.; LUCHT, S. A.; MERCER, K.; BERNAU, V.; CASE, K. A.; NINA, C. L.; FREDERIKSEN, M. K.; DEKEYSER, H. C.; WONG, Z-Z.; HASTINGS, J.C.; BAUMLER, D. J. Vitamin variation in *Capsicum* spp. provides opportunities to improve nutritional value of human diets. **PLoS One**, v. 11, n. 8, p. e0161464, 2016.

KHODABAKHSHIAN, R.; BAYATI, M. R.; EMADI, B. An evaluation of IR spectroscopy for authentication of adulterated turmeric powder using pattern recognition. **Food Chemistry**, v. 364, p. 130406, 2021.

KONCSEK, A.; HELYES, L.; DAOOD, H. G. Bioactive compounds of cold pressed spice paprika seeds oils. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 1, p. e13403, 2018.

KRAUSE, M. Análise de pimenta-do-reino por espectrometria atômica: diferentes abordagens. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas, **Universidade Federal do Espírito Santo**. Vitória, 2018.

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.

LAL, Jaggi. Turmeric, curcumin and our life: a review. **Bull Environ Pharmacol Life Sci**, v. 1, n. 7, p. 11-17, 2012.

LI, SP; HU, DJ; ZHOU, YQ; ZHANG, QW; ZHAO, J. Guang-Ping et al. Preparation and application of standardized typical volatile components fraction from turmeric (*Curcuma longa* L.) by supercritical fluid extraction and step molecular distillation. **Molecules**, v. 23, n. 7, p. 1831, 2018.

LIU, H.; ZHENG, J.; LIU, P.; ZENG, F. Pulverizing processes affect the chemical quality and thermal property of black, white, and green pepper (*Piper nigrum* L.). **Journal of food science and technology**, v. 55, n. 6, p. 2130-2142, 2018.

LOPES, A. D.; QUEMEL, F. da S.; DANTAS, A. P.; SANCHES, L.; VIANA, A. C. G. A.; SILVA, E. S.; MONTEIRO, E. R. GAZIM, Z. C.; GONÇALVES, J. E. Chemotypes of turmeric (*Curcuma longa* L.) essential oil from four different states of Brazil. **Australian Journal of Crop Science**, v. 15, n. 7, p. 1035-1042, 2021.

LV, X.; CHEN, C.; YANG, B.; SI, R.; CHEN, C.; CHEN, F.; GAO, R.; LI, Y.; TANG, J. Fast detection of cumin and fennel using NIR spectroscopy combined with deep learning algorithms. **Optik**, v. 242, p. 167080, 2021

MAEDA, H.; NISHINO, A.; MAOKA, T. Biological Activities of Paprika Carotenoids, Capsanthin and Capsorubin. Em: **Carotenoids: Biosynthetic and Biofunctional Approaches**. Springer, Singapore, 2021. p. 285-293.

MARCHI, J. P.; TEDESCO, L.; MELO, A. da C.; FRASSON, A. C.; FRANÇA, V. F.; SATO, S. W.; LOVATO, E. C. W. Curcuma longa L., o açafrão da terra, e seus benefícios medicinais. **Arq. Cienc. Saúde UNIPAR**, Umuarama, v. 20, n. 3, p. 189-194, set./dez. 2016.

MÉLO, M. C. de S.; RODRIGUES, P. de L.; SILVA, V. C. de M.; VILAR, M. S. de A.; VILAR, D. de A. Análise de adulteração da Cúrcuma longa L. em pó comercializada em Campina Grande–PB e Pocinhos-PB. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 7, p. e11010716233-e11010716233, 2021.

MESÍAS, F. J.; COLETO, J. M.; MARTÍN, A.; HORRILLO, A.; VELÁZQUEZ, R. An Approach to the Consumption of Smoked Paprika in Spain and Its Impact on the Intake of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Foods**, v. 10, n. 5, p. 973, 2021.

MILENKOVIĆ, A. N.; STANOJEVIĆ, L. P. Black pepper: chemical composition and biological activities. **Advanced Technologies**, v. 10, n. 2, p. 40-50, 2021.

MINGUEZ-MOSQUERA, M. I.; JAREN-GALAN, M.; GARRIDO-FERNANDEZ, J. Influence of the industrial drying processes of pepper fruits (*Capsicum annum* Cv. Bola) for paprika on the carotenoid content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 1190-1193, 1994.

MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; PÉREZ-GÁLVEZ, A.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Participation of pepper seed in the stability of paprika carotenoids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 12, p. 1449-1454, 1999.

MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; PÉREZ-GÁLVEZ, A.; HORNERO-MÉNDEZ, D.; Stability of paprika without supplementary antioxidants during storage under industrial controlled conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 4718-4723, 2009.

MONAGO-MARAÑA, O.; ESKILDSEN, C. E.; AFSETH, N. K.; GALEANO-DÍAZ, T.; DE LA PEÑA, A. M.; WOLD, J. P. Non-destructive Raman spectroscopy as a tool for measuring ASTA color values and Sudan I content in paprika powder. **Food chemistry**, v. 274, p. 187-193, 2019.

MOORE, Jeffrey C.; SPINK, John; LIPP, Markus. Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010. **Journal of food science**, v. 77, n. 4, p. R118-R126, 2012.

O' CONNELL, M. A.; GUZMAN, I. HAMBY, S.; ROMERO, J.; BOSLAND, P. W. Variability of carotenoid biosynthesis in orange colored *Capsicum* spp. **Plant Science**, v. 179, n. 1-2, p. 49-59, 2010.

OLATUNJI, T. L.; AFOLAYAN, A. J. The suitability of chili pepper (*Capsicum annum* L.) for alleviating human micronutrient dietary deficiencies: A review. **Food science & nutrition**, v. 6, n. 8, p. 2239-2251, 2018.

O SUL. Açafrão: tempero mais caro do mundo é cada vez mais falsificado. 2022. Disponível em: <https://www.osul.com.br/acafrao-tempero-mais-car-do-mundo-e-cada-vez-mais-falsificado/>.

PARVATHY, V. A.; SWETHA, V. P.; SHEEJA, T. E.; LEELA, N. K.; CHEMPAKAN, B.; SASIKUMAR, B. et al. DNA barcoding to detect chilli adulteration in traded black pepper powder. **Food Biotechnology**, v. 28, n. 1, p. 25-40, 2014.

PARVATHY, V. A.; SWETHA, V. P.; SHEEJA, T. E.; SASIKUMAR, B. Detection of plant-based adulterants in turmeric powder using DNA barcoding. **Pharmaceutical Biology**, v. 53, n. 12, p. 1774-1779, 2015.

PÉREZ-GÁLVEZ, A.; JARÉN-GALÁN, M.; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I. Processing of Red Pepper Fruits (*Capsicum annum* L.) for Production of Paprika and Paprika Oleoresin. Em: Hui, Y. H. (Ed.). **Handbook of Fruits and Fruit Processing**, cap 30. Blackwell Publishing, 2006.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 268-273, 2007.

PRADO, S. de P. T.; RODRIGUES, M. L.; AQUINO, C. I.; OKADA, I. A.; IHA, M. H. Verificação de adulterações em cúrcuma, gengibre, noz-moscada, páprica, pimenta-do-reino e colorífico, comercializados no estado de São Paulo, Brasil.(Parte II). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 80, p. 1-10, 2021.

QUIJIA, C. R.; CHORILLI, M. Characteristics, biological properties and analytical methods of piperine: A review. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 50, n. 1, p. 62-77, 2020.

RAMESH, M. N.; WOLF, W.; TEVINI, D.; JUNG, G. Influence of processing parameters on the drying of spice paprika. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 1, p. 63-72, 2001.

RAO, S. N.; VENNAPUSA, C. S. R.; PATEL, S. METI, S. HUGGAR, B. Determination of banned adulterants in turmeric and chilli powders using ultra-high-performance liquid chromatography. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 44, n. 3-4, p. 235-243, 2021.

RAVINDRAN, P. N.; KALLUPURACKAL, J. A. Black pepper. **Handbook of herbs and spices**. Woodhead Publishing, 2012. p. 86-115.

REYES-ESCOGIDO, M. de L.; GONZALEZ-MONDRAGON, E. G.; VAZQUEZ-TZOMPANTZI, E. Chemical and pharmacological aspects of capsaicin. **Molecules**, v. 16, n. 2, p. 1253-1270, 2011.

RIBEIRO, C. S. da C.; LOPES, C. A.; DE CARVALHO, S. I. C.; HENZ, G. P.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. Pimentas *Capsicum*. **Embrapa**, Distrito Federal. 2018.

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. Anais**. 2020.

ROSA, R. Pimenta do reino com tutor vivo. **Embrapa**, 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/1970001/pimenta-do-reino>>. Acesso em novembro de 2022.

ROSA, R. Cachos de pimenta-do-reino. **Embrapa**, 2017a. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/3854001/pimenta-do-reino>>. Acesso em novembro de 2022.

ROSA, R. Pimenta-do-reino em etapas de secagem. **Embrapa**, 2017b. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/3824001/pimenta-do-reino>>. Acesso em novembro de 2022.

RUISÁNCHEZ, I.; MÁRQUEZ, C.; CALLAO, M. P. Qualitative and quantitative multivariate strategies for determining paprika adulteration with SUDAN I and II dyes. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 686-692, 2019.

SAHU, P. K.; PANDA, J.; KUMAR, Y. V. V. J.; RANJITHA, S. K. A robust RP-HPLC method for determination of turmeric adulteration. **Journal of liquid chromatography & related technologies**, v. 43, n. 7-8, p. 247-254, 2020.

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

SASIKUMAR, B. Turmeric. At: PETER, K. V. (org.). **Handbook of herbs & spices**. Woodhead Publishing Limited, 2001

SHANG, ZP; XU, LL; LU, YY; GUAN, M; LI, DY; LE, ZY; BAI, ZL; QIAO, X; YE, M. Advances in chemical constituents and quality control of turmeric. *World J Tradit Chin Med* 2019;5:116-21.

SINGH, R. P.; GANGADHARAPPA, H. V.; MRUTHUNJAYA, K. Cuminum cyminum—A popular spice: An updated review. **Pharmacognosy Journal**, v. 9, n. 3, 2017.

SINGHAL, R. S.; PARADKAR, M. M.; KULKARNI, P. R. A new TLC method to detect the presence of ground papaya seed in ground black pepper. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, n. 14, p. 1322-1325, 2001.

SINGHAL, R. S.; BHATTACHARJEE, P.; GHOLAP, A. S. Supercritical carbon dioxide extraction for identification of adulteration of black pepper with papaya seeds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, n. 8, p. 783-786, 2003.

SOUSA, A. I. F. da C. Desenvolvimento de marcadores de ADN para autenticação de pimentas (*Piper nigrum* L.). Dissertação (mestrado em Controle de Qualidade na Especialidade Água e Alimentos) - Faculdade de Farmacia, **Universidade do Porto**. Portugal, 2017.

SPENCE, C. Why is piquant/spicy food so popular?. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, v. 12, p. 16-21, 2018.

SZÉKÁCS, A.; KLÁTYIK, S.; MOLNÁR, H.; PÉK, M.; BATA-VIDÁCS, I.; ADÁNYI, N. Quality Management in Spice Paprika Production: From Cultivation to End Product. Em: KOUNIS, L (Ed.). **Quality Management Systems - a Selective Presentation of Case-studies Showcasing Its Evolution**. InTech, 2018.

TEPIĆ, A.; ZEKOVIĆ, Z.; KRAVIĆ, S.; MANDIĆ, A. Pigment content and fatty acid composition of paprika oleoresins obtained by conventional and supercritical carbon dioxide extraction. **CyTA—Journal of Food**, v. 7, n. 2, p. 95-102, 2009.

TOPUZ, A.; DINCER, C.; ÖZDEMİR, K. S.; FENG, H.; KUSHAD, M. Influence of different drying methods on carotenoids and capsaicinoids of paprika (Cv., Jalapeno). **Food chemistry**, v. 129, n. 3, p. 860-865, 2011.

TOPUZ, A.; FENG, H.; KUSHAD, M. The effect of drying method and storage on color characteristics of paprika. **LWT-Food Science and Technology**, v. 42, n. 10, p. 1667-1673, 2009.

TOPUZ, A.; OZDEMIR, F. Influences of gamma irradiation and storage on the capsaicinoids of sun-dried and dehydrated paprika. **Food Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 509-515, 2004.

TREMLOVÁ, B. Evidence of spice black pepper adulteration. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 19, n. 6, p. 235-238, 2001.

VADIVEL, V.; RAVICHANDRAN, N.; RAJALAKSHMI, P.; BRINDHA, P.; GOPAL, A.; KUMARAVELU, C. Microscopic, phytochemical, HPTLC, GC-MS and NIRS methods to differentiate herbal adulterants: Pepper and papaya seeds. **Journal of Herbal Medicine**, v. 11, p. 36-45, 2018.

VAN RUTH, S. M.; ERASMUS, S. W.; VAN HASSELT, L.; EBBINGE, L. M. Real or fake yellow in the vibrant colour craze: Rapid detection of lead chromate in turmeric. **Food Control**, v. 121, p. 107714, 2021.

VAZ, A. P. A.; JORGE, M. H. A. Cominho. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2007. 1 p. (Plantas medicinais, codimentares e aromáticas). Folder Formato Eletrônico.

VINKOVIĆ, T. GLUŠČIĆ, V.; MENDAŠ, G.; VRČEK, I. V.; PARADIKOVIĆ, N.; TKALEC, M.; ČAMAGAJEVAC, S. T. Phytochemical composition of ground paprika from the eastern Danube region. **Poljoprivreda**, v. 24, n. 2, p. 3-12, 2018.

WANG, F.; XUE, Y.; FU, L.; WANG, Y.; HE, M.; ZHAO, L.; LIAO, X.; Extraction, purification, bioactivity and pharmacological effects of capsaicin: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 62, n. 19, p. 5322-5348, 2022.

WILDE, A. S.; HAUGHEY, S. A.; GALVIN-KING, P.; ELLIOTT, C. T. The feasibility of applying NIR and FT-IR fingerprinting to detect adulteration in black pepper. **Food Control**, v. 100, p. 1-7, 2019.

YADAV, P. K.; PATIL, A. K.; BAGHEL, R. P. S.; NAYAK, S.; MALAPURE, C. D. GOVIL, K.; KUMAR, D. Cumin (*Cuminum cyminum*): As a feed additive for livestock. **Journal of Entomology and Zoology Studies**, v. 5, n. 3, p. 365-9, 2017.

YADAV, R. P.; TARUN, G. Versatility of turmeric: A review the golden spice of life. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 6, n. 1, p. 41-46, 2017.

YASUMURA, C. A. Páprica (*Capsicum annum* L.): micobiota, ocorrência de fungos toxigênicos, aflatoxinas e ocratoxina A. Dissertação mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos, **Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 2019.

ZAUUU, J. L. Z.; BODOR, Z.; VITALIS, F.; ZSOM-MUHA, V.; KOVACS, Z. Near infrared spectroscopy as a rapid method for detecting paprika powder adulteration with corn flour. **Acta Periodica Technologica**, v. 2019, n. 50, p. 346-352, 2019.