

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTRATÉGIAS QUIMIOMÉTRICAS UTILIZANDO ESPEC-  
TROSCOPIA VIBRACIONAL E IMAGENS DIGITAIS PARA  
ANÁLISE DE SAL DO HIMALAIA, AÇÚCAR MASCADO E  
AZEITE DE DENDÊ**

**Welem de Oliveira Santiago de Melo\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRA EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador(a):** Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro

\* bolsista FAPEAM

**São Carlos – SP**

**2025**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Welem de Oliveira Santiago de Melo, realizada em 24/10/2025.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro (UFSCar)

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Stanislau Bogusz Junior (IQSC/USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico esse trabalho a Marcela, minha irmã e amiga. Me deixou as vésperas do meu aniversário e início dessa jornada acadêmica. Me ensinou em vida como viver intensamente e lutar a cada dia. Sinto sua falta sempre, e me lembro com carinho das suas ligações, suas loucuras e sua alegria. Obrigada por ser minha eterna criança, te amo eternamente (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que é o doador da vida e minha razão de viver. A Ti devo tudo o que tenho e sou.

Segundo ao meu esposo, que tem sido uma inspiração e motivação na vida pessoal e acadêmica, obrigada por todo carinho, companheirismo e paciência, você é meu melhor amigo.

A minha mãe que sempre me incentivou a dar o meu melhor, e a buscar realizar meus sonhos, obrigada por sempre me apoiar. Aos meus irmãos (Raquel, Miquéias e Benjamim), mesmo de longe torcem por mim e alegram a minha vida. E a minha prima Jennifer que sempre me acompanha na jornada acadêmica, dando dicas, compartilhando sonhos e experiências.

Ao meu orientador Renato Lajarim Carneiro, pela orientação, e disposição em me ensinar, sempre foi muito solícito em tudo que precisei, aprendi muito e levarei seus ensinamentos comigo. Aos colegas de laboratório, pelas conversas e parceria. E as amigas de mestrado Cecília e Izabella, vocês deixaram meus dias mais alegres e leves, estudar com vocês foi uma honra.

Aos amigos que fiz nesse período em São Carlos, vocês me proporcionam experiências incríveis, sou mais feliz por tê-los, e posso dizer que são minha família.

Ao professor Edenir, e seu aluno Dennis, por terem aberto as portas do laboratório (GAIA) e me ajudado com as análises. Ao professor Marco Antonio Farias, pelas dicas e amostras concedidas. Ao PPGQ e departamento de química da UFSCAR por toda estrutura e disponibilidade de equipamentos que contribuiu com a minha formação e o resultado final da minha dissertação.

À FAPEAM, pelo financiamento concedido que tornou a realização deste trabalho possível.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Porcentagem de cristais de SHs avaliados que apresentam espalhamento no Raman.....	38
TABELA 2.2 – Porcentagem resíduos insolúveis de SHs avaliados. ....	39
TABELA 3.1 – Porcentagem de insolúveis presentes em 11 amostras de Mascavo de diferentes marcas. ....	60
TABELA 3.2 – Regiões no IV presentes nas amostras dos sólidos insolúveis...	63

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Equipamento Raman: A – armário, PC e parte externa do Raman; B – microscópio; C – adaptador da cubeta. ....	9
FIGURA 2.1 – Amostras de sais da marca Lebre: SH (Him), sal marinho (NaCl), e sal light (Light). ....	15
FIGURA 2.2 – Amostras de SHs de marcas diferentes. ....	15
FIGURA 2.3 – Preparo de amostra de sal grosso para análise no Raman. ....	16
FIGURA 2.4 – Soluções saturadas de SH, marinho e light da marca lebre. ....	16
FIGURA 2.5 – A esquerda a filtragem, e a direita a solução filtrada. ....	17
FIGURA 2.6 – Esquema de Preparo de amostras de SHs para gravimetria, e análises no LIBS. ....	18
FIGURA 2.7 – a) obtenção de imagens de SHs de marcas diferentes e b) misturas de cada marca com diferentes proporções de sal marinho. ....	20
FIGURA 2.8 – Placa de vidro com amostras dos três sais para análise sequencial no Raman. ....	21
FIGURA 2.9 – Placas de vidro com 21 amostras, sendo em triplicata das sete marcas de SHs, e 3 amostras do Branco (cola instantânea) para análise no LIBS. ....	22
FIGURA 2.10 – Scores da PC1 x PC2. ....	25
FIGURA 2.11 – Loadings da PC1 x PC2. ....	26
FIGURA 2.12 – Scores da PC1 x PC2 identificando os SHs. ....	27
FIGURA 2.13 – Scores da LV1 x LV2. ....	28
FIGURA 2.14 – Loadings da LV1 x LV2. ....	28
FIGURA 2.15 – Espectros dos dados brutos das amostras de SH. ....	30
FIGURA 2.16 – Espectros dos dados brutos das amostras de Light. ....	30
FIGURA 2.17 – Espectros dos dados brutos das amostras de NaCl. ....	31
FIGURA 2.18 – Espectros médios dos sais avaliados. ....	32
FIGURA 2.19 – PCA de diferentes sais da mesma marca. ....	32

FIGURA 2.20 – Espectros das soluções saturadas dos diferentes sais da marca Lebre.....	33
FIGURA 2.21 – Espectros do sólido insolúvel do sal do Himalaia da marca Lebre.....	34
FIGURA 2.22 – Espectros dos dados brutos de SHs de marcas diferentes. ....	35
FIGURA 2.23 – Espectros médios de sais do himalaia de marcas diferentes. ...	35
FIGURA 2.24 – PCA das amostras de sais do himalaia de marcas diferentes. ..	36
FIGURA 2.25 – Espectros dos dados brutos de todas as amostras de SHs das marcas diferentes.....	37
FIGURA 2.26 – Espectros médios de todas as marcas de SHs. ....	38
FIGURA 2.27 – Espectros de LIBS dos resíduos insolúveis das amostras de SHs. ....	41
FIGURA 2.28 – PCA dos sólidos insolúveis de SHs analisados por LIBS. ...	42
FIGURA 3.1– Amostras de açúcar da marca União: Açúcar mascavo (Mascavo), açúcar demerara (Demerara) e açúcar cristal orgânico (Orgânico). ....	50
FIGURA 3.2 – Amostras de açúcar Mascavo de diferentes marcas. ....	51
FIGURA 3.3 – Preparo das amostras de açúcar para análise no Raman. ....	51
FIGURA 3.4– Solução saturada do açúcar mascavo da marca União com corpo de fundo.....	52
FIGURA 3.5– Esquema do Preparo das amostras de Mascavo para análise no IV. ....	53
FIGURA 3.6– Espectros dos dados brutos de Mascavo. ....	56
FIGURA 3.7– Espectros dos dados brutos de Demerara. ....	57
FIGURA 3.8– Espectros dos dados brutos de Demerara. ....	57
FIGURA 3.9 – Espectros médios dos açúcares avaliados. ....	58
FIGURA 3.10 – PCA dos açúcares avaliados. ....	59
FIGURA 3.11 – Espectros de IV dos dados brutos dos resíduos das amostras de mascavo. ....	61
FIGURA 3.12 – Espectros médios de IV dos mascavos avaliados.....	62

FIGURA 3.13 – Espectros de IV dos dados brutos em função da Absorbância.	64
FIGURA 3.14 – PCA dos dados de IR dos insolúveis de mascavo.....	64
FIGURA 3.15 – Gráfico das variáveis espectrais dos insolúveis de mascavo avaliados.....	65
FIGURA 3.16 – Loadings da PC2 dos insolúveis de mascavo avaliados.....	65
FIGURA 4.1– Amostras de óleos.....	70
FIGURA 4.2 – Amostras de Azeites de Dendê de diferentes marcas.....	71
FIGURA 4.3 – Espectros dos dados brutos dos óleos avaliados. ....	73
FIGURA 4.4 – Espectros médios dos óleos avaliados.....	74
FIGURA 4.5 – Espectros Raman obtidos a partir de ácido linoleico, padrões autênticos de ácido oleico e análise de cártamo.....	75
FIGURA 4.6 – PCA dos óleos avaliados. ....	76
FIGURA 4.7 – Espectros dos dados brutos dos Dendês avaliados.....	76
FIGURA 4.8 – Espectros médios dos Dendês avaliados. ....	77
FIGURA 4.9 – PCA dos Dendês avaliados.....	77

## RESUMO

ESTRATÉGIAS QUIMIOMÉTRICAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E IMAGENS DIGITAIS PARA ANÁLISE DE SAL DO HIMALAIA, AÇÚCAR MASCAVO E AZEITE DE DENDÊ. As técnicas de espectroscopia vibracional e as imagens digitais, ambas associadas à quimiometria, encontram grande aplicação na análise de alimentos. A modificação de matrizes alimentícias seja por derivatização, partição, pré-concentração, abertura, secagem ou outro processo, pode ainda auxiliar na diminuição dos interferentes presentes nas amostras ampliando a capacidade de análise por espectroscopia vibracional. Neste trabalho foram propostas 3 aplicações: 1) avaliação de amostras comerciais de sal do Himalaia utilizando imagens digitais, espectroscopia Raman, e pré-extração de componentes pouco solúveis para avaliação por LIBS; 2) avaliação do potencial da espectroscopia Raman para detecção de adulteração em açúcar mascavo e do potencial do FTIR para discriminação de amostras utilizando componentes pouco solúveis extraídos das amostras; 3) avaliação de amostras comerciais de azeite de dendê por espectroscopia Raman.

Palavras chaves: Quimiometria, espectroscopia vibracional, imagens digitais, sal do Himalaia, açúcar mascavo, azeite de dendê.

## ABSTRACT

CHEMOMETRIC STRATEGIES USING VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND DIGITAL IMAGING FOR THE ANALYSIS OF HIMALAYAN SALT, BROWN SUGAR AND PALM OIL. Vibrational spectroscopy and digital imaging techniques, when combined with chemometric analysis, are widely applicable in food analysis. The modification of food matrices, whether through derivatization, partitioning, pre-concentration, digestion, drying, or other processes, can help reduce the presence of interfering substances in the samples, thereby improving the analytical performance of vibrational spectroscopy. In this work, 3 applications are proposed: 1) evaluation of commercial Himalayan salt samples using digital imaging, Raman spectroscopy, and pre-extraction of poorly soluble compounds for LIBS analysis; 2) assessment of Raman spectroscopy for detecting adulteration in brown sugar, as well as the potential of FTIR spectroscopy for discriminating samples based on poorly soluble compounds extracted from them; 3) evaluation of commercial palm oil samples by Raman spectroscopy.

Key words: Chemometrics, vibrational spectroscopy, digital imaging, Himalayan salt, brown sugar, palm oil.

## SUMÁRIO

1 -	INTRODUÇÃO .....	2
1.1 -	Quimiometria.....	4
1.1.1 -	Análise de Componentes Principais (PCA) .....	5
1.1.2 -	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA) .....	6
1.2 -	Objetivo: .....	7
1.3 -	Materiais e métodos.....	8
2 -	SAL DO HIMALAIA .....	11
2.1 -	Objetivo específico:.....	15
2.2 -	Metodologia.....	15
2.2.1 -	Obtenção das amostras.....	15
2.2.2 -	Preparo das amostras.....	16
2.2.3 -	Análises das Amostras.....	20
2.2.4 -	Tratamento quimiométrico dos dados espectrais e de imageamento .....	22
2.3 -	Resultados e Discussão.....	25
2.3.1 -	Imageamento de SHs.....	25
2.3.2 -	Análises de Sais por Raman.....	29
2.3.3 -	Gravimetria para os SHs .....	39
2.3.4 -	LIBS .....	40
2.4 -	Conclusão dos sais.....	42
3 -	AÇÚCAR MASCAVO .....	46
3.1 -	Objetivo específico:.....	50
3.2 -	Metodologia.....	50
3.2.1 -	Obtenção das amostras de açúcar.....	50
3.2.2 -	Preparo das amostras.....	51
3.2.3 -	Análises das Amostras.....	54
3.2.4 -	Tratamento quimiométrico dos dados espectrais .....	54
3.3 -	Resultados e Discussão.....	56
3.3.1 -	Análises dos açúcares feitas por Raman .....	56

3.3.2 - Gravimetria realizada para os açúcares Mascavos.....	59
3.3.3 - Análise de sólidos insolúveis de mascavos por IV .....	61
3.4 - Conclusão dos açúcares .....	66
4 - AZEITE DE DENDÊ.....	68
4.1 - Objetivo específico:.....	70
4.2 - Metodologia.....	70
4.2.1 - Obtenção das amostras .....	70
4.2.2 - Preparo das amostras de óleos para Raman .....	71
4.2.3 - Análises das amostras no Raman .....	71
4.2.4 - Tratamento quimiométrico dos dados espectrais .....	71
4.3 - Resultados e Discussão.....	73
4.4 - Conclusão do Dendê.....	78
5 - CONCLUSÃO .....	80
6 - REFERÊNCIAS.....	82

## Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

---

## 1 - INTRODUÇÃO

Os métodos analíticos baseados em espectroscopia vibracional possuem diversas aplicações, tanto para quantificação como para caracterização de amostras. Esses métodos se baseiam na interação entre a luz e a matéria, podendo ocorrer absorção ou espalhamento, dependendo da técnica, mas ambos os fenômenos promovem alterações no estado vibracional das moléculas. As principais técnicas vibracionais são o infravermelho médio (MIR, do inglês *Mid Infrared*) e o infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*), que se baseiam em processo de absorção, e a espectroscopia Raman, baseada no processo de espalhamento da radiação eletromagnética (EMBER et al., 2017; LARKIN, 2011).

A espectroscopia no infravermelho é caracterizada pelo fenômeno de absorção da luz por moléculas orgânicas e espécies inorgânicas na faixa do comprimento de onda no intervalo de 12500 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . A diferença entre o NIR e o MIR é a faixa de comprimento de onda destas espectroscopias, de 12500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (MEDHAM et al., 2002). Quando moléculas orgânicas absorvem radiação no MIR, seus modos vibracionais são excitados, já no NIR, ocorrem excitações por combinação de vibrações fundamentais ou *overtones* de um mesmo modo vibracional. Espécies inorgânicas contendo átomos mais pesados absorvem em frequências mais baixas, usualmente entre 400 e 10  $\text{cm}^{-1}$ .

Por serem técnicas de análise não destrutiva e fornecer ao pesquisador diversas informações sobre os componentes da amostra, as espectroscopias no infravermelho vem ganhando destaque na análise do controle de qualidade na indústria alimentícia, pois ela é uma técnica rápida e que não consome reagentes agressivos ao meio ambiente, evitando dessa forma o descarte de resíduos pela indústria. Porém mesmo sendo técnicas eficientes, a aplicação das espectroscopias

pias MIR e NIR em amostras alimentícias com alto teor de água são limitadas por causa das fortes absorções da própria água (VAN DE VOORT, 1992). Enquanto a região do infravermelho médio é eficiente na identificação de grupos funcionais e um grande número de bandas espectrais sejam detectadas na região, a espectroscopia no infravermelho próximo é bastante útil na quantificação de substâncias e parâmetros em análises de rotina, tais como água, proteínas, hidrocarbonetos de baixa massa molar e gorduras em produtos de indústrias agrícolas, alimentícias, petrolíferas e químicas (SKOOG et al., 2009).

Apesar da espectroscopia Raman também ser de natureza vibracional, esta difere do IR e NIR pela maneira que a energia é transferida para a molécula (ou da molécula, no caso de espalhamento anti-Stokes). Os espectros Raman são derivados do espalhamento que ocorre pela interação das moléculas de uma amostra com a dispersão inelástica da luz (EMBER et al., 2017; LARKIN, 2011).

Dentro da indústria alimentícia faz-se necessária a fiscalização e controle de qualidade para se entregar um produto com qualidade garantida, e evitar que produtos com alto valor comercial sejam adulterados. Por isso, fazer uso de técnicas que viabilize a fiscalização e tenha um baixo custo é de extrema importância (TEYE et al., 2013).

Dentre a diversidade de produtos alimentícios que estão na mesa da população brasileira, foram escolhidos o sal do Himalaia, o açúcar mascavo, e o azeite de dendê para estudo e análise, uma vez que estes possuem alto valor agregado e características físicas de fácil manuseio, o que facilita a adulteração. O alto valor agregado destes produtos é justificado a seguir: o sal do Himalaia, embora tenha praticamente a mesma quantidade de sódio do sal marinho convencional, possui um apelo comercial de ser “mais saudável”, o que encarece seu preço, além da logística, pois vem do Himalaia. O açúcar mascavo também possui apelo de ser mais saudável, o que neste caso se mostra real e, apesar de

possuir praticamente a mesma quantidade de açúcar, ele retém parte de vitaminas e minerais, além de passar por menor processamento químico em sua produção. O azeite de dendê, também conhecido como óleo de palma, apesar de ser o óleo vegetal mais produzido no mundo, possui baixa produção e alta demanda no Brasil, sobretudo na culinária baiana, elevando seu preço (DA SILVA et al., 2021; LOYOLA, 2020; PARAZZI et al., 2009; GAINO e SILVA, 2011; ALMEIDA et al., 2019; RIVAL e LEVANG, 2015).

## 1.1 - Quimiometria

A quimiometria é conhecida como uma ferramenta útil aos químicos, desde o planejamento experimental até a análise dos dados obtidos. A busca por ferramentas matemáticas e estatísticas capazes de extrair o máximo de informação útil de um conjunto abstrato de dados químicos foi a causa principal do surgimento da quimiometria (FERREIRA, 2015). Com os inúmeros avanços de técnicas instrumentais de análise, o conjunto de informações químicas geradas expandiu-se exponencialmente, pois além de fornecer dados químicos em um curto intervalo de tempo houve um significativo aumento na qualidade dos dados.

Técnicas instrumentais de análise, como as espectroscopias vibracionais, não fornecem dados diretos de resultados de análise, mas sim informações químicas dadas através de curvas e picos presentes em espectros, as quais deverão ser processadas para uma dada finalidade. Tais informações não poderiam ainda ser obtidas empregando métodos clássicos de análise univariada, a qual só pode ser aplicada se existir seletividade (o composto de interesse deve gerar um sinal livre de interferência). Quando não há seletividade, ou seja, sinais sobrepostos do analito de interesse com interferentes, métodos multivariados são necessários. Tais métodos fazem uso de uma parte do espectro, ou do espectro todo (HELPER et al., 2006).

Dentre os métodos de análise multivariada empregados em quimiometria, daremos ênfase nesse projeto na análise exploratória por Análise de Componentes Principais (PCA) e na Regressão por Quadrados Mínimos Parciais para Análise Discriminante, a qual é uma técnica supervisionada de classificação (PLS-DA).

### **1.1.1 - Análise de Componentes Principais (PCA)**

De acordo com FERREIRA (2015), PCA é um método utilizado para projetar os dados multivariados em um espaço de menor dimensão sem que as relações entre as amostras sejam afetadas. Tal técnica nos permite, dessa forma, otimizar a interpretação e visualização dos dados obtidos na análise, obtendo informações relevantes e interpretando as diferenças existentes entre as amostras e as relações entre as variáveis. As dimensões desse novo espaço são denominadas componentes principais (PC), sendo ortogonais entre si, ou seja, contém diferentes informações sobre as amostras, dessa forma é possível visualizar a informação de dados multivariados em gráficos bi ou tridimensionais, sem perda significativa das informações contidas nos dados.

A PCA é uma técnica quimiométrica de análise exploratória, dessa forma ela não nos fornece nenhuma informação a respeito da identidade da amostra. Em termos matemáticos, no uso da PCA emprega-se expressões algébricas matriciais, dada pela equação 1:

$$X=TL^t + E \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde X é a matriz de dados (amostras x variáveis), decomposta no produto de duas outras matrizes, uma denominada de escores (T) e outra de pesos (L), somada com uma matriz erro ou resíduo (E). Os escores representam a relação entre as amostras e os pesos as relações entre as variáveis. Matematicamente, os pesos são os cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e os componentes principais (PC), representando, portanto, o quanto cada variável

original contribui para uma determinada PC. A primeira componente principal (PC1) é traçada no sentido da maior variação no conjunto de dados; a segunda (PC2) é traçada ortogonalmente à primeira, com o intuito de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1 e assim por diante; enquanto os escores representam as relações de similaridade entre as amostras (SOUZA e POPPI, 2012).

### **1.1.2 - Regressão por Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA)**

No que se refere aos métodos de regressão aplicados à análise por MIR ou NIR, o método de regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) é o mais utilizado. O método PLS tem se tornado uma ferramenta extremamente útil e importante em muitos campos da química, como na físico-química, química analítica, química medicinal e no controle de processos industriais (FERREIRA et al., 1999).

Uma das características do PLS consiste na redução dos espaços em relação às medidas originais, com diferenciação na decomposição da matriz  $X$  quando comparado ao PCA, onde a solução é direcionada à propriedade de interesse a ser determinada e, por esse motivo, a ortogonalidade não é garantida, e as novas dimensões são chamadas de variáveis latentes, ao invés de componentes principais em que se deseja analisar. Ao contrário de outros métodos de regressão, o PLS consiste em uma única etapa na qual se relaciona as informações da matriz  $X$  e as propriedades de interesse do vetor  $y$ , que contém os valores de referência (FERREIRA, 2015). Do ponto de vista matemático o PLS, utiliza basicamente os mesmos aspectos do método PCA, porém é aplicada uma nova variável ( $q$ ), chamada de vetor de regressão. As equações 2 e 3, representam a expressão para o emprego do PLS:

$$X = T_A L_A^T + E \rightarrow X = X_A + E \quad (\text{Equação 2})$$

$$y = T_A q + e \quad (\text{Equação 3})$$

Dessa forma, cada variável latente que relaciona X e a propriedade de interesse y, é obtida maximizando a covariância entre os escores T, da matriz X e y.

O PLS-DA é uma variante do PLS, onde o vetor de predição y traz informações sobre as classes das amostras, ao contrário de valores contínuos de determinadas propriedades. Assim, é possível utilizar o PLS-DA, após a calibração apropriada para a predição de classes de amostras, por exemplo, para checar a autenticidade de um produto.

## **1.2 - Objetivo:**

Avaliar o potencial de imagens digitais e espectroscopias vibracionais juntamente com a quimiometria para avaliação de adulteração em amostras alimentícias: sal do Himalaia, açúcar mascavo e azeite de dendê.

### 1.3 - Materiais e métodos

Os seguintes equipamentos e softwares estão disponíveis e foram utilizados:

- Espectrômetro Raman B&W Tek modelo BWS 415-785H, acoplado a um microscópio BAC151B com objetiva 20x, e acoplado a uma esfera de integração B&W Tek BCR 100A 9.5. Os dados foram recolhidos em um computador gerenciado pelo software B&WSpec 3.27;

- Software Matlab 2010a com o PLS\_Toolbox 5.2;

- Balança analítica SHIMADZU modelo AUW 220D com precisão de 0,01 mg;

- Lavadora Ultrassônica da UNIQUE, modelo MaxiClean 1450;

- Centrífuga KASVI PRP/PRF com 8 tubos, velocidade 4000 Rpm;

- Analisador de humidade da SHIMADZU, modelo MOC63u;

- Scanner Samsung scx-4600;

- Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Laser (LIBS), modelo J200 da Applied Spectra (Fremont, CA, EUA), operado por meio do software Axiom 2.5.

- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier com acessório de reflectância total atenuada (ATR), Shimadzu modelo IR Prestige-21;

Para análise direta em cristais individuais, foi utilizado um spot de laser de 50  $\mu\text{m}$  do equipamento i-Raman da B&W Tek, com laser em 785 nm e detecção entre 130 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ , acoplado a um microscópio BAC151B com objetiva 20x (FIGURA 2.6 – B) e para soluções e amostras líquidas, acoplado a

uma esfera de integração B&W Tek BCR 100A 9.5, como mostrado na FIGURA 2.6 – C.

FIGURA 1.1 – Equipamento Raman: A – armário, PC e parte externa do Raman; B – microscópio; C – adaptador da cubeta.



FONTE: O autor (2025)

O equipamento de Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) utilizado foi o modelo LIBS J200 da Applied Spectra (Fremont, CA, EUA), operado por meio do software Axiom 2.5. Este sistema é composto por um laser Nd:YAG (Quantel Ultra, Bozeman, MT, EUA) com comprimento de onda de 1064 nm, duração de pulso de 5 ns e energia máxima de 100 mJ por pulso. A análise espectral é realizada por um espectrômetro com 6 canais de dispositivo de carga acoplada (CCD), que registra informações na faixa de 186 a 1042 nm, com resoluções específicas para cada canal. Os parâmetros operacionais ajustáveis incluem a energia do pulso do laser, que varia de 0 a 100 mJ; o tempo de atraso, que pode ser ajustado de 0 a 2  $\mu$ s; e o tamanho do ponto do laser, ajustável entre 50 e 250  $\mu$ m. A amostra é movimentada por um estágio XYZ programável, que é integrado a um sistema de captura de imagem com uma câmera CMOS colorida de resolução 1280x1024 pixels para visualização e alinhamento precisos. Para a identificação das linhas de emissão características dos elementos químicos, foi utilizado o software Aurora versão Rev 2.0.

## **Capítulo 2 – SAL DO HIMALAIA**

---

## 2 - SAL DO HIMALAIA

A fonte principal para obtenção de sal do Himalaia é a mina de Khewra, em Punjab no Paquistão, como o próprio nome do sal sugere, esta e outras minas estão localizadas nas regiões do Himalaia (DUGGAL et al., 2015). Este sal se difere dos demais, por não passar por nenhum processo químico antes de seu consumo, sendo assim é mais natural (SARKER et al., 2016).

O sal rosa do Himalaia também conhecido como sal gema, é extraído de minas subterrâneas que um dia foram submersas pela água do mar formando um depósito de sal ao evaporar, e por se encontrarem em contato com rochas sedimentares, possuem composição química um pouco diferente dos sais comuns (SARKER et al., 2016; DE MELO et al., 2008).

O sal rosa apresenta em sua composição majoritariamente NaCl e minerais vestigiais como Fe, Ca, K, Mg, Mn, entre outros que podem por sua vez atribuir colorações diversas para seus cristais, como transparente, branca, rosa e avermelhada (RAHMAN et al., 2010). O sal que possui a coloração rosa-da é a versão mais utilizada para fins comerciais (DA COL, 2013).

Já é de conhecimento público os malefícios que o consumo excessivo de sódio podem causar no ser humano, como por exemplo, o aumento de doenças cardiovasculares, hipertensão arterial sistêmica, problemas renais, obesidade, diabetes, entre outras. Muito do sódio consumido se deve ao aumento do consumo de alimentos processados e ultraprocessados, contendo alto teor de sódio, além do próprio uso do sal de cozinha. A quantidade de sódio recomendada pela OMS (Organização Mundial de Saúde), é 500 mg por dia, o que equivale a 1,2 g de sal (NaCl), necessários para uma boa nutrição, mas esta permite um consumo de até 2000 mg de sódio por dia, que equivale a 5 g de sal, porém, estima-se que parte da população brasileira ultrapasse 10 g de sal/dia (FÉLIX et al., 2022; NILSON et al., 2021; MILL et al., 2021; DE MORAES et al., 2016;).

O sal rosa do Himalaia tem maior apelo comercial, visto que existe um mito popular de que este é mais saudável por possuir menor quantidade de sódio e mais minerais, comparado ao sal comum de mesa. Sendo assim, algumas pesquisas foram selecionadas para comparar e comprovar essas afirmações e são descritas a seguir:

Em 2020 foi publicado um trabalho que compara sais de marcas brasileiras e trabalhos realizados com sais do Himalaia do Paquistão. Foi concluído que quando comparados aos sais do Himalaia dos trabalhos de referência, os sais brasileiros possuem alguns minerais em comum, Mg, S e Ca, em níveis de traços, Al, Si, Br e Sr. Mas a presença de Fe significativa só foi encontrada em uma marca brasileira, e essa é uma característica dos cristais rosa dos sais do himalaia. Eles separaram os cristais brancos dos rosas/vermelhos do sal do Himalaia e chegaram ao resultado de que os cristais brancos de sal do Himalaia possuem alto grau de similaridade com os sais brasileiros. Sendo assim, seria muito difícil saber se o sal do Himalaia foi adulterado com cristais de sal branco (KUHN et al., 2020).

O trabalho de FAYET-MOORE et al. (2020) abordou o estudo sobre a composição mineral de diferentes marcas comerciais vendidas na Austrália. A pesquisa se baseou em avaliar a quantidade de minerais nutritivos e não nutritivos em 31 amostras de sal rosa e uma amostra de sal de mesa iodado para comparação. A análise quantitativa de 25 minerais foi obtida por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). O estudo revelou que o sal rosa contém uma grande variação de minerais nutritivos, como cálcio, magnésio, potássio, manganês e ferro, em níveis significativamente superiores ao sal de mesa iodado. Em contrapartida apresentou níveis de minerais não nutritivos mais elevados que o sal branco, como Al, Ba, Si e S. Também pôde-se observar que o sal rosa contém menos sódio que o sal branco comum. Embora o sal rosa possa conter mais minerais, seu consumo deve ser moderado e controlado para

evitar riscos de saúde associados aos minerais não nutritivos e alta ingestão de sódio.

Segundo YADAV et al. (2023) com o apelo comercial e das mídias sociais, o aumento de marcas de diferentes tipos de sais tem feito com que as pessoas busquem substituir o sal comum, por opções como o sal do himalaia. No estudo realizado, é mostrado à exploração nos preços, perfil elementar e fortificação de sais como, sal rosa, sal preto, sal do Himalaia, entre outros vendidos na Índia. Sua conclusão foi que existe uma grande variedade nas concentrações dos minerais que deveriam ser benéficos e motivo pelo qual existe a busca por esses alimentos, que estes precisam ser avaliados minuciosamente, pois, apresentam baixas concentrações, e não são suficientes para trazer benefícios a saúde.

Recentemente foi publicado um estudo experimental com ratos, para investigar como o sal rosa (do Himalaia) e o glutamato monossódico, podem afetar o metabolismo em termos de saúde geral, funções orgânicas e processos bioquímicos. O foco está em determinar se esses ingredientes, amplamente consumidos, têm impactos positivos ou negativos quando ingeridos em quantidades moderadas. A conclusão sobre o sal rosa é de que este não traz malefícios, mas que necessita fazer mais estudos investigativos (ALHARBI et al., 2024).

Outro estudo publicado recentemente se trata de uma análise detalhada da composição mineral, estrutura cristalina e propriedades dielétricas de três tipos de sal: Sal de Bambu, Sal do Himalaia e Sal Ba'kelalan. Observando apenas os resultados do sal do Himalaia pode-se concluir que, a partir das análises de Dispersão de raios X (sigla do inglês XRD) é possível comprovar que a estrutura cristalina do sal do Himalaia é cúbica de face centrada, assim como o NaCl, pela composição mineral por Fluorescência de raios X (sigla do inglês XRF), temos que a composição principal deste é Na e Cl, mas também são observados Mg, S, Si, Ca, K, Al e Fe como elementos vestigiais (MENG et al., 2024).

A partir dos estudos citados anteriormente, é possível concluir, que o sal do Himalaia não é “mais saudável” que o sal marinho, pois, apesar de possuir menor quantidade de Na, ainda assim possui alta concentração deste, o que se utilizado em grande quantidade pode trazer malefícios a saúde também, e mesmo possuindo minerais nutritivos que podem ser benéficos, não possuem concentrações significativas para ser algum diferencial em termos de nutrição. Logo, seu uso deve ser moderado assim como qualquer outro sal.

Isso leva a afirmação que a busca pelo sal rosa do Himalaia e seu valor agregado, se deve a forte apelo comercial, pelo fato deste não passar por refinamentos e processos químicos, e por sua logística devido ser encontrado apenas no Paquistão. Existem estudos quanto à composição química elementar, e físico-química do sal do Himalaia. Mas, faz-se necessária uma metodologia e técnica para análise de controle de qualidade deste produto.

## 2.1 - Objetivo específico:

Determinação da autenticidade do sal do Himalaia.

## 2.2 - Metodologia

### 2.2.1 - Obtenção das amostras

As amostras foram obtidas em pontos comerciais, como supermercados e atacadistas em São Carlos (SP) e em Manaus (AM).

Para os primeiros testes, utilizaram-se diferentes sais da mesma marca (FIGURA 2.1). E para comparação dos Sais do Himalaia (SHs), utilizou-se sais de marcas diferentes como é descrito na FIGURA 2.2.

FIGURA 2.1 – Amostras de sais da marca Lebre: SH (Him), sal marinho (NaCl), e sal light (Light).



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 2.2 – Amostras de SHs de marcas diferentes.



FONTE: O autor (2025)

## 2.2.2 - Preparo das amostras

### 2.2.2.1 - Preparo das amostras para o Raman

Foi realizada análise direta nas amostras puras, por espectroscopia Raman. Para isso, o único preparo de amostra, foi maceração, quando a amostra possui cristais muito grandes, como no caso do sal marinho grosso (FIGURA 2.3) e para SHs, com o intuito de se obter uma amostra mais homogênea.

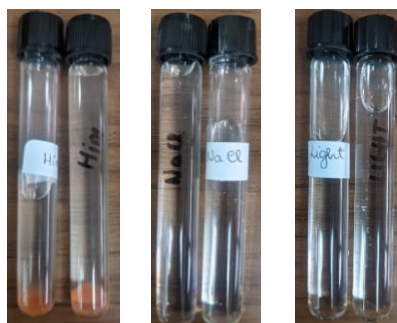
FIGURA 2.3 – Preparo de amostra de sal grosso para análise no Raman.



FONTE: O autor (2025)

Um teste de solubilidade foi realizado fazendo preparo de soluções, para os três tipos de sais diferentes da marca Lebre. A solubilidade do NaCl à 20° C é 36 g/100 g de água. Logo, para 20 mL de água são necessários 7,2 g de NaCl.

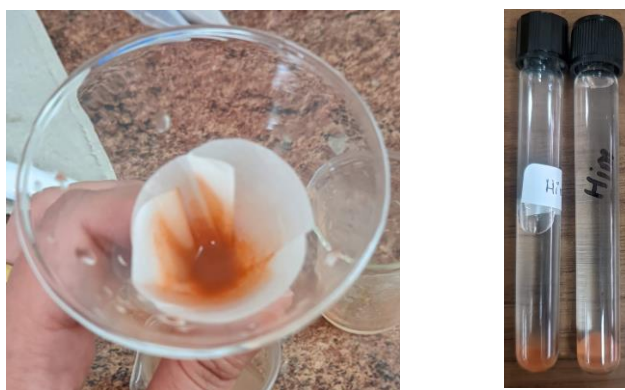
FIGURA 2.4 – Soluções saturadas de SH, marinho e light da marca lebre.



FONTE: O autor (2025)

A solução saturada de SH formou um corpo de fundo de aspecto terroso, e foi filtrada para poder ser analisada no Raman como mostra a FIGURA 2.5.

FIGURA 2.5 – A esquerda a filtragem, e a direita a solução filtrada.



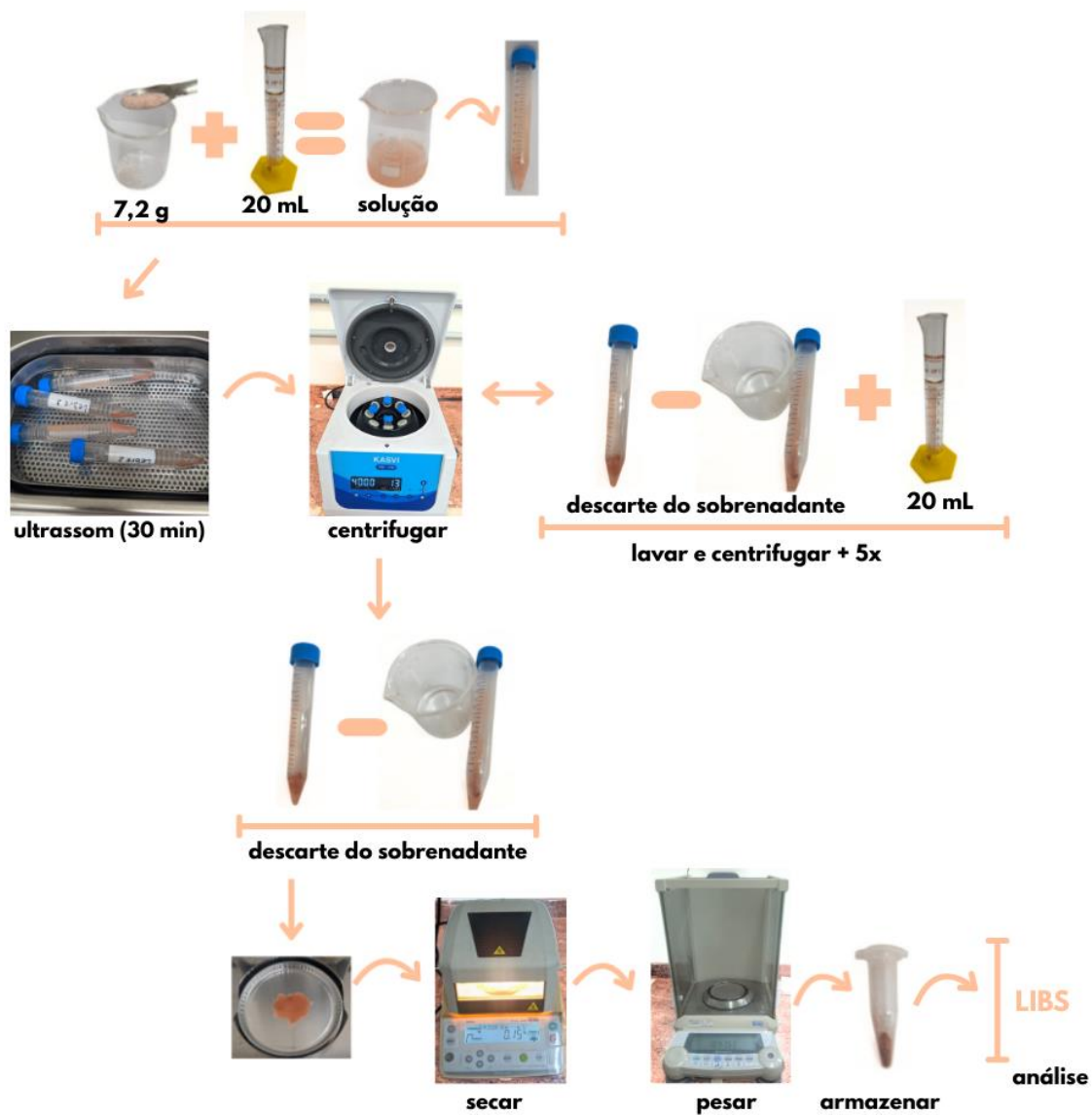
FONTE: O autor (2025)

Após testes iniciais, foram realizadas análises diretas em SHs de três tipos diferentes de marcas (Lebre, Bombay e NaturalLife), após avaliar os resultados obtidos pelo Raman, deu-se continuidade as demais análises para todas as 7 marcas de SHs encontradas no supermercado, Lebre (Lb), Bombay (Bb), Br Spices (Br), Dubom (Db), NaturalLife (Nat), Nut's (Nut), e Viva Vitta (Vv), com o objetivo de fazer a contagem dos cristais dos SHs que apresentam espalhamento no Raman em relação as que não apresentam (dados em %).

#### **2.2.2.2 - Preparo das amostras para Gravimetria e LIBS**

Sabendo que a solução de SH forma um corpo de fundo, foi realizado um método para solubilizar os SHs de marcas diferentes com a finalidade de realizar gravimetria (% de resíduo em relação ao g de resíduo/g do sal) para o sólido insolúvel em triplicata, utilizando o procedimento da FIGURA 2.6, e análises para saber a composição do sólido insolúvel por LIBS.

FIGURA 2.6 – Esquema de Preparo de amostras de SHs para gravimetria, e análises no LIBS.



FONTE: O autor (2025)

Para cada resíduo pesado e seco, foi feito o cálculo de % da seguinte maneira:

$$\% \text{ insolúveis} = (PI - PS) \times 100 / PA$$

PS: Peso do prato de alumínio

PI: Peso do prato de alumínio com o insolúvel

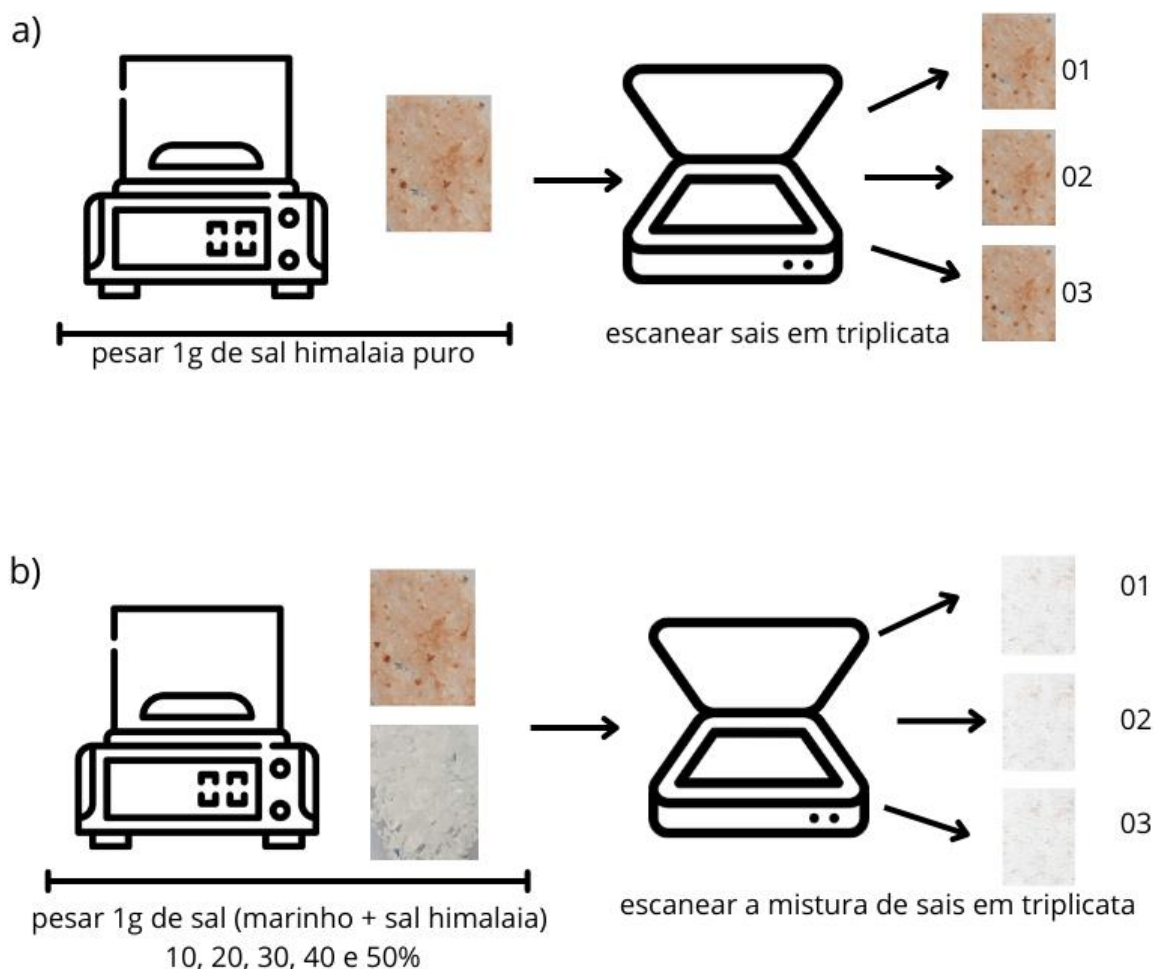
PA: Peso da Amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Levando em conta que para cada marca, foi realizada a gravimetria em triplicata, os resultados tabelados, estarão como média e desvio padrão.

### **2.2.2.3 - Preparo das amostras para Imageamento**

Foram obtidas imagens de 7 marcas comerciais de SHs em triplicata, e das proporções de 10, 20, 30, 40 e 50% de cada marca com sal marinho comum (FIGURA 2.7). Foi utilizado um scanner Samsung SCX-4600, e as imagens foram obtidas com resolução de 600 dpi, salvas em bitmap. As amostras foram misturadas entre cada obtenção de imagem das triplicatas, com o objetivo de mudar os cristais de posição. Além, de utilizar um peso em cima da escanner, como um livro grande ou bloco de folhas de papel A4.

FIGURA 2.7 – a) obtenção de imagens de SHs de marcas diferentes e b) misturas de cada marca com diferentes proporções de sal marinho.



FONTE: O autor (2025)

## 2.2.3 - Análises das Amostras

### 2.2.3.1 - Análises no Raman

Foram obtidos espectros Raman em diversos cristais individuais, e em soluções saturadas descritas a seguir:

- Para o primeiro teste comparando diferentes tipos de sais da mesma marca, foram obtidos 33 espectros da amostra de SH, 25 espectros de sal marinho, e 34 espectros de sal light (total de 92 espectros);
- Para o segundo teste comparando diferentes tipos de sais da mesma mar-

ca, foram obtidos 20 espectros de cada amostra (SH, sal Marinho, e sal light (total de 60 espectros);

- Para o teste referente às soluções saturada de SH, sal marinho e sal light, foram obtidos 2 espectros de cada amostra, totalizando 6 espectros;
- Para teste referente à comparação de diferentes marcas de SHs (Bb, Lb e Nat), foram obtidos 30 espectros para cada marca, totalizando 90 espectros;
- Para análises referente à comparação de diferentes marcas de SHs (Bb, Br, Db, Lb, Nat, Nut e Vv), foram obtidos 50 espectros para cada marca, totalizando 350 espectros.

As análises correspondentes ao teste 2, foram realizadas de maneira sequencial (SH, sal marinho e sal light), nas mesmas condições e mesmo dia, como mostra a FIGURA 2.8, apenas com o intuito de verificar se havia alguma alteração nos sinais, como, por exemplo, por efeito de umidade, visto que no teste 1 a análise do sal light foi realizada em dia diferente da análise dos outros sais.

FIGURA 2.8 – Placa de vidro com amostras dos três sais para análise sequencial no Raman.



FONTE: O autor (2025)

### 2.2.3.2 - Análise por Espectroscopia de Emissão Óptica Induzida por Laser (LIBS)

A análise foi realizada nas amostras dos resíduos obtidos dos SHs como mostrado na FIGURA 2.6, sendo um total de 21 amostras. Estas foram imobilizadas com cola instantânea (FIGURA 2.9), pois, não possuem quantidade suficiente para fazer pastilha. Os parâmetros para análise foram: Energia = 80 mJ, Delay Time = 1  $\mu$ s, spot size = 100  $\mu$ m.

FIGURA 2.9 – Placas de vidro com 21 amostras, sendo em triplicata das sete marcas de SHs, e 3 amostras do Branco (cola instantânea) para análise no LIBS.



FONTE: O autor (2025)

### 2.2.4 - Tratamento quimiométrico dos dados espectrais e de imageamento

Os dados espectrais do Raman foram organizados em forma de matriz, onde as linhas correspondem às amostras e as colunas às variáveis (sinais correspondentes ao número de onda).

As amostras tratadas foram:

- Sais (total de 85 espectros no primeiro teste), sendo 30 do SH (Him), 25 do sal marinho (NaCl), e 30 do sal light (Light). Onde foram excluídos aleatoriamente 3 espectros de SH e 4 de Light.
- Para o segundo teste foi realizado tratamento quimiométrico da mesma forma que os demais somente para verificar se houve melhor agrupamento na PCA, mas não houve, então não será mostrado seus resultados;
- SHs de diferentes marcas (total de 90 espectros), sendo 30 Bb, 30 Lb, e 30 Nat;
- SHs de diferentes marcas (total de 350 espectros), sendo 50 Bb, 50 Br, 50 Db, 50 Lb, 50 Nat, 50 Nut, e 50 Vv.

Como análise exploratória, foi realizada a Análise de Componentes Principais (PCA) após realizar os pré-processamentos na seguinte ordem: primeira derivada com alisamento (Savitzky–Golay, polinômio de ordem 2 e janela de 15 pontos), normalização pela área e centragem na média.

Para os dados do LIBS, a organização foi feita em forma de matriz, onde as linhas correspondem às amostras e as colunas às variáveis (sinais correspondentes ao comprimento de onda). Para cada amostra, foram obtidos em torno de 128 a 160 espectros, dos quais usou-se a média. O total de espectros tratados foi:

- 21 dos resíduos de SHs, sendo 3 da marca Bb, 3 Br, 3 Db, 3 Lb, 3 Nat, 3 Nut e 3 Vv.

Como análise exploratória, foi realizada a PCA, após excluir as variáveis correspondentes às faixas de sinais do Na e K (588 – 590 nm, e 766 – 771 nm), normalizar os dados pela área, e centragem na média.

Para os dados referentes ao experimento de imageamento, as imagens foram importadas para o Matlab e foi utilizada uma rotina *homemade* para

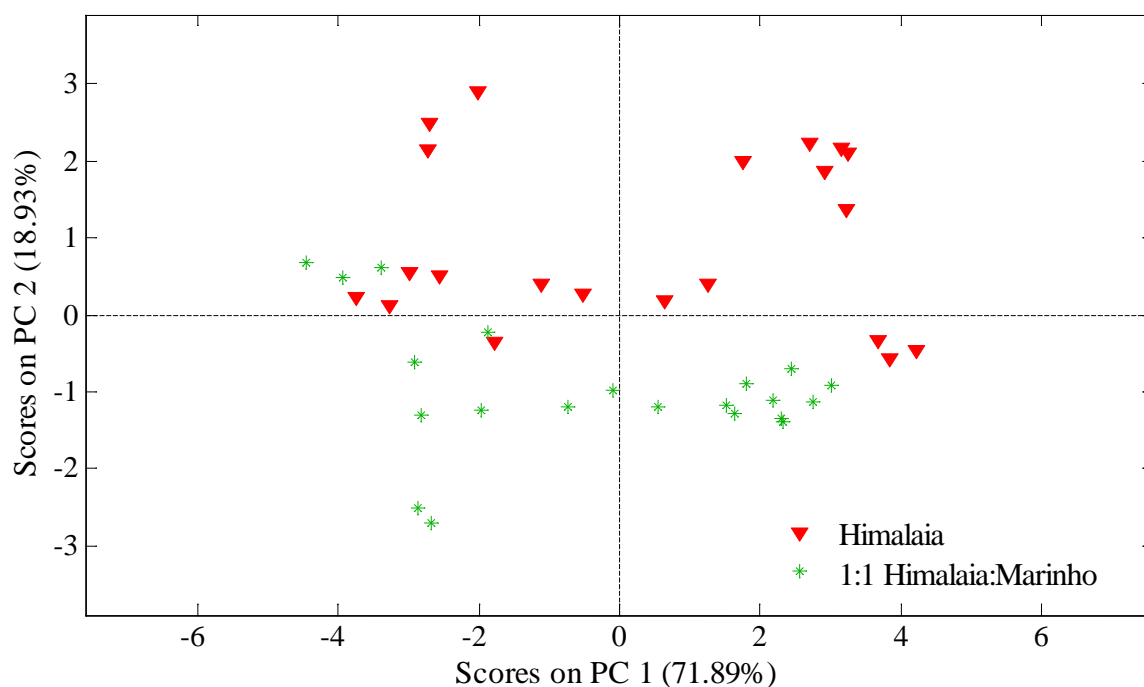
eliminação de sombras, as quais poderiam interferir na avaliação. Para cada imagem foi criado um vetor com os valores médios de R, G e B, os valores médios relativos de R (r), G (g) e B (b), os valores de matiz (H), saturação (S) e valor (V), do sistema HSV, e a porcentagem de pixels contendo cristais rosados. Primeiramente obteve-se uma matriz com 42 amostras/vetores ( $7 \times 3 \times 2 \rightarrow$  marcas x triplicata x puro ou 50 %) e 10 variáveis. Foi realizada uma PCA dos dados com autoescalonamento. Posteriormente, obteve-se uma matriz com 126 vetores ( $7 \times 3 \times 6 \rightarrow$  marcas x triplicata x puro, 10, 20, 30, 40 e 50 %), a partir da qual foi criada uma matriz (126x10) amostras versus variáveis, seguida de análise PLS-DA.

## 2.3 - Resultados e Discussão

### 2.3.1 - Imageamento de SHs

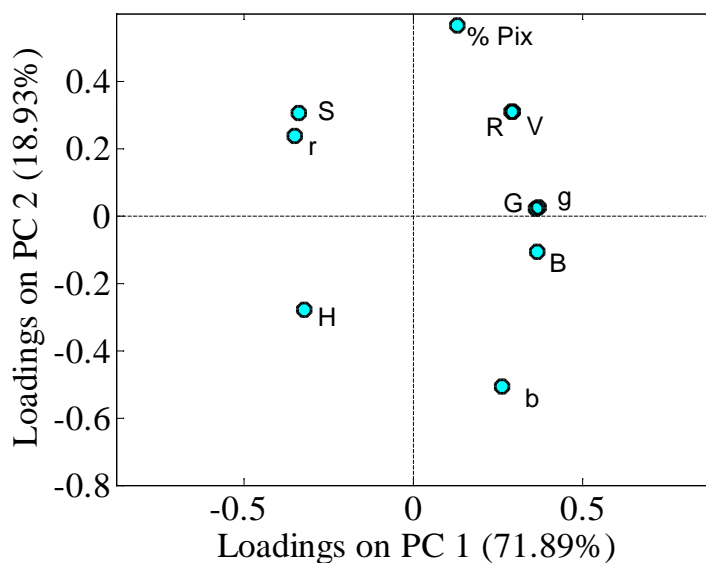
Primeiramente foram obtidos resultados referentes ao experimento da obtenção de imagens em triplicata de 1,0 g de 7 marcas comerciais de SHs, e da proporção 1:1 de cada marca com sal marinho comum, cuja PCA é apresentada na FIGURA 2.10.

FIGURA 2.10 – Scores da PC1 x PC2.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 2.11 – Loadings da PC1 x PC2.



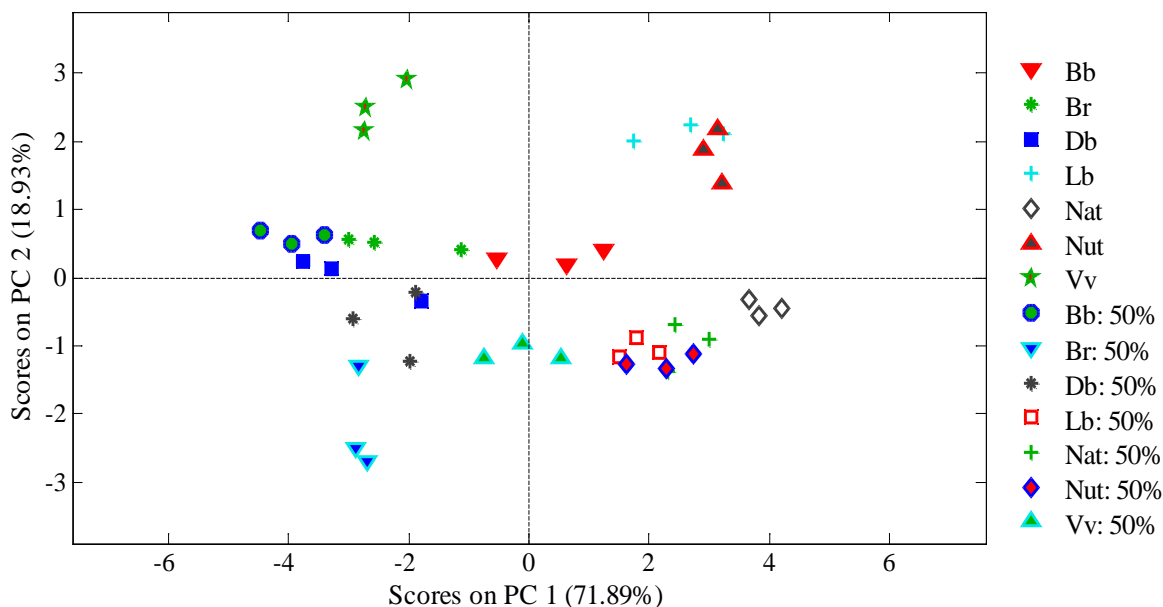
FONTE: O autor (2025)

Na FIGURA 2.10, é possível observar que valores negativos da PC2 são ocupados majoritariamente por amostras contendo 50 % de SH e 50 % sal marinho, enquanto os SHs comerciais puros predominam em valores positivos da PC2. Mais interessante ainda é observar que as 7 marcas comerciais estão sendo analisadas simultaneamente, ou seja, mesmo considerando a diferença entre marcas, é possível observar a adição de 50% de sal marinho. Os *loadings* (FIGURA 2.11) mostram que a % de pixels contendo cristais coloridos é a variável com maior peso de separação na PC2, com amostras comerciais apresentando mais pixels com cristais coloridos do que as das misturas 1:1, como era esperado. Observa-se ainda que os valores do canal vermelho (R e r) são mais elevados para as amostras puras, sendo as do canal azul mais baixo (B e b).

A FIGURA 2.12 traz os *scores* da FIGURA 2.10, porém com indicação de quais amostras são. Visualmente, observou-se que as amostras Lb, Nut e Vv possuíam cores mais fortemente avermelhadas que as marcas Br, Db e Nat, o que corrobora para que a separação na PC2 esteja relacionada a quantidade de cristais coloridos nas amostras. Analisando individualmente cada amostra co-

mercial pura e com a mistura 1:1 com sal marinho, observa-se na FIGURA 2.12 que somente a marca Db e Nat apresentariam alguma dificuldade de separação.

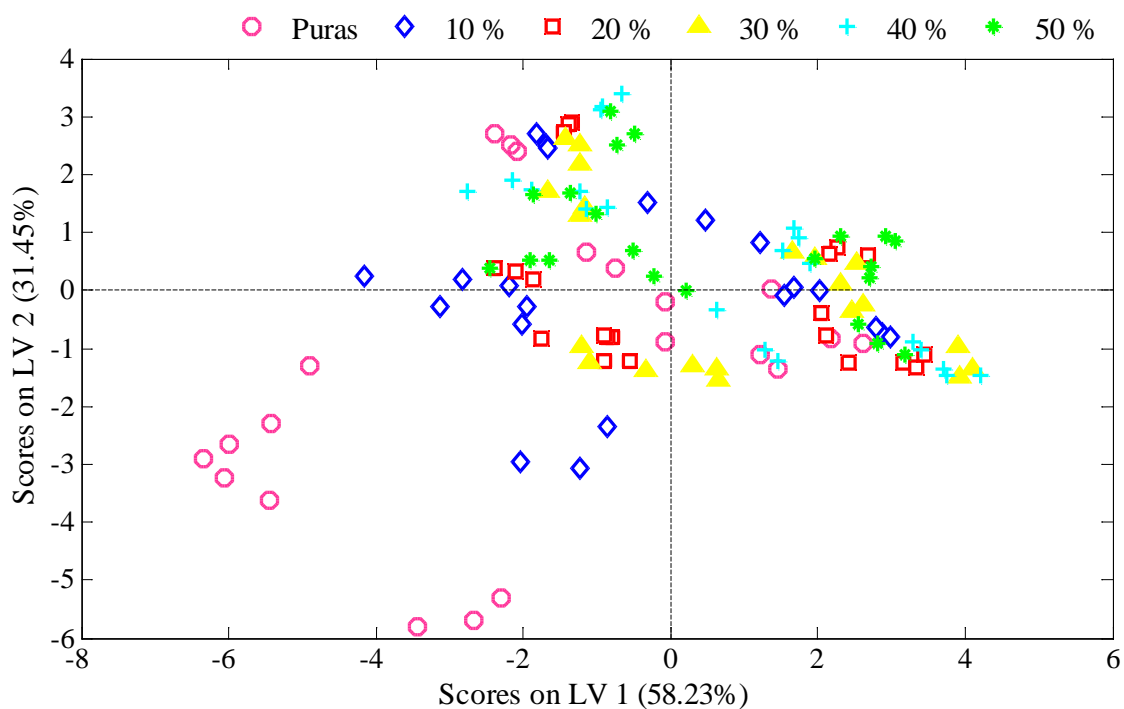
FIGURA 2.12 – Scores da PC1 x PC2 identificando os SHs.



FONTE: O autor (2025)

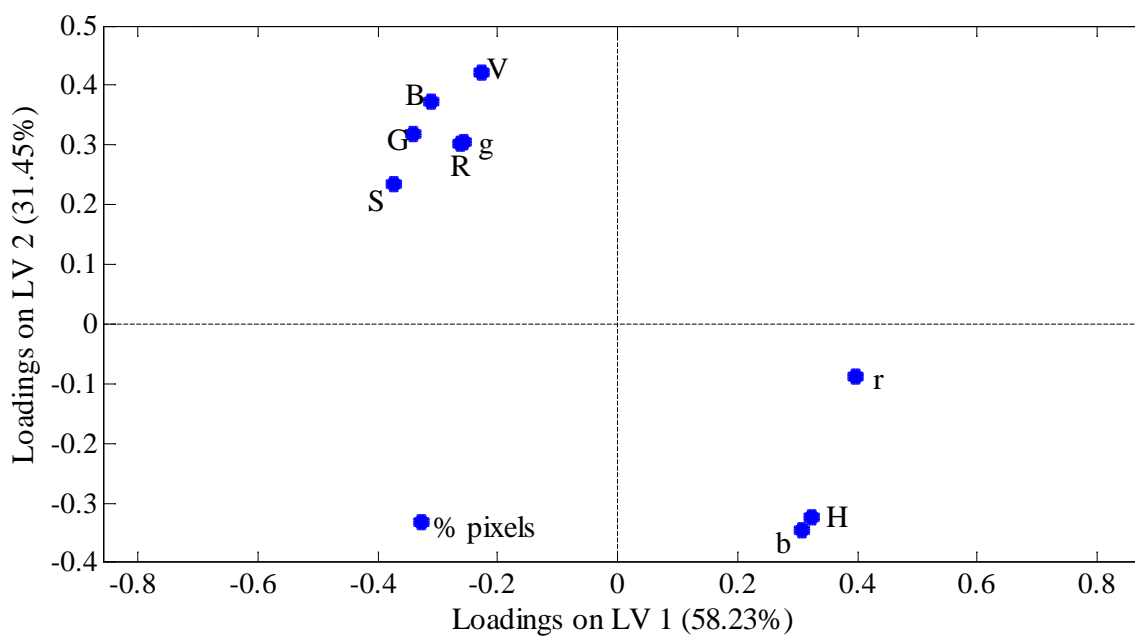
A partir dos resultados obtidos quando comparados os resultados dos vetores extraídos das imagens de SHs puros com aqueles de amostras de SHs adulterado com sal marinho, foi possível observar que a utilização de imagens digitais pode ser aplicada para avaliação da autenticidade de SHs, substituindo a avaliação visual subjetiva. As amostras Db e Nat são as que possuem menor quantidade de cristais coloridos, ao ponto de haver dificuldade em separar amostras puras daquelas adulteradas, porém considerando o PCA com os 7 SHs simultaneamente. Partindo desses resultados, foi realizada adulteração em diferentes % (10, 20, 30, 40) e realizada PLS-DA (FIGURA 2.13 e 2.14).

FIGURA 2.13 – Scores da LV1 x LV2.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 2.14 – Loadings da LV1 x LV2.



FONTE: O autor (2025)

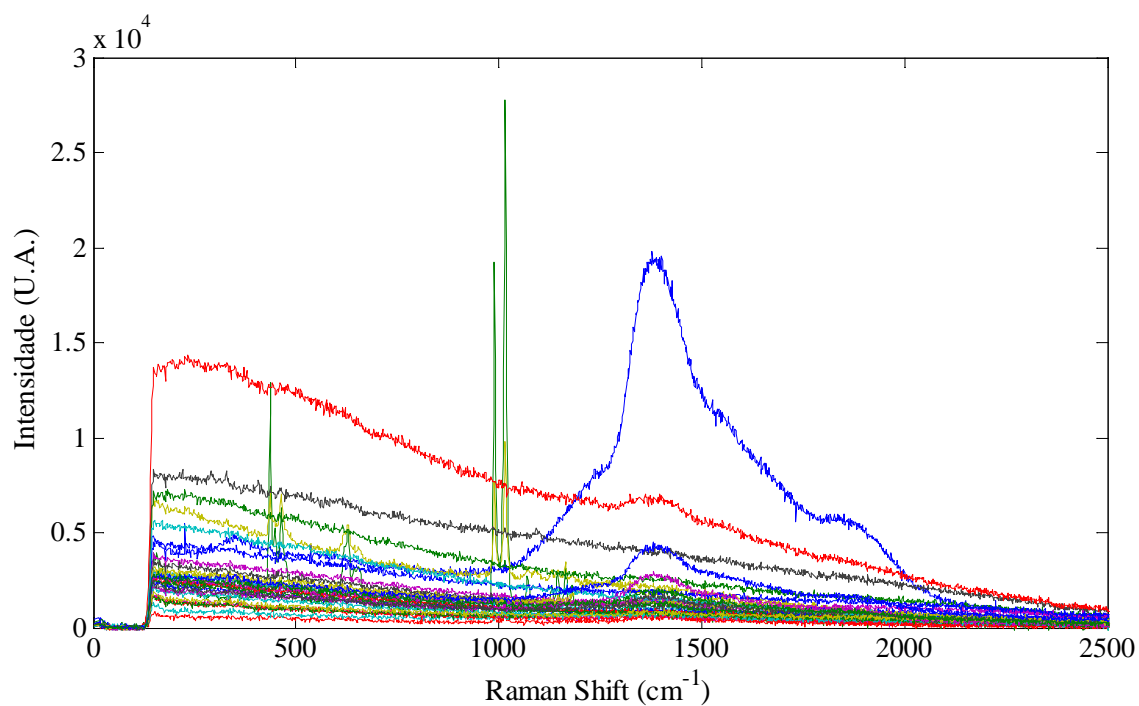
Ao observar a FIGURA 2.13 em relação a LV1 (eixo x) como principal eixo de separação, é possível observar que a classe de amostras puras está bem deslocada à esquerda e com valores negativos, enquanto as amostras adulteradas estão progressivamente deslocadas para a direita. Em relação a LV2 (eixo y), é possível observar que ele ajuda a separar as amostras dentro das classes adulteradas. LV1 x LV2: amostras puras, extremo negativo de LV1; 10%, um pouco deslocadas; 20–50%, aparecem em regiões cada vez mais positivas de LV1, mas com dispersão no LV2. Existe alguma sobreposição entre classes vizinhas (20–30%, 30–40%), mas a tendência de progressão é clara.

Para o gráfico de *loadings* (FIGURA 2.14), observa-se que as variáveis H, b e r estão posicionadas na parte positiva de LV1, significa dizer que essas variáveis estão associadas às classes que ficam à direita no gráfico de *scores*, ou seja, amostras adulteradas. Portanto, as variáveis H, b e r, são importantes marcadores de adulteração. As variáveis que se encontram do lado negativo de LV1 (% pixels, S, G, R, V e B), estão associadas às amostras não adulteradas e as que possuem menor % de adulteração, encontradas mais à esquerda no gráfico de *scores*. Em relação a LV2 como discriminador secundário, as variáveis como V, B, G, R estão na parte positiva, ajudam a diferenciar adulterações intermediárias. E as demais variáveis, na parte negativa de LV2, estão ligadas a separações complementares. As variáveis R, G, B, V, S estão agrupadas próximas, podem estar relacionadas entre, e as variáveis H e b estão juntas, podem estar captando a mesma variação de cor relacionada à adulteração.

### 2.3.2 - Análises de Sais por Raman

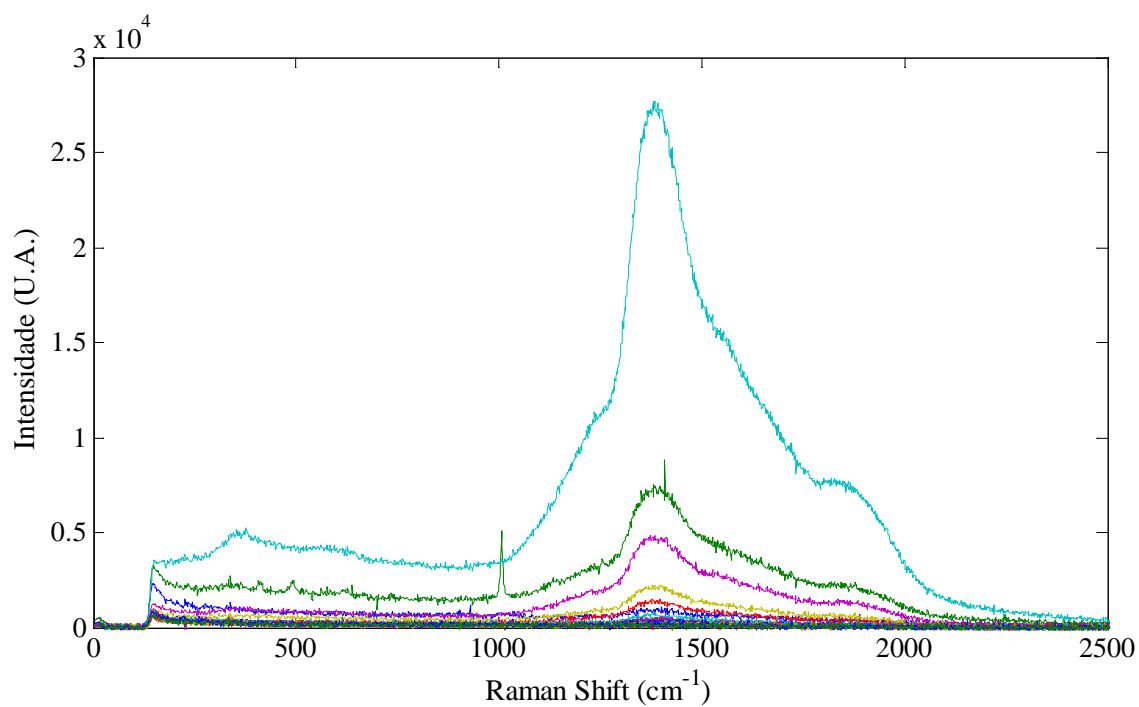
Para início dos experimentos, foram analisados por espectroscopia Raman três tipos de sais da marca Lebre, sendo para primeiro teste, uma comparação entre o Him, Light e NaCl. Nas FIGURAS 2.15, 2.16 e 2.17, é possível observar os espectros sem tratamento prévio.

FIGURA 2.15 – Espectros dos dados brutos das amostras de SH.



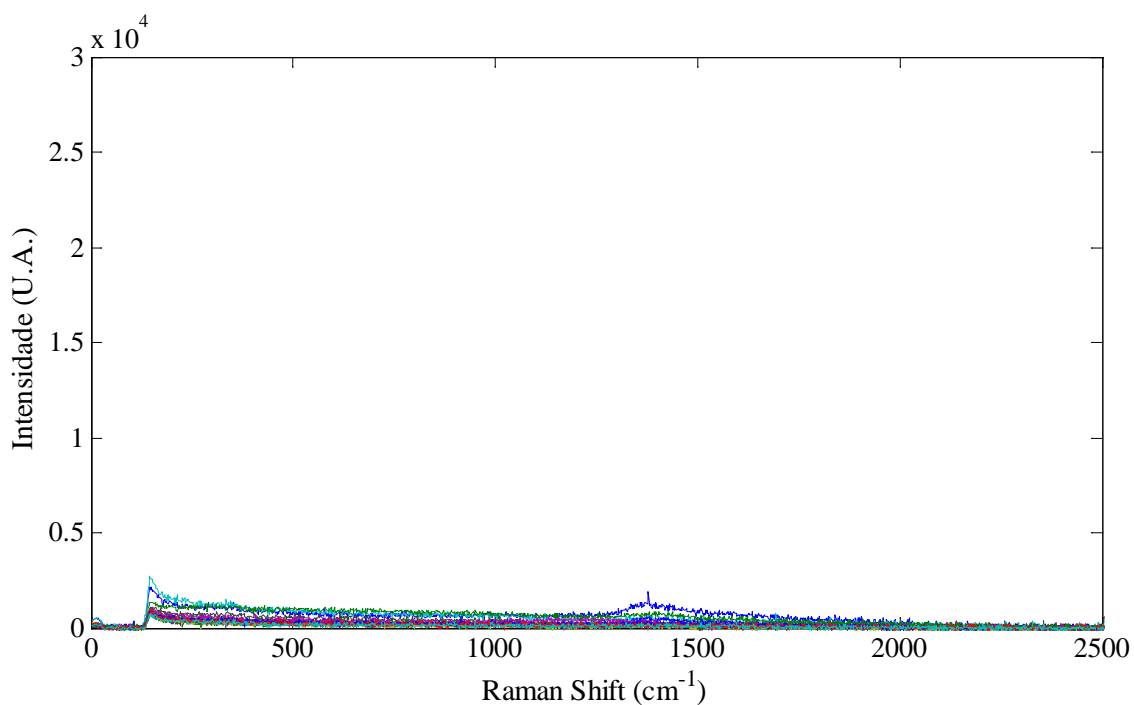
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 2.16 – Espectros dos dados brutos das amostras de Light.



FONTE: O autor (2025)

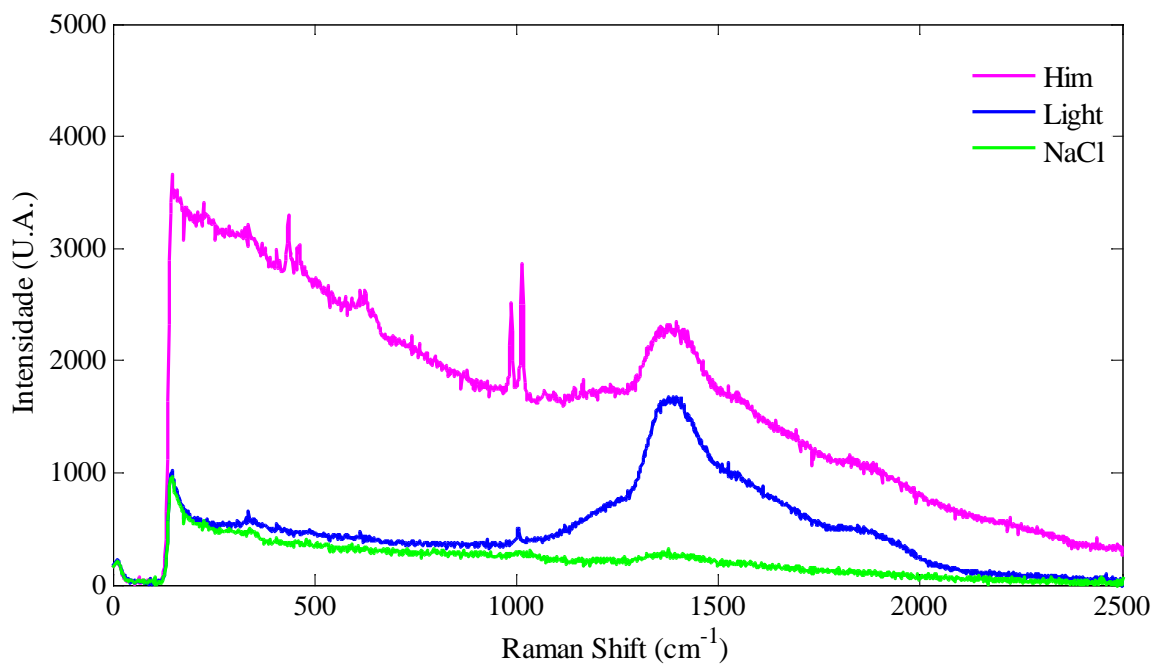
FIGURA 2.17 – Espectros dos dados brutos das amostras de NaCl.



FONTE: O autor (2025)

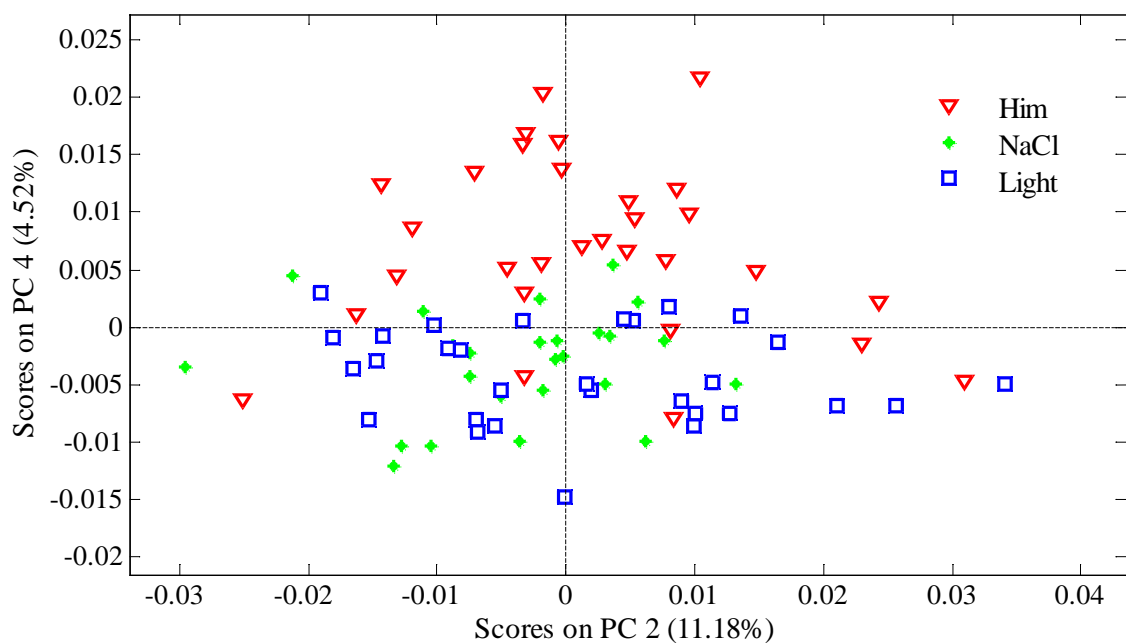
Para realizar o tratamento dos dados espectrais foi necessário remover alguns *bad pixels* (nas posições 1014, 1060, 1061, 1062, 1768) da matriz (85x2048) que foi criada das 85 amostras dos sais, selecionou-se a faixa de interesse no espectro de 400 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  e foram realizados os pré-processamentos seguidos da PCA. A FIGURA 2.18 apresenta os espectros médios dos sais, e a FIGURA 2.19 apresenta o resultado da PCA.

FIGURA 2.18 – Espectros médios dos sais avaliados.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 2.19 – PCA de diferentes sais da mesma marca.



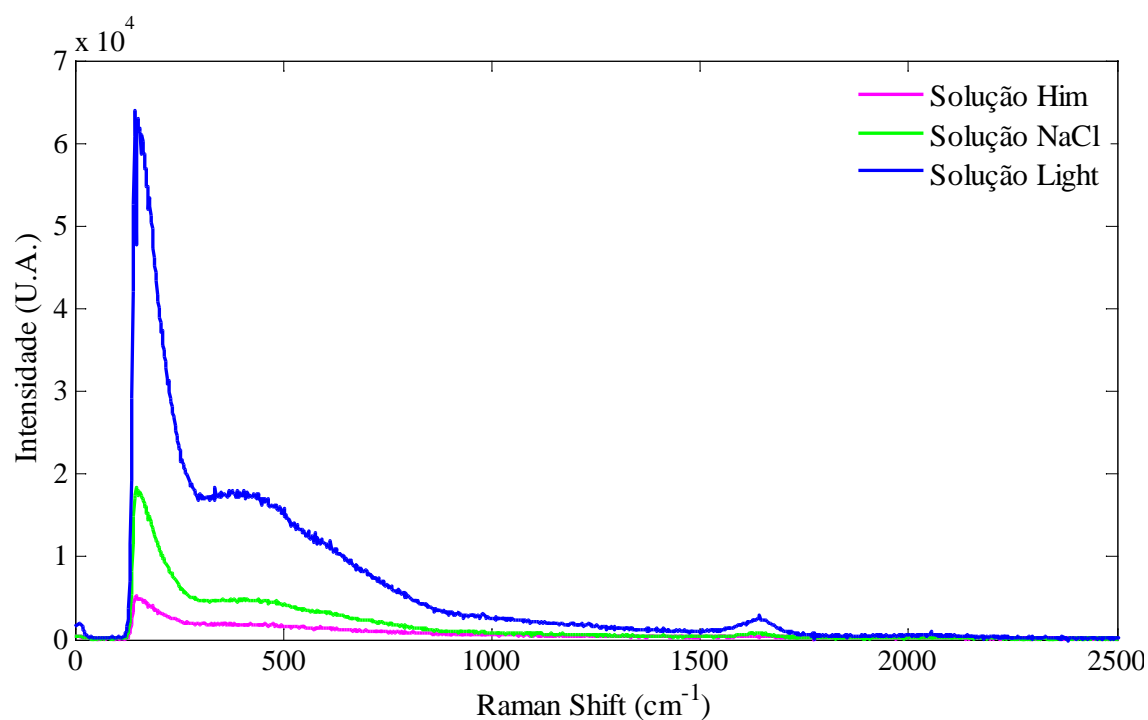
FONTE: O autor (2025)

Pela FIGURA 2.19, pode-se observar que a PC4 está separando os grupos, sendo possível perceber distinção entre eles, as variáveis minoritárias

(loadings) que separaram as amostras entre os diferentes sais, são as 2 bandas entre 610 a 660  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1000 a 1010  $\text{cm}^{-1}$ .

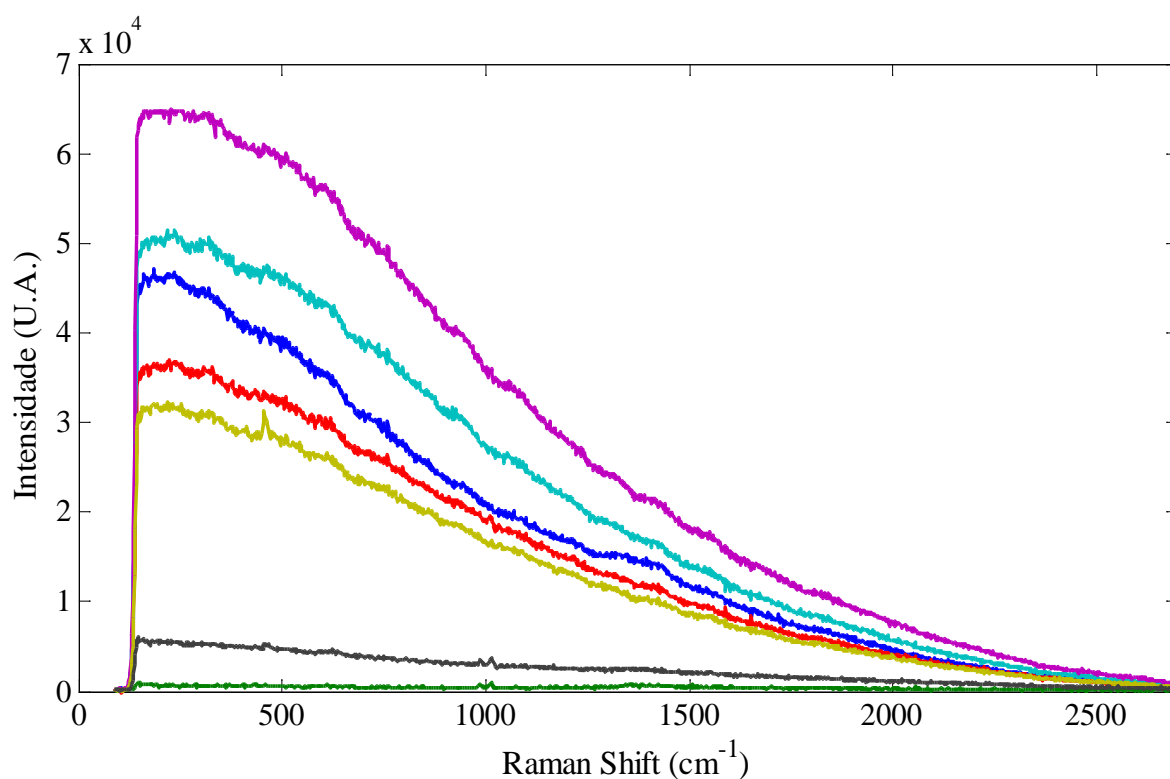
Visto que amostras de SHs são heterogêneas (PAPP, 2016), foram realizadas soluções dos sais Him, Light e NaCl para homogeneizar as amostras e melhor visualizar o perfil dos constituintes de cada sal e assim compará-los. Espectros Raman foram obtidos, e na FIGURA 2.20 é possível observar que o perfil de cada sal mudou quando comparado à média dos espectros visualizados na FIGURA 2.18.

FIGURA 2.20 – Espectros das soluções saturadas dos diferentes sais da marca Lebre.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 2.21 – Espectros do sólido insolúvel do sal do Himalaia da marca Lebre.

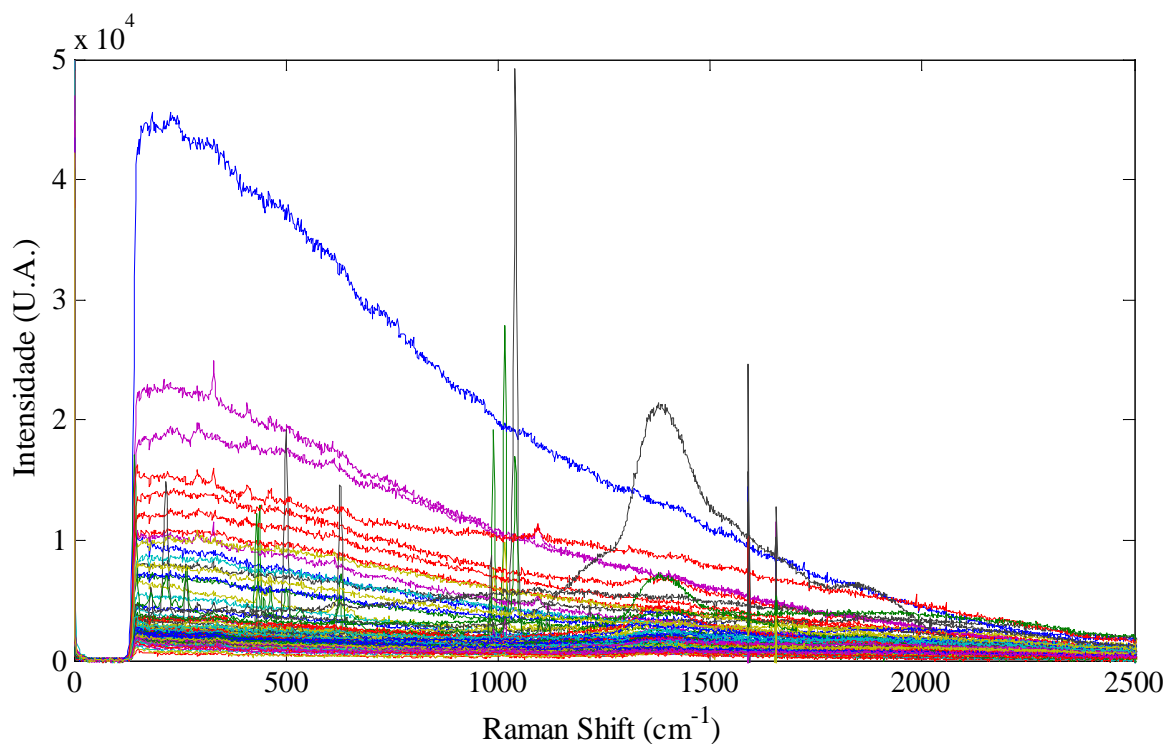


FONTE: O autor (2025)

No preparo da solução dos sais do Himalaia foi observado que parte deste sal é insolúvel em água, como mostrado na FIGURA 2.5, assim é possível observar na FIGURA 2.21 que os espectros de Raman do resíduo insolúvel emitem apenas fluorescência ou fundo térmico, e não é possível caracterizá-lo por esta técnica.

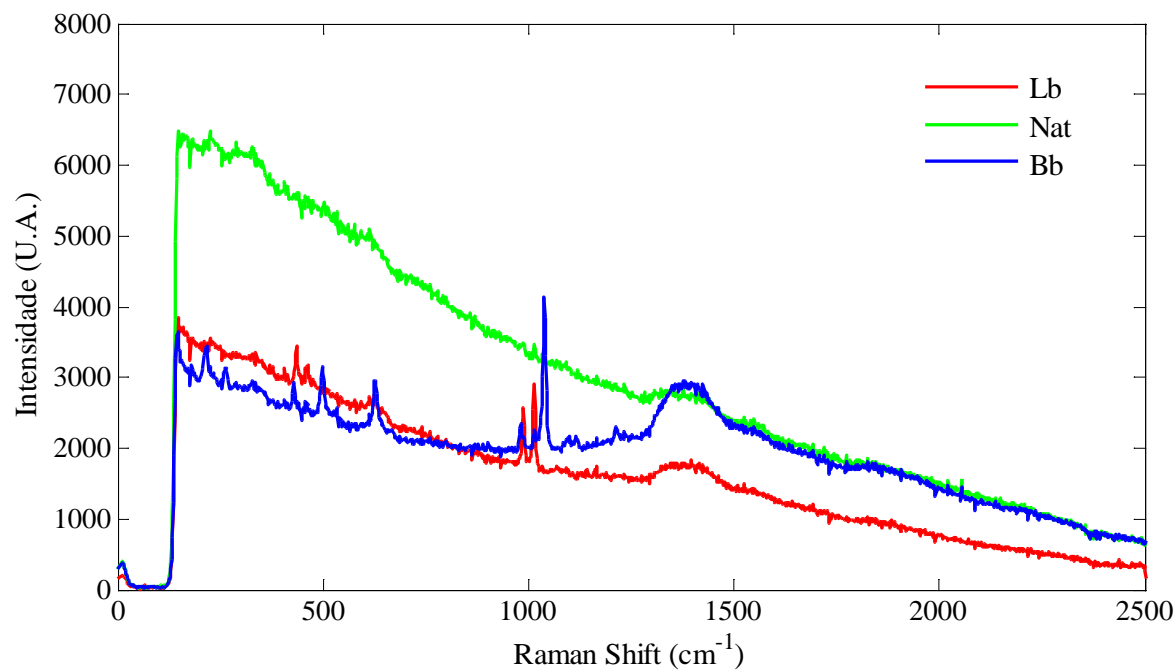
Seguiram-se os experimentos e análises dos cristais comparando algumas marcas diferentes de SHs (Lb, Nat e Bb). Na FIGURA 2.22 estão os dados brutos destes sais, na FIGURA 2.23 seus espectros médios, e na FIGURA 2.24 a PCA.

FIGURA 2.22 – Espectros dos dados brutos de SHs de marcas diferentes.



FONTE: O autor (2025)

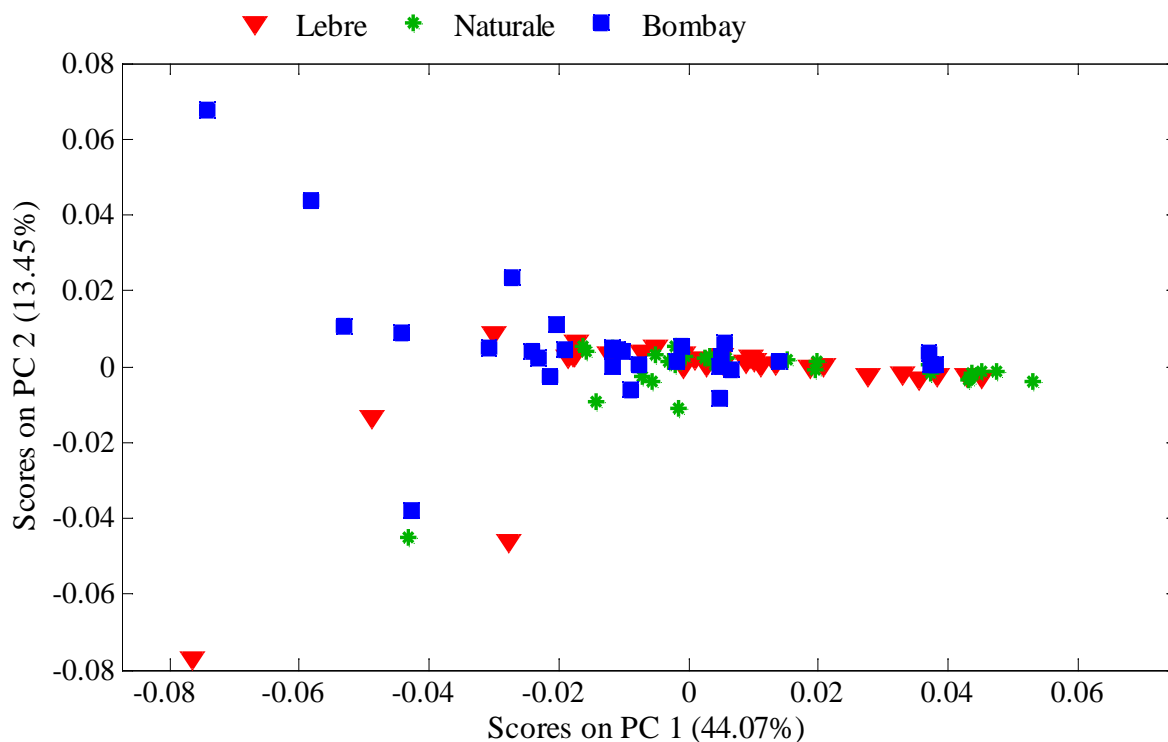
FIGURA 2.23 – Espectros médios de sais do himalaia de marcas diferentes.



FONTE: O autor (2025)

Observando os espectros dos SHs, pode-se perceber que apesar de-les serem do mesmo tipo de sal, possuem características diferentes no perfil dos espectros médios quando comparado marcas diferentes.

FIGURA 2.24 – PCA das amostras de sais do himalaia de marcas diferentes.



FONTE: O autor (2025)

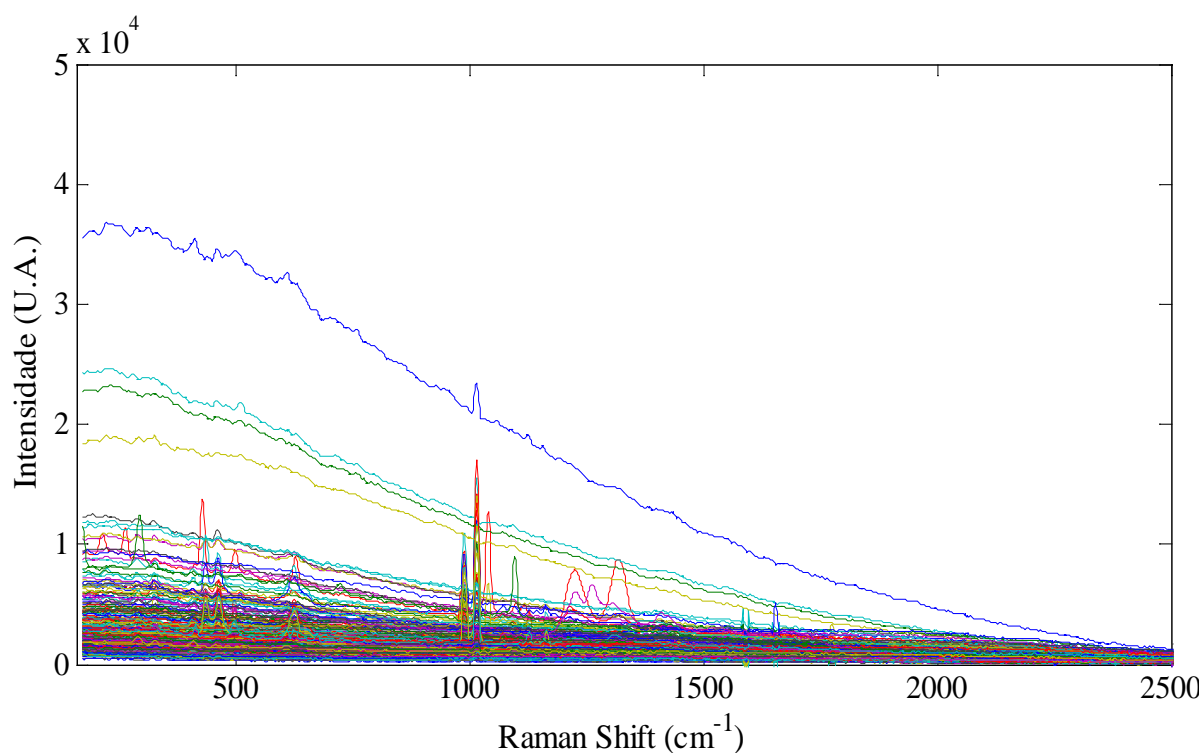
Ao realizar PCA para estes sais de diferentes marcas, é possível ver um agrupamento da maioria dos cristais, o que é esperado, pois todos possuem em sua composição majoritária NaCl, mas existem alguns cristais com características atípicas (*outliers*) que se separam do grupo. Isso se deve aos cristais com pigmentos rosados que apresentam concentrações de minerais que produzem espalhamento diferente no Raman.

A partir dos resultados obtidos na PCA comparando três marcas de SHs, decidiu-se avaliar as demais marcas de SHs fazendo contagem dos cristais que apresentam espalhamento no Raman em relação aos que não apresentaram (dados em %). Sendo assim, foram adquiridos um total de 350 espectros, sendo

50 espectros de cada marca (7 marcas). Os espectros dos dados brutos e médios de todas as marcas de SHs estão na FIGURA 2.25 e FIGURA 2.26.

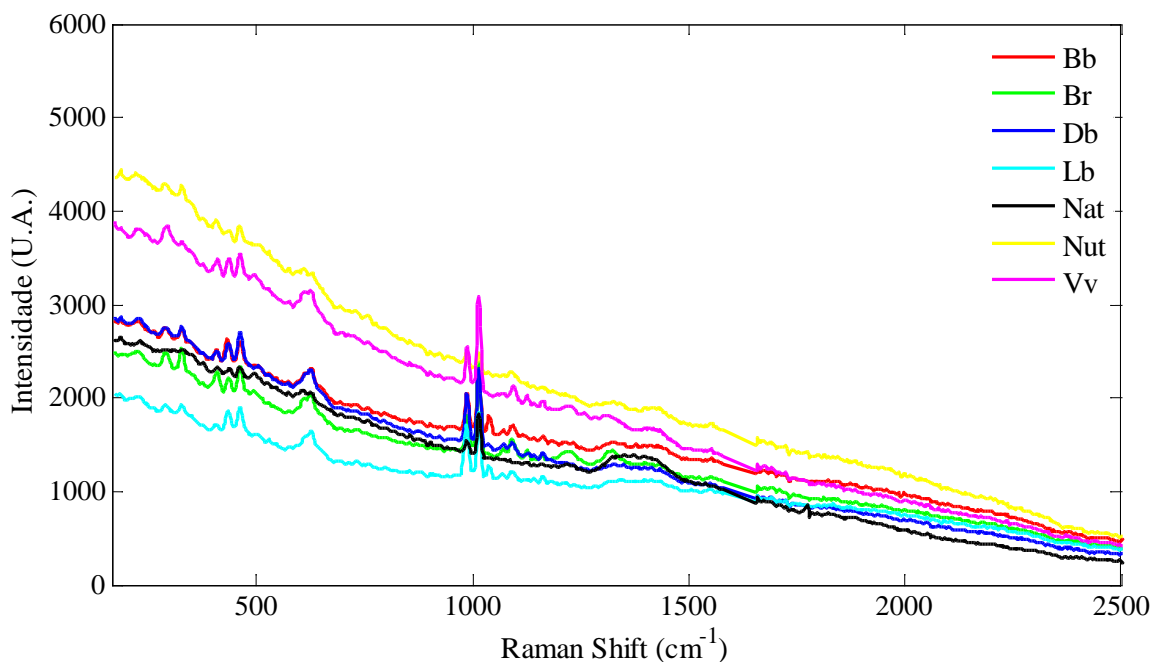
O resultado das porcentagens de SHs que apresentaram sinais (incluindo fluorescência) de espalhamento no Raman está descrito na TABELA 2.1. Estes foram contados visualmente a partir dos espectros de cada marca de SHs avaliada.

FIGURA 2.25 – Espectros dos dados brutos de todas as amostras de SHs das marcas diferentes.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 2.26 – Espectros médios de todas as marcas de SHs.



FONTE: O autor (2025)

TABELA 2.1 – Porcentagem de cristais de SHs avaliados que apresentam espalhamento no Raman.

	Bb	Br	Db	Lb	Nat	Nut	Vv
n° cristais	13	16	13	9	12	7	12
% cristais	26%	32%	26%	18%	24%	14%	24%

FONTE: O autor (2025)

Os valores encontrados para % de cristais que apresentam espalhamento no Raman, variam entre as marcas sendo que a marca Br (32%) apresentou o maior valor, e Nut (14%) o menor valor, as demais marcas tiveram valores próximos, sendo Bb e Db (26%), Nat e Vv (24%), e Lb (18%) mais próxima do menor valor.

Ao comparar os resultados obtidos da porcentagem de pixels contendo cristais rosados no experimento de imageamento (FIGURA 2.12) com o experimento de contagem de cristais que apresentam espalhamento no Raman, é possível observar que não necessariamente as amostras que possuem mais cris-

tais rosados, foram as que apresentaram maior número de cristais com espalhamento no Raman, como por exemplo a marca Nut que possui maior quantidade de cristais rosados, porém, foi a que teve menor porcentagem de cristais com espalhamento no Raman.

Sendo assim, para haver espalhamento no Raman, os cristais não somente precisam ser rosados, mas ter a presença de Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) de Fe ou Mn que é característico dos sinais presentes em torno de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.3 - Gravimetria para os SHs

Foram obtidos os sólidos insolúveis a partir da gravimetria, como explicado na FIGURA 2.6. O resultado dos dados obtidos da porcentagem de insolúveis referente às diferentes marcas de SHs está descrito na TABELA 2.2.

TABELA 2.2 – Porcentagem resíduos insolúveis de SHs avaliados.

Marcas	Média Amostras (g)	Média Insolúveis (g)	% Insolúveis
Bb	$7,201 \pm 0,002$	$0,038 \pm 0,004$	0,53%
Br	$7,202 \pm 0,001$	$0,044 \pm 0,002$	0,61%
Db	$7,206 \pm 0,008$	$0,022 \pm 0,003$	0,31%
Lb	$7,202 \pm 0,001$	$0,069 \pm 0,001$	0,95%
Nat	$7,202 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,002$	0,09%
Nut	$7,202 \pm 0,001$	$0,039 \pm 0,005$	0,55%
Vv	$7,202 \pm 0,001$	$0,059 \pm 0,005$	0,81%

FONTE: O autor (2025)

Segundo o decreto nº 75.697, de 6 de maio de 1975 foi aprovado padrões de identidade e qualidade para o sal destinado ao consumo humano, sendo insolúveis em água um dos parâmetros. A NBR 10.888 trata do limite má-

ximo de resíduos insolúveis para sal comum (Moído, Grosso, Triturado ou Peneirado), sendo para tipo 1 (0,1%) e para tipo 2 (0,2%) (INMETRO, 2004). A classificação para o sal do tipo 1 e 2 é feita pelo tamanho do grão, realizada por granulometria.

Todos os SHs analisados são moídos, mas não foi realizada granulometria para classificá-los em tipo 1 ou 2. Independentemente do tipo de sal, apenas a marca Nat, está dentro dos parâmetros (0,1 e 0,2%), com 0,09% de insolúveis presentes. As demais marcas extrapolam estes limites, fica a reflexão, sobre o controle de qualidade que está sendo realizado antes destes produtos serem comercializados.

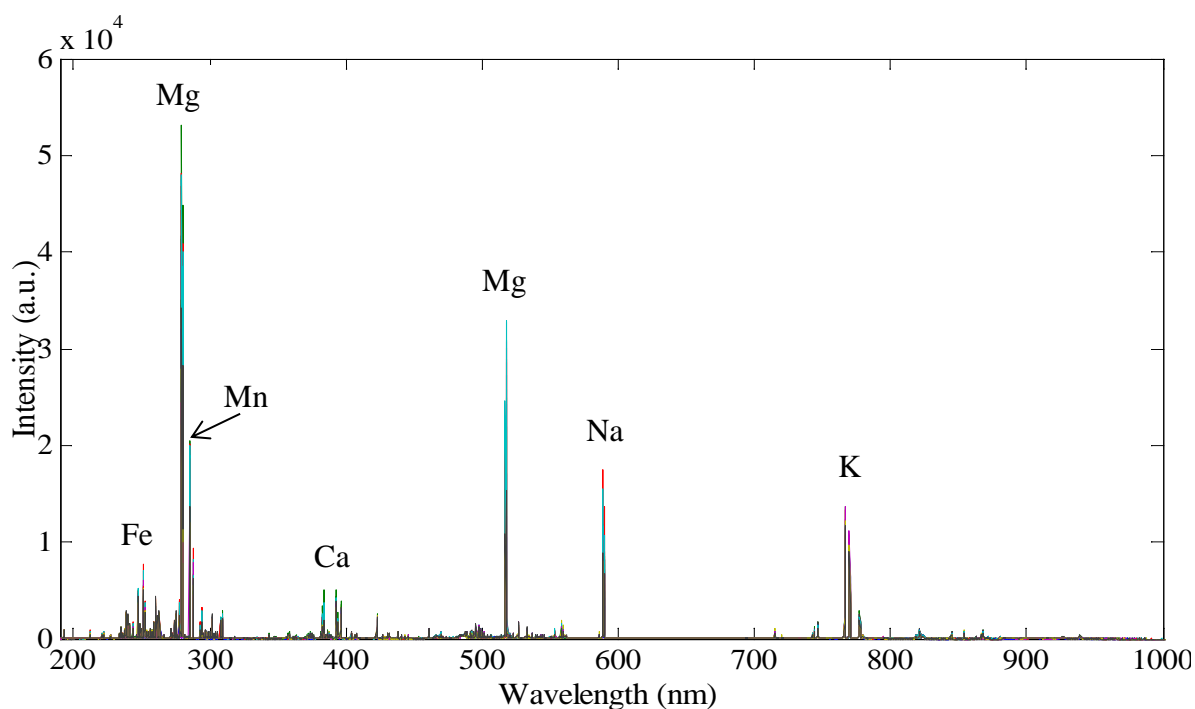
Ao comparar o experimento de gravimetria com os resultados obtidos pelo experimento de imageamento, é possível notar que a porcentagem de resíduo insolúvel, está diretamente ligada com a quantidade de cristais rosados presente na amostra. Logo, as marcas Db e Nat foram as que apresentaram menor porcentagem de insolúveis, pois, eram as que apresentavam menor quantidade de cristais rosados, enquanto as marcas Lb e Vv, foram as que tiveram maior porcentagem de resíduo insolúvel, uma vez que tinham maior quantidade de cristais rosados.

### **2.3.4 - LIBS**

Foi desenvolvida uma metodologia na sessão 2.2.2.2 – Preparo das amostras para Gravimetria e LIBS (FIGURA 2.6) para obter o sólido insolúvel, e investigar seus constituintes, para caracterizá-los a partir de técnica atômica, comparar com demais SHs, e buscar outra forma de identificar sais adulterados, visto que as impurezas dos sais do Himalaia não seriam idênticas as de um sal marinho adulterado.

Os espectros dos dados brutos obtidos por LIBS referente às análises dos resíduos insolúveis das amostras de SHs (FIGURA 2.6) podem ser visualizados na FIGURA 2.27.

FIGURA 2.27 – Espectros de LIBS dos resíduos insolúveis das amostras de SHs.



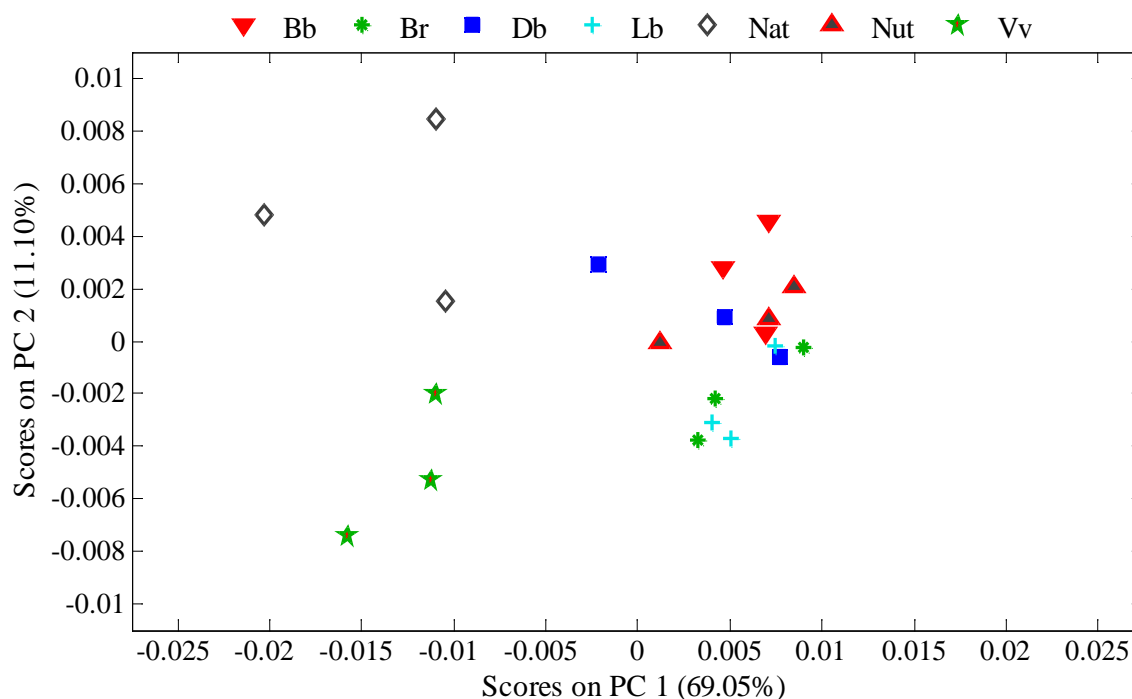
FONTE: O autor (2025)

Os espectros LIBS dos sólidos insolúveis de todas as marcas de SHs apresentam Na ( $\sim 589.0/589.6$  nm) como sinal majoritário, K ( $\sim 766, 770$  nm), Ca ( $\sim 393.396/422.67$  nm), e Mg ( $\sim 279-285/517$  nm) com sinais característicos presentes, Fe ( $\sim 250-300/500-600$  nm) e Mn ( $293-295/403$  nm) podendo conter, uma vez que seus sinais são mais fracos, Si e Al podendo conter traços provenientes de silicato e argila.

Para realizar PCA (FIGURA 2.28), utilizou-se a matriz de dimensão (21x10148) proveniente das 21 amostras (7x3  $\rightarrow$  marcas x triplicata) da qual foram retiradas as variáveis (:, [6090:6120 6860:6920]) correspondentes as faixas de sinais do Na e K (588 – 590 nm, e 766 – 771 nm). Também, não foram adicionados os espectros do Branco (cola instantânea), pois, não apresentaram

sinais que coincidem com os sinais das amostras dos insolúveis de SHs, logo não há interferência do mesmo nas amostras.

FIGURA 2.28 – PCA dos sólidos insolúveis de SHs analisados por LIBS.



FONTE: O autor (2025)

Avaliando a PCA é possível notar que as amostras referentes às marcas Bb, Br, Db, Lb, e Nut estão agrupadas entre si, enquanto as amostras de Nat e Vv estão mais distantes e separadas entre elas e as demais. A PC2, está separando pelos sinais de Mg, e na região de Fe e Mn. A diferença de intensidade do Mg nas amostras pode ter contribuído para esse agrupamento.

## 2.4 - Conclusão dos sais

A utilização de imagens se mostrou eficaz para avaliar a autenticidade de SHs, substituindo a avaliação subjetiva. Quando aliada a PCA esta demonstrou boa separação entre as amostras puras e adulteradas (1:1, sal marinho: SH), fez distinção entre as amostras de diferentes marcas sendo possível observar que a variável de maior peso de separação foi a % de pixels, mostrando que

as amostras com cores mais fortemente avermelhadas (Lb, Nut e Vv) tiveram melhor separação que as demais.

Ainda sobre utilização de imagens de amostras de SHs puros e adulterados com sal marinho (10, 20, 30, 40 e 50%), a análise conjunta dos gráficos de *scores* e *loadings* evidencia que o eixo LV1 é o principal responsável pela separação entre amostras puras e adulteradas, revelando um gradiente progressivo conforme aumenta a adição de sal marinho. As variáveis H, b e r se destacam como marcadores de adulteração, enquanto % pixels, S, G, R, V e B estão associados às amostras puras ou com menor adulteração. Dessa forma, confirma-se que a técnica aplicada permite discriminar de forma eficaz os diferentes níveis de adulteração e identificar as variáveis cromáticas mais relevantes nesse processo.

A técnica micro-Raman aliada ao PCA se mostrou bem sucedida para agrupar diferentes tipos de sais (Him, NaCl e Light), devido a sinais característicos e fluorescência presentes apenas em cristais de SHs e Light, porém a mesma não se mostrou eficiente para avaliar diferentes marcas de SHs, devido à heterogeneidade das amostras. Entretanto, foi possível observar a % de cristais que apresentam sinais de espalhamento no Raman, levando a conclusão que mesmo as amostras com maior % de pixels rosados, podem não ser as que apresentem maior quantidade de sinais de espalhamento no Raman, sendo elas Vv (24%), Lb (18%) e Nut (14%).

Para melhor avaliação dos constituintes minoritários e, portanto característicos de SHs, a técnica de gravimetria foi muito eficaz, podendo assim ter avaliado a porcentagem de sólidos insolúveis em água, levando a apenas uma amostra com teor abaixo de 0,1% (Nat 0,09%). As demais amostras ficaram com teores na faixa de 0,5 – 0,9%. Também, foi possível concluir que a % de pixels rosados tem relação diretamente proporcional com % de sólidos insolúveis, logo

Nat e Db tiveram as menores % de pixels rosados e sólidos insolúveis, enquanto as amostras Lb e Vv as maiores porcentagens.

A análise qualitativa da composição de SHs por LIBS, demonstrou a presença de Na e K, o que já era esperado, pois, ambos constituem todos os sais, e outros constituintes, como Ca, Mg, Fe e Mn. Na análise de PCA para os espectros LIBS, as amostras referentes às marcas Nat e Vv tiveram maior separação, enquanto as demais amostras se agruparam por similaridade.

## Capítulo 3 – AÇÚCAR MASCADO

---

### 3 - AÇÚCAR MASCAVO

O açúcar mascavo tem se tornado mais popular devido à busca por uma alimentação mais natural e saudável. Diferente do açúcar branco, que é constituído basicamente apenas por sacarose, ele é rico em minerais como cálcio, ferro, potássio, magnésio e vitaminas. Suas principais características são a cor escura, o sabor forte e maior umidade. Mesmo que não agrade o paladar de todos, visto que é menos doce, em relação ao açúcar refinado, pois contém cerca de 90% de sacarose, contra 99% do açúcar tradicional, é recomendado por nutricionistas com moderação, uma vez que eleva os níveis glicêmicos de igual modo ao refinado. A OMS recomenda que seu consumo não ultrapasse 10% das calorias diárias. Portanto, a preferência por este açúcar deve considerar o valor nutricional e a ausência de refinamento químico, não o valor calórico (ARAÚJO et al. 2012; JERONIMO, 2018; MATOS, 2018).

Segundo Jeronimo *et al.* (2018), o processo de fabricação do açúcar mascavo inicia-se com a moagem da cana, onde o caldo é extraído e purificado. Em seguida, o caldo é aquecido em tachos até que ocorra a evaporação da água, tornando-se viscoso e transformando-se em melado. Durante essa fervura, que ocorre a aproximadamente 120°C, a mistura é continuamente agitada até atingir o ponto de xarope com alta concentração de sacarose. Após esse estágio, a massa é transferida para um recipiente de resfriamento, onde passa por um processo de agitação manual (bateção) para promover a cristalização do açúcar. Alguns fabricantes adicionam bicarbonato de sódio para facilitar essa granulação, liberando gás carbônico na massa quente. A coloração do açúcar mascavo varia conforme a composição do caldo e o tempo e temperatura do cozimento, podendo formar compostos que escurecem o produto e alteram seu sabor. Em termos de rendimento, uma tonelada de cana-de-açúcar produz, em média, 500 litros de garapa e 100 kg de açúcar mascavo.

O açúcar é definido no Brasil pela Resolução nº 12, de março de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, pela sacarose obtida de cana ou de beterraba, por processos industriais adequados. O produto é designado “açúcar”, seguido da denominação correspondente ao tipo: “açúcar cristal”, “açúcar refinado”, “açúcar demerara”, “açúcar mascavo”, “açúcar mascavinho”, e “açúcar cande”. O açúcar mascavo deve conter um mínimo de 90% de sacarose. O produto é elaborado a partir de caldo de cana livre (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1978). Contudo, a resolução nº 12 foi descontinuada em 1993 e não houve nova resolução.

Uma vez que não existe especificação para diferenciar o açúcar mascavo dos demais, é possível salientar que o teor de sacarose não constitui um parâmetro confiável para categorizá-los. Levando em conta a diferença no processo de produção do açúcar mascavo para o refinado, o mascavo é menos processado, portanto preserva constituintes químicos que podem diferenciá-lo. Alguns trabalhos foram publicados levando em conta as diferentes características entre açúcar mascavo e refinado, como é o exemplo do trabalho de Luchini et al. (2017), que avaliou a quantidade de elementos minerais como Fe, Zn, Cu, Pb e Cd e comparou suas diferenças para as classes de açúcar refinado e mascavo, e as influências da área de cultivo que ambos podem estar sujeitos.

Um fator a ser considerado para práticas de adulteração é a falta de padronização e controle de qualidade no preparo de um produto artesanal como o açúcar mascavo, conhecer seu perfil elementar pode contribuir para a padronização das práticas de produção e processamento (DOS SANTOS et al., 2018).

Um estudo realizado em 2021 em Taiwan buscou autenticar os açúcares mascavos por sua cor através de espectroscopia de fluorescência tridimensional, e espectroscopia de massas, onde foram coletados açúcar mascavos de origem natural e de origem comercial, a principal diferença das origens desses açúcares, se dá pelo método de produção. O natural foi produzido por aqueci-

mento, evaporação e concentração do caldo de cana concentrado (pode ser feito por fervura em panela aberta ou evaporador industrial), seguido pela solidificação do caldo concentrado. Enquanto o de origem comercial foi produzido pela mistura de açúcar refinado com melaço até obter um xarope, podendo ser adicionado caramelo, e seguido pela concentração e cristalização. Foi realizado PCA e LDA, e este estudo mostrou ser promissor para identificar e classificar a origem de produção do açúcar mascavo (CHEN et al., 2021).

Outro trabalho utilizando quimiometria (PCA, HCA e OPLS-DA), investiga compostos voláteis responsáveis pelo aroma de três tipos de açúcar mascavo utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada à olfatometria e espectrometria de massas (GC-O-MS). A principal diferença entre o açúcar mascavo, açúcar mascavo mais escuro, e açúcar mascavo cristalizado, é o modo de preparo, que para o mascavo e o mascavo mais escuro a etapa que diferencia é na fervura, onde o mais escuro é deixado ferver por mais tempo, mas, ambos são feitos por processo natural como descrito por Chen et al. (2021), e não passam por centrifugação, que seria a separação do melaço antes da solidificação e cristalização, este é o processo para o açúcar mascavo cristalizado (demerara). Foi possível distinguir esses pelos modelos quimiométricos, uma vez que os compostos responsáveis pelo odor dos açúcares estavam em proporções diferentes. O açúcar que foi levado à fervura por mais tempo, produziu mais ácidos orgânicos que o outro açúcar mascavo, e o cristalizado possuía menor quantidade destes compostos, visto que foi separado o melaço.

Nesse estudo de 2021, também foi realizada a investigação de compostos voláteis utilizando cromatografia gasosa acoplada à olfatometria e espectrometria de massas (GC-O-MS), mas com o intuito de encontrar os principais compostos responsáveis pela doçura do açúcar mascavo. Um total de 95 compostos voláteis foram identificados, sendo 37 destes responsáveis pelo aroma adocicado, os compostos são cetonas (10), pirazinas (7), alcanos (5), fenóis (5),

álcoois (4), ácidos (3), benzenos (2) e composto contendo enxofre (1). Os compostos principais responsáveis pelo aroma e sabor doce, são furfural, benzenoacetaldeído, 2,3-butanodiona,  $\beta$ -damascenona, 2-metoxifenol, di-hidro-2-metil-3(2H)-furanona, 2-furanometanol e butirolactona (LIU et al., 2021).

Diante dos estudos já realizados, é necessário o desenvolvimento de metodologia e uso de técnicas mais acessíveis para o controle de qualidade e investigação de adulteração do açúcar mascavo, visto que este possui alto valor agregado e apresenta possíveis benefícios a saúde.

### 3.1 - Objetivo específico:

Determinação de adulteração em açúcar mascavo.

### 3.2 - Metodologia

#### 3.2.1 - Obtenção das amostras de açúcar

As amostras foram obtidas em pontos comerciais, como supermercados e atacadistas nas cidades de São Carlos (SP) e Manaus (AM).

Os primeiros testes para análise de açúcar, foram realizados utilizando a mesma marca e comparado diferentes tipos de açúcar, como é mostrado na FIGURA 3.1. Para análise comparativa de açúcar mascavo, utilizou-se diferentes marcas (FIGURA 3.2).

FIGURA 3.1– Amostras de açúcar da marca União: Açúcar mascavo (Mascavo), açúcar demerara (Demerara) e açúcar cristal orgânico (Orgânico).



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 3.2 – Amostras de açúcar Mascavo de diferentes marcas.



FONTE: O autor (2025)

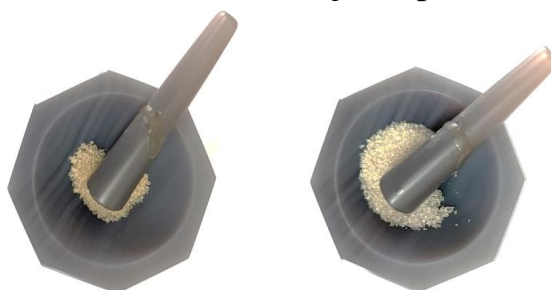
### 3.2.2 - Preparo das amostras

#### 3.2.2.1 - Preparo das amostras dos açúcares para análises por Raman

Foi realizada análise direta nas amostras puras de três tipos de açúcar, sendo eles: mascavo, demerara, e cristal orgânico, todos da marca União.

O preparo de amostra, para a análise direta, foi maceração, quando a amostra possui cristais muito grandes, como no caso do açúcar demerara e orgânico (FIGURA 3.3). Essas análises foram obtidas como teste base e de comparação por espectroscopia Raman.

FIGURA 3.3 – Preparo das amostras de açúcar para análise no Raman.



FONTE: O autor (2025)

### 3.2.2.2 - Preparo das amostras de mascavo para Gravimetria e IV

Foi realizado um teste de solubilidade apenas com o açúcar mascavo, com o objetivo de verificar se este apresentava algum resíduo característico (corpo de fundo) que diferencie ele dos demais açúcares, a fim de encontrar uma característica única para determinar quando um açúcar mascavo é puro. A solubilidade do açúcar à 20° C é 33 g/100g de água. Logo, para preparar 20 mls de uma solução saturada de açúcar para 20 mL, seriam necessários 6,6 g de açúcar.

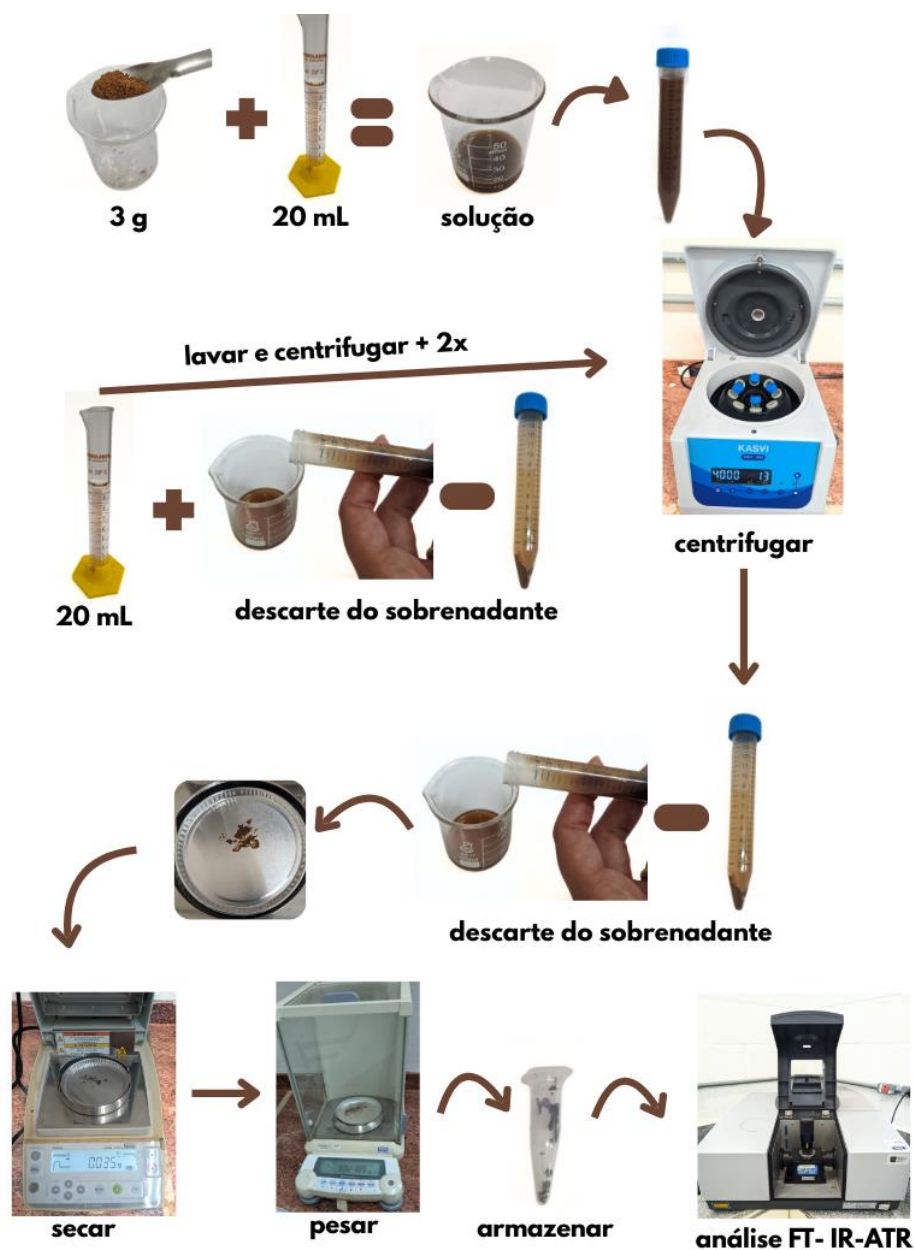
FIGURA 3.4– Solução saturada do açúcar mascavo da marca União com corpo de fundo.



FONTE: O autor (2025)

O processo de preparo da solução, filtragem e secagem, foi otimizado com a finalidade de realizar gravimetria (% de resíduo em relação ao g de mascavo/g do resíduo) para o sólido insolúvel em triplicata, utilizando o procedimento da FIGURA 3.5, e análises no Infravermelho para saber o perfil característico do mesmo. O procedimento foi realizado com as amostras de mascavo de marcas diferentes, sendo elas: Organico Carrefour Bio (Bio), Da Colônia (Col), Cooper Terra (Coop), Guimarães (Gui), Da Magrinha (Mag), Minamel (Mina), NaturalLife (Nat), Natu's (Natus), Organic (Org), União (Uni) e Vitao (Vit).

FIGURA 3.5– Esquema do Preparo das amostras de Mascavo para análise no IV.



FONTE: O autor (2025)

Para cada resíduo pesado e seco, foi feito o cálculo de % da seguinte maneira:

$$\% \text{ insolúveis} = (PI - PS) \times 100 / PA$$

PS: Peso do prato de alumínio

PI: Peso do prato de alumínio com o insolúvel

PA: Peso da Amostra.

Levando em conta que para cada marca foi realizada a gravimetria em triplicata, os resultados tabelados, estarão como média e desvio padrão.

### **3.2.3 - Análises das Amostras**

#### **3.2.3.1 - Análise dos açúcares por Raman**

Foram obtidos espectros Raman em diversos cristais individuais de açúcares da marca União, sendo um total de 90 espectros (30 do Mascavo, 30 do Demerara e 30 do Orgânico).

#### **3.2.3.2 - Análise dos sólidos insolúveis de açúcar mascavo por IV**

As análises de infravermelho médio foram realizadas através do depósito dos extratos sobre o acessório de reflectância total atenuada (ATR). Foram obtidos espectros de 11 marcas diferentes de açúcar mascavo, sendo estes referentes as amostras obtidas em triplicata, como descrito na sessão 3.2.2.2 – Preparo das amostras de mascavo para Gravimetria e IV, logo foram um total de 33 espectros (11x3 → marcas x triplicata).

### **3.2.4 - Tratamento quimiométrico dos dados espectrais**

Os dados espectrais (Raman e IV) foram organizados em forma de matriz (linhas x colunas → amostras x variáveis).

Para os dados espectrais de IV, foi necessário converter de Transmissão para Absorbância, uma vez que ela está linearmente relacionada à concentração e reflete melhor as diferenças químicas entre as amostras. Isso torna a PCA mais interpretável e confiável.

Como análise exploratória, foi realizada Análise de Componentes Principais após realizar a primeira derivada com alisamento (Savitzky–Golay,

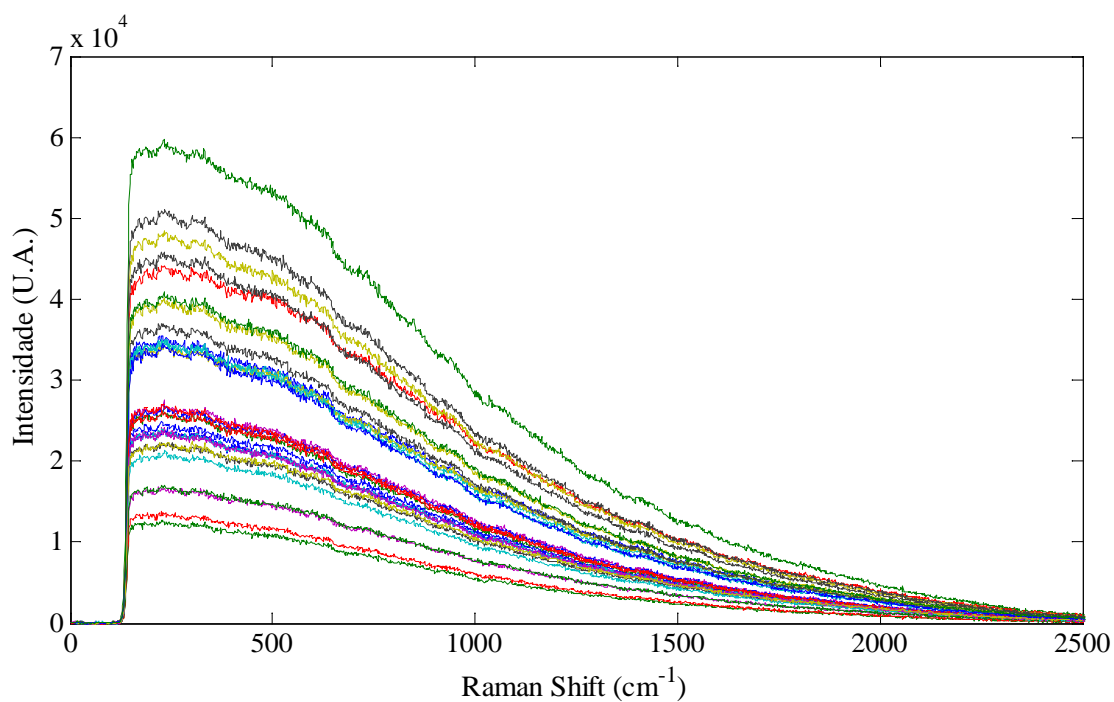
polinômio de ordem 2 e janela de 15 pontos), normalização pela área e centralização na média.

### 3.3 - Resultados e Discussão

#### 3.3.1 - Análises dos açúcares feitas por Raman

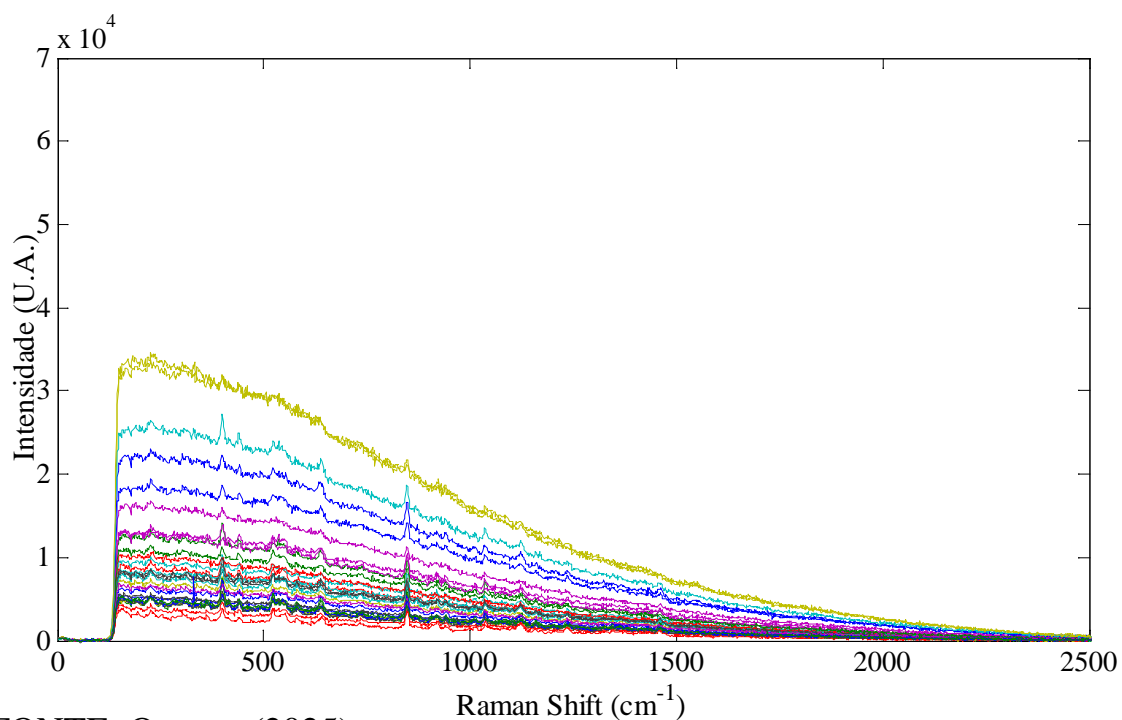
Inicialmente foi realizada análise por espectroscopia Raman para observar as diferenças entre açúcares da mesma marca, Mascavo, Demerara e Orgânico (FIGURA 3.6, 3.7 e 3.8).

FIGURA 3.6– Espectros dos dados brutos de Mascavo.



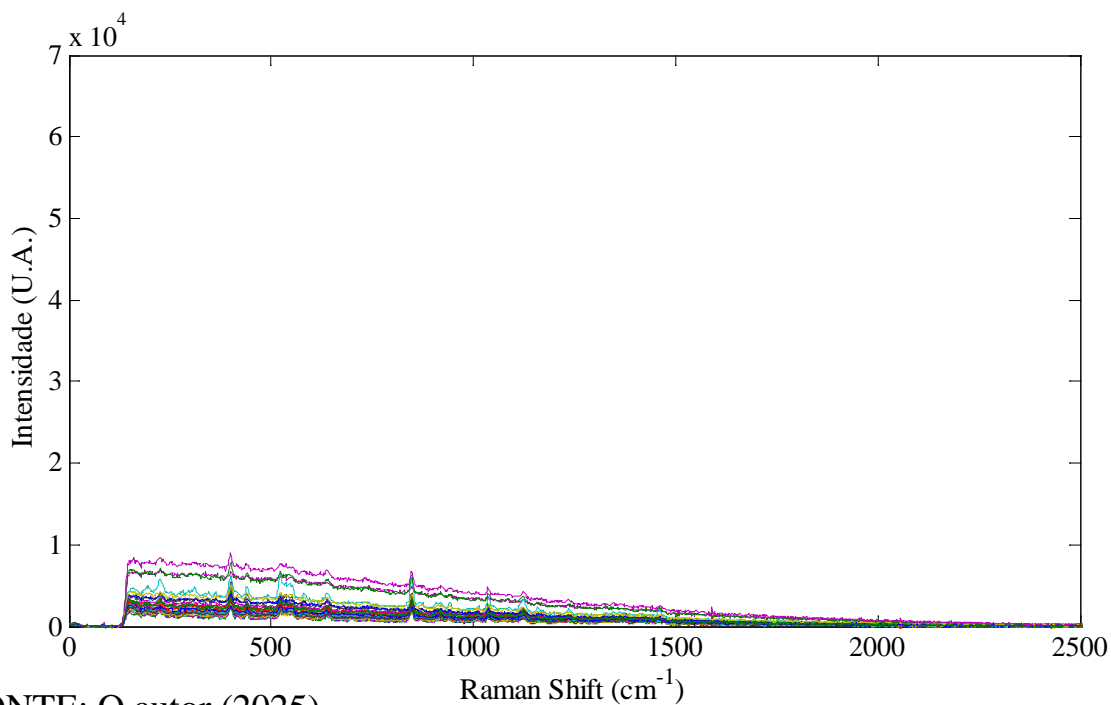
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 3.7– Espectros dos dados brutos de Demerara.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 3.8– Espectros dos dados brutos de Demerara.



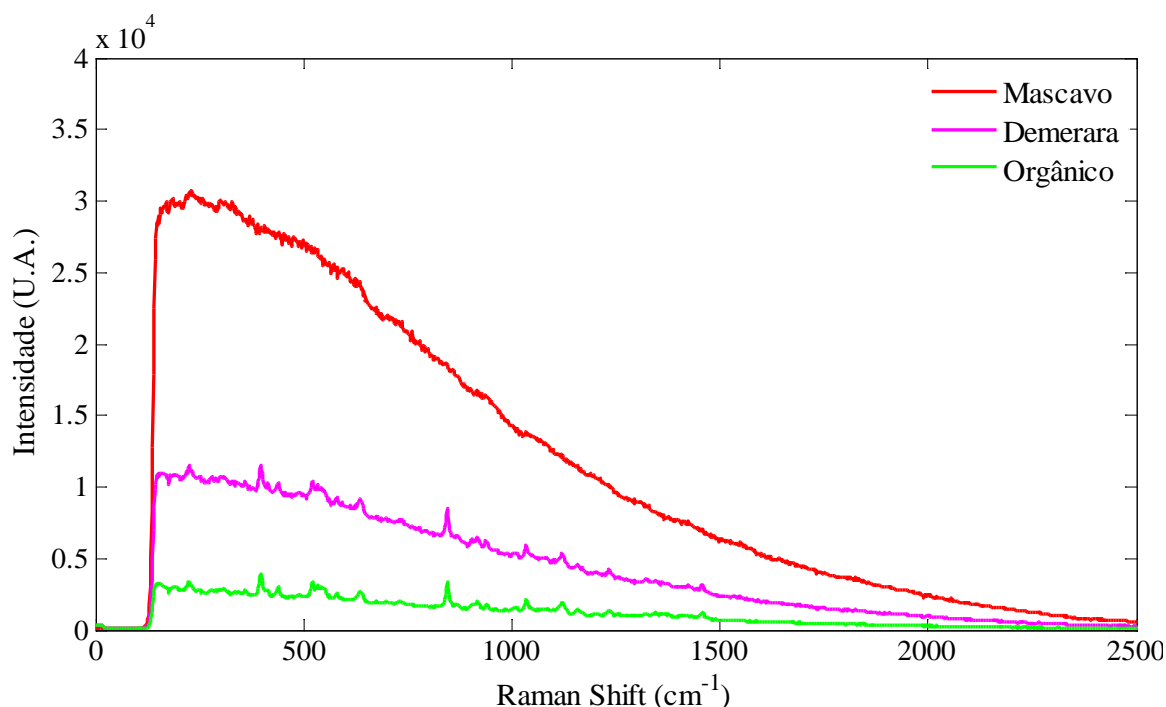
FONTE: O autor (2025)

Para tratamento dos dados espectrais, foi selecionada uma faixa de interesse do espectro (:,150:1000), que corresponde a faixa de 120 a 1500 cm<sup>-1</sup>,

e obtida a PCA (FIGURA 3.10). Na FIGURA 3.9, são apresentados os espectros médios dos açúcares.

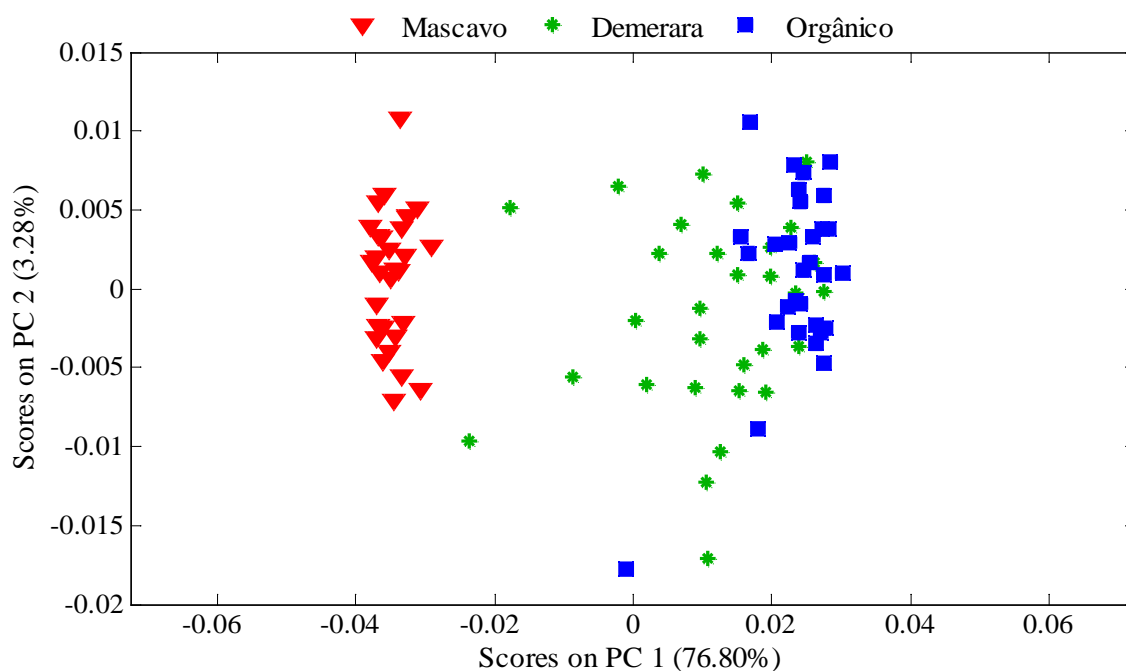
Pelo perfil dos espectros médios, observa-se que o Mascavo fluoresce ou emite um fundo térmico bastante elevado, isso se deve a cor escura que este possui, sendo a principal diferença entre ele e os demais quando analisados por Raman. Isso é comprovado ao avaliar a PCA, pois, houve boa separação entre os grupos de diferentes tipos de açúcares.

FIGURA 3.9 – Espectros médios dos açúcares avaliados.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 3.10 – PCA dos açúcares avaliados.



FONTE: O autor (2025)

### 3.3.2 - Gravimetria realizada para os açúcares Mascavos

A partir do resultado obtido ao solubilizar o sal do Himalaia e obter um sólido insolúvel, surgiu à ideia de realizar o mesmo procedimento para o açúcar mascavo, com o objetivo de ver se este também possuía algum resíduo insolúvel. E como mostrado na FIGURA 3.4, foi obtido um sólido insolúvel. A partir deste sólido, foram realizadas análises gravimétricas para diferentes marcas de açúcar mascavo. Os resultados referentes à gravimetria do açúcar mascavo foram obtidos e estão compostos na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 – Porcentagem de insolúveis presentes em 11 amostras de Mascavo de diferentes marcas.

Marcas	Média Amostras (g)	Média Insolúveis (g)	% Insolúveis
Bio	3,003 ± 0,002	0,015 ± 0,003	0,49%
Col	3,0042 ± 0,0002	0,011 ± 0,001	0,36%
Coop	3,0007 ± 0,0003	0,016 ± 0,001	0,54%
Gui	3,006 ± 0,004	0,011 ± 0,002	0,35%
Mag	3,0013 ± 0,0003	0,006 ± 0,002	0,20%
Mina	3,0004 ± 0,0002	0,004 ± 0,001	0,14%
Nat	3,027 ± 0,006	0,017 ± 0,002	0,56%
Natus	3,004 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,37%
Org	3,002 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,42%
Uni	3,005 ± 0,001	0,028 ± 0,001	0,93%
Vit	3,002 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,37%

FONTE: O autor (2025)

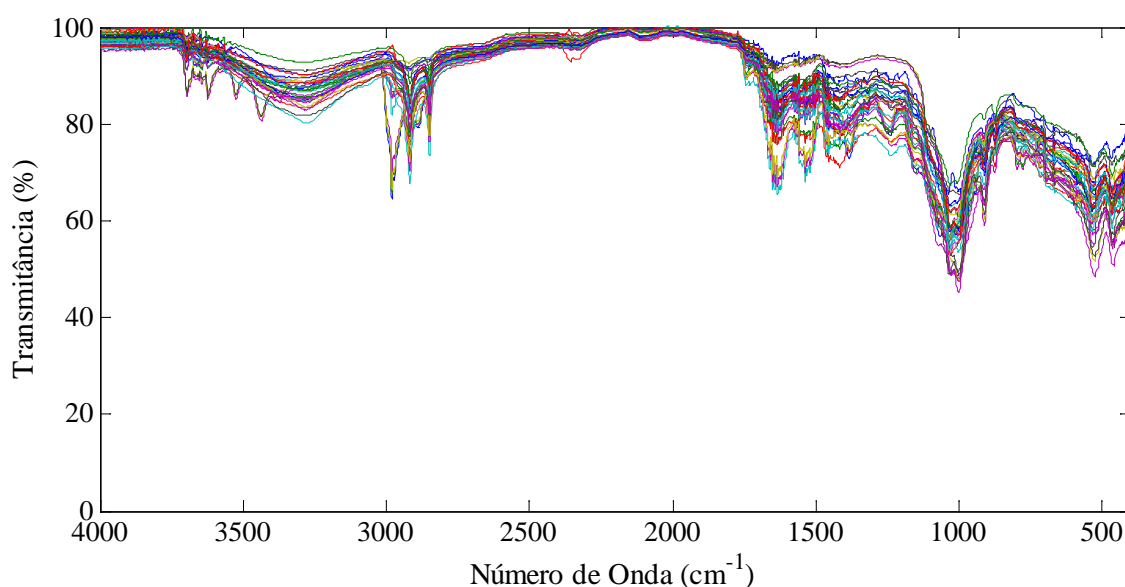
Embora não exista nenhum parâmetro para controle de qualidade do açúcar mascavo que leve em conta seu teor de insolúveis em água, foi avaliado aqui este parâmetro, visto que na Resolução nº 12, de março de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, cita que na sua produção deve ser isento de matéria terrosa, de parasitas e de detritos animais ou vegetais (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1978).

Analisando os resultados da TABELA 3.1, têm-se como menor teor de sólidos insolúveis 0,14% (Mina), e maior teor 0,93% (Uni), todas as demais marcas tiveram resultados variando entre 0,20 e 0,56%.

### 3.3.3 - Análise de sólidos insolúveis de mascavos por IV

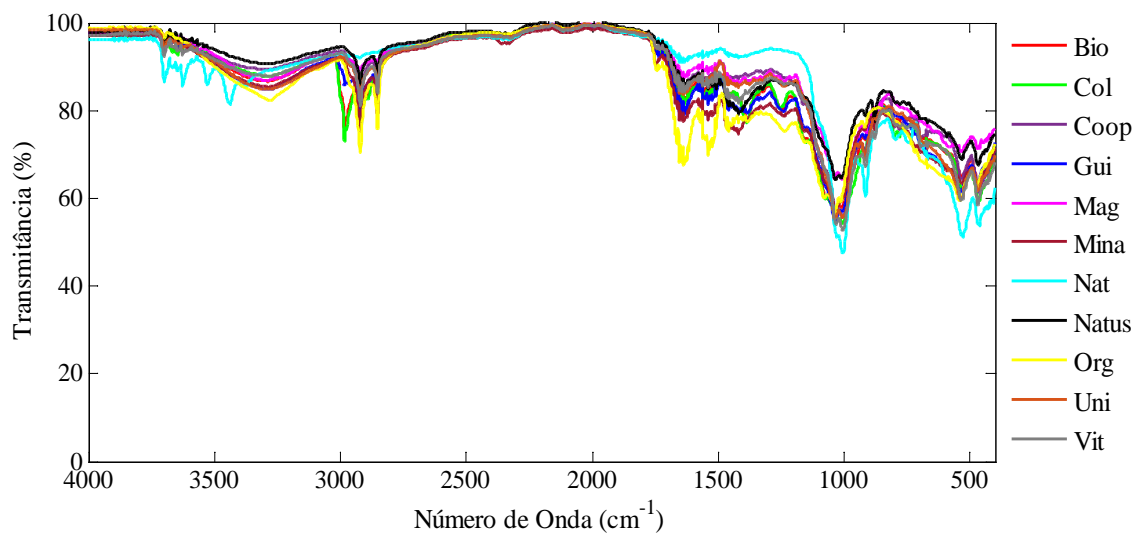
As amostras dos resíduos obtidos por análise gravimétrica foram analisadas por espectroscopia no IV (FIGURA 3.11), com o objetivo de avaliar o perfil dos seus constituintes minoritários, e traçar um *fingerprint* para o açúcar mascavo, uma vez que no Raman não é possível avaliar seus constituintes por conta da fluorescência que ele emite.

FIGURA 3.11 – Espectros de IV dos dados brutos dos resíduos das amostras de mascavo.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 3.12 – Espectros médios de IV dos mascavos avaliados.



FONTE: O autor (2025)

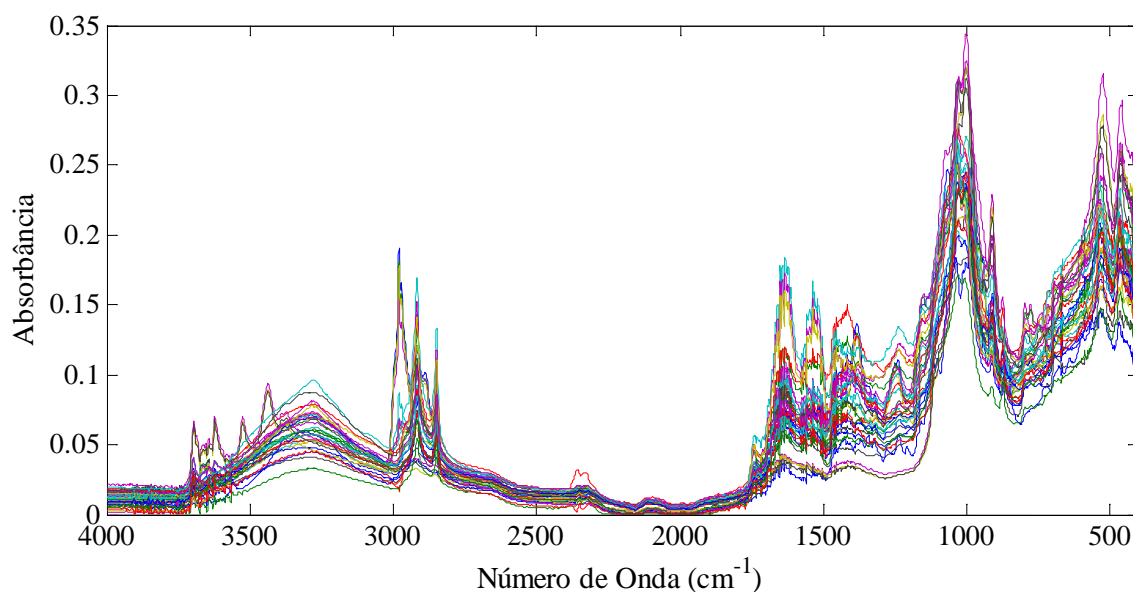
A partir dos espectros de IV, foi possível observar os sinais descritos na TABELA 3.2 para a maioria das amostras, com exceção das amostras dos insolúveis da marca Mag, que não possuem banda de OH, e nem de C-H na região 3000–2800 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>.

TABELA 3.2 – Regiões no IV presentes nas amostras dos sólidos insolúveis.

Região (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional / Vibração	Possível origem em biomateriais
3600–3200	O–H (estiramento) / N–H (estiramento)	Água, álcoois, ácidos carboxílicos, proteínas
3000–2800	C–H (estiramento de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> )	Lipídios, cadeias alifáticas, celulose
1740–1700	C=O (estiramento)	Ésteres, ácidos graxos, lipídios, hemicelulose
1650	Amida I (C=O, estiramento)	Proteínas, peptídeos
1550	Amida II (N–H, deformação + C–N estiramento)	Proteínas
1450–1370	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> (deformação angular)	Lipídios, lignina, polissacarídeos
1240–1200	C–O (estiramento) / Amida III	Proteínas, polissacarídeos
1150–1000	C–O–C / C–O (estiramento)	Celulose, hemicelulose, polissacarídeos
900–500	“Fingerprint region”	Ligações específicas de polissacarídeos, aromáticos da lignina

FONTE: O autor (2025)

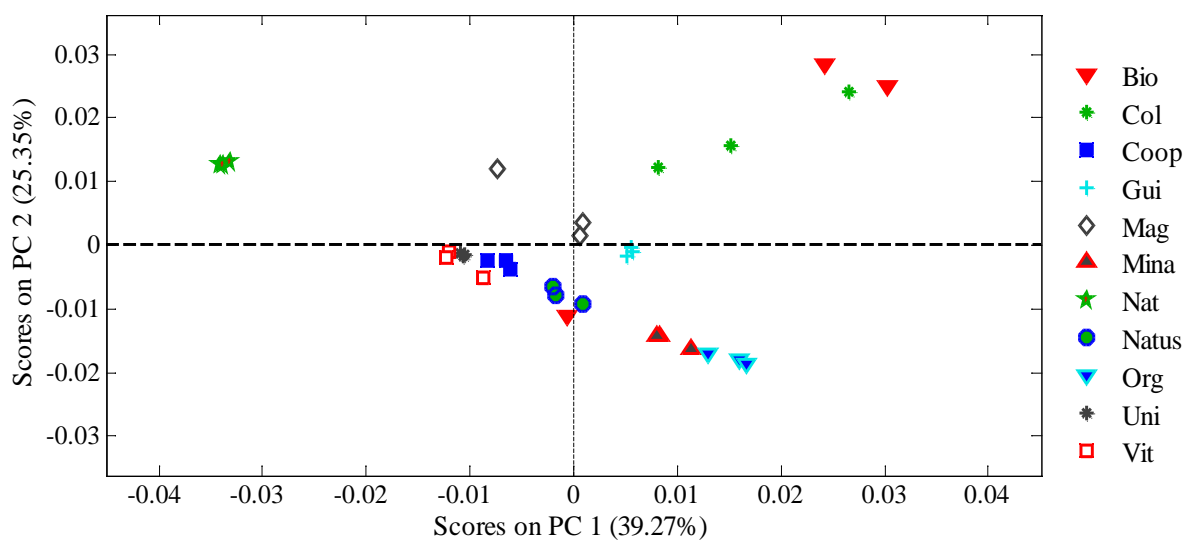
FIGURA 3.13 – Espectros de IV dos dados brutos em função da Absorbância.



FONTE: O autor (2025)

Para PCA (FIGURA 3.14) foi necessário excluir regiões do espectro que não são de interesse, sendo elas (:,[705:1250 1360:1868]) que corresponde a área de  $2800 - 1755 \text{ cm}^{-1}$ , região de  $\text{CO}_2$ , e  $4000 - 3020 \text{ cm}^{-1}$ , região de  $\text{H}_2\text{O}$  e bandas que não contém a identidade da amostra.

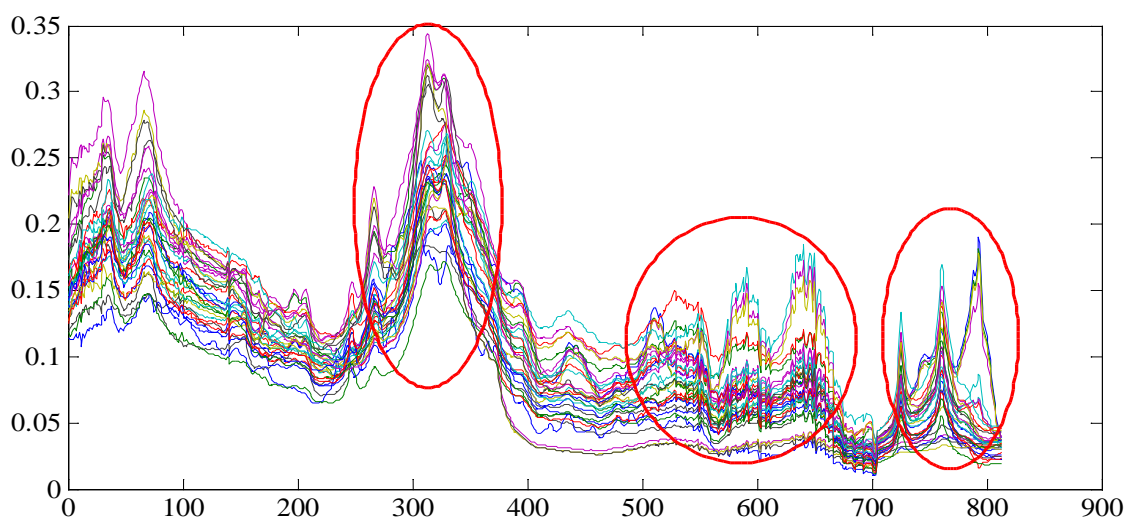
FIGURA 3.14 – PCA dos dados de IR dos insolúveis de mascavo.



FONTE: O autor (2025)

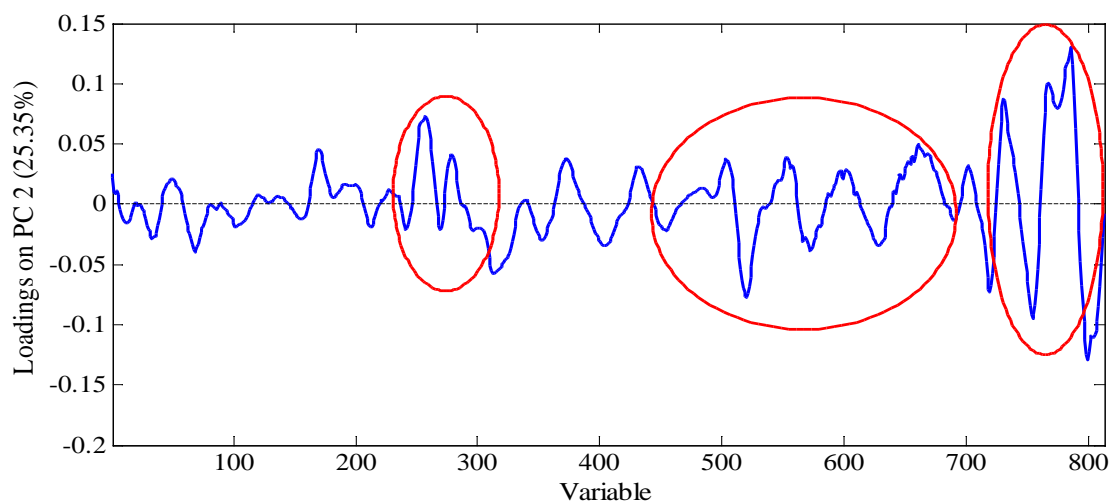
Pela PCA (FIGURA 3.12) pode-se observar que as amostras mais anômalas são Bio, Col, Nat, e Mag. As variáveis responsáveis por separar a PC2 estão destacadas nas FIGURAS 3.13 e 3.14 (*loadings*), estas correspondem respectivamente aos sinais de estiramento C-O-C/ C-O (1150 a 900  $\text{cm}^{-1}$ ), estiramento de C=O e deformação  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  (1740-1370  $\text{cm}^{-1}$ ), e C-H/ estiramento de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (3000–2800  $\text{cm}^{-1}$ ) de acordo como observado na FIGURA 3.11.

FIGURA 3.15 – Gráfico das variáveis espectrais dos insolúveis de mascavo avaliados.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 3.16 – Loadings da PC2 dos insolúveis de mascavo avaliados.



FONTE: O autor (2025)

### 3.4 - Conclusão dos açúcares

A técnica micro-Raman se mostrou eficaz para avaliar diferentes tipos de açúcares. Uma vez que o açúcar mascavo apresenta fluorescência, é possível observar pela PCA que há separação e agrupamentos diferenciando-o dos demais.

Utilizando o procedimento experimental de gravimetria para preparo das amostras de mascavo, foi possível isolar os constituintes minoritários, e avaliá-los quanto ao teor de insolúveis, assim como avaliar a similaridade dos resíduos insolúveis através de espectroscopia no IV, o que poderia ser um caminho para identificação de adulteração em açúcar mascavo.

O menor teor de sólidos insolúveis de mascavo foi 0,14% (Mina) e o maior foi 0,93% (Uni).

A análise de PCA com os dados de IV dos resíduos obtidos se mostrou promissora para análise de adulteração em mascavo. Pelos espectros IV, é possível que haja presença de proteína, polissacarídeos e celulose nas amostras dos resíduos.

## **Capítulo 4 – AZEITE DE DENDÊ**

---

## 4 - AZEITE DE DENDÊ

O óleo de palma, conhecido no Brasil como azeite de dendê, é o óleo mais produzido no mundo, sendo os maiores produtores os países asiáticos (Indonésia, Malásia e Tailândia). Atualmente o Brasil tem ocupado a sétima posição na produção mundial, e demonstra grande potencial de aumento, tendo como líder o estado do Pará, seguido do sul da Bahia e Roraima (ROCHA, 2025). O azeite de dendê é muito utilizado na culinária brasileira, principalmente nas regiões do Nordeste-Bahia (acarajé, moqueca, vatapá, caruru, entre outros), e no Norte-Amazonas/Pará (vatapá).

Existem duas espécies de *Elaeis* das quais o óleo é extraído, a *E. guineensis* de origem africana (Golfo da Guiné), e a *E. oleifera*, de origem americana (Bacia Amazônica), mas a principal espécie cultivada hoje, é a *E. guineensis*. Existe um interesse em hibridizar as duas espécies com o intuito de melhorar a palmeira de origem africana. É possível obter dois óleos de seu fruto, o óleo de palma, extraído da polpa, e o óleo de palmiste, extraído da semente, que é grande concorrente do óleo de coco. O óleo de palma é constituído por ácidos graxos saturados como, ácido palmítico (44%), ácido esteárico (5%), e ácidos graxos insaturados, como o ácido oleico (39%) e ácido linoleico (10%), e os 2% restantes são de ácido mirístico e láurico (RIVAL e LEVANG, 2015). Sua cor laranja-avermelhada se deve a presença de carotenoides e outros pigmentos vermelhos naturais (NYORKEH et al., 2024).

O óleo de palma, possui benefícios medicinais, pois, tem atividade antioxidante (betacaroteno e vitamina E), ação antidiabética (tocoferol, vitamina E, ou frações ricas em tocotrienol), atividade cardiovascular (tocotrienol), atividade anticancerígena e efeitos anti-inflamatórios (OWOYELE e OWOLABI, 2014).

O óleo de dendê artesanal é produzido a partir da polpa, onde se concentra a maior parte do azeite, o fruto é colhido, debulhado, separado e levado para cozimento, seguido da despolpa, que pode ser realizada manualmente em pilões ou, em algumas propriedades, com o uso do rodão – um equipamento mecânico ou, em raros casos, movido por tração animal. Depois de pilado, a polpa do dendê é separada dos caroços e casca do fruto, é lavada em água com movimentos de batidas leves pelas mãos do dendeicultor com o objetivo de obter uma camada espessa e gordurosa, que é separada e levada para cozinhar novamente até obtenção do azeite (SANTOS, 2014).

O controle de qualidade do azeite de dendê é necessário, uma vez que este possui fins alimentícios e medicinais.

Um estudo publicado em 1986 buscou investigar a presença de adulterantes (principalmente óleo de soja) em amostras de azeite de dendê disponíveis no mercado, utilizando cromatografia em fase gasosa (CG) para análise do perfil de ácidos graxos. A partir de 100 amostras de azeite de dendê coletadas no comércio de várias regiões do Brasil, foram encontradas 26 amostras adulteradas, sendo 14 destas com mais de 50% de óleo de soja. Utilizaram como marcadores, o ácido palmítico (característico do dendê) e o linoleico (óleo de soja) (TAVARES et al., 1986).

Em 2024 foi realizado um estudo sobre adulteração do azeite de dendê com corantes alimentícios (Sudan I-IV e corantes azo). Um dos motivos para isso, é que durante o processamento do óleo de palma, sua cor natural é reduzida. Os corantes são utilizados para mascarar a cor mais pálida do óleo de palma de baixa qualidade e dar a ele uma aparência mais avermelhada. Foi realizado um rastreio dos anos de 2004 a 2022 no RASFF (*rapid alert system for food and feed*), e 204 casos de adulteração foram encontrados, em sua maioria proveniente de países africanos (NYORKEH et al., 2024).

## 4.1 - Objetivo específico:

Avaliação do *fingerprint* de azeite de dendê por espectroscopia Raman.

## 4.2 - Metodologia

### 4.2.1 - Obtenção das amostras

As amostras foram obtidas em pontos comerciais, como supermercados e atacadistas das cidades de São Carlos (SP) e Manaus (AM), com exceção do azeite de oliva que foi adquirido na Argentina. Não existe um motivo especial para o uso do azeite argentino, ele foi utilizado, pois, estava disponível.

As marcas utilizadas para comparação entre diferentes óleos foram as seguintes: óleo de gergelim natural (KARUI), Azeite de dendê (Cepêra), óleo de soja (Vitaliv), Azeite de oliva extravirgem (Los Nobles) (FIGURA 4.1).

FIGURA 4.1– Amostras de óleos.



FONTE: O autor (2025)

Para análises de comparação dos azeites de dendê, foram utilizadas amostras de diferentes marcas (FIGURA 4.2). As marcas foram Campilar (Cl), Cêpera (Cp), Dubom (Db), DuPará (Dp), Kodillar (Kd), Mariza (Mz), e Siamar (Sm).

FIGURA 4.2 – Amostras de Azeites de Dendê de diferentes marcas.



FONTE: O autor (2025)

#### 4.2.2 - Preparo das amostras de óleos para Raman

Foi realizada análise direta das amostras de óleos. Sendo as amostras de azeite de dendê homogeneizadas por meio de fusão em banho maria, utilizando lavadora ultrassônica, antes de cada análise.

#### 4.2.3 - Análises das amostras no Raman

Foram obtidos espectros no Raman (3 espectros para cada tipo de óleo) referentes as amostras de diferentes tipos de óleos (4 tipos), somando um total de 12 espectros. Para análise das diferentes marcas de azeite de dendê, foram obtidos 21 espectros ( $7 \times 3 \rightarrow$  marcas  $\times$  triplicata).

#### 4.2.4 - Tratamento quimiométrico dos dados espectrais

Os dados espectrais foram organizados em forma de matriz, onde as linhas correspondem às amostras e as colunas às variáveis (sinais correspondentes aos números de ondas).

As amostras tratadas foram:

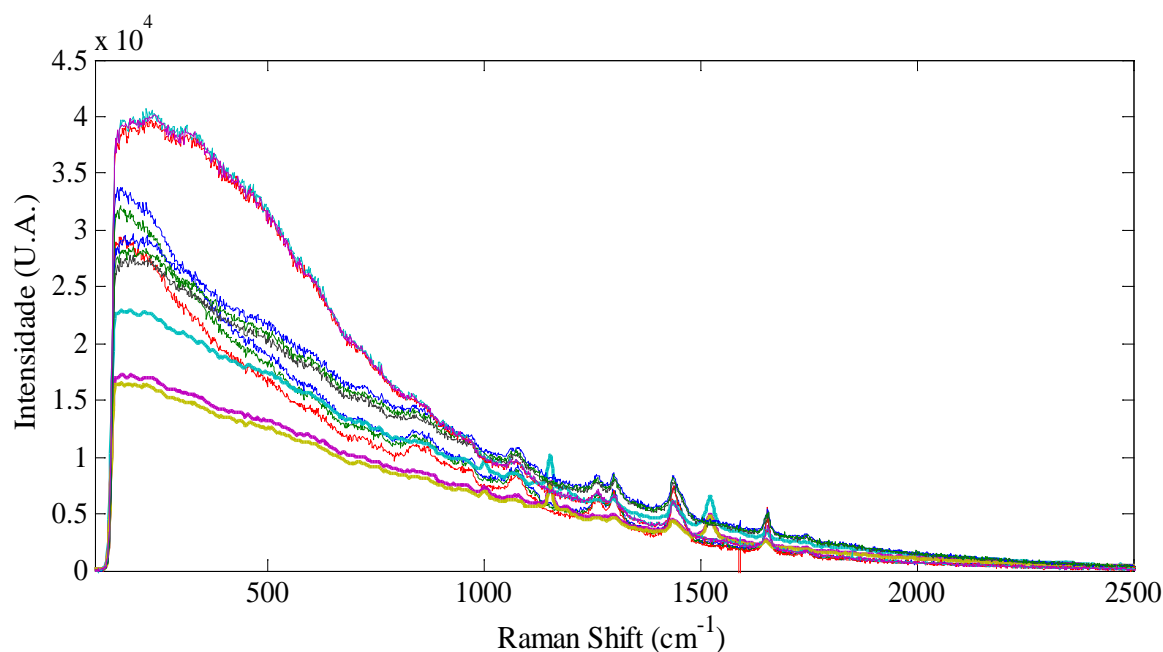
- Óleos (4 amostras, total de 12 espectros);
- Azeites de dendê de marcas diferentes (7 amostras, total de 21 espectros).

Foi realizada a Análise de Componentes Principais após realizar a primeira derivada com alisamento (Savitzky–Golay, polinômio de ordem 2 e janela de 15 pontos), normalização pela área e centragem na média.

### 4.3 - Resultados e Discussão

As análises iniciais para avaliação do *fingerprint* do azeite de dendê foram realizadas por espectroscopia Raman para Azeite de oliva, de Dendê, Gergelim e Soja. Nas FIGURAS 4.3, observa-se os espectros sem tratamento prévio.

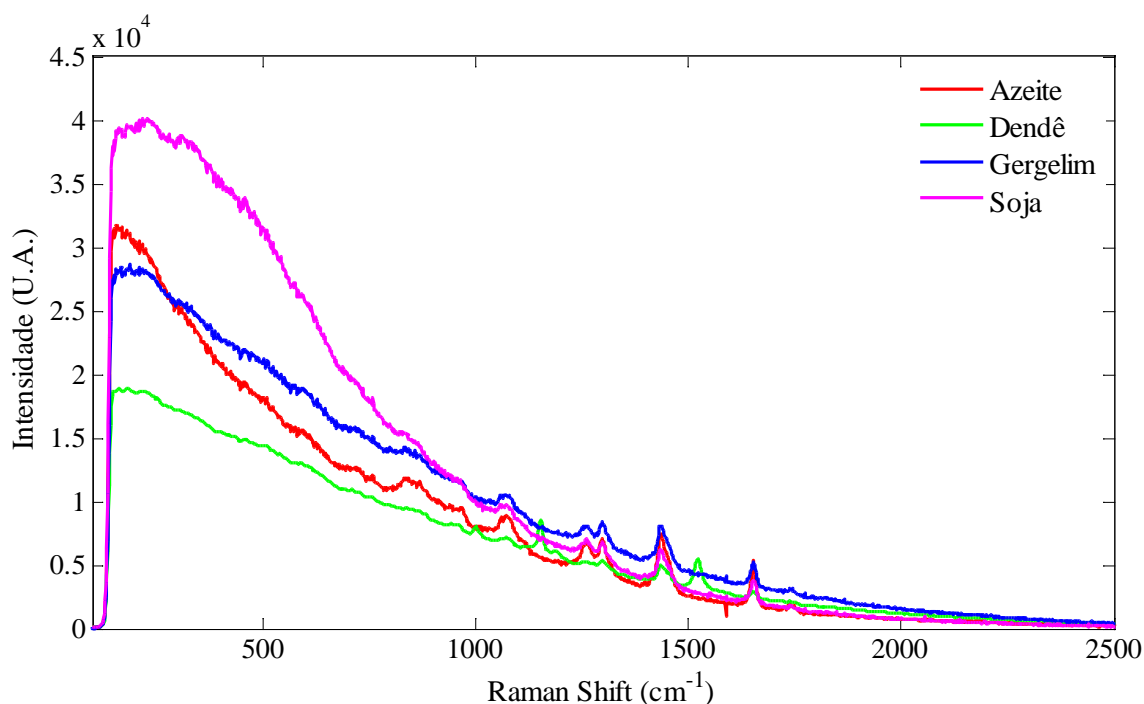
FIGURA 4.3 – Espectros dos dados brutos dos óleos avaliados.



FONTE: O autor (2025)

A FIGURA 4.4 mostra os espectros médios dos óleos avaliados, onde é possível observar que o perfil do espectro do Dendê é diferente dos demais óleos.

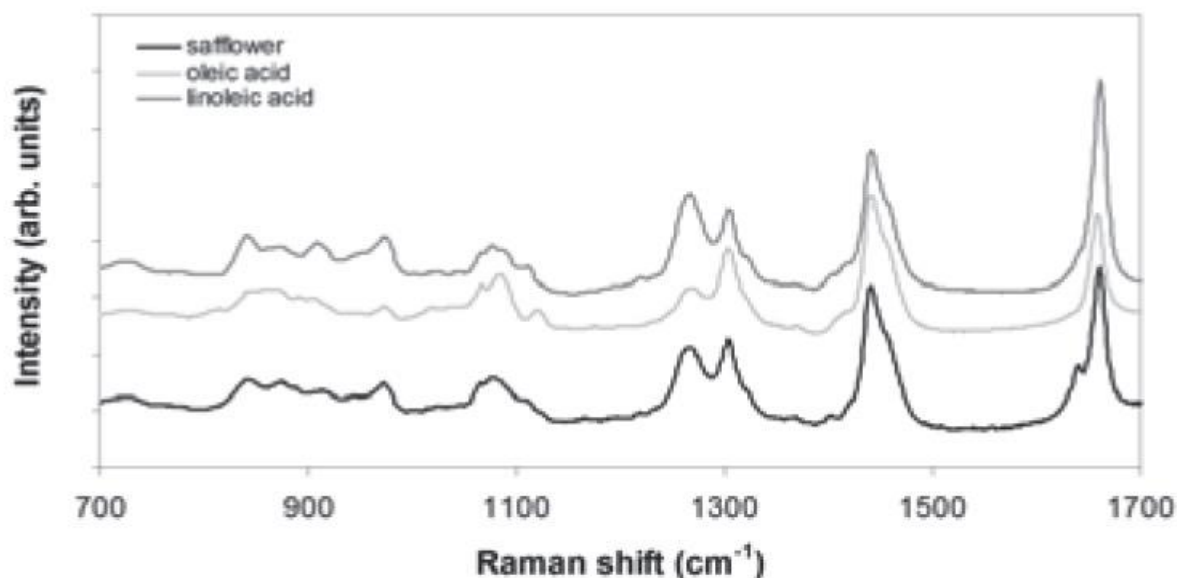
FIGURA 4.4 – Espectros médios dos óleos avaliados.



FONTE: O autor (2025)

Sabendo que o marcador para o óleo de Soja é o ácido linoleico e para o azeite de Dendê o ácido palmítico (TAVARES et al., 1986), podemos observar nos espectros Raman (FIGURARA 4.4) que todos os óleos, inclusive o azeite de Dendê (sinais com baixa intensidade), apresentam o ácido linoleico em seu perfil espectral, o que era esperado, uma vez que o azeite de Dendê é constituído por 10% desse ácido graxo (NYORKEH et al., 2024). Para constatar a presença deste constituinte, observemos a FIGURA 4.5, com o perfil espectral no Raman para o ácido linoleico. Além dos sinais em comum, o espectro referente ao azeite de Dendê apresenta alguns sinais característicos que o diferencia dos demais óleos. São eles em 1080  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C-C, referente a lipídios saturados), 1265  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, ácidos graxos insaturados) e 1520  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C=C, de  $\beta$ -caroteno).

FIGURA 4.5 – Espectros Raman obtidos a partir de ácido linoleico, padrões autênticos de ácido oleico e análise de cártamo.

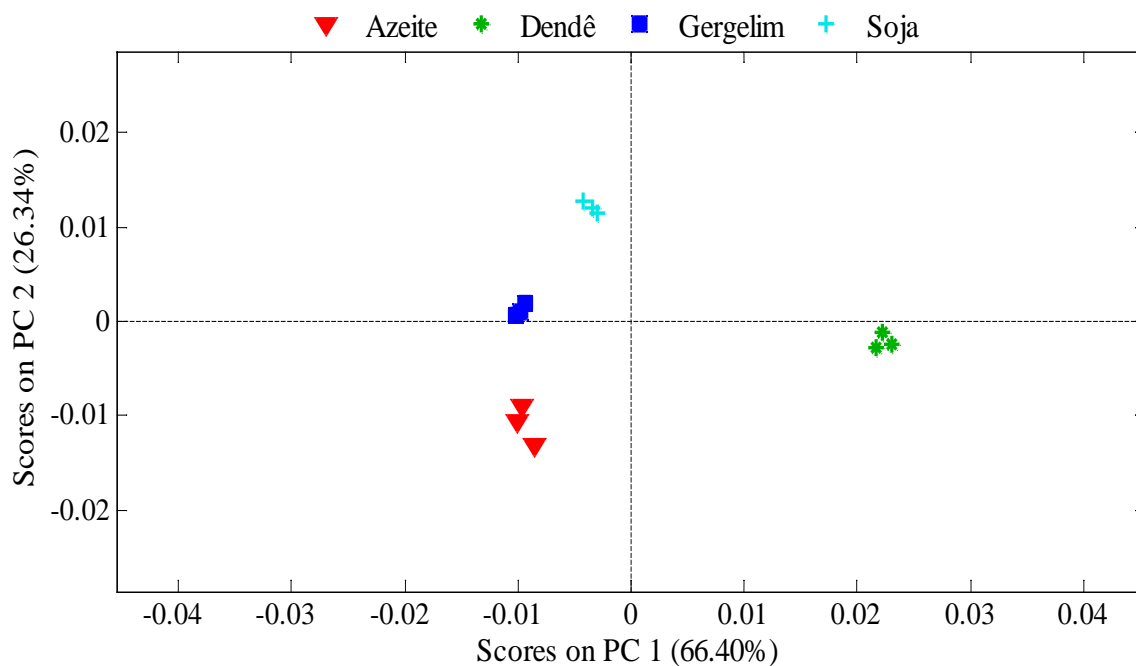


FONTE: TOMA *et al.*, 2014

Segundo TOMA et al. (2014) os picos observados em  $1655\text{ cm}^{-1}$  e  $1265\text{ cm}^{-1}$  são consistentes com a presença de estiramento alquílico C=C e de etileno C-H, respectivamente. Segundo BAETEN et al. e SILVEIRA et al. citado por TOMA et al. (2014) os quatro picos observados na região de  $800\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  exibem um padrão consistente com o perfil dos espectros Raman do ácido linoleico. Juntas, essas observações indicam a presença do ácido graxo insaturado (ácido linoleico) no cártamo, consistente com dados publicados anteriormente. Logo, é possível afinar que há presença do ácido linoleico nos óleos avaliados (FIGURA 4.4).

Para análise de PCA, foi excluída a área de  $1589\text{ a }1593\text{ cm}^{-1}$ , selecionadas as variáveis ( $120\text{:}1200$ ), que corresponde a área de  $100\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$  número de onda, que é a faixa de interesse. Analisando a FIGURA 4.6 é perceptível como houve boa separação diferenciando os grupos de óleos.

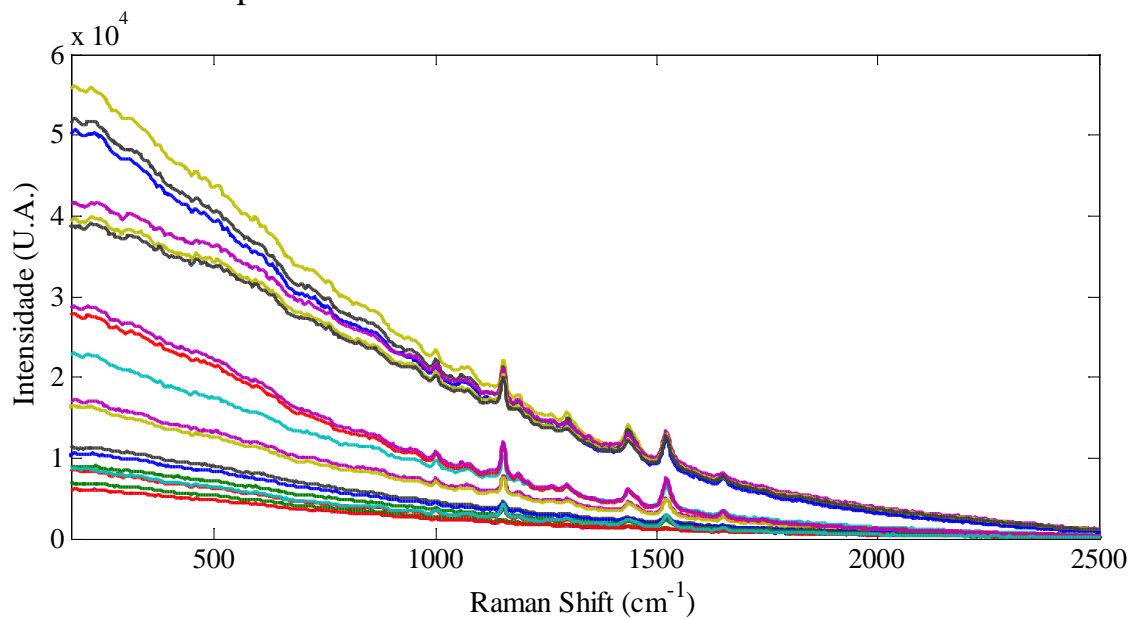
FIGURA 4.6 – PCA dos óleos avaliados.



FONTE: O autor (2025)

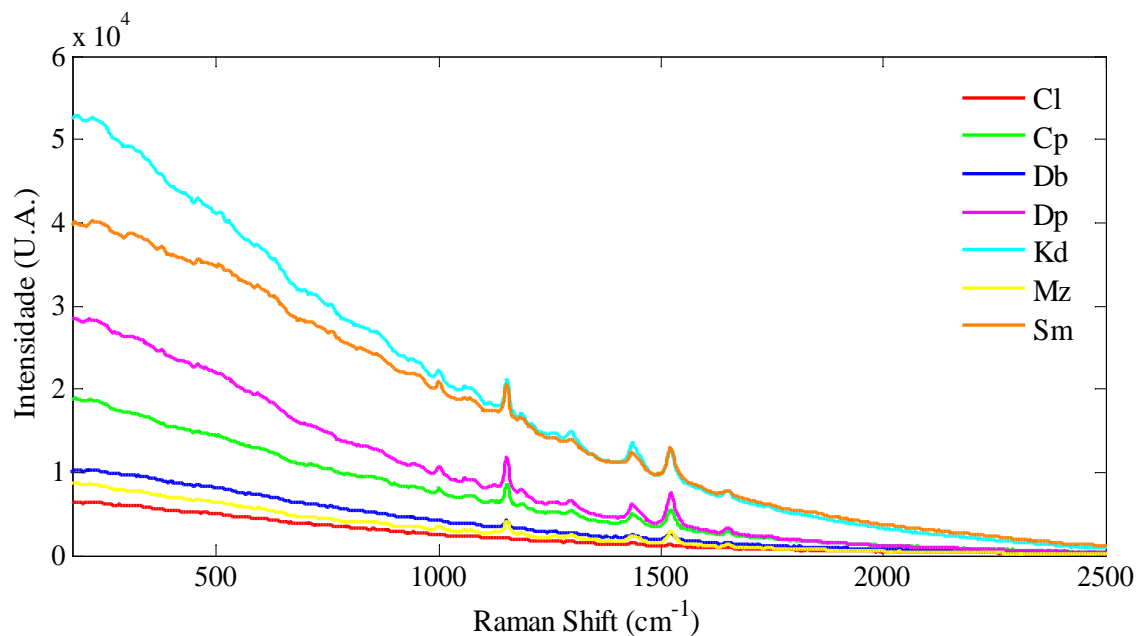
Foram realizadas análises Raman e PCA para diferentes marcas de azeite de dendê mostradas nas FIGURAS 4.7 e 4.9.

FIGURA 4.7 – Espectros dos dados brutos dos Dendês avaliados.



FONTE: O autor (2025)

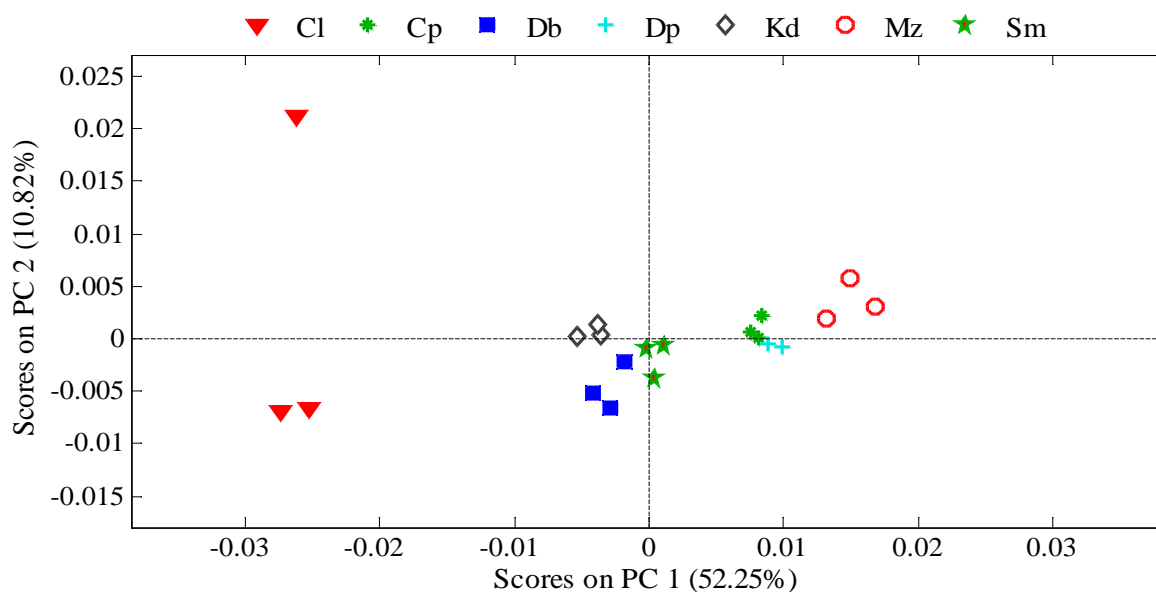
FIGURA 4.8 – Espectros médios dos Dendês avaliados.



FONTE: O autor (2025)

Para análise de PCA, foi selecionada uma área com as variáveis (:, 400:1100) que corresponde a área de 600 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , visto que é onde se encontram os sinais de interesse.

FIGURA 4.9 – PCA dos Dendês avaliados.



FONTE: O autor (2025)

Ao analisar as FIGURAs 4.8 e 4.9 é possível observar que as amostras de Cl estão mais distantes das demais amostras (à esquerda e negativa de, com uma amostra em PC2 positivo), Db também se encontra à esquerda e negativa. Note que Cl não apresenta sinais de pico, e Db possui sinais de baixa intensidade. As amostras Kd também estão a esquerda, porém na parte positiva da PC2, e ao observar os espectros, ela possui sinais e intensidades parecida com outras amostras, mas é a que se distingue pela fluorescência. Sm está um pouco mais à direita, e possui sinais e intensidades parecidos com Kd, porém, menos fluorescência. Dp e Cp estão à direita, muito próximas da linha média, e muito similares no gráfico de espectros Raman. Por último temos Mz no quadrante à direita e positivo, e quando observamos no espectro ela se diferencia das demais por ter baixa intensidade nos sinais e pouca fluorescência.

#### **4.4 - Conclusão do Dendê**

As análises por espectroscopia Raman aplicada a PCA para diferenciar o óleo de palma (azeite de dendê) de outros tipos de óleos, se mostrou eficaz, uma vez que os outros óleos apresentam o ácido linoleico como principal constituinte químico, fazendo assim distinção, dentre eles. Quanto às análises para comparar 7 amostras de Dendê de marcas diferentes, foi possível observar por PCA que há agrupamento por similaridade espectral entre as amostras que possuem as mesmas características.

## **Capítulo 5 – CONCLUSÃO**

---

## 5 - CONCLUSÃO

As metodologias e análises referentes a possíveis métodos para avaliar a autenticidade de SH, Mascavo e Dendê foram concluídas e são promissoras.

As análises discriminantes, PCA e PLS-DA aplicadas a imagens digitais de SHs se mostraram eficientes para avaliar adulteração com sal comum.

A técnica de micro-Raman aliada com PCA, se mostrou eficaz para determinar autenticidade de SH, Mascavo e Dendê, quando comparados a outros tipos de sais, açúcares e óleos, visto que todos possuem características espectrais únicas, sendo o SH por sinais referentes a presença de minerais, Mascavo por fluorescência, e Dendê por conter ácido palmítico. Para análises comparando as amostras de mesmo tipo, mas de diferentes marcas, a técnica de micro-Raman só foi eficaz para o Dendê. Entretanto, também foi realizada contagem de cristais de SHs que apresentam espalhamento Raman, em relação aos que não apresentam o que pode ser útil como parâmetro de controle de qualidade.

Os experimentos de gravimetria foram importantes, tanto para pré-tratamento das amostras (SHs e Mascavos) facilitando análise dos seus constituintes minoritários por LIBS e IV, como para determinar o parâmetro de controle de qualidade do teor de sólidos insolúveis. Vale ressaltar que o procedimento foi isento de solventes químicos, o que trouxe menor custo, e mais facilidade para manipulação.

## **Capítulo 6 – REFERÊNCIAS**

---

## 6 - REFERÊNCIAS

ALHARBI, T. A.; RABBANI, S. I.; ORFALI, R.; ALMADANI, M. E.; AHMAD, F.; GILKARAMENTHI, R.; JIBREEL, E. A.; QUADRI, M. S. A. & ASDAQ, S. M. B. “Metabolic effects of a submaximal dose of pink salt and monosodium glutamate in experimental rats.” *Heliyon*, 10(8), 2024.

ARAÚJO, E. R.; CECCATO-ANTONINI, S. R.; VERRUMA-BERNARDI, M. R. & BORGES, M. T. M. R. “Qualidade de açúcares mascavo produzidos em um assentamento da reforma agrária.” *Alimentos e Nutrição Araraquara*, 22(4): 617-621, 2012.

CHEN, J.-Y.; CHEN, X.-W.; LIN, Y.-Y.; YEN, G.-C. & LIN, J.-A. “Authentication of dark brown sugars from different processing using three-dimensional fluorescence spectroscopy.” *LWT - Food Science and Technology*, 150 (111959): 1-9, 2021.

CHEN, E.; SONG, H.; ZHAO, S.; LIU, C.; TANG, L. & ZHANG, Y. “Comparison of odor compounds of brown sugar, muscovado sugar, and brown granulated sugar using GC-O-MS.” *LWT - Food Science and Technology*, 142 (111002): 1-15, 2021.

DA SILVA, R.; SANTOS, R. & FERREIRA, L. “Avaliação do teor de iodo em sal do Himalaia para o consumo humano.” *BEPA*, 210 (18): 1-12, 2021.

DA COL, A. Avaliação Rápida, Direta e sem Geração de Resíduos de Amostras da Vida Cotidiana por Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia. Campinas, UNICAMP, 2013. Tese de doutorado em Ciências.

DE MELO, P. R. C.; DE CARVALHO, R. D. & PINTO, D. Halita. CE-TEM/MCTI, 2008. p. 551- 584.

DE MORAES, A. L. S.; DE ALUSTAU BELARMINO, K. J.; DE OLIVEIRA, L. H.; DE LIMA, C. U. G. B. & BARBOSA, H. P. “Teor de sódio nos alimentos e seus efeitos no metabolismo humano: Uma revisão bibliográfica.” *Revista de Ciências da saúde nova esperança*, 14(2): 115-122, 2016.

DOS SANTOS, J. M.; QUINÁIA, S. P. & FELSNER, M. L. “Fast and direct analysis of Cr, Cd and Pb in brown sugar by GF AAS.” *Food Chemistry*, **260**: 19–26, 2018.

DUGGAL, H.; BHALLA, A.; KUMAR, S.; SHAHI, J. S. & MEHTA, D. “Elemental Analysis of Condiments, Food Additives and Edible Salts Using X-Ray Fluorescence Technique.” *Research Article*, v. 35 (2): 126-133, 2015.

EMBER, K.; HOEVE, M. A.; MCAUGHTRIE, S. L.; BERGHOLT, M. S.; DWYER, B. J.; STEVENS, M. M.; FAULDS, K.; FORBES, S. J. & CAMP-

BELL, C. J. “Raman spectroscopy and regenerative medicine: a review.” *Npj Regenerative Medicine*, 2 (1): 12, 2017.

FAYET-MOORE, F.; WIBISONO, C.; CARR, P.; DUVE, E.; PETOCZ, P.; LANCASTER, G.; MCMILLAN, J.; MARSHALL, S. & BLUMFIELD, M. “An analysis of the mineral composition of pink salt available in australia.” *Foods*, 9 (10): 1490 (1-15), 2020.

FÉLIX, P. V.; DE CASTRO, M. A.; DE ALMEIDA, C. A. & FISBERG, M. “Prevalence of excess sodium intake and their corresponding food sources in adults from the 2017–2018 Brazilian National Dietary Survey.” *Nutrient*, 14 (4018): 1-12, 2022.

FERREIRA, M. *Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações*. 1a ed. Campinas, Editora Unicamp, 2015.

FERREIRA, M.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S. & VOLPE, P. L. “Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial.” *Química Nova*, 22: 724-731, 1999.

GAINO, N. & SILVA, M. “Consumo de frutose e impacto na saúde humana.” *Segurança Alimentar e Nutricional*, 2 (8): 88-98, 2011.

HELPER, G. A.; FERRÃO, M. F.; FERREIRA, C. D. V. & HERMES, N. “Pulicção de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio.” *Food Science and Technology*, 26: 779-786, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos*. 4a ed., 1a ed. digital. São Paulo, Instituto Adolf Lutz, 2008. cap. XXII – Sal.

INMETRO. *Sal para consumo humano*. INMETRO, 2004. Disponível em: <http://www.sitedoconsumidor.gov.br/Consumidor/produtos/sal2.asp>. Acesso em: 28 ago. 2025.

JERONIMO, E. M. *Produção de Açúcar Mascavo, Rapadura e Melado no Âmbito da Agricultura Familiar e sua Importância na Alimentação Humana*. Programa Educativo e Social JC na Escola: Ciência Alimentando o Brasil, 2018. p. 111-120

KUHN, T.; CHYTRY, P.; SOUZA, G. M. S.; BAUER, D. V.; AMARAL, L.; & DIAS, J. F. “Signature of the Himalayan salt”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 477, 150-153, 2020.

LARKIN, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. 1a ed. San Diego, Elsevier, 2011. p. 1-3

- LIU, J.; WAN, P.; XIE, C. & CHEN, D.-W. “Key aroma-active compounds in brown sugar and their influence on sweetness.” *Food Chemistry*, 345 (128826): 1-9, 2021.
- LOYOLA, I. Comparação entre os Efeitos do Sal do Himalaia e Sal Comum nos Valores de Sódio Urinário e Pressão Arterial de Indivíduos Hipertensos. Goiânia, Faculdade de Medicina – UFG, 2020. Dissertação de mestrado, 95 p.
- LUCHINI, P. D.; BETTANI, S. R.; BERNARDI, M. R. V. & BORGES, M. T. M. R. “Mineral and Metal Levels in Brown Sugar from Organic and Conventional Production Systems.” *Journal of Agricultural Science*, 9 (10): 226-233, 2017.
- MANDRILE, L.; SACCO, A.; BERGAMASCHI, L.; ROSSI, A. M. “A method to propagate the uncertainty of measurements in principal component analysis applied to the elemental composition of cooking salts measured by instrumental neutron activation analysis”. *Journal of Food Composition and Analysis*, 114, 104725, 2022.
- MATOS, J. A. M. Análise de Matérias Estranhas e Sujidades no Açúcar Mascavo. Campo Mourão, Paraná, Departamento Acadêmico de Alimentos – UTFPR, 2018. Trabalho de Conclusão de Curso, 64 p.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D. & THOMAS, M. J. K. *Voguel: Análise Química Quantitativa*. 6a ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002, p. 386-389.
- MENG, C. E.; MOHAMAD, C. W. S. R.; NASIR, N. F. M.; LIANG, O. H.; JIAN, T. X.; YEE, L. K.; YEOW, Y. K.; TARMIZI, E. Z. M.; ROSLAN, M. R. M. & BAHARUDDIN, S. A. “Mineral composition, crystallinity and dielectric evaluation of Bamboo Salt, Himalaya Salt, and Ba’kelalan salt contente.” *Heliyon*, 10 (e23847): 1-13, 2024.
- MILL, J. G.; MALTA, D. C.; NILSON, E. A. F.; MACHADO, Í. E.; JAIME, P. C.; BERNAL, R. T. I.; CARDOSO, L. S. DE M. & SZWARCOWALD, C. L. “Fatores associados ao consumo de sal na população adulta brasileira: Pesquisa Nacional de Saúde.” *Ciência & Saúde Coletiva*, 26: 555-567, 2021.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Saúde. Resolução nº 12. Diário Oficial da União, Brasil, 1978. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/cnmpa/1978/res0012\\_30\\_03\\_1978.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/cnmpa/1978/res0012_30_03_1978.html). Acesso em: 28 ago. 2025.
- NILSON, E. A. F.; PEARSON-STUTTARD, J.; COLLINS, B.; GUZMAN-CASTILLO, M.; CAPEWELL, S.; O’FLAHERTY, M.; JAIME, P. C. & KYPRIDEMOS, C. “Estimating the health and economic effects of the voluntary sodium reduction targets in Brazil: microsimulation analysis.” *BMC Medicine*, 19 (225): 1-10, 2021.

- NYORKEH, R.; TEYE, E.; ESSUMAN, E. K.; HAUGHEY, N. L. & ELLIOT, C. T. “18 Year analysis of RASFF notifications on Sudan dye adulterated cases in palm oil (2004 to 2022) and the principles of the technique for its detection.” *Sustainable Food Technology*, **2**:1235–1245, 2024.
- OWOYELE, B. V. & OWOLABI, G. O. “Traditional oil palm (*Elaeis guineensis* jacq.) and its medicinal uses: A review. TANG, 4 (e16): 1-8, 2014.
- PAPP, Z. “Morphological and microchemical characterization of himalayan salt samples.” *Revue Roumaine de Chimie*, **61** (3): 169-174, 2016.
- PORTAL DA CÂMARA DOS DEPUTADOS. Legislação informatizada – decreto nº 75.697, de 6 de maio de 1975 – publicação original. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-75697-6-maio-1975-424211-publicacaooriginal-1-pe.html#:~:text=alimentos%20em%20geral.-,Par%C3%A1grafo%20C3%BAnico.,Normas%20e%20Padr%C3%B5es%20para%20Alimentos>. Acesso em: 28 ago. 2025.
- RAHMAN, A.; ISLAM, A. & FARRUKH, M. “An Improved Method for the Preparation of Analytical Grade Sodium Chloride from Khewra Rock Salt.” *World Applied Sciences Journal*, **8** (1), 61-65, 2010.
- ROCHA, A. M. *Azeite de Dendê: Ações Socioculturais*. Boa Vista: Editora IOLE, 2025. 123p.
- RIVAL, A. & LEVANG, P. “The oil palm (*Elaeis Guineensis*): research challenges beyond controversies.” *PALMS*, **59**(1): 33–49, 2015.
- SARKER, A.; GHOSH, A.; SARKER, K.; BASU, D. & SEN, D. J. “Halite; the rock salt: enormous health benefits.” *World J Pharm Res*, **5** (12), 407-416, 2016.
- SANTOS, E. DA P. *Documentação do Processo Manual de Fabricação do Azeite-de-Dendê em Cachoeira-BA*. Cachoeira, Centro de Artes, Humanidades e Letras – UFRB, 2014. Monografia, 74 pg.
- SKOOG, D.; HOLER, J. & CROUCH, S. *Princípios de Análise Instrumental*. 6a ed. Porto Alegre, RS: Brookman, 2009.
- SOUZA, A. & POPPI, R. “Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I.” *Química nova*, **35**: 223-229, 2012.
- TAVARES, M.; BARBÉRIO, J. C.; BADOLATO, E. S. G. & DE CARVALHO, J. B. “Identificação e quantificação de adulterantes do óleo de dendê por meio de cromatografia em fase gasosa.” *Rev, Inst. Adolfo Lutz*, **49** (2): 145-150, 1989.

TEYE, E.; HUANG, X.; AFOAKWA, N. "Review on the potential use of near infrared spectroscopy (NIRS) for the measurement of chemical residues in food." *American Journal of Food Science and Technology*, 1 (1): 1-8, 2013.

TOMA, W.; GUIMARÃES, L. L.; BRITO, A. R. M. S; SANTOS, A. R.; CORTEZ, F. S.; PUSCEDDU, F. H.; CESAR, A.; JÚNIOR, L.; PACHECO, M. T. T. & PEREIRA, C. D. S. "Safflower oil: an integrated assessment of phytochemistry, antiulcerogenic activity, and rodent and environmental toxicity." *Rev Bras Farmacogn* **24**: 538-544, 2014.

VAN DE VOORT, F. "Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis." *Food Research International*, 25 (5): 397-403, 1992.

YADAV, M.; SHARMA, A.; MEENU, M.; KUMARI, A.; GOYAL, A. & GARG, M. "Exploration of price variation, elemental profile, and fortification of commercial Indian edible salts with iodine, potassium, iron, magnesium, and calcium." *Food Chemistry Advances*, **3**: 100363, 2023.