

UFSCar – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CCET – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DQ – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Júlia Tiemy Ichikura

O uso de línguas eletrônicas voltamétricas para a detecção de
adulteração em alimentos

Abril de 2024

São Carlos

Júlia Tiemy Ichikura

O uso de línguas eletrônicas voltamétricas para a detecção de
adulteração em alimentos

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal
de São Carlos, para obtenção do
título de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

Coorientador: Dr. Jhonys Machado de Freitas

Abril de 2024

São Carlos

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Rosemary, e à minha irmã, Flávia, que sempre me apoiaram e são meus maiores exemplos.

Agradecimentos

Sou grata a Deus, a Nossa Senhora Aparecida e a São José de Cupertino por nunca terem deixado faltar nada na minha vida e me darem forças para alcançar meus objetivos.

Agradeço aos meus pais, Paulo e Rosemary, por tudo que tenho e sou, sem eles eu nunca teria chegado até aqui. Obrigada por terem sido meus maiores apoiadores, por toda a educação que me deram e proporcionaram ter, por todas as marmitas que vocês se dedicaram a fazer para mim, por todas as chamadas de vídeo, por todas as vezes que vocês me ligavam de manhãzinha para ter certeza de que eu já tinha acordado, por todo o amor e por sempre se fazerem presentes na minha vida.

Gostaria também de agradecer à minha irmã, Flávia, por todo o apoio que me deu durante esses anos, pelas inúmeras mensagens diárias, por ser minha maior companheira da vida e por sempre acreditar no meu potencial.

Além deles, sou grata aos meus avós por todo o carinho que me deram. Infelizmente, apenas a minha avó Olésia conseguiu me ver chegar até aqui, mas sei que de alguma forma todos estiveram presentes na minha trajetória.

Quero agradecer aos meus familiares, às minhas madrinhas, ao meu padrinho e aos meus vizinhos por sempre cuidarem de mim quando meus pais não puderam, por lembrarem de mim nos momentos que eu não estava presente e, principalmente, por sempre me fazerem sentir ser uma pessoa querida e especial.

Agradeço à Vanessa Godoi pela nossa amizade tão longa. Van, você é meu maior exemplo de superação e força. Obrigada por ter me ensinado que a vida é bela e que sempre devemos seguir em frente e enfrentar as nossas batalhas com um sorriso no rosto.

Sempre lembrarei das meninas que moraram comigo durante a graduação com muito carinho. Obrigada por todo o companheirismo, apoio, conversas intermináveis e momentos únicos que nunca teria tido a chance de ter vivido em outro lugar. Em especial, à Giulia Hoff, que eu conheci de uma forma inesperada e se tornou uma das minhas melhores amigas.

Não poderia deixar de agradecer à Mayara Fontanelli e à Gabriela Senedese, minhas melhores amigas da graduação, pela nossa amizade. Os momentos que passamos juntas, nas casas umas das outras, no RU, no DQ, nos ATs e em tantos outros lugares, ficarão sempre guardados em um lugar especial do meu coração.

Aos amigos que fiz dentro ou fora da graduação sou e sempre serei grata pelo apoio nos momentos difíceis, pela convivência diária e pelas comemorações nos momentos alegres.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Romeu e Dr. Jhonys, por terem me aceitado como orientanda e me ajudarem a chegar até aqui. Agradeço pelos ensinamentos, não só laboratoriais, mas também os da vida, e pelo apoio que vocês me deram. Agradeço também aos meus colegas do LaPE - Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica pelos conselhos, pelas ajudas oferecidas e pela receptividade que me deram.

Sou grata ao Time de Procurement LATAM da Johnson & Johnson pela receptividade, companheirismo, conselhos e ensinamentos.

Gostaria de agradecer ao Movimento Empresa Júnior, a Atom Jr., e ao Núcleo São Carlos, por todas as vivências e amizades que me proporcionaram.

Por fim, sou grata à Universidade Federal de São Carlos e aos seus docentes por toda a minha formação.

Lista de Figuras

- FIGURA 1.1 – Terminologia das fraudes alimentares.2
- FIGURA 1.2 – Princípio de funcionamento da língua eletrônica.6
- FIGURA 1.3 – Voltametria cíclica em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0 contendo Fe(CN)₆⁴⁻ 0,01 mol L⁻¹. Eletrodo de trabalho: CDtrodo após limpeza mecânica com alumina; $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$9
- FIGURA 1.4 – Representação esquemática da voltametria de onda quadrada..... 12
- FIGURA 1.5 – **(a)** Parâmetros tempo e potencial aplicado em voltametria de onda quadrada, onde: τ = tempo de um ciclo de onda quadrada (em s), sendo que $1/\tau$ = frequência da onda quadrada (em Hz); E_{sw} = amplitude de pulso da onda quadrada (em mV); E_{etapa} = incremento de potencial de cada etapa da rampa de potencial na forma de escada (em mV). Note-se que $2.E_{sw}$ é a amplitude de pico a pico da onda quadrada (em mV). **(b)** Forma da onda de corrente em função do tempo, destacando os valores de $I(1)$ e $I(2)$ 13
- FIGURA 2.1 – Voltamogramas cíclicos para soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de agave) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de agave; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%.21
- FIGURA 2.2 – Voltamogramas cíclicos para soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de bordo) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de bordo; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%.22
- FIGURA 2.3 – Voltamogramas cíclicos de soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de arroz) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de arroz; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%.23

- FIGURA 2.4 – Voltamogramas cíclicos de soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de milho) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de milho; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50% 24
- FIGURA 2.5 – Voltamogramas cíclicos de soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de açúcar invertido) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de açúcar invertido; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%. 25
- FIGURA 2.6 – Diagramas SWV de um CPE baseado em LuPc2 imerso em 3 amostras de vinho (1 não modificada e 2 adulteradas). 35
- FIGURA 2.7 – Voltamogramas cíclicos de um eletrodo à base de PPy imerso em 3 amostras de vinho adulteradas. 36
- FIGURA 2.8 – Gráfico de pontuação PCA obtido por meio de sensores baseados em ftalocianina. 40
- FIGURA 2.9 – Gráfico de pontuação PCA obtido por meio de sensores baseados em polipirrol. 41
- FIGURA 2.10 – Fusão de dados. Gráfico de pontuação PCA obtido usando uma matriz híbrida de ftalocianinas mais polímeros condutores. 42
- FIGURA 2.11 – Resposta voltamétrica do sensor PPy/SF em amostras de café: **a** – não adulterado; **b** – adulterado com 2% de milho torrado; **c** – adulterado com 10% de milho torrado; **d** – adulterado com 2% de soja torrada; **e** – adulterado com 10% de soja torrada. 47
- FIGURA 2.12 – Gráficos de análise PCA 3D para amostras de café não adulterado e adulterado por meio do dispositivo da língua eletrônica. 48
- FIGURA 2.13 – Dendograma da análise de agrupamento para amostras de café não adulterado e adulterado com milho e soja torrados. 49

FIGURA 2.14 – Concentração prevista vs. concentração real pela língua eletrônica obtida por modelos PLS de amostras adulteradas com: **a** – milho torrado, **b** – soja torrada. 50

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 - Parâmetros físico-químicos para amostras de mel autêntico e adulterado utilizando ANOVA (valores médios).....	19
TABELA 2.2 - Parâmetros estatísticos de discriminação LDA e SVM entre méis autênticos e adulterados.	28
TABELA 2.3 - Conjunto de eletrodos	33
TABELA 2.4 - Amostras e adulterações (modificada do artigo original).	34
TABELA 2.5 - Resultado das análises químicas dos vinhos sob estudo.	37
TABELA 2.6 - Estimativa quantitativa dos adulterantes utilizados na preparação das amostras de vinho.....	39
TABELA 2.7 - Condições de obtenção do conjunto de sensores de polipirrol por polimerização eletroquímica.....	46

Lista de Siglas e Abreviações

AD – Análise discriminante

AQDS – Sal dissódico do ácido antraquinona-2,6-dissulfônico

CA – Cronoamperometria

CE – Condutividade elétrica

CEN – Comitê Europeu de Normalização

CNN – Rede neural convolucional

CoPc – Ftalocianina de cobalto

CPE – Eletrodo de pasta de carbono

CV– Voltametria cíclica

CWA – *CEN Workshop Agreement*

DBS – Dodecilbenzeno sulfonato de sódio

DP – Desvio padrão

DSA – 1-decanossulfonato de sódio

FCN – Ferrocianeto(II) de potássio

GFSI – *Global Food Safety Initiative*

HMF – Hidroximetilfurfural

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LDA – Análise discriminante linear

LuPc₂ – Bis-ftalocianina de lutécio

LuPc₂[†] – Octaterc-butil de lutécio

NaOH – Hidróxido de sódio

Ox – Espécie oxidada

PC – Perclorato de lítio

PCA – Análise de componentes principais

PCR – Regressão de componentes principais

PLS – Mínimos quadrados parciais

PLS-R – Regressão por mínimos quadrados parciais

PPy – Polipirrol

PWA – Ácido fosfotúngstico

QDA – Análise discriminante quadrática

qPCR – *Real time quantitative polymerase chain reaction*

Red – Espécie reduzida

RMN – Ressonância magnética nuclear

RNA – Rede neural artificial

SF – Persulfato de amônio

SO₄ – Sulfato de sódio

SVM – Máquina de vetores de suporte

SWV – Voltametria de onda quadrada

TSA – Ácido p-toluenossulfônico

UPLC-HRMS – *Ultra-high-performance liquid chromatography high-resolution mass spectrometry*

Lista de Símbolos

$1/\tau$ – Frequência da onda quadrada

$2.E_{sw}$ – Amplitude de pico a pico da onda quadrada

A – Área do eletrodo

C – Concentração da espécie redox

D – Coeficiente de difusão da espécie redox

E – Potencial

E_a – Potencial de pico anódico

E_c – Potencial de pico catódico

E_{etapa} – Incremento de potencial

E° – Potencial padrão de uma espécie

$E^{\circ'}$ – Potencial formal

E_{sw} – Amplitude de pulso da onda quadrada

F – Constante de Faraday

I – Corrente de pico

I_a – Corrente anódica

I_c – Corrente catódica

n – Número de elétrons transferidos

R – Constante dos gases

v – Velocidade de varredura

T – Temperatura termodinâmica

τ – Tempo de um ciclo de onda quadrada

Resumo

O USO DE LÍNGUAS ELETRÔNICAS VOLTAMÉTRICAS PARA A DETECÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM ALIMENTOS é brevemente revisado por meio de três exemplos relatados na literatura sobre o assunto. Especificamente, estes exemplos envolvem o uso deste vantajoso instrumento em análises de adulterações, a língua eletrônica, para realizar a identificação de adulterantes em amostras de mel, vinho e café. Línguas eletrônicas são sistemas com sensores eletroquímicos associados a softwares conhecidos como algoritmos sensoriais inteligentes (métodos quimiométricos). Os três trabalhos foram escolhidos por duas razões principais. Primeiro por demonstrarem quão vantajosas as línguas eletrônicas voltamétricas são frente a outros tipos de técnicas analíticas já relatadas na literatura, em especial a sua rapidez, precisão e sensibilidade. A outra razão decorre do fato de os alimentos utilizados em seus respectivos conjuntos amostrais estarem entre os mais adulterados e fraudados no mundo nos últimos anos. Assim, este trabalho apresenta metodologias desenvolvidas com o uso de línguas eletrônicas, baseadas em técnicas voltamétricas de detecção (especificamente, a Voltametria de Onda Quadrada e a Voltametria Cíclica) acopladas a métodos quimiométricos, para identificar adulterações em amostras de alguns produtos de consumo humano.

Palavras-chave: adulteração de alimentos; química eletroanalítica; língua eletrônica; mel; vinho; café.

Abstract

THE USE OF VOLTAMMETRIC ELECTRONIC TONGUES FOR DETECTING ADULTERATION IN FOOD is briefly revised through three examples reported in the literature on the subject. Specifically, these examples involve the use of this advantageous tool in adulteration analyses, the electronic tongue, to identify adulterants in samples of honey, wine, and coffee. Electronic tongues are systems with electrochemical sensors associated with software known as intelligent sensory algorithms (chemometric methods). The three works were chosen due to two main reasons. Firstly, they demonstrate how advantageous the voltammetric electronic tongues are compared to other types of analytical techniques previously reported in the literature, in particular their speed, accuracy, and sensitivity. The other reason arises from the fact that the foods used in their respective sample sets are among the most adulterated and defrauded in the world in recent years. Thus, this study presents methodologies developed using electronic tongues, based on voltammetric techniques of detection (more specifically, Square-Wave Voltammetry and Cyclic Voltammetry) and chemometric methods, to identify adulterations in samples of some human consumption products.

Keywords: food adulteration; electroanalytical chemistry; electronic tongue; honey; wine; coffee.

Sumário

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – ADULTERAÇÃO DE ALIMENTOS.....	1
1.2 – LÍNGUA ELETRÔNICA.....	4
1.2.1 – Sensor Potenciométrico	6
1.2.2 – Sensor Voltamétrico	7
1.3 – MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS.....	7
1.3.1 – Voltametria Cíclica	8
1.3.2 – Voltametria de Onda Quadrada	10
1.4 – QUIMIOMETRIA E LÍNGUAS ELETRÔNICAS.....	14
1.4.1 – Redução de Dados e Agrupamento	14
1.4.2 – Regressão Múltipla e Classificação	15
1.4.3 – Modelo Classificado	15
1.4.4 – Modelo de Rede Neural	16
2 – REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 – <i>VOLTAMMETRIC E-TONGUE FOR HONEY ADULTERATION DETECTION</i> (CIURSA e OROIAN, 2021).....	17
2.1.1 – Introdução	17
2.1.2 – Interpretação dos Resultados	18
2.2 – <i>ELECTRONIC TONGUE BASED ON CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODES AND VOLTAMMETRY FOR THE DETECTION OF ADULTERATIONS IN WINES</i> (PARRA et al., 2006).....	31
2.2.1 – Introdução	31
2.2.2 – Interpretação de Resultados	32
2.3 – <i>ANALYSIS OF COFFEE ADULTERATED WITH ROASTED CORN AND ROASTED SOYBEAN USING VOLTAMMETRIC ELECTRONIC TONGUE</i> (ARRIETA et al., 2019).....	44
2.3.1 – Introdução	44
2.3.2 – Interpretação de Dados	45

3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
4 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - ADULTERAÇÃO DE ALIMENTOS

Os alimentos são substâncias orgânicas que apresentam valores energéticos e nutricionais que, ao sofrerem adulterações, têm suas qualidades reduzidas, podendo gerar problemas para a segurança alimentar (MOMTAZ et al., 2023). Além dos problemas relacionados à saúde, fraudes também têm como consequência a diminuição da confiança das pessoas nas indústrias alimentares e nas agências governamentais, mesmo havendo diversos profissionais trabalhando para que haja segurança na qualidade dos alimentos (FAO, 2021).

A visão de alimentos como bens de consumo e o aumento das exigências sobre a qualidade dos alimentos geraram uma ascensão e desenvolvimento rápido da indústria alimentícia. Isso, por outro lado, torna a falsificação e a adulteração de produtos alimentícios algo atrativo para a indústria e preocupante para a saúde dos consumidores (LU et al., 2022). As fraudes alimentares acontecem quando os consumidores são enganados sobre a qualidade e o conteúdo de alimentos. Um estudo de 2016 feito no Canadá mostrou que 75% das pessoas aceitariam pagar um valor extra por um produto, caso apresentasse alguma certificação de zero fraude (FAO, 2021).

Nos anos 2000, a população passou a se preocupar mais com a autenticidade dos seus alimentos, após o surgimento e ampla divulgação de vários casos de fraudes que estavam afetando a saúde pública. Assim, houve a necessidade da criação de uma definição concisa sobre o que é fraude alimentar e seus tipos. Com isso, em 2012, com o apoio do GFSI (do inglês, *Global Food Safety Initiative*) foi desenvolvido um “*Food Fraud Think Tank*”, onde foi publicado um documento com diversas informações a respeito (MORIN e LEES, 2018).

É importante destacar que a Europa possui o Comitê Europeu de Normalização (CEN), que regularmente revisa suas normas, chamadas de CWA (do inglês, *CEN Workshop Agreement*), durante seus workshops com representantes dos países que fazem parte do CEN. Assim, durante um desses workshops foi definido o

que seriam os produtos autênticos e os produtos fraudados, como consta em manual editado por Morin e Lees (2018). Neste manual, a **fraude alimentar** é definida como uma ação que “provoca propositalmente uma discrepância entre as afirmações sobre um produto alimentar e as suas reais características, seja por deliberadamente dar informações sabidas como falsas ou por deliberadamente omitir-se a dar informações que deveriam ser dadas”. Já um **produto alimentar autêntico** é definido como “um produto alimentar em que há uma correspondência entre as reais características do produto alimentar e as respectivas afirmações sobre o produto alimentar; quando o produto alimentar é efetivamente o que a afirmação diz que ele é” (MORIN e LEES, 2018).

Segundo essa CWA, a fraude alimentar mais comum é a adulteração, que é quando há a adição proposital de um material estranho ou inferior a um alimento, especialmente quando uma substância de maior valor agregado é substituída, podendo essa última situação ser classificada como Adulteração por Motivação Econômica. A FIGURA 1.1 apresenta os sete tipos de fraudes que podem acontecer segundo essa CWA, sendo que, desses sete tipos, quatro se enquadram como adulteração (MORIN e LEES, 2018).

FIGURA 1.1 – Terminologia das fraudes alimentares.



Fonte: MORIN e LEES, 2018 e traduzido pela autora, 2024.

Resumindo cada um dos setes tipos de fraudes indicadas na figura acima têm-se:

- a) O aprimoramento não aprovado é o processo em que um composto desconhecido e não declarado é adicionado no produto alimentício para melhorar seus atributos de qualidade;
- b) A diluição é o processo no qual um ingrediente líquido de maior valor é misturado a um ingrediente líquido de menor valor;
- c) A substituição é o processo no qual um nutriente, ingrediente ou parte do alimento que apresenta um alto valor agregado será substituído por outro nutriente, ingrediente ou parte do alimento com menor valor agregado;
- d) A ocultação é um processo em que é ocultada a baixa qualidade dos ingredientes ou do próprio produto;
- e) A rotulagem incorreta é um caso de fraude onde há falsas alegações do produto em sua embalagem com o objetivo de se obter um ganho econômico;
- f) O mercado ilegal se refere aos produtos que foram fabricados, roubados ou que envolvem a venda não autorizada;
- g) A falsificação é quando ocorre a violação de direitos de propriedade intelectual, incluindo desde os aspectos dos alimentos até a cópia de sua embalagem.

Um ponto interessante a ser destacado é que se a ação sobre o alimento for considerada não intencional, ela não é considerada crime, apenas uma questão de segurança ou qualidade alimentar; porém, caso seja julgado que ela ocorreu com a intenção de prejudicar a saúde, ela é considerada um crime, assim como a fraude alimentar que acontece para se ter uma vantagem econômica (MORIN e LEES, 2018).

No Brasil, caso haja alguma suspeita a respeito da origem de um alimento, é recomendado que se procure a Vigilância Sanitária do município ou do estado em que ele foi comprado, ou se faça uma denúncia na plataforma Fala.BR, disponível no site oficial do Ministério da Agricultura (ZEM, 2023).

A qualidade dos alimentos deve ser controlada ao longo de toda a cadeia de produção, para que se garanta a qualidade e se cumpram as normas de segurança. Para isso, a indústria alimentícia utiliza diversos meios analíticos, como, por exemplo, a cromatografia líquida (CHEAH e FANG, 2020), a espectroscopia no infravermelho (SITORUS et al., 2021) ou no ultravioleta (DIMAKOPOULOU-PAPAZOGLU et al.,

2023), que são demorados, além de, no geral, necessitarem de elaborados procedimentos de preparos de amostras. Nesse contexto, a língua eletrônica é uma ótima alternativa para essa problemática, pois é rápida, precisa, direta e, geralmente, não necessita de etapas de preparo de amostra. (PODRAŽKA et al., 2017).

A língua eletrônica pode ser usada na detecção de substâncias adicionadas aos alimentos (não mencionadas no rótulo) com o objetivo de torná-los mais baratos, mas que podem gerar um risco à saúde (CIURSA e OROIAN, 2021; PARRA et al., 2006; ARRIETA et al., 2019; MORAIS et al., 2019; SOBRINO-GREGORIO et al., 2019). Também pode ser usada na detecção de outras espécies químicas não relacionadas a fraudes, como, por exemplo, pesticidas (FACURE et al., 2017), que alteram a qualidade dos alimentos (PODRAŽKA et al., 2017).

1.2 – LÍNGUA ELETRÔNICA

Em 1989, no Japão, o Professor Kiyoshi Toko propôs o que ficou conhecido como *taste sensor*, que em tradução livre seria algo como “sensor de gosto” ou “sensor de sabor”. Junto com os seus colaboradores, o professor Toko se baseou nas células gustativas do sistema biológico e desenvolveu um arranjo com oito sensores potenciométricos com diferentes membranas lipídicas para conseguir diferenciar os cinco sabores básicos que a língua humana é capaz de identificar (TAHARA e TOKO, 2013; PAULINO NETO, 2019). Esse arranjo hoje é conhecido como *língua eletrônica*.

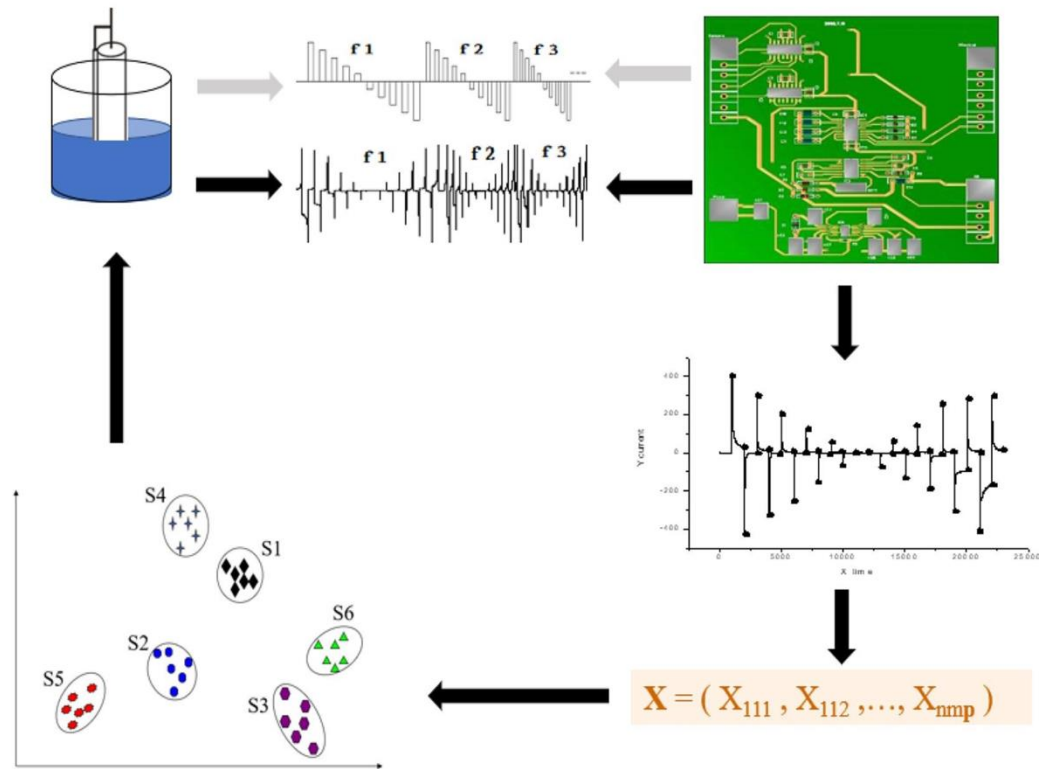
Uma língua eletrônica funciona como um órgão sensorial humano, sendo utilizada para detectar e obter os sinais de respostas das amostras. Esse processo de coletar o sinal é como se fosse o sistema nervoso humano em ação, realizando a transmissão e o pré-processamento simples dos dados. E o respectivo sistema computacional, as análises quimiométricas, seria como o cérebro humano que utiliza os algoritmos para analisar e processar os sinais, assim fazendo análises dos dados (LU et al., 2022). Línguas eletrônicas, segundo um relatório técnico da Divisão de Química Analítica da IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada publicado em 2005, são sistemas com vários sensores potenciométricos de baixa seletividade e inespecíficos que utilizam procedimentos matemáticos avançados para o processamento dos dados baseado em reconhecimento de padrões e/ou análise multivariada (rede

neura artificial (RNA), análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), etc.) (VLASOV et al., 2005).

Já segundo outra definição citada por Del Valle (2012), a língua eletrônica é um instrumento analítico que faz uso de um conjunto de diferentes sensores químicos não específicos e pouco seletivos a fim de obter uma seletividade parcial (sensibilidade cruzada) para diferentes substâncias em uma solução, acoplado a ferramentas quimiométricas apropriadas para o processamento de dados. Portanto, a sua aplicação qualitativa é de grande interesse em pesquisas que envolvem a detecção automatizada nas áreas de alimentos, bebidas e farmacêutica (ZERAVIK et al., 2009). Diversos tipos de sensores de diferentes famílias podem ser utilizados em línguas eletrônicas, existindo também sistemas conhecidos como híbridos que misturam e combinam tipos diferentes de sensores, como os potenciométricos e os voltamétricos (DEL VALLE, 2012).

Como já mencionado, em uma língua eletrônica, o seu conjunto de sensores se assemelha aos sensores do sistema biológico. Para o seu funcionamento, como é possível inferir da FIGURA 1.2, um potencial é aplicado no conjunto de eletrodos que está imerso em uma amostra e, como consequência, correntes são geradas como resposta e este resultado é analisado por meio de processamento de sinal e operações matemáticas (LU et al., 2022).

FIGURA 1.2 – Princípio de funcionamento da língua eletrônica.



Fonte: LU et al., 2022.

1.2.1 – Sensor Potenciométrico

Os sensores potenciométricos medem e analisam os potenciais do eletrodo na amostra entre a extremidade externa da membrana do sensor e um eletrodo de referência, que comumente é um eletrodo de Ag/AgCl. Há diversos tipos de materiais que podem constituir as membranas, conferindo-lhes diferentes características, porém dois são os principais: materiais orgânicos (como um filme de polímero condutor, um filme de ftalocianina ou uma matriz polimérica plastificada dopada com componentes ativos de membrana) e materiais inorgânicos (como vidros policristalinos e calcogenetos). Esse tipo de sensor é vantajoso devido a sua rapidez de resposta e boa repetibilidade e seletividade a diferentes substâncias, mas tem como desvantagens sua dependência da temperatura, mudanças na solução e adsorção de analitos na superfície da membrana (LU et al., 2022).

1.2.2 – Sensor Voltamétrico

Os sensores voltamétricos envolvem a junção de três eletrodos (um eletrodo de referência, um contra eletrodo e um eletrodo de trabalho) imersos em uma célula eletroquímica. Ao se aplicar um potencial de eletrodo, se analisam as características da solução em estudo ao medir a corrente de polarização entre o eletrodo de trabalho e a solução. Esses sensores, que são feitos principalmente de metais comuns que apresentam baixa seletividade e são inespecíficos, têm alta sensibilidade, baixo limite de detecção e forte robustez como suas vantagens. Além disso, os sensores voltamétricos são menos afetados por interferências elétricas que os sensores potenciométricos, de modo que apresentam uma boa relação sinal-ruído (LU et al., 2022).

1.3 – MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS

Frente aos demais métodos analíticos, os métodos eletroanalíticos se sobressaem devido a sua seletividade e especificidade em decorrência da oxirredução das espécies eletroativas de interesse em um potencial específico, e alta sensibilidade e baixos limites de detecção. Dentre as técnicas eletroanalíticas existentes há a voltametria que é embasada nos fenômenos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a ele (LU et al., 2022).

Por meio das curvas corrente-potencial obtidas através da voltametria é possível obter informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química durante a sua eletrólise. Nas técnicas voltamétricas, um potencial é aplicado e registra-se a corrente resultante, gerando os voltamogramas (ALEIXO, 2003). Os trabalhos analisados nesta revisão fizeram uso de duas técnicas voltamétricas muito utilizadas: a Voltametria Cíclica (CV, do inglês, *cyclic voltammetry*) e a Voltametria de Onda Quadrada (SWV, do inglês, *square wave voltammetry*).

1.3.1 – Voltametria Cíclica

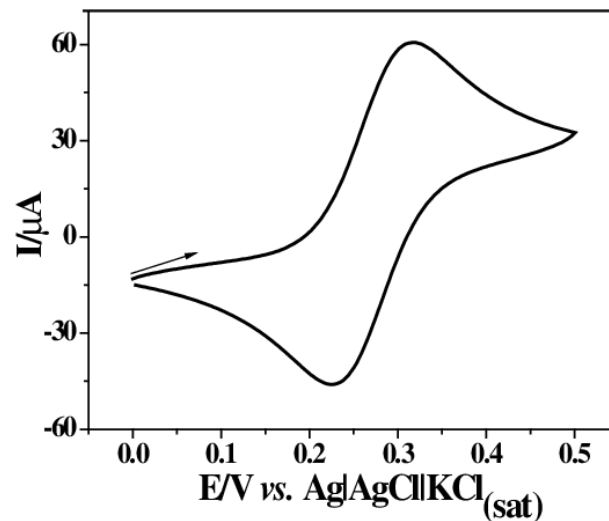
A CV é uma técnica eletroanalítica utilizada para estudar os processos de oxirredução e as propriedades redox das espécies químicas, além do estudo de reações químicas acopladas às reações de transferência de elétrons. Esta técnica está pautada na determinação do potencial de redução ou oxidação de uma espécie (CHEVION et al., 2000; ELGRISHI et al., 2017).

Na CV, o potencial de um eletrodo de trabalho é varrido linearmente de forma direta e inversa em ciclos sucessivos, o que resulta no registro dos picos catódicos e/ou anódicos de corrente (ELGRISHI et al., 2017). Esta técnica é iniciada com a aplicação de um valor de potencial que não cause nenhuma reação redox da espécie e, em seguida, o potencial é aumentado, por exemplo, para regiões catódicas (no sentido de potenciais mais negativos), sentido direto, onde há a redução da espécie e é gerado um pico de corrente (pico catódico) diretamente dependente da concentração da espécie. Ao atingir um determinado valor em que não há mais nenhuma reação de redução, o potencial passa a ser varrido para as regiões anódicas (no sentido de potenciais mais positivos), sentido inverso, até, por exemplo, o valor que inicialmente foi aplicado. Quando a reação é reversível, os produtos gerados no sentido direto são oxidados e geram um pico de corrente simétrico (pico anódico) ao pico de redução (PACHECO et al., 2013).

A FIGURA 1.3 apresenta como exemplo o voltamograma cíclico de uma solução tampão fosfato que contém $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. O eixo das abscissas, x , representa o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho e o eixo das coordenadas, y , representa a resposta gerada, ou seja, a corrente resultante. A corrente deste exemplo foi obtida ao se aplicar em um CDtrodo imerso na solução um potencial (E) entre aproximadamente 0,0 e 0,5 V vs. Ag/AgCl. A parte superior do traço representa a varredura no sentido de potenciais mais positivos, gerando uma corrente anódica (I_a) tão logo o potencial seja suficientemente positivo para que o Fe^{2+} se oxide a Fe^{3+} . Após o rápido aumento da I_a , ela atinge um máximo (pico anódico) e passa a decair, pois a quantidade de Fe^{2+} próximo à superfície depende de sua difusão desde o seio da solução. Em $E = 0,5$ V, a varredura passa a ocorrer para o lado oposto, gerando, por volta de $E = 0,23$ V, uma corrente catódica (I_c) em decorrência da redução do Fe^{3+} (gerado na varredura anódica) a Fe^{2+} , eventualmente completando o primeiro ciclo após I_c também passar por um máximo –

pico catódico (CHEVION et al., 2000). Em um VC, os valores da I_a e da I_c são proporcionais à concentração das respectivas espécies redox (PACHECO et al., 2013).

FIGURA 1.3 – Voltametria cíclica em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0 contendo Fe(CN)₆⁴⁻ 0,01 mol L⁻¹. Eletrodo de trabalho: CDtrodo após limpeza mecânica com alumina; $v= 50 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: FOGUEL et al., 2009.

A corrente de pico (I) é um dos parâmetros importantes na CV. A equação de Randles-Sevcik a descreve, onde: I representa a corrente de pico (em amperes); n o número de elétrons transferido na reação redox; A a área do eletrodo (em cm²); D o coeficiente de difusão da espécie redox (em cm²/s); C a concentração da espécie redox (em mol/cm³); v a velocidade de varredura (em V/s) (CHEVION et al., 2000):

$$I = 2,69n^{\frac{3}{2}}AD^{\frac{1}{2}}Cv^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Outro parâmetro importante é a velocidade de varredura (v) do experimento, pois por meio dela controla-se a rapidez com que o potencial aplicado é varrido. Quanto mais rápida ela for, mais altas serão as correntes e menores serão as camadas de difusão (ELGRISHI et al., 2017).

Além desses, um outro parâmetro importante é o potencial de pico E , já que o valor do potencial formal ($E^{\circ'}$) para um par redox reversível está centrado entre os valores de E_a (potencial de pico anódico) e E_c (potencial de pico catódico), ou seja (CHEVION et al., 2000):

$$E^{\circ'} = \frac{(E_a + E_c)}{2} \quad (2)$$

Pode-se definir um par como reversível quando ambas as espécies do par redox são estáveis e trocam rapidamente os elétrons com o eletrodo de trabalho, sendo que o número de elétrons transferidos (na reação redox pode ser determinado pela seguinte equação (ELGRISHI et al., 2017):

$$E_a - E_c = \frac{0,059}{n} \quad (3)$$

A equação de Nernst (equação 4) descreve o equilíbrio entre um par redox, permitindo relacionar o potencial de uma célula eletroquímica ao potencial padrão de uma espécie (E^0) e as atividades relativas da espécie oxidada (Ox) e reduzida (Red) no sistema em equilíbrio. Na equação, F é a constante de Faraday, R a constante dos gases, n o número de elétrons envolvidos na reação redox e T é a temperatura termodinâmica (ELGRISHI et al., 2017):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (4)$$

Além disso, por meio da equação de Nernst é possível prever qual será a resposta do sistema quando houver uma mudança na concentração das espécies em solução ou uma mudança no potencial do eletrodo (ELGRISHI et al., 2017).

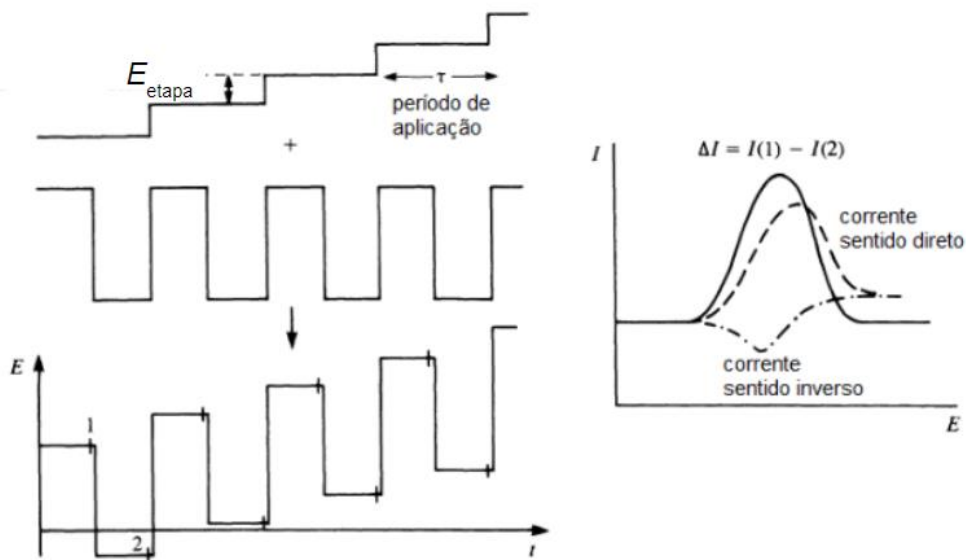
1.3.2 – Voltametria de Onda Quadrada

Os avanços tecnológicos da informática impulsionaram o desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas por meio do interfaceamento com equipamentos eletroquímicos para o controle digital dos sinais resultantes, viabilizando o desenvolvimento das técnicas voltamétricas, em especial as técnicas de pulso que são similares à cronoamperometria (CA), isto é, a corrente é medida em função do tempo que um pulso de potencial aplicado na célula. Uma das técnicas de pulso mais rápida e sensível é a SWV, que permite alcançar limites de detecção compatíveis com os das técnicas cromatográficas e espectroscópicas (SOUZA et al., 2003).

Conforme resenhado por Souza et al. (2003), Ramaley e Krauser, em seus estudos, usaram eletrodos estacionários e substituíram a rampa linear de potencial por uma variação em forma de escada, dando origem em 1969 à SWV. Nesta, à variação de potencial de eletrodo em forma de escada (*stair case*) é sobreposta uma onda quadrada simétrica de potencial, que gera um pico simétrico que pode ser utilizado para determinações analíticas (SOUZA et al., 2003; PACHECO et al., 2013).

Na FIGURA 1.4 é apresentada uma representação esquemática da SWV. Nesta técnica, o potencial do eletrodo de trabalho (canto inferior esquerdo da figura) é aplicado como uma combinação de uma onda quadrada simétrica sobreposta a uma rampa na forma de escada. O voltamograma resultante (lado direito da figura) é a representação das diferenças entre as correntes amostradas ao final dos pulsos direto e reverso da onda quadrada em função da rampa de potencial aplicado (PACHECO et al., 2013).

FIGURA 1.4 – Representação esquemática da voltametria de onda quadrada.



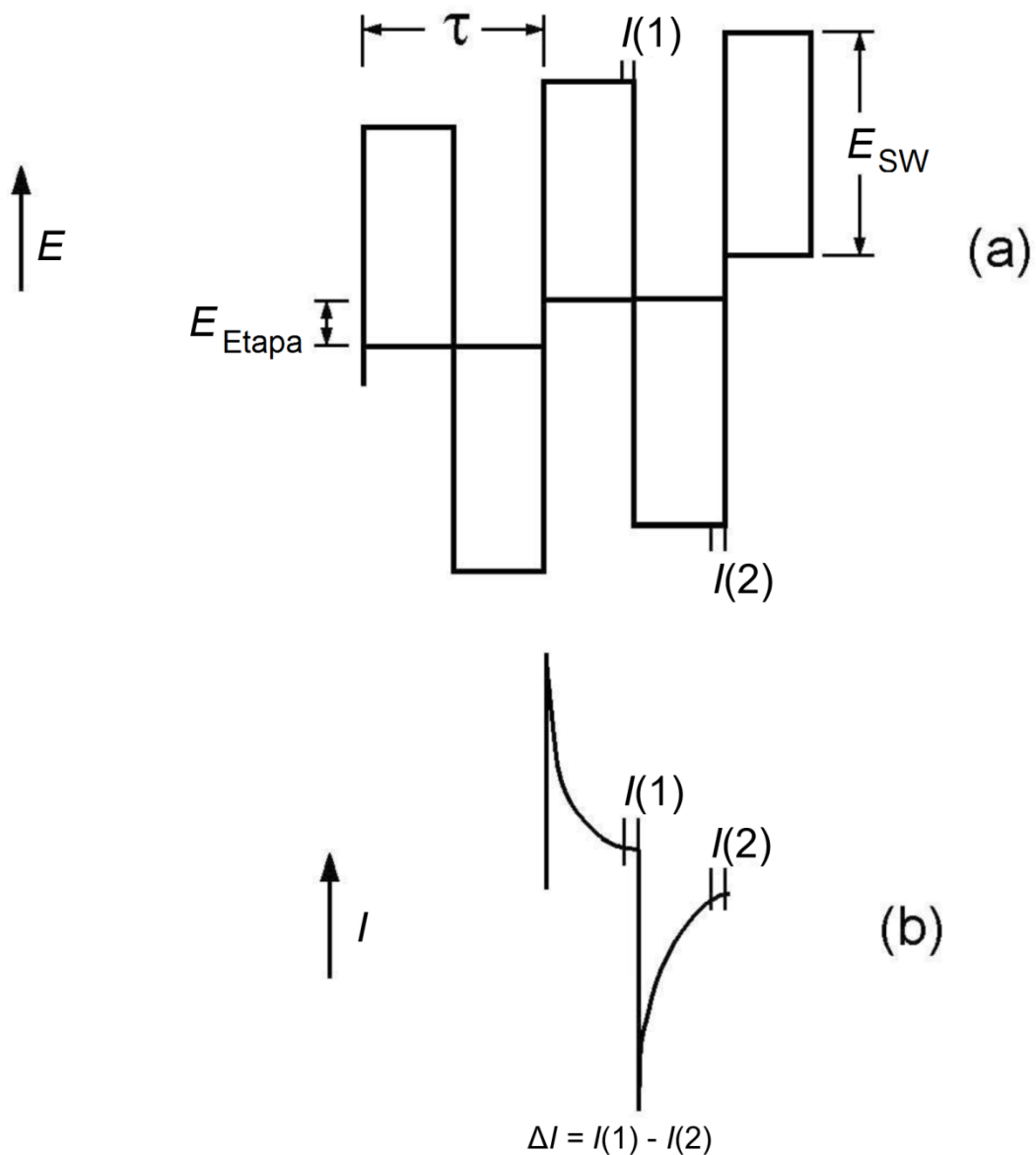
Fonte: PACHECO et al., 2013 e adaptado pela autora, 2024.

Como já destacado acima, para cada ciclo de onda quadrada simétrica, a corrente é aferida duas vezes. A primeira, $I(1)$, no final do pulso direto (quando a direção do pulso segue a da varredura de potencial) e a segunda, $I(2)$, no final do pulso reverso (quando a direção do pulso é contrária à da varredura de potencial), o que favorece uma diminuição da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida. O voltamograma é o resultado da diferença entre essas correntes, $\Delta I = I(1) - I(2)$, versus a rampa de potencial aplicado (PACHECO et al., 2013).

Essa técnica é vantajosa devido a sua velocidade de aquisição dos dados, pois é possível ter uma v alta, sem haver a perda da resolução dos picos, diminuindo o tempo de análise (PACHECO et al., 2013). Note-se que as técnicas de pulso diferencial são mais utilizadas em compostos com comportamento redox do que as de corrente contínua devido a suas maiores sensibilidades analíticas. A FIGURA 1.5 mostra em mais detalhes os parâmetros tempo e potencial aplicado (nesta figura, E_{etapa} corresponde ao incremento de potencial indicado na FIGURA 1.4). A v (em mV/s) pode ser calculada por meio da seguinte equação (ALEIXO, 2003):

$$v = \frac{E_{etapa}}{\tau} \quad (5)$$

FIGURA 1.5 – **(a)** Parâmetros tempo e potencial aplicado em voltametria de onda quadrada, onde: τ = tempo de um ciclo de onda quadrada (em s), sendo que $1/\tau$ = frequência da onda quadrada (em Hz); E_{sw} = amplitude de pulso da onda quadrada (em mV); E_{etapa} = incremento de potencial de cada etapa da rampa de potencial na forma de escada (em mV). Note-se que $2 \cdot E_{sw}$ é a amplitude de pico a pico da onda quadrada (em mV). **(b)** Forma da onda de corrente em função do tempo, destacando os valores de $I(1)$ e $I(2)$.



Fonte: ALEIXO, 2003 e adaptado pela autora, 2024.

1.4 – QUIMIOMETRIA E LÍNGUAS ELETRÔNICAS

Grande parte dos sabores é formada a partir de diversas moléculas, sendo que cada uma delas ativa respectivos múltiplos receptores e combinam-se em um determinado padrão de sabor por meio da transmissão de sinais no córtex cerebral. Analogamente, o *software* central da língua eletrônica atua na combinação e reconhecimento de padrões (LU et al., 2022).

Frequentemente a seletividade do sistema formado pela língua eletrônica é insuficiente para a análise específica dos dados obtidos de maneira individual (cada componente), devido à complexidade dos voltamogramas obtidos. Daí que a característica principal das línguas eletrônicas é a combinação de sinais não específicos e sobrepostos com rotinas de reconhecimento de padrões (metodologias multivariadas de análise ou algoritmos) para a análise de dados (WINQUIST et al., 1997).

Dentre as metodologias multivariadas de análise que são combinadas à língua eletrônica tem-se a PCA, a máquina de vetores de suporte (SVM, do inglês *Support vector machine*), a RNA, etc. (TAN e XU, 2020). Nas línguas eletrônicas, estas metodologias são incorporadas em diferentes algoritmos, brevemente descritos a seguir, só indicando suas características principais.

1.4.1 – Redução de Dados e Agrupamento

O algoritmo de redução ou simplificação de dados mais comumente utilizado é a PCA, que gera uma combinação linear das variáveis originais, na qual os componentes são definidos por meio da grandeza variância, isto é, o componente principal tem a maior variância, o segundo componente principal tem a segunda maior variância, o terceiro a terceira maior, e assim por diante (LU et al., 2022).

PCA trabalha com a redução da dimensão dos dados, reduzindo dados multidimensionais para um espaço de menor dimensão, retendo a maior parte das informações úteis, isto é, reduzindo as várias variáveis originais a um número menor de variáveis prezando sempre reter a maioria das informações (TAN e XU, 2020). Essa técnica de classificação tem sido utilizada amplamente no processamento de dados em

línguas eletrônicas, mais especificamente nos processos de identificação e monitoramento de amostras (LU et al., 2022).

1.4.2 – Regressão Múltipla e Classificação

Em relação à regressão múltipla e classificação, envolvem algoritmos quimiométricos que agem na descrição de variáveis dependentes com variáveis independentes. Estes algoritmos conseguem identificar e classificar cada dado (LU et al., 2022).

Dois dos métodos de regressões múltiplas mais utilizados em línguas eletrônicas são a regressão de componentes principais (PCR, do inglês *Principal component regression*) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial least squares regression*). Tanto para a PCR quanto para a PLS, todas as variáveis são incluídas no modelo (FERREIRA, M. et al., 1999).

Além deles, há os métodos de classificação tradicionais, análise discriminante (AD), análise discriminante linear (LDA, do inglês *Linear discriminant analysis*) e a análise discriminante quadrática (QDA, do inglês *Quadratic discriminant analysis*). O método AD maximiza a variância entre diferentes categorias e minimiza a variância dentro delas. Por sua vez, o LDA calcula qual é o melhor limite linear para diferenciar as categorias e por meio do QDA descobre-se qual o melhor limite não linear para separar as classes dos dados (LU et al., 2022).

1.4.3 – Modelo Classificador

O algoritmo modelo classificador distingue os dados por meio das suas características gerais. Dentre os métodos destaca-se a SVM, que é usada na classificação de dados linearmente separáveis, deixando-os em estados não lineares. Também pode ser usada na classificação de dados não lineares separáveis, mas para essa classificação há a necessidade de cálculos complexos. Portanto, utiliza-se a função Kernel para separar os dados não lineares (LU et al., 2022). Assim, a SVM classifica e

reconhece padrões a partir da teoria de aprendizagem estatística, por meio da separação dos dados com categorias ou grupos conhecidos (TAN e XU, 2020).

1.4.4 – Modelo de Rede Neural

O modelo de RNA é um sistema de processamento distribuído que simula a rede neural humana, ao conectar de modo ponderado as suas unidades de processamento ou mesmo montá-las em uma ou mais camadas. Ele é muito utilizado em línguas eletrônicas devido ao fato de conseguir aprender com os dados de treinamento. Na estrutura do modelo RNA, as camadas estão ligadas por meio de conexões e são classificadas em três tipos: camada de entrada (que inclui os dados referentes aos sinais dos sensores), camadas escondidas (onde os dados são processados) e camada de saída (onde o resultado final é emitido) (LU et al., 2022).

Além da RNA, há a rede neural convolucional (CNN, do inglês *Convolutional neural networks*), mais complexa, com uma estrutura profunda, que inclui camadas de deconvolução, agrupamento e conexão completa. Uma CNN possui capacidade de autoaprendizagem característica, capacidade de processamento paralelo e tolerância a falhas (LU et al., 2022).

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - VOLTAMMETRIC E-TONGUE FOR HONEY ADULTERATION DETECTION (CIURSA e OROIAN, 2021)

2.1.1 – Introdução

Devido às suas propriedades fitoterápicas, terapêuticas e organolépticas, o mel é um alimento que ficou conhecido pelo seu alto valor nutricional (JUAN-BORRÁS et al., 2017). Há relatos de que já no Egito Antigo, ele era utilizado como um dos componentes de mais de 500 medicamentos diferentes, sendo atualmente ainda muito utilizado na medicina popular (MENDES, C. et al., 2009).

O preço do mel varia de acordo com a sua origem botânica, mas também varia devido à presença de adulterantes (JUAN-BORRÁS et al., 2017) que podem gerar consequências diversas à saúde humana, afetando principalmente o fígado, os rins, o coração e o cérebro (FAKHLAEI et al., 2020). Cerca de 14,14% de todo o mel no Brasil é adulterado, segundo o Ministério da Agricultura e Pecuária (BRASIL, 2023). A partir de 2017, toda adulteração de mel passou a ser considerada fraude conforme é previsto no artigo 504 § 2º inciso II do decreto 9.013/17 (BRASIL, 2023). Assim, é necessário o desenvolvimento de métodos que identifiquem a adulteração deste alimento, sendo de fundamental importância métodos eficazes para controlar fraudes em mel na indústria. Além disso, qualquer adulteração feita é considerada fraude, independentemente do seu grau, e as fraudes, como dito acima, são consideradas um fator chave para a variação de preço do mel no mercado.

Antes dos estudos de Ciursa e Oroian, aqui tratados, a literatura já apresentava algumas metodologias capazes de identificar algumas substâncias comumente utilizadas na falsificação de mel, dentre elas: espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) (BERTELLI et al., 2010), calorimetria exploratória diferencial (CORDELLA et al., 2003), espectroscopia Raman (OROIAN e ROPCIUC, 2018), cromatografia líquida de alta eficiência (WANG et al., 2015) e atividade enzimática (BONVEHÍ et al., 2000). Ciursa e Oroian (2021), em seus estudos, apresentaram o uso

de uma língua eletrônica como método alternativo para a detecção de adulterações em mel, pois é ecologicamente correta quando comparada aos métodos tradicionais de análise e pode ser utilizada tanto para caracterização qualitativa quanto quantitativa.

2.1.2 – Interpretação dos Resultados

Segundo Bougrini et al. (2016), por meio da língua eletrônica é possível detectar a origem geográfica e botânica dos méis, bem como detectar se foram adulterados. Adicionalmente, é possível utilizar algumas técnicas quimiométricas como PCA, LDA, análise de correlação canônica, SVM, rede neural probabilística e k-vizinho mais próximo, análise de cluster, redes neurais artificiais, PLS e PCR para analisar os dados obtidos.

No presente estudo, Ciursa e Oroian (2021) analisaram 70 amostras autênticas de mel de 5 origens botânicas diferentes (acácia, tília, girassol, polifloral e framboesa) obtidas de apicultores locais do condado de Suceava, Romênia. As amostras foram adulteradas com adição de xaropes de arroz, milho, açúcar invertido, agave e bordo (*maple*) em diferentes porcentagens (5%, 10%, 20% e 50%), resultando assim em 105 amostras de mel adulteradas.

Inicialmente, Ciursa e Oroian (2021) realizaram algumas análises de parâmetros físico-químicos. Assim, foi testada a acidez livre por meio de titulação com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ até pH 8,30 e concluíram que as amostras adulteradas apresentaram uma diminuição no valor da acidez livre ($p < 0,001$), pois ela é aumentada conforme há a fermentação de açúcares presentes no mel que, ao fermentarem, são transformados em álcool, que, em seguida, passa por um processo de oxidação gerando ácidos carboxílicos. Outro teste realizado foi o de pH, que apresentou uma diminuição negligenciável no valor entre o pH da amostra não adulterada e o da adulterada.

Além disso, foi testada a condutividade elétrica (CE) por meio de um condutímetro que é um meio de testagem rápida para o controle rotineiro na identificação da origem botânica do mel, Assim como os outros parâmetros físico-químicos (acidez livre e pH), a CE também apresentou diminuição do seu valor para os

méis adulterados, devido, segundo Ciursa e Oroian (2021), à diminuição da concentração de sais minerais, proteínas e ácidos orgânicos.

Por fim, foi analisado o conteúdo de hidroximetilfurfural (HMF) por meio de um método espectrofotométrico, sendo este, o único parâmetro físico-químico que apresentou um aumento do seu valor no mel adulterado. Segundo Ciursa e Oroian (2021), já era de se esperar que haveria a presença de HMF devido ao próprio mel fresco conter esta substância em pequenas quantidades, porém o resultado obtido (valor médio de ~65 mg/kg) ultrapassou o limite permitido, que é de 40 mg/kg.

Dos parâmetros físico-químicos estudados, apenas para a acidez livre e teor de HMF houve uma diferença estatisticamente significativa entre os resultados obtidos para o mel adulterado e não adulterado ($p < 0,001$), sendo que para CE e pH os valores foram considerados não significativos devido à diferença ter sido pequena ($p < 0,05$). Na tabela abaixo (TABELA 2.1), é possível observar os valores obtidos para cada parâmetro para cada tipo de mel.

TABELA 2.1- Parâmetros físico-químicos para amostras de mel autêntico e adulterado utilizando ANOVA (valores médios).

Parâmetro	MEL		Valor F
	Adulterado	Não adulterado	
Acidez livre (meq/kg)	11,69(1,28) ^a	28,14(1,57) ^b	66,05 ***
pH	4,29(0,04) ^a	4,31(0,05) ^a	0,07 ^{ns}
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	328,91(18,39) ^a	373,08(22,52) ^a	2,31 ^{ns}
HMF (mg/kg)	64,62(7,18) ^b	8,94(8,79) ^a	24,06 ***

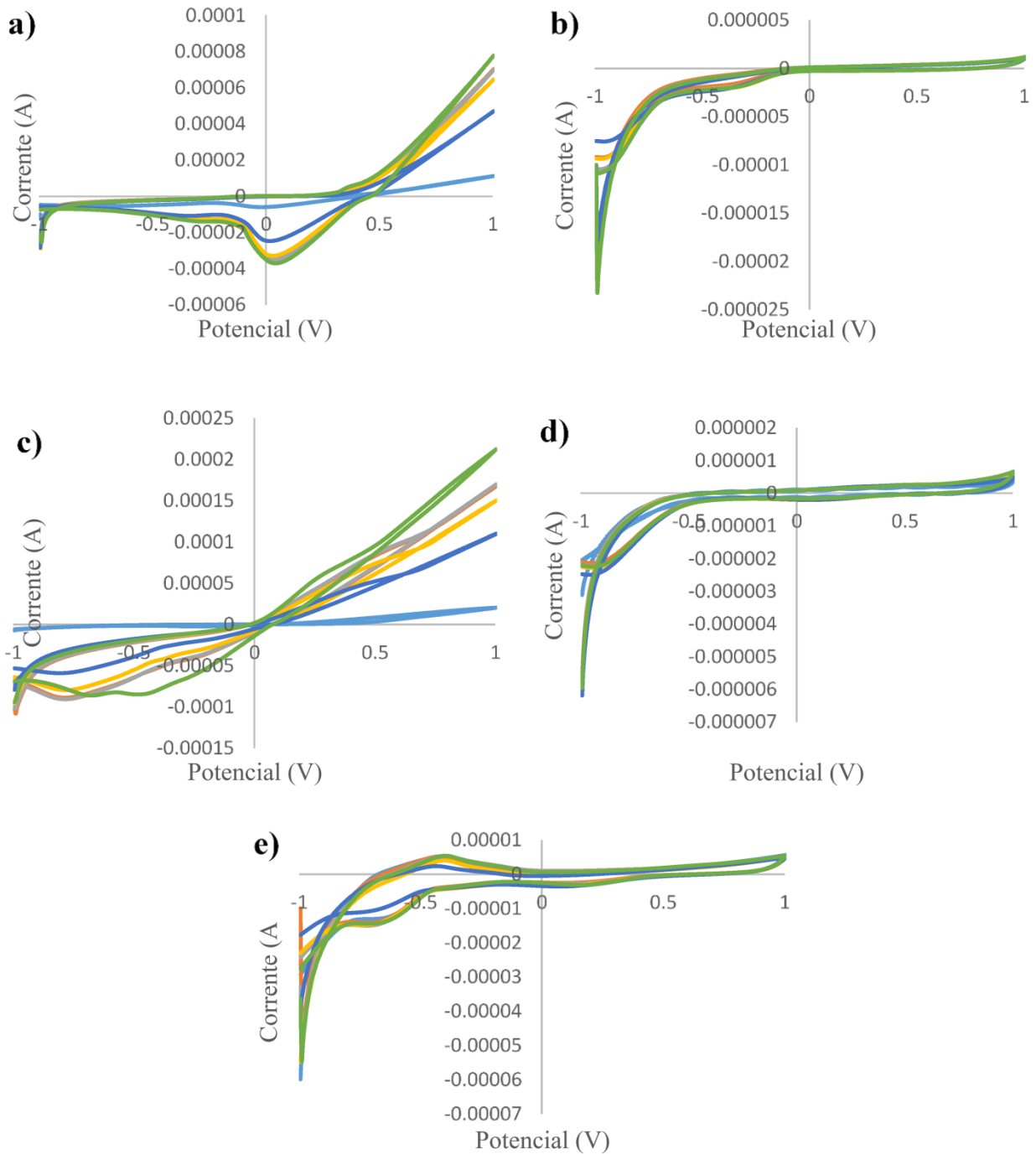
^{ns} — $p > 0,05$, *** — $p < 0,0001$. ^{a,b} grupos estatísticos diferentes.

Fonte: CIURSA e OROIAN, 2021 e traduzido pela autora, 2024.

Em seu trabalho, Ciursa e Oroian (2021) utilizaram a CV como método voltamétrico para as análises das amostras (8 g de mel dissolvidos em água ultrapura até completar 50 mL de solução, portanto com concentração de massa de 160 g/L), o que denominaram de língua voltamétrica. Essas análises eletroquímicas foram realizadas utilizando um eletrodo de referência (Ag/AgCl), um contra eletrodo (platina) e cinco eletrodos de trabalho (carbono vítreo, ouro, prata, platina e cobre). Para se obter o equilíbrio eletroquímico, inicialmente, em uma célula eletroquímica foi adicionada a solução de mel e deixada em contato com os eletrodos por cerca de 5 min. Em seguida, foi realizada a CV variando o potencial entre -1 V e $+1$ V, v de 0,5 mV/s. Entre duas análises, os eletrodos foram lavados com água ultrapura e polidos com papel de filtro.

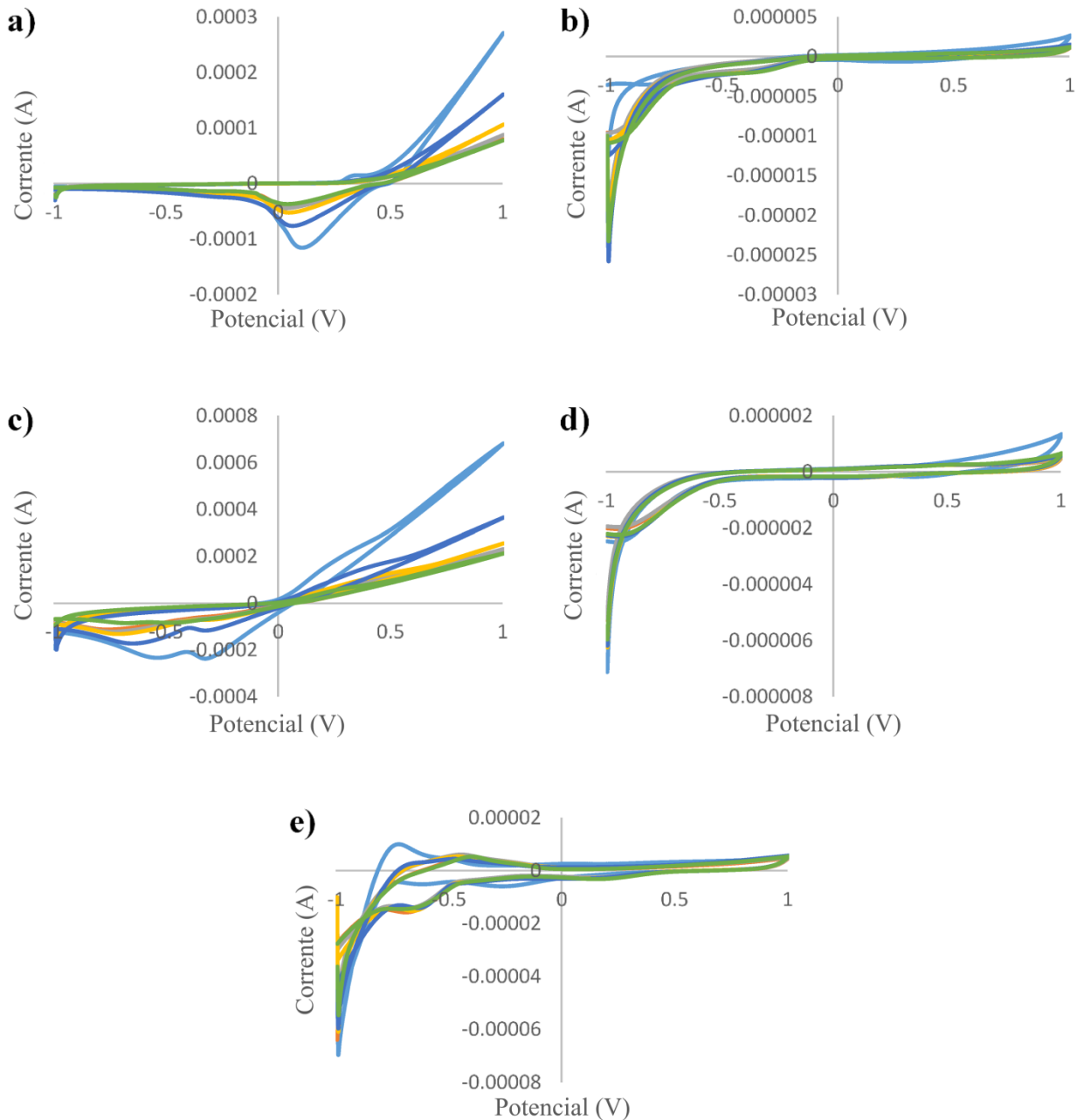
As figuras a seguir (FIGURA 2.1 a FIGURA 2.5) mostram os voltamogramas cíclicos obtidos para as soluções de méis adulterados e não adulterados. Na análise de seus resultados, Ciursa e Oroian (2021) destacaram o fato da variação de corrente depender do adulterante e seu grau de adulteração, sendo que essa observação fica ainda mais evidente para os eletrodos de trabalho de Ag e Cu.

FIGURA 2.1 – Voltamogramas cíclicos para soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de agave) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de agave; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%.



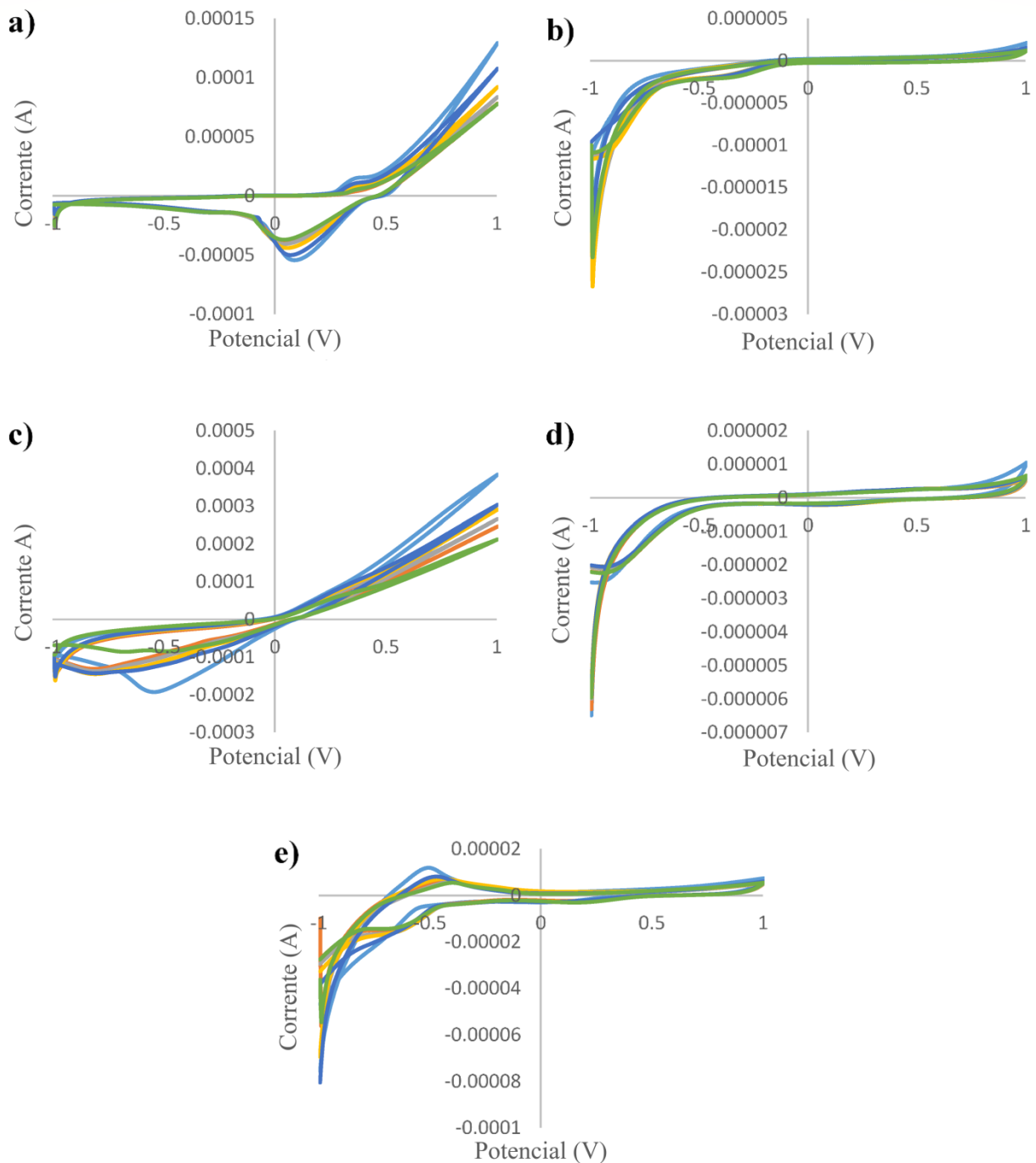
Fonte: CIURSA e OROIAN, 2021 e traduzido pela autora, 2024.

FIGURA 2.2 – Voltamogramas cíclicos para soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de bordo) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de bordo; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%.



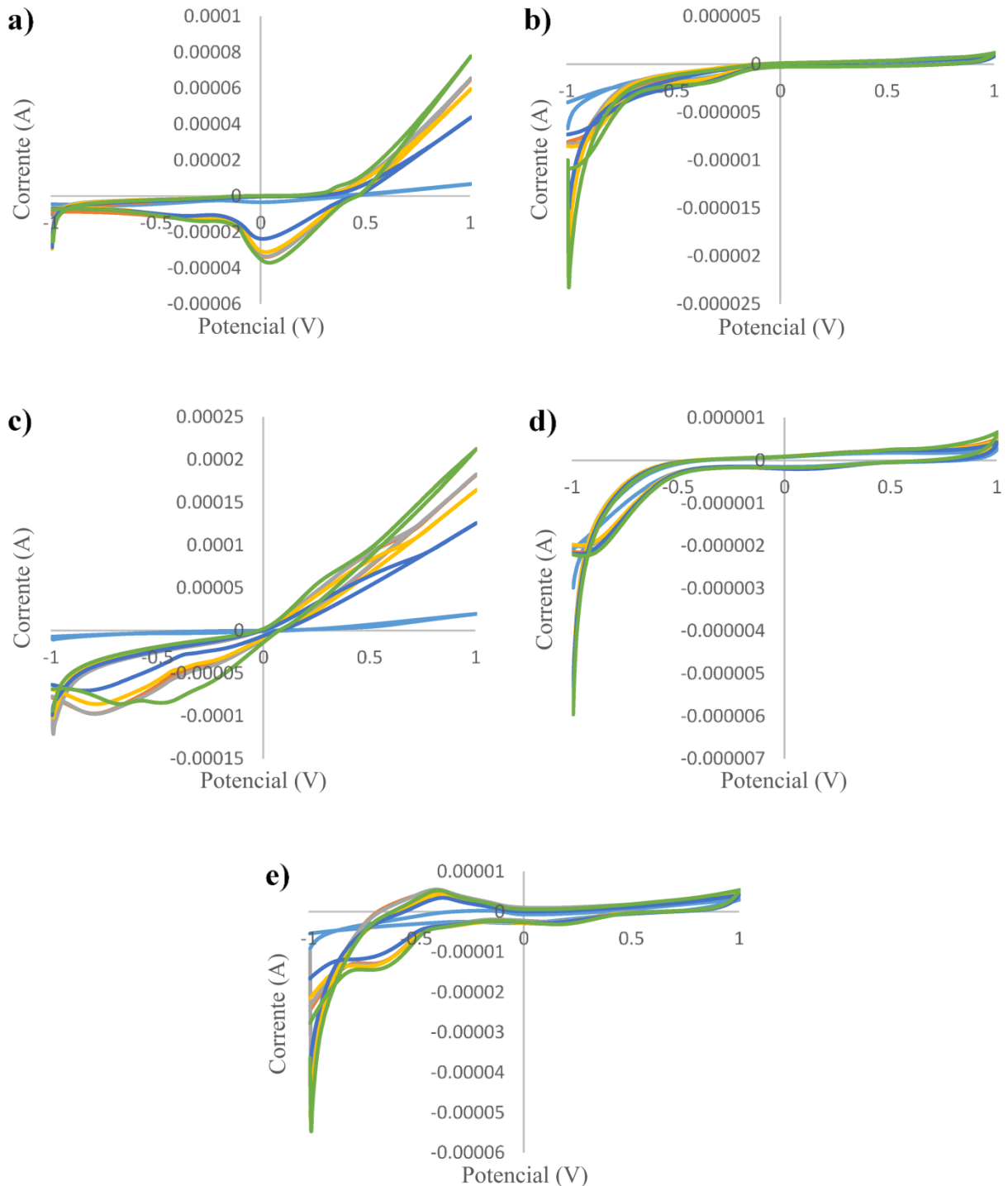
Fonte: CIURSA e OROIAN, 2021 e traduzido pela autora, 2024.

FIGURA 2.3 – Voltamogramas cíclicos de soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de arroz) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de arroz; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%.



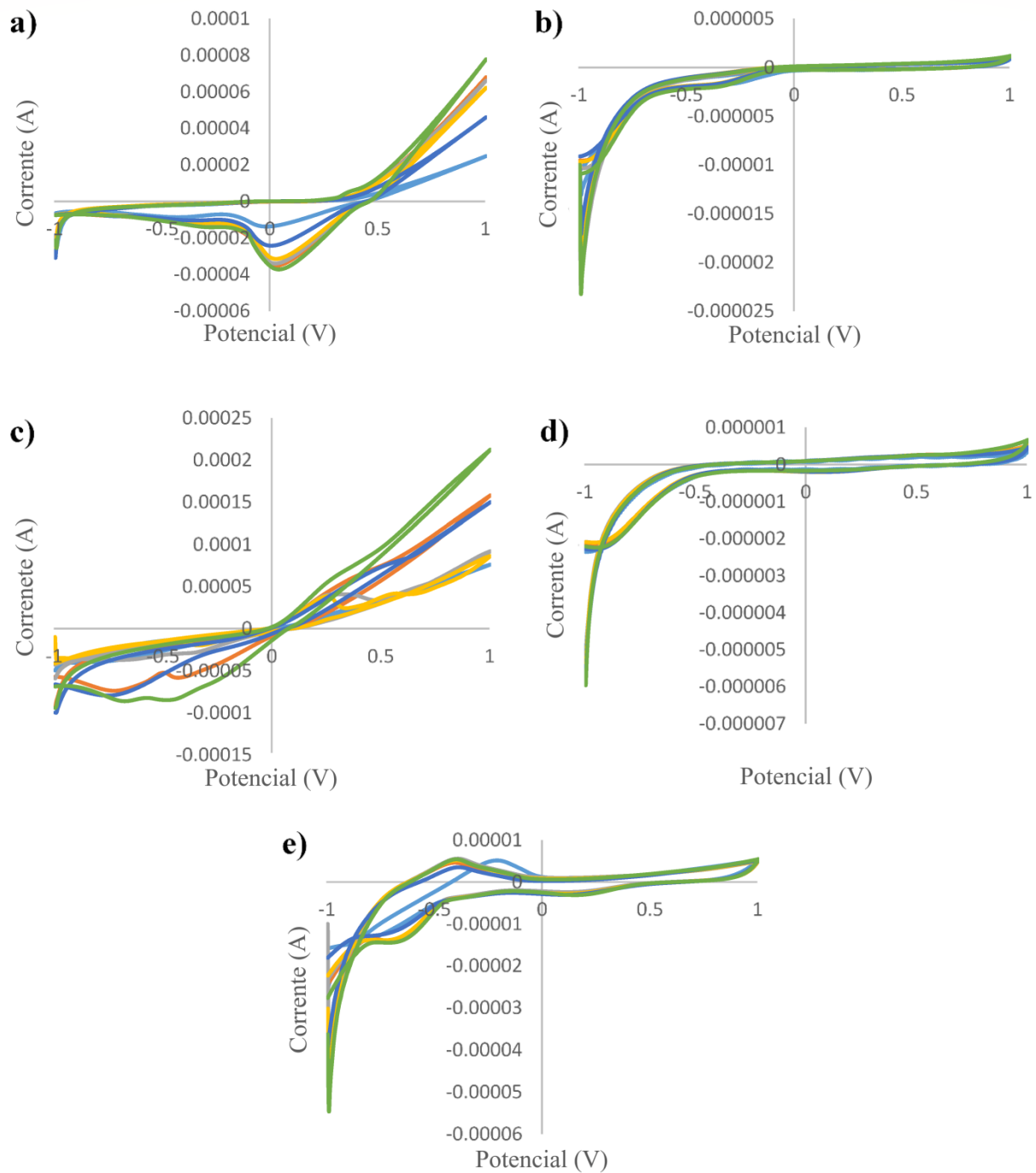
Fonte: CIURSA e OROIAN, 2021 e traduzido pela autora.

FIGURA 2.4 – Voltamogramas cíclicos de soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de milho) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de milho; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%



Fonte: CIURSA e OROIAN, 2021 e traduzido pela autora, 2024.

FIGURA 2.5 – Voltamogramas cíclicos de soluções de mel de tília autêntico e adulterado (com xarope de açúcar invertido) para eletrodos de: **(a)** prata; **(b)** ouro; **(c)** cobre; **(d)** carbono vítreo; **(e)** platina. Linhas: **verde** – mel autêntico; **azul clara** – xarope de açúcar invertido; **vermelha** – adulteração de 5%; **cinza** – adulteração de 10%; **laranja** – adulteração de 20%; **azul escuro** – adulteração de 50%.



Fonte: CIURSA e OROIAN, 2021 e traduzido pela autora, 2024.

Ao aplicar o potencial de 1 V no eletrodo de Ag, as amostras adulteradas com 5% de xarope de bordo e arroz apresentaram valores de corrente (0,0781 mA e 0,0764 mA) próximos ao do mel não adulterado (0,0762 mA). Para amostras adulteradas com 50% desses dois xaropes houve um aumento na corrente de 0,1571 mA e 0,1055 mA, respectivamente. Para adulterações com 50% dos demais xaropes houve uma diminuição de 0,0460 mA, 0,0450 mA e 0,0429 mA para agave, açúcar invertido e milho, respectivamente. Além disso, ao aplicar 1 V, foi notável a olho nu a diferença na corrente quando o mel analisado era adulterado.

Ao aplicar o potencial de 1 V no eletrodo de Au, a adição de 50% dos xaropes de bordo e arroz levou a um aumento da corrente de 0,0003 mA em comparação ao mel não adulterado, enquanto para os demais xaropes houve uma diminuição de mesma magnitude. Para este eletrodo, devido às sobreposições dos voltamogramas, não é possível notar a olho nu as diferenças entre as amostras.

O eletrodo de Cu apresentou os maiores valores da corrente tanto para o mel não adulterado (0,2089 mA) quanto para o mel adulterado com xarope de bordo e arroz (0,6715 mA e 0,3777 mA, respectivamente), ao se aplicar o potencial de 1 V. Além disso, neste caso foi notável a olho nu a diferença na corrente quando o mel analisado era adulterado, pois na maioria dos casos as amostras de mel adulteradas apresentaram uma diferença significativa em relação à amostra de mel autêntica. Cabe destacar que as amostras de mel adulteradas com xarope de agave, milho e açúcar invertido apresentaram correntes menores em relação à da amostra de mel autêntica e as amostras adulteradas com xarope de bordo e arroz apresentaram correntes maiores que a da amostra autêntica. Especificamente, ao aplicar o potencial de 1 V no eletrodo de Cu, houve um aumento da corrente quando o mel foi adulterado com 50% de xaropes de bordo (0,3589 mA) e arroz (0,2984 mA) em relação à amostra autêntica (0,2089 mA) e uma diminuição para os outros xaropes, especialmente o de agave (0,1082 mA). Porém, quando o mel foi adulterado com 5% de xarope de bordo o valor da corrente (0,2017 mA) foi próximo ao valor para o mel não adulterado, uma diferença de apenas 0,0018 mA.

O eletrodo de carbono vítreo apresentou os menores valores de corrente tanto para o mel não adulterado (0,0006 mA) quanto para o mel adulterado com xaropes de milho, agave e açúcar invertido (0,0002 mA, 0,0003 mA e 0,0003 mA,

respectivamente). Ao aplicar o potencial de 1 V no eletrodo de carbono vítreo, ele apresentou os valores de corrente mais baixos em comparação com o do mel não adulterado (0,0006 mA), especialmente o mel adulterado com xarope de milho (0,0003 mA). Além disso, assim, como no caso do eletrodo de Au, devido às sobreposições dos voltamogramas, é impossível a olho nu notar a diferença entre as amostras.

Ao aplicar o potencial de 1 V no eletrodo de Pt, houve um aumento no valor da corrente para o mel adulterado com 50% dos xaropes de bordo, arroz e milho (0,0056 mA, 0,0058 mA e 0,0060 mA, respectivamente) e uma diminuição para o xarope de açúcar invertido (0,0041 mA) em relação ao mel autêntico (0,0053 mA). Por outro lado, focando nos valores mínimos de corrente, houve uma diminuição significativa da corrente para os xaropes de agave, milho e açúcar invertido (-0,0115 mA, -0,01146 mA e -0,0130 mA, respectivamente) em relação ao mel autêntico (-0,0168 mA) e um aumento para os xaropes de arroz e bordo (-0,0228 mA e -0,0310 mA, respectivamente).

A seguir, todos os resultados obtidos foram analisados estatisticamente por meio de análise de variância (ANOVA), LSD com nível de confiança de 95%, LDA e SVM. A fim de realizar essas análises, Ciursa e Oroian (2021) utilizaram LDA e SVM de três formas distintas para tentar discriminar as amostras autênticas de mel daquelas adulteradas:

- a. dados da língua eletrônica (correntes mínimas e máximas registradas para os cinco eletrodos de trabalho);
- b. parâmetros físico-químicos (acidez livre, pH, 5-HMF e CE);
- c. parâmetros físico-químicos e dados da língua eletrônica.

Como é possível ver na TABELA 2.2, ao usar a LDA para análise dos dados da língua eletrônica, a precisão foi de 92,31% para a etapa de calibração e 96,55% para a etapa de validação, a sensibilidade foi de 82,61% para a calibração e 91,67% para a etapa de validação, enquanto a especificidade foi de 98,59% para a calibração e 100,00% para a etapa de validação. Das 71 amostras adulteradas, 70 foram classificadas corretamente durante a etapa de calibração, enquanto na etapa de validação todas as 34 amostras adulteradas foram classificadas corretamente. Por outro lado, na etapa de calibração 8 entre as 46 amostras de mel puro não foram classificadas corretamente, enquanto na etapa de validação somente 2 entre 24 amostras foram classificadas como se fossem adulteradas.

TABELA 2.2 - Parâmetros estatísticos de discriminação LDA e SVM entre méis autênticos e adulterados.

		Precisão (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)
Língua eletrônica				
LDA	Calibração	92,31	82,61	98,59
	Validação	96,55	91,67	100,00
SVM	Calibração	100,00	100,00	100,00
	Validação	100,00	100,00	100,00
Parâmetros físico-químicos				
LDA	Calibração	84,61	61,7	100,00
	Validação	89,65	73,91	100,00
SVM	Calibração	100,00	100,00	100,00
	Validação	100,00	100,00	100,00
Parâmetros físico-químicos + língua eletrônica				
LDA	Calibração	94,87	85,71	100,00
	Validação	89,65	78,57	100,00
SVM	Calibração	100,00	100,00	100,00
	Validação	100,00	100,00	100,00

Fonte: CIURSA e OROIAN, 2021 e traduzido pela autora, 2024.

Além disso, na TABELA 2.2 ainda é possível notar que os parâmetros físico-químicos apresentaram menores valores de precisão e sensibilidade que a língua eletrônica, mas ao serem combinados com esta levam a melhores resultados na etapa de calibração. Por outro lado, o método SVM levou à classificação correta de todas as amostras, tanto na etapa de calibração como na de validação.

Os pesquisadores ainda utilizaram o modelo de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R) com os dados da língua eletrônica (valores mínimos e máximos da corrente obtida para todos os eletrodos, valores mínimos da corrente obtida para todos os eletrodos e valores máximos da corrente obtida para todos os eletrodos, respectivamente) para a predição de acidez livre, pH, CE e 5-HMF. Contudo, somente no caso da previsão de CE foram obtidos altos coeficientes de regressão.

Dessa forma, baseados nos resultados de LDA e SVW, Ciursa e Oroian (2021) concluíram que a língua voltamétrica é o melhor método para a detecção de mel, devido ao fato de ser rápida e consumir menos solventes que outros métodos já apresentados na literatura. Outro ponto foi de que a combinação dos parâmetros físico-químicos com os dados da língua eletrônica levou a resultados melhores somente na etapa de calibração ao serem comparados aos resultados obtidos com a LDA somente para a língua eletrônica. Além disso, os autores concluíram também que os eletrodos de prata e cobre apresentaram os melhores voltamogramas em relação aos demais, devido ao fato de terem sido mais nítidos proporcionando uma maior clareza na diferença entre as amostras adulteradas e não adulteradas. Adicionalmente, concluíram que as diferenças para acidez livre e teor de HMF entre as amostras adulteradas e não adulteradas são mais evidentes em relação aos outros parâmetros físico-químicos.

O artigo apresenta as correntes e os voltamogramas cíclicos obtidos por cada eletrodo que compõe a língua após as análises de mel autêntico e méis adulterados. Por meio dos voltamogramas, ficam evidentes que as correntes obtidas foram baixas, provavelmente devidas à falta de um eletrólito de suporte na célula, conseqüentemente, as diferenças entre as correntes obtidas por um mesmo eletrodo para os diferentes adulterantes e suas concentrações nas amostras de mel também foram baixas. Além disso, em alguns casos não é possível distinguir qual é o tipo de adulterante apenas pela corrente obtida em +1 V, pois para diferentes adulterantes obteve-se o mesmo valor de corrente. Outro ponto a se considerar é a falta de explicação

do artigo do porquê os pesquisadores decidiram utilizar os eletrodos de carbono vítreo, ouro, prata, platina e cobre.

Por fim, é possível dizer que o artigo apresenta erros nas legendas das FIGURA 2.2 a FIGURA 2.5, pois nestas quatro figuras e na FIGURA 2.1 a legenda informa que o traço do voltamograma cíclico indicado pela cor azul claro representa as correntes obtidas para o xarope de agave, entretanto para as mesmas condições de análise e mesmos parâmetros os voltamogramas apresentam comportamentos diferentes evidenciando o erro. Além do mais, cada figura apresenta a sobreposição do voltamograma cíclico do mel adulterado com um tipo diferente de xarope dos demais, logo, provavelmente ao invés de todas as legendas indicarem que a linha azul clara representa os voltamogramas cíclicos do mel adulterado com xarope de agave, cada legenda deveria ser alterada esta parte indicando o seu real adulterante (na FIGURA 2.2 a linha azul representa o xarope de bordo, na FIGURA 2.3 o xarope de arroz, na FIGURA 2.4 o xarope de milho e na FIGURA 2.5 o xarope de açúcar invertido), como foi alterada neste trabalho.

2.2 – *ELECTRONIC TONGUE BASED ON CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODES AND VOLTAMMETRY FOR THE DETECTION OF ADULTERATIONS IN WINES* (PARRA et al., 2006)

2.2.1 – Introdução

A prática de adulterações de bebidas alcoólicas existe desde a Roma Antiga (BERTOLINO, 2023), porém há relatos que mostram que a sua ocorrência está sendo cada vez mais comum na indústria alimentícia. Por exemplo, em relação aos vinhos tintos no Brasil, de janeiro a junho de 2023, mais de 27 mil garrafas foram apreendidas no país, podendo elas serem oriundas tanto de descaminho quanto de falsificação (TECCHIO, 2023). Nota-se que os vinhos mais propensos a sofrerem fraudes são os mais caros e mais famosos, devido ao fato de diversos consumidores não terem conhecimento das suas características sensoriais e optarem por eles apenas por ostentação (BERTOLINO, 2023).

No mundo, há diversos exemplos de fraudes históricas com vinho. Por exemplo, em 1985, descobriu-se que na Áustria estavam adicionando anticongelante, dietilenoglicol, para deixar o vinho mais doce e encorpado. Felizmente, após as investigações do caso, conclui-se que essa mistura não causava danos à saúde devido às baixas quantidades do anticongelante adicionadas, diferentemente de um caso que ocorreu na Itália em 1986, quando 23 pessoas morreram e outras 90 foram hospitalizadas em decorrência da adição a um dado vinho de metanol oriundo de um álcool derivado de madeira (BERTOLINO, 2023).

A fim de autenticar e identificar as uvas utilizadas ou a origem geográfica dos vinhos, algumas metodologias foram desenvolvidas para identificar eventuais falsificações: técnicas analíticas como a RMN (OGRINC et al., 2003), a espectrometria de massas (SILVA et al., 2015), e a cromatografia (GEANA et al., 2016), entre outras. Contudo, essas metodologias são razoavelmente caras, complexas e demoradas (PARRA et al., 2006). Assim, são necessários estudos para desenvolver métodos mais baratos, de fácil manuseio e rápidos que possam detectar amostras falsificadas pela adição ilegal de outros produtos em vinhos, complementando os trabalhos já feitos. As línguas eletrônicas são uma possibilidade para isso, uma vez que seus testes não se

limitam ao uso em laboratórios e seus resultados são obtidos rapidamente comparados aos demais.

Portanto, Parra et al. (2006), dando continuidade a trabalhos do Grupo de Sensores da Universidade de Valladolid (Espanha) aplicados a vinhos, tiveram como objetivo neste trabalho específico avaliar a possibilidade de utilizar um conjunto de eletrodos para identificar e detectar algumas alterações químicas em vinhos tintos. Para isso, desenvolveram dois tipos de eletrodos: um eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificado com ftalocianinas metálicas e um eletrodo à base de polipirrol (PPy). Os dados obtidos foram analisados por meio de PCA e PLS.

2.2.2 – Interpretação de Resultados

Em seu estudo, Parra et al. (2006) utilizaram uma língua eletrônica formada por 11 eletrodos depositados em substratos de ouro preliminarmente gravados em um cartão de alumina, onde (vide TABELA 2.3): 3 eletrodos eram CPEs modificados com ftalocianinas, 1 com ftalocianina de cobalto (CoPc) e os outros 2 com bis-ftalocianinas de lantanídeos, sendo uma a bis-ftalocianina de lutécio (LuPc_2) e a outra o seu derivado octaterc-butil de lutécio (LuPc_2^t); outros seis eletrodos eram de PPy com diferentes dopagens aniônicas, com sulfato de sódio (SO_4), 1-decanossulfonato de sódio (DSA), ferrocianeto(II) de potássio (FCN), sal dissódico do ácido antraquinona-2,6-dissulfônico (AQDS), ácido fosfotúngstico (PWA) e ácido p-toluenossulfônico (TSA); 2 eletrodos não modificados, sendo um CPE e outro de Au.

TABELA 2.3 - Conjunto de eletrodos

Material de detecção	Técnica de preparação	Agente dopante
CoPc	CPE	
LuPc ₂	CPE	
LuPc ₂ ^t	CPE	
Ppy	CA	SO ₄
Ppy	CA	DSA
Ppy	CA	FCN
Ppy	CA	AQDS
Ppy	CA	PWA
Ppy	CA	TSA
CPE não modificado		
Au		

CPE: eletrodo de pasta de carbono; CA: cronoamperometria

Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora, 2024.

O conjunto amostral da pesquisa foi preparado no Centro Enológico de Castilla-Leon, no qual, após a vinificação de 1 vinho tinto proveniente de uvas da variedade Prieto Picudo, o mesmo foi dividido em 8 alíquotas diferentes e, então, cada uma delas foi adulterada com um produto químico diferente (vide TABELA 2.4): etanol (para modificar o grau alcoólico), ácido tartárico (para alterar a acidez total), ácido tânico (para modificar a adstringência), dióxido de enxofre (para modificar o teor sulfuroso), ácido acético (para alterar a acidez volátil), sacarose (para alterar o caráter redutor) e etanal (para trazer um sabor frutado).

TABELA 2.4 - Amostras e adulterações (modificada do artigo original).

Amostra	Descritor	Adulterante químico	Grau de adulteração (inicial – final)
1	Grau alcoólico	Etanol (vol.%)	13,6 – 15
2	Acidez total	Ácido tartárico (g L ⁻¹)	5,4 – 7,0
3	Adstringência	Ácido tânico (g L ⁻¹)	3,0 – 6,0
4	Conteúdo sulfuroso	SO ₂ (ppm)	19 – 60
5	Acidez volátil	Ácido acético (g L ⁻¹)	0,82 – 1,3
6	Açúcares redutores	Sacarose (g L ⁻¹)	1,3 – 6,0
7	Sabor frutado	Etanal (ppm)	29 – 39
8	Vinho inalterado	–	–

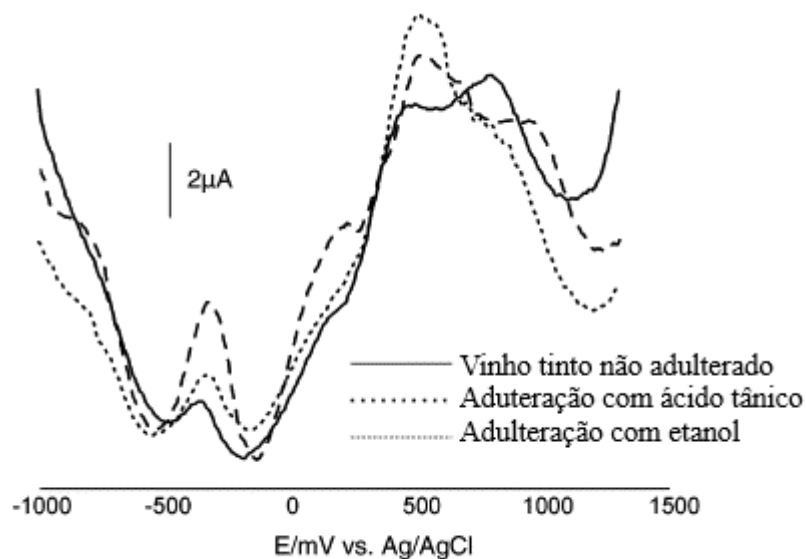
Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora, 2024.

Ao finalizar as preparações das amostras e dos vinhos, Parra et al. (2006) imergiram os eletrodos nas amostras e realizaram os experimentos por meio de duas técnicas voltamétricas diferentes para analisar os líquidos: com os CPEs, usou-se a SWV; com os eletrodos de PPy, usou-se a CV. Note-se que foi usada uma configuração de matriz $n \times m$, na qual n representa as amostras e m os eletrodos.

Para este estudo, os pesquisadores se basearam no conceito de detecção de “imagens químicas” globais das amostras por meio de eletrodos não seletivos. Isto gera uma espécie de impressão digital, pois, caso a língua eletrônica não consiga detectar algum adulterante específico, ainda será possível reconhecê-lo devido à mudança nas propriedades globais do vinho. Com isso, ressalte-se que os eletrodos voltamétricos fornecem uma gama de resultados ao serem imersos em diferentes amostras de vinho.

Parra et al. (2006) obtiveram os voltamogramas de onda quadrada mostrados na FIGURA 2.6 ao imergir o eletrodo de CPE modificado com LuPc₂ em vinho não adulterado, vinho adulterado com ácido tânico e vinho adulterado com etanol. Nesta figura é possível notar que, apesar de as amostras de vinho adulteradas apresentarem picos similares aos da amostra não adulterada, há diferenças claras no pico da ftalocianina (aproximadamente em $-0,45$ V e $0,8-0,9$ V) e na eletroatividade do vinho (aproximadamente em $0,3$ V).

FIGURA 2.6 – Diagramas SWV de um CPE baseado em LuPc₂ imerso em 3 amostras de vinho (1 não modificada e 2 adulteradas).

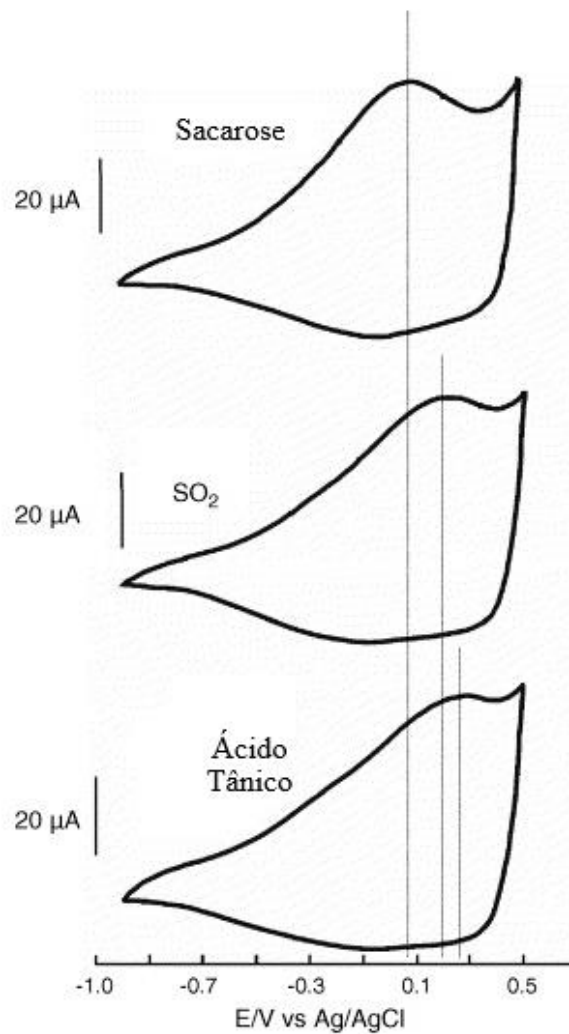


Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora, 2024.

Em relação aos eletrodos de PPy, a janela de potencial testada foi de -1 até somente $0,5$ V a fim de evitar a superoxidação do PPy, sendo que essa diminuição da janela de potencial excluiu alguns picos redox do vinho. Entretanto, ao observar os três voltamogramas cíclicos de amostras de vinho adulteradas com sacarose, SO_2 e ácido tânico (vide FIGURA 2.7), é possível notar que a eletroquímica do vinho influencia diretamente a posição e a intensidade dos picos, pois cada voltamograma apresentou o

pico característico do vinho em uma posição diferente (próximo a 0,07 V – para a amostra de vinho adulterada com sacarose, 0,19 V – para a amostra de vinho adulterada com SO₂ e 0,27 V – para a amostra de vinho adulterada com ácido tânico).

FIGURA 2.7 – Voltamogramas cíclicos de um eletrodo à base de PPy imerso em 3 amostras de vinho adulteradas.



Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora.

Em seguida, para analisar os dados obtidos, foi feito um pré-processamento deles utilizando a função Kernel e os resultados foram tratados com técnicas de reconhecimento com PLS. A PLS foi realizada com o objetivo de estimar a

concentração dos adulterantes nas amostras modificadas. Em sua avaliação quantitativa da sensibilidade cruzada dos eletrodos, Parra et al. (2006) compilaram as respostas obtidas junto com a resposta de outros parâmetros químicos medidos por métodos tradicionais, como consta na TABELA 2.5.

TABELA 2.5 - Resultado das análises químicas dos vinhos sob estudo.

(continua)

Parâmetro químico do número da amostra (de acordo com métodos da OIV*)		1	2	3	4	5	6	7	8
Ácido tartárico (g/L)	Colorimetria	1,9	3,4	0,5	2,2	2,2	2,1	1,8	2,4
Metanol (mg/L)	Cromatogr. gasosa	168	188	170	199	186	198	190	186
Glicerol (g/L)	Enzimático	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
Antocianinas (mg/L)	UV-vis	37	44	44	51	43	36	31	209
K ⁺ (mg/L)	Fotometria de emissão	850	840	620	820	830	640	810	820
Polifenóis (total)	UV-vis	44	39	160	42	41	41	40	42
Álcoois superiores (mg/L)	Cromatogr. gasosa	373	372	375	367	364	367	371	370
Acetato de etila (mg/L)	Cromatogr. gasosa	176	180	170	187	175	178	180	178
Etanal (mg/L)	Cromatogr. gasosa	29	31	26	33	29	33	43	6
Intensidade da cor (420 + 520 + 620 nm)	UV-vis	9,1	9,7	10,5	7,4	9,2	9	9,7	8,8

TABELA 2.5 - Resultado das análises químicas dos vinhos sob estudo.

(conclusão)

Parâmetro químico do número da amostra (de acordo com métodos da OIV*)		1	2	3	4	5	6	7	8
Taninos (g/L)	UV-vis	3,1	2,7	11,2	2,9	2,9	2,9	2,8	2,9
Grau alcoólico (vol.%)	IV	14,5	13,4	13,4	13,2	13,3	13,3	13,3	13,6
Extrato seco (g/L)	Densimetria	25	25,6	26,9	23,7	25	27,9	24,5	24,7
Acidez total (tartárica) (g/L)	Volumetria ácido-base	5,2	6,6	5,5	5,3	5,8	5,3	5,2	5,3
Acidez volátil (acética) (g/L)	Método enzimático	0,86	0,87	0,91	0,93	1,09	0,89	0,91	0,92
SO ₂ total (mg/L)	Iodometria	46	48	44	71	45	52	51	73
SO ₂ livre (mg/L)	Iodometria	18	17	20	25	20	20	19	2
Açúcares redutores (g/L)	Método enzimático	1,5	1,5	1,4	1,7	1,5	4,2	1,7	1,6
Densidade	Densimetria	0,9910	0,9925	0,9930	0,9920	0,9924	0,9935	0,9922	0,9919
pH	medidor de pH	3,44	3,24	3,42	3,41	3,42	3,42	3,43	3,43
Ácido málico (g/L)	Método enzimático	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1

* OIV: Organização Internacional da Vinha e do Vinho.

Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora, 2024.

A TABELA 2.6 mostra os resultados obtidos para os diferentes adulterantes determinados com os CPE, juntamente com os resultados que eram esperados, além do desvio padrão (DP), erro de previsão e média do erro de previsão. Como é possível inferir, os resultados foram satisfatórios, sendo que a capacidade de previsão dos parâmetros grau alcoólico e acidez volátil se destacaram frente às dos demais.

TABELA 2.6 - Estimativa quantitativa dos adulterantes utilizados na preparação das amostras de vinho.

Adulterações químicas	Valor medido^a	Valor previsto^a	D.P.^a	Erro de previsão^a (%)	Média do erro de previsão^b (%)
Grau alcoólico (vol.%)	14,5	14,42	0,07	0,96	1,02
Acidez total (g/L)	6,6	6,47	0,25	2,7	3,24
Ácido tânico (g/L)	11,2	10,97	0,37	5,09	17,87
SO ₂ (ppm)	71	68,30	3,39	7,56	10,92
Acidez volátil (g/L)	1,09	1,08	0,02	1,31	1,53
Açúcares redutores (g/L)	4,2	3,86	0,36	8,54	21,19
Etanal (ppm)	43	42,1	2,93	14,74	20,20

DP, desvio padrão ($n=7$)

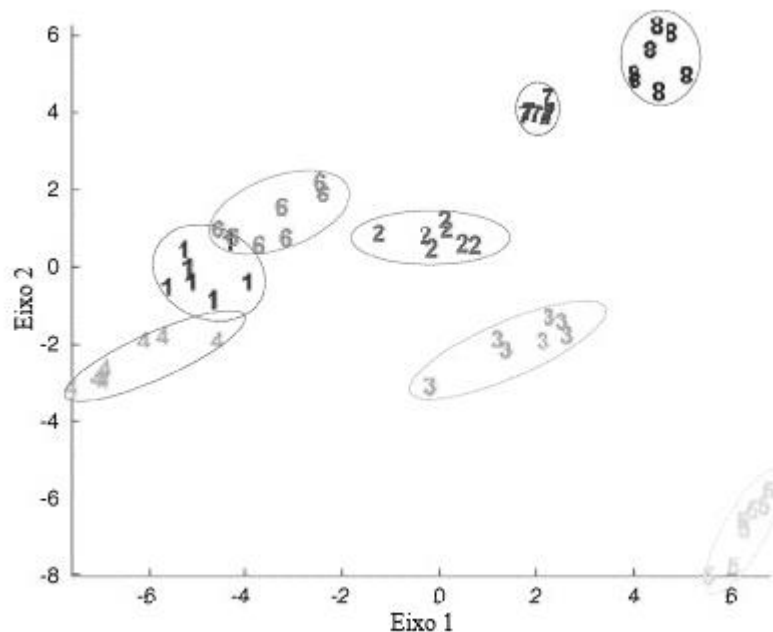
^a Modelo PLS por “validação cruzada completa” para a amostra adulterada.

^b Valor médio do erro padrão de previsão para este adulterante em todas as amostras de vinho estudadas (modelo “validação cruzada completa”).

Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora, 2024.

Para finalizar, os pesquisadores analisaram a capacidade de discriminação da língua eletrônica a partir da PCA. Para isso, primeiro testaram separadamente a capacidade de discriminação de cada família de eletrodos, depois o conjunto foi agrupado e estudaram a capacidade de discriminação do sistema combinado. Na FIGURA 2.8, é apresentado o gráfico de pontuação PCA obtido por Parra et al. (2006) utilizando os CPE modificados com ftalocianinas. Desses dados pôde-se inferir que este tipo de eletrodo é capaz de distinguir entre o vinho não adulterado e os vinhos adulterados. Além disso, é possível notar que, devido à sensibilidade das ftalocianinas em contato com agentes redutores, as amostras adulteradas com etanol (1), SO₂ (4) e sacarose (6) aparecem sobrepostas. Já as amostras ácidas aparecem bem separadas das demais – ácidos tartárico (2), tânico (3) e acético (5).

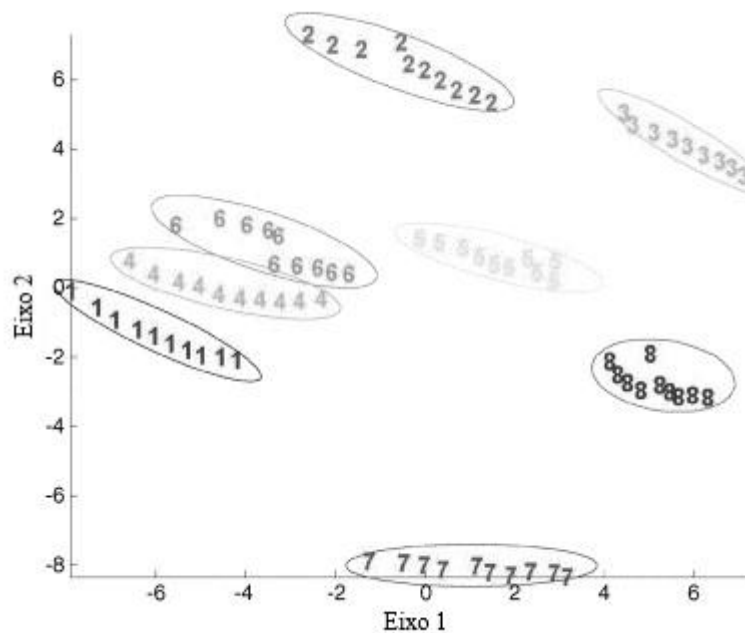
FIGURA 2.8 – Gráfico de pontuação PCA obtido por meio de sensores baseados em ftalocianina.



Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora, 2024.

A FIGURA 2.9 mostra o gráfico de pontuação PCA dos eletrodos voltamétricos modificados com PPy. Parra et al. (2006) explicam que, devido aos eletrodos de PPy também serem sensíveis aos íons presentes na solução (pH, por exemplo) e à eletroatividade dos componentes do vinho, a localização qualitativa das amostras ficou parecida com a obtida com as ftalocianinas, mas, como o tempo de vida foi mais curto para os eletrodos de PPy, isso levou a um certo grau de deriva dos aglomerados.

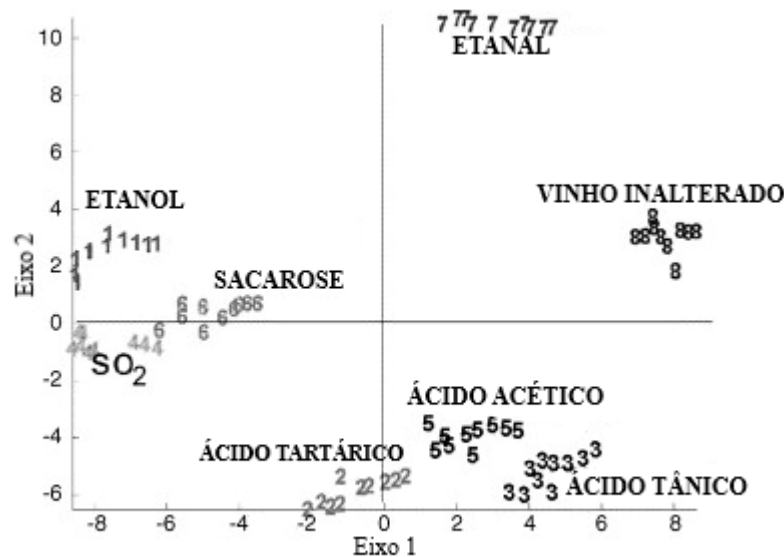
FIGURA 2.9 – Gráfico de pontuação PCA obtido por meio de sensores baseados em polipirrol.



Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora, 2024.

Finalmente, a FIGURA 2.10 mostra o gráfico de pontuação PCA obtido pela junção dos dados dos dois tipos de eletrodos, CPE e PPy, apresentando bons resultados. Dessa figura, fica claro que os resultados obtidos permitem distinguir entre o vinho sem adulteração e as adulterações com ácidos (parte inferior do gráfico) e com substâncias com atividade redox.

FIGURA 2.10 – Fusão de dados. Gráfico de pontuação PCA obtido usando uma matriz híbrida de ftalocianinas mais polímeros condutores.



Fonte: PARRA et al., 2006 e traduzido pela autora, 2024.

Assim, Parra et al. (2006) concluíram que o conjunto de sensores formado pelos eletrodos de CPE modificados com ftalocianinas e de PPy modificado com agentes dopantes foi capaz de distinguir vinhos tintos com características organolépticas alteradas, sendo esse desempenho muito importante visto que a possibilidade de detecção de pequenas quantidades de adulterantes pode ser usada na análise de fraudes. Ainda segundo Parra et al. (2006), isso foi possível porque os sensores eram constituídos por diferentes famílias de materiais sensíveis, o que aumenta a seletividade cruzada e melhora a capacidade de discriminação do conjunto. Portanto, com a língua eletrônica implementada, obtida com o uso de métodos quimiométricos acoplados a um conjunto de sensores voltamétricos, foi possível analisar e qualificar os dados de amostras de vinho tinto contendo adulterantes proibidos, o que a torna um método com potencial de ser usado na química forense.

Para realizar as análises o artigo indica que foram utilizados onze eletrodos, sendo nove utilizados como eletrodos de trabalho e dois como eletrodos de referência,

entretanto os autores não indicam qual tipo de eletrodo foi utilizado como contra eletrodo nem explicamos motivos das escolhas destes nove eletrodos para eletrodos de trabalho.

Além disso, apesar de indicar que para a análise foi realizada a SWV e a CV, não há a informação sobre os parâmetros experimentais que foram utilizados, apenas que quando foi realizada a CV a janela de potencial foi reduzida em relação à janela de potencial utilizada para na SWV, indo de $-1,0$ para $+0,5$ V a fim de evitar a sobreoxidação do PPy, porém não indica nenhum outro parâmetro.

Por fim, as FIGURA 2.8 a FIGURA 2.10 apresentam os gráficos de PCA obtidos, porém não explicam nas legendas da figura ou no texto do artigo o que cada número no gráfico representa. Sendo necessário inferir que o número 1 representa os resultados obtidos para o vinho adulterado com etanol, o 2 o vinho adulterado com ácido tartárico, o 3 o vinho adulterado com ácido tânico, o 4 o vinho adulterado com SO_2 , o 5 o vinho adulterado com ácido acético, o 6 o vinho adulterado com açúcar reduzido, o 7 o vinho adulterado com etanal e o 8 o vinho não adulterado, esse entendimento só é possível de ser obtido na FIGURA 2.10, que é a última do artigo.

2.3 – ANALYSIS OF COFFEE ADULTERATED WITH ROASTED CORN AND ROASTED SOYBEAN USING VOLTAMMETRIC ELECTRONIC TONGUE (ARRIETA et al., 2019)

2.3.1 – Introdução

O café, a segunda bebida mais consumida do mundo (BRASIL, 2023), é uma mercadoria de grande importância no comércio internacional (ALVES et al., 2009). O Brasil é o seu maior produtor e exportador mundial, sendo que, em 2023, o país tinha uma expectativa de produção de quase 55 milhões de sacas do grão (BRASIL, 2023). Em 2022, o Brasil exportou o equivalente a US\$9,2 bilhões de café verde, solúvel e extratos (BRASIL, 2023).

Seu elevado valor faz com que o café seja alvo de adulterações, uma prática que não é recente. Em 1900, Augusto Teles em seu livro “O café e o Estado de S. Paulo” relatou que nos grandes centros urbanos o café era vendido já torrado e moído, informando que este tipo de comercialização abria brechas para a falsificação. Esse autor inclusive propôs uma metodologia para a identificação de adulteração no produto: realizar um exame microscópico (TELES, 1900). Curiosamente, a Associação Brasileira das Indústrias de café indica que a detecção de impurezas e matérias estranhas seja feita por meio de um microscópio estereoscópico (MENDES, L. et al., 2016).

A adulteração do café é feita de duas maneiras, tanto alterando a qualidade dos grãos ao adicionar grãos defeituosos ou de outras espécies ou origem, quanto adicionando outros produtos agrícolas de menor valor agregado que se assemelham ao café depois da torra e moagem (MORAIS et al., 2019). Um ponto interessante de ser frisado é que no Brasil há um limite máximo de 1,0% *m/m* para o teor total de impurezas admissíveis (cascas e paus de origem do café), sedimentos e corpos estranhos em cafés torrados e moídos (MORAIS et al., 2019). Destaque-se que, em 2023, diversos lotes de cafés foram recolhidos pois apresentavam uma quantia superior ao limite de cascas e paus de café (UOL, 2023). Logo, é necessário o desenvolvimento de uma metodologia rápida e objetiva para a análise de café.

Já há vários anos vêm sendo desenvolvidas novas metodologias para a identificação de falsificação em café. Por exemplo, em 2016, foi estudado o uso de UPLC-HRMS (do inglês *Ultra-high-performance liquid chromatography high-resolution mass spectrometry*) para detectar cafés adulterados com soja e arroz (CAI et al., 2016) e de qPCR (do inglês *Real Time Quantitative Polymerase Chain Reaction*) para detectar cafés adulterados com cevada, milho e arroz (FERREIRA, T. et al., 2016). Nesse contexto, Arrieta et al. (2019) propuseram o uso de uma língua eletrônica para a identificação de cafés adulterados pela adição de milho e soja.

2.3.2 – Interpretação de Dados

Em seu trabalho, Arrieta et al. (2019) analisaram 45 amostras de café arábica, das quais 5 eram não adulteradas e 40 eram adulteradas com diferentes teores de milho e soja torrados (2%, 5%, 10% e 20% *m/m*), a partir de uma língua eletrônica com três partes fundamentais: um conjunto de sensores de resposta cruzada, um sistema eletrônico portátil (multipotenciostato) e um programa de controle e aquisição de dados. O conjunto de sensores de resposta cruzada era formado por 7 sensores obtidos por meio da eletropolimerização de PPy sobre eletrodos de ouro na presença de diferentes agentes dopantes: sulfato de sódio (SO_4), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), persulfato de amônio (SF), ferrocianeto de potássio (FCN), perclorato de lítio (PC), ácido para-toluenossulfônico (TSA) e sal dissódico do ácido antraquinona-2,6-dissulfônico (AQDS), como é resumido na TABELA 2.7.

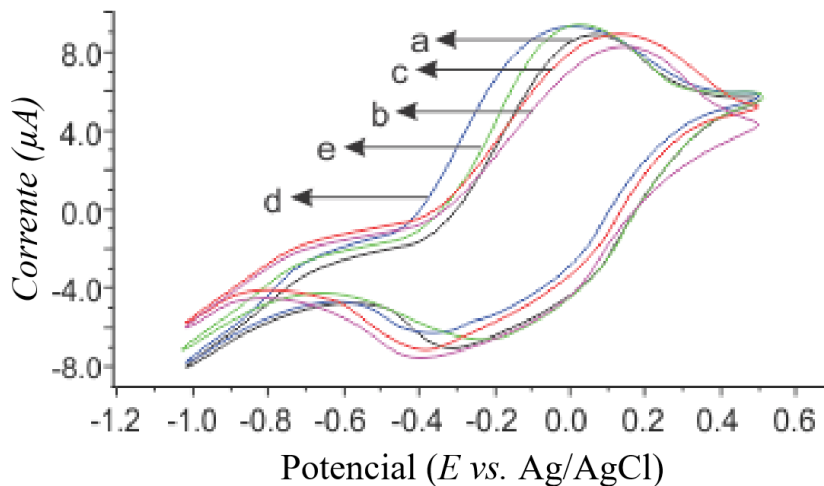
TABELA 2.7 - Condições de obtenção do conjunto de sensores de polipirrol por polimerização eletroquímica.

Sensor	Acrônimo	Concentração do contra-íon (mol L ⁻¹)	Tempo (s)
S1	PPY/SO ₄	0,05	60
S2	PPY/DBS	0,1	45
S3	PPY/SF	0,05	70
S4	PPY/FCN	0,1	50
S5	PPY/PC	0,1	60
S6	PPY/TSA	0,1	60
S7	PPY/AQDS	0,05	70

Fonte: ARRIETA et al., 2019 e traduzido pela autora, 2024.

Inicialmente, Arrieta et al. (2019) analisaram amostras de café adulterado com 2% e 10% de milho e soja torrados e uma única amostra de café não adulterado. A partir desses resultados foi possível verificar se a língua eletrônica apresentava alguma sensibilidade cruzada ao grupo de amostras, pois assim saber-se-ia se cada eletrodo conseguia fornecer uma resposta diferente. Em seu artigo, os pesquisadores apresentaram apenas os voltamogramas obtidos com o sensor PPy/SF, sendo que a resposta voltamétrica obtida nesse teste de sensibilidade pode ser vista na FIGURA 2.11.

FIGURA 2.11 – Resposta voltamétrica do sensor PPy/SF em amostras de café: **a** – não adulterado; **b** – adulterado com 2% de milho torrado; **c** – adulterado com 10% de milho torrado; **d** – adulterado com 2% de soja torrada; **e** – adulterado com 10% de soja torrada.



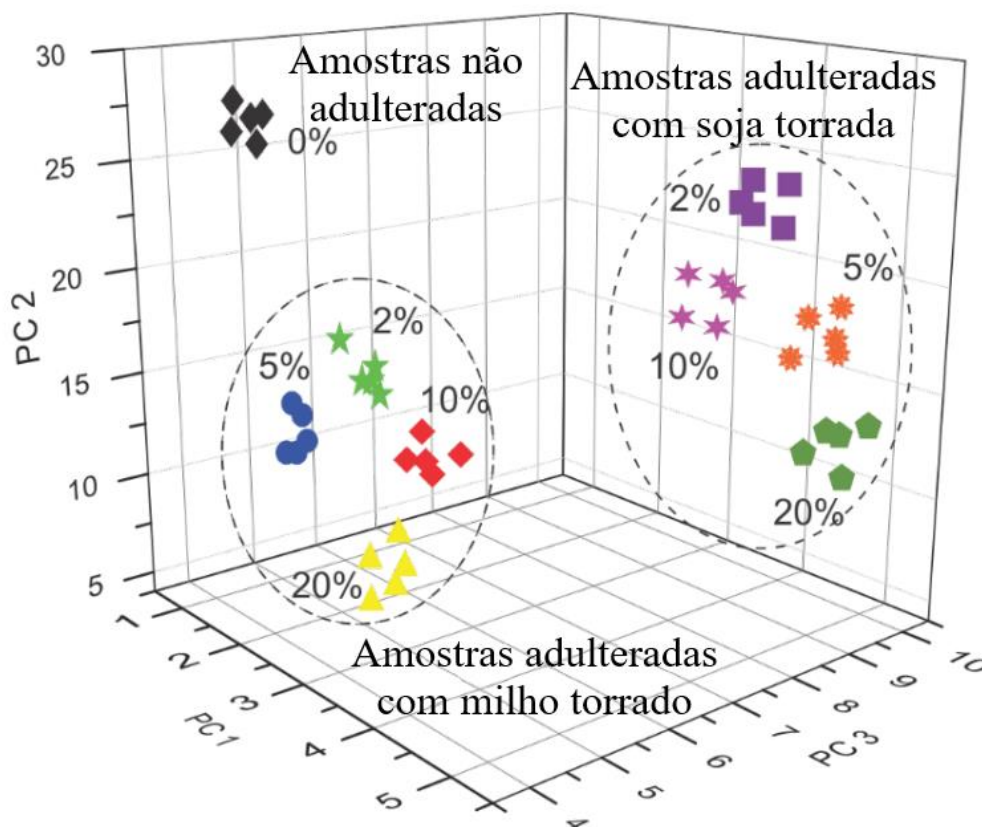
Fonte: ARRIETA et al., 2019 e traduzido pela autora, 2024.

Os voltamogramas apresentados na FIGURA 2.11 tornam possível a identificação dos potenciais dos picos de oxidação e redução de cada uma das amostras testadas. Para a amostra não adulterada, o potencial do pico de oxidação está localizado em 0,04 V e o do pico de redução em -0,31 V. Já para as amostras adulteradas com milho torrado, eles estão localizados em 0,16 V e -0,41 V, para a adulteração em 2%, e em 0,12 V e -0,39 V, para a adulteração em 10%. Finalmente, para as amostras adulteradas com soja torrada, eles estão localizados em 0,00 V e -0,37 V, para a adulteração em 2%, e 0,02 V e -0,21 V, para a adulteração em 10%. A partir desses resultados, foi possível concluir que o conjunto de eletrodos de PPy apresentou uma boa sensibilidade cruzada nas amostras de café e que cada eletrodo apresentou uma resposta diferente, tanto da posição dos picos de oxidação e redução, quanto da forma dos voltamogramas, gerando assim uma impressão digital voltamétrica para cada uma das amostras.

Em seguida, Arrieta et al. (2019) analisaram se a língua eletrônica conseguia distinguir as amostras adulteradas. Assim, todas as amostras foram analisadas em triplicata por meio da CV na faixa de -1,0 a 0,5 V, com v de $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Em seguida, as respostas assim obtidas foram organizadas por meio de um aplicativo

desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa na forma de uma matriz dos dados de corrente obtidos em cada voltamograma com cada um dos sensores, resultando ao todo em 700 colunas. A capacidade de discriminação foi aferida por meio do tratamento estatístico PCA, sendo que os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 2.12.

FIGURA 2.12 – Gráficos de análise PCA 3D para amostras de café não adulterado e adulterado por meio do dispositivo da língua eletrônica.



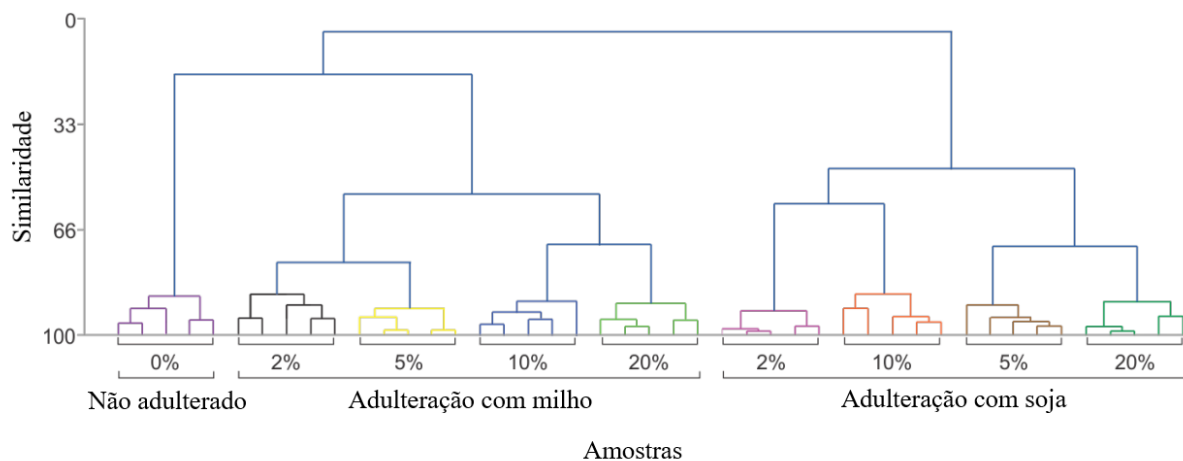
Fonte: ARRIETA et al., 2019 e traduzido pela autora, 2024.

Analisando a FIGURA 2.12, que mostra os resultados obtidos para os três primeiros componentes do tratamento estatístico usado (PCA), nota-se uma clara diferença na posição dos resultados para as diferentes amostras. As pontuações obtidas para os primeiros três componentes abrangem uma variância de 93,45%, sendo 48,21% referente ao primeiro componente, 32,59% ao segundo componente e 12,65% ao terceiro componente. É possível não só distinguir com clareza a amostra autêntica das

amostras adulteradas, mas também estas entre si por meio do tipo de adulterante, dividindo cada tipo de amostra em um grupo. Adicionalmente, foi possível distinguir os teores dos adulterantes, gerando, assim, subgrupos.

Para validar a excelente capacidade de discriminação da língua eletrônica evidenciada pela PCA, foi feita uma análise de agrupamento, na qual o coeficiente de similaridade e a distância euclidiana foram usados para agrupamento dos casos. Os resultados obtidos podem de ser observados na FIGURA 2.13, na forma de um dendrograma. A separação das amostras em grupos ficou claramente evidenciada, pois a amostra não adulterada está separada das adulteradas, e estas também estão separadas entre si em função do tipo de adulterante e dentre cada teor de adulteração há uma nova separação.

FIGURA 2.13 – Dendrograma da análise de agrupamento para amostras de café não adulterado e adulterado com milho e soja torrados.

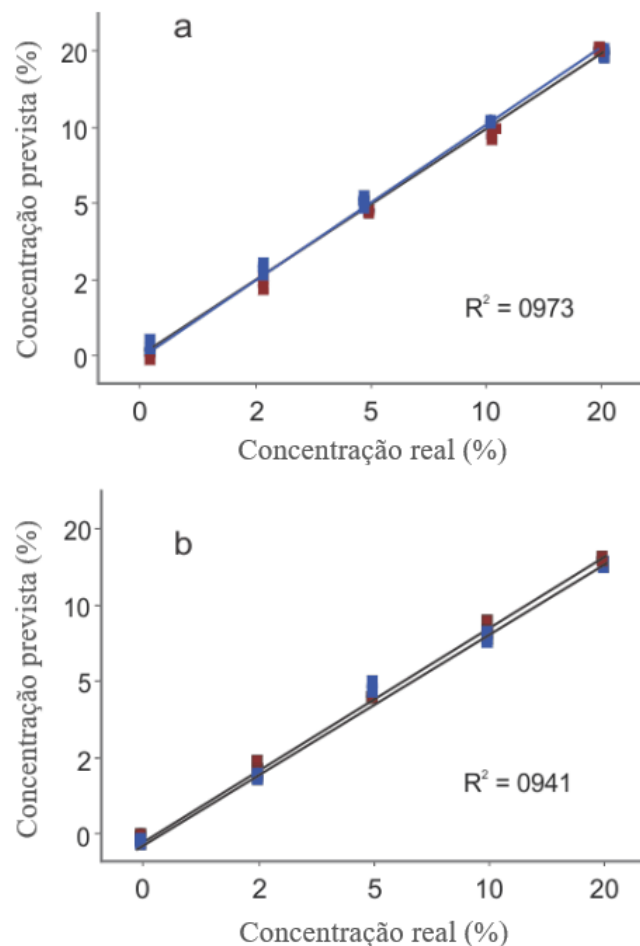


Fonte: ARRIETA et al., 2019 e traduzido pela autora, 2024.

Finalmente, Arrieta et al. (2019) examinaram a possibilidade de se usar a língua eletrônica para realizar determinações quantitativas do teor de adulterante. Para isso, lançaram mão de PLS com validação cruzada para checar o modelo, usando cinco variáveis latentes. A FIGURA 2.14 apresenta gráficos de PLS para as concentrações previstas dos adulterantes em função das suas concentrações reais pela língua

eletrônica obtidas por meio de ajuste dos pontos experimentais a um modelo linear. Como é possível notar, obteve-se uma boa correlação entre os valores, com valores de R^2 iguais a 0,973 e 0,941 para os modelos de previsão das amostras adulteradas com milho torrado e soja torrada, respectivamente. Assim, os pesquisadores concluíram que o uso da língua eletrônica neste estudo é válida e pode ser usada como um método analítico alternativo no processo de quantificação dos adulterantes.

FIGURA 2.14 – Concentração prevista vs. concentração real pela língua eletrônica obtida por modelos PLS de amostras adulteradas com: **a** – milho torrado, **b** – soja torrada.



Fonte: ARRIETA et al., 2019 e traduzido pela autora, 2024.

No final de sua pesquisa, Arrieta et al. (2019) concluíram que com o uso da língua eletrônica com sensores de PPy é possível distinguir as amostras de café adulteradas, qual produto agrícola foi utilizado para adulterá-las e em qual teor.

O artigo apresenta que para as análises foi desenvolvida uma língua eletrônica com sete sensores de PPy eletropolimerizados por diferentes agentes dopantes, essa língua atua como o eletrodo de trabalho, entretanto, no artigo não há a informação de quais eletrodos foram utilizados como eletrodo de referência e contra eletrodo, e também não explica por que decidiram utilizar os eletrodos formados de sensores PPy para a análise. Além disso, o artigo também não apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos por meio dos outros seis sensores de PPy, além do sensor eletropolimerizado por SF.

3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Baseada em uma língua humana que tem a capacidade de degustar alimentos, surgiu a língua eletrônica com este mesmo princípio. Especificamente, as línguas eletrônicas que empregam as técnicas eletroquímicas aumentaram a gama dos métodos analíticos que podem ser utilizados nas análises de possíveis adulterações de alimento. Porém, línguas eletrônicas com sensores eletroquímicos se destacam frente aos demais métodos de análise devido às suas sensibilidades, tempos de detecção curtos, baixos custos, precisão, possibilidade de monitoramento contínuo fora de laboratórios, além de não haver a necessidade de serem operadas por pessoas treinadas. Por outro lado, devido à possibilidade de serem usadas em conjunto com outras metodologias de tratamento de dados, elas têm serventia em diversas áreas de aplicação.

Neste trabalho, após uma revisão rápida sobre a adulteração de alimentos, línguas eletrônicas, métodos voltamétricos e quimiometria, foram apresentados três artigos que relatam o desenvolvimento e uso de línguas eletrônicas com sensores voltamétricos para a detecção de adulterantes adicionados aos seguintes produtos alimentícios: mel, vinho e café. A adulteração desses produtos alimentícios é um problema real, que necessita ser resolvido de modo contínuo. Em todos os casos, as línguas eletrônicas desenvolvidas foram usadas para realizar testes em um conjunto de amostras reais que apresentaram resultados satisfatórios, discriminando claramente amostras adulteradas de amostras não adulteradas e, também, os tipos de adulterantes em si.

É válido destacar, porém, que assim como a língua eletrônica apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos analíticos há também algumas desvantagens. Uma das principais desvantagens é que as línguas eletrônicas são afetadas pelas condições climáticas do ambiente, especificamente a temperatura e umidade. A depender da temperatura pode haver um desvio na precisão do sensor, entretanto, este desvio poderá ser compensado por meio dos sistemas de calibração e, posteriormente, métodos quimiométricos. Além da temperatura, outra desvantagem é em relação à reprodutibilidade e repetibilidade, para uma análise é necessário um grande conjunto amostral para obter um sistema com alta exatidão e precisão. E também, que, em alguns casos, a língua eletrônica fornece apenas resultados qualitativos e semi-

quantitativos (BALDWIN et al., 2011; WADEHRA e PATIL, 2016; MUNEKATA et al., 2023).

Assim, pode-se afirmar que é possível utilizar línguas eletrônicas baseadas em sensores voltamétricos para a detecção de adulteração em alimentos, como ficou evidenciado pelos resultados dos artigos aqui apresentados e de diversos outros presentes na literatura pertinente. Cabe destacar ainda que, por meio do uso de línguas eletrônicas, comumente é possível quantificar o teor ou concentração dos adulterantes e, em alguns casos, até mesmo descobrir sua origem geográfica.

4 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21, 2003. DOI: 10.20396/chemkeys.v0i3.9609

ALVES, R. C.; CASAL, S. & OLIVEIRA, B. Benefícios do café na saúde: mito ou realidade?. **Química Nova**, v. 32, p. 2169-2180, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000800031

ARRIETA, A. A.; ARRIETA, P. L. & MENDOZA, J. M. Analysis of coffee adulterated with roasted corn and roasted soybean using voltammetric electronic tongue. **Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria**, v. 18, n. 1, p. 35-41, 2019. DOI: 10.17306/J.AFS.0619

BALDWIN, E. A.; BAI, J., PLOTTO, A. & DEA, S. Electronic noses and tongues: Applications for the food and pharmaceutical industries. **Sensors**, v. 11, p. 4744-4766, 2011. DOI: 10.3390/s110504744

BERTELLI, D.; LOLLI, M.; PAPOTTI, G.; BORTOLOTTI, L.; SERRA, G. & PLESSI, M. Detection of honey adulteration by sugar syrups using one-dimensional and two-dimensional high-resolution nuclear magnetic resonance. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 15, p. 8495-8501, 2010. DOI: 10.1021/jf101460t

BERTOLINO, M. T. Fraudes históricas no vinho. **Food Safety Brazil**, 2023. Disponível em: <https://foodsafetybrazil.org/fraudes-historicas-no-vinho/>. Acesso em: 18 dez. de 2023.

BONVEHÍ, J. S.; TORRENTÓ, M. S. & RAICH, J. M. Invertase activity in fresh and processed honeys. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 4, p. 507-512, 2000. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0010(200003)80:4<507::AID-JSFA558>3.0.CO;2-5

BOUGRINI, M.; TAHRI, K.; SAIDI, T.; EL ALAMI EL HASSANI, N.; BOUCHIKHI, B. & EL BARI, N. Classification of honey according to geographical and botanical origins and detection of its adulteration using voltammetric electronic tongue. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 2161-2173, 2016. DOI: 10.1007/s12161-015-0393-2

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. Brasil é o maior produtor mundial e o segundo maior consumidor de café. Disponível em: www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/brasil-e-o-maior-produtor-mundial-e-o-segundo-maior-consumidor-de-cafe. Acesso em: 21 de dez. de 2023.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. Mapa realiza operação de combate à fraude no mel. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/mapa-realiza-operacao-de-combate-a-fraude-no-mel#:~:text=%E2%80%9CA%20adultera%C3%A7%C3%A3o%20de%20mel%20%C3%A9,Il%20do%20decreto%209.013%2F17>. Acesso em: 18 dez. de 2023.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Decreto nº 9.013, de 29 de março de 2017. Regulamenta a Lei nº 1.283, de 18 de dezembro de

1950, e a Lei nº 7.889, de 23 de novembro de 1989, que dispõem sobre a inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal. **Diário Oficial da União**, Brasília, 30 mar. 2017.

CAI, T.; TING, H. & JIN-LAN, Z. Novel identification strategy for ground coffee adulteration based on UPLC–HRMS oligosaccharide profiling. **Food Chemistry**, v. 190, p. 1046-1049, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.06.084

CHEAH, W.i L. & FANG, M. HPLC-based chemometric analysis for coffee adulteration. **Foods**, v. 9, n. 7, p. 880, 2020. DOI: 10.3390/foods9070880

CHEVION, S.; ROBERTS, M. A. & CHEVION, M. The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 28, n. 6, p. 860-870, 2000. DOI: 10.1016/s0891-5849(00)00178-7

CIURSA, P. & OROIAN, M. Voltammetric e-tongue for honey adulteration detection. **Sensors**, v. 21, n. 15, p. 5059, 2021. DOI: 10.3390/s21155059

CORDELLA, C.; FAUCON, J.-P.; CABROL-BASS, D. & SBIRRAZZUOLI, N. Application of DSC as a tool for honey floral species characterization and adulteration detection. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, n. 1, p. 279-290, 2003. DOI: 10.1023/A:1022251208688

DEL VALLE, M. Sensor arrays and electronic tongue systems. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2012, art. 986065, 2012. DOI: 10.1155/2012/986025

DIMAKOPOULOU-PAPAZOGLU, D.; PLOSKAS, N.; SERRANO, S.; SILVA, C. S.; VALDRAMIDIS, V.; KOUTSOUMANIS, K. & KATSANIDIS, E. Application of UV–Vis spectroscopy for the detection of adulteration in Mediterranean honeys. **European Food Research and Technology**, v. 249, n. 12, p. 3043-3053, 2023. DOI: 10.1007/s00217-023-04347-1

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B.D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T. & DEMPSEY, J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018. DOI:10.1021/acs.jchemed.7b00361

FACURE, M. H. M.; MERCANTE, L. A.; MATTOSO, L. H. C. & CORREA, D. S. Detection of trace levels of organophosphate pesticides using an electronic tongue based on graphene hybrid nanocomposites. **Talanta**, v. 167, p. 59-66, 2017. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.02.005

FAKHLAEI, R.; SELAMAT, J.; KHATIB, A.; RAZIS, A. F. A.; RASHIDAH, S., AHMAND, S. & BABADI, A. A. The toxic impact of honey adulteration: A review. **Foods**, v. 9, n. 11, p. 1538, 2020. DOI: 10.3390/foods9111538

FAO Food Fraud-Intention. Detection, and Management: Food Safety Technical Toolkit for Asia and the Pacific; **Food and Agriculture Organization**: Bangkok, Thailand, 2021.

FERREIRA, M.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S. & VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, p. 724-731, 1999. DOI: 10.1590/S0100-40421999000500016

FERREIRA, T.; FARAH, A.; OLIVEIRA, T. C.; LIMA, I. S.; VITÓRIO, F. & OLIVEIRA, E. M. M. Using Real-Time PCR as a tool for monitoring the authenticity of commercial coffees. **Food Chemistry**, v. 199, p. 433-438, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.12.045

FOGUEL, M. V.; ULIANA, C. V.; TOMAZ, P. R. U.; MARQUES, P. R. B.; YAMANAKA, H. & FERREIRA, A. A. Evaluation of the CDtrode cleaning constructed from gold recordable CD/galvanoplasty tape. **Eclética Química**, v. 34, p. 59-66, 2009. DOI: 10.1590/S0100-46702009000200007

GEANA, E. I.; POPESCU, R.; COSTINEL, D.; DINCA, O. R.; STEFANESCU, I.; IONETE, R. E. & BALA, C. Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data. **Food Control**, v. 62, p. 1-9, 2016. DOI: 10.1016/j.foodcont.2015.10.003

JUAN-BORRÁS, M.; SOTO, J.; GIL-SÁNCHEZ, L.; PASCUAL-MATÉ, A. & ESCRICHE, I. Antioxidant activity and physico-chemical parameters for the differentiation of honey using a potentiometric electronic tongue. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 7, p. 2215-2222, 2017. DOI: 10.1002/jsfa.8031

LOTES de café são recolhidos por fraude e impurezas; veja marcas. **UOL**, 2023. Disponível em: <https://economia.uol.com.br/noticias/redacao/2023/09/25/oito-marcas-cafe-recolhidas-impurezas-fraude.htm?cmpid=copiaecola>. Acesso em: 22 de dez. de 2023.

LU, L.; HU, Z.; HU, X.; LI, D. & TIAN, S. Electronic tongue and electronic nose for food quality and safety. **Food Research International**, v. 162, parte B, p. 112214, 2022. DOI: j.foodres.2022.112214

MENDES, C de G.; SILVA, J. B. A. da; MESQUITA, L. X. de & MARACAJA, P. B. As análises de mel: revisão. **Revista Caatinga**, v. 22, n. 2, 2009. Disponível em <https://periodicos.ufersa.edu.br/caatinga/article/view/789>

MENDES, L. C.; SANTOS, J. C. F.; CORRÊA, J. A.; ALKMIM FILHO, J. F. de; SILVA, D. V. R. da; JESUS, L. N. de & DIBAI, W. L. S. Validação de método para determinação das impurezas cascas e paus em café torrado e moído. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016. DOI: 10.1590/1981-6723.9215

MOMTAZ, M.; BUBLI, S. Y. & KHAN, M. S. Mechanisms and health aspects of food adulteration: A comprehensive review. **Foods**, v. 12, n. 1, p. 199, 2023. DOI: 10.3390/foods12010199

MORAIS, T. C. B. de; RODRIGUES, D. R.; SOUTO, U. T. DE C. P. & LEMOS, S. G. A simple voltammetric electronic tongue for the analysis of coffee adulterations. **Food Chemistry**, v. 273, p. 31-38, 2019. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.04.136

MORIN, J. & LEES, M. (Ed.). **Food Integrity Handbook: A Guide to Food Authenticity Issues and Analytical Solutions**. Nantes: Eurofins Analytics France, 2018.

MUNEKATA, P. E.; FINARDI, S.; DE SOUZA, C. K.; MEINERT, C.; PATEIRO, M.; HOFFMANN, T. G.; DOMÍNGUEZ, R.; BERTOLI, S. L.; KUMAR, M. & LORENZO, J. M. Applications of electronic nose, electronic eye and electronic tongue in quality, safety and shelf life of meat and meat products: a review. **Sensors**, v. 23, n. 2, p. 672, 2023. DOI: 10.3390/s23020672

OGRINC, N. K. I. J.; KOŠIR, I. J.; SPANGENBERG, J. E. & KIDRIČ, J. The application of NMR and MS methods for detection of adulteration of wine, fruit juices, and olive oil. A review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, p. 424-430, 2003. DOI: 10.1007/s00216-003-1804-6

OROIAN, M. & ROPCIUC, S. Botanical authentication of honeys based on Raman spectra. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, p. 545-554, 2018. DOI: 10.1007/s11694-017-9666-3

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L. & AUCÉLIO, R. Q. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130040

PARRA, V.; ARRIETA, A. A.; FERNÁNDEZ-ESCUADERO, J. A.; RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L. & SAJA, J. A. de. Electronic tongue based on chemically modified electrodes and voltammetry for the detection of adulterations in wines. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 118, n. 1-2, p. 448-453, 2006. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.043

PAULINO NETO, J. **Desenvolvimento de uma Língua Eletrônica com Sensores Nanoestruturados para Detecção de Poluentes Emergentes em Água**. 2019. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica) - Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

PODRAŽKA, M.; BAČZYŃSKA, E.; KUNDYS, M. & NERY, E. W. J. Electronic tongue—a tool for all tastes? **Biosensors**, v. 8, n. 1, p. 3, 2018. DOI: 10.3390/bios8010003. DOI: 10.3390/bios8010003

SILVA, F. L. de N.; SCHMIDT, E. M.; MESSIAS, C. L.; EBERLIN, M. N. & SAWAYA, A. C. H. F. Quantitation of organic acids in wine and grapes by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 7, n. 1, p. 53-62, 2015. DOI: 10.1039/C4AY00114A

SITORUS, A.; MUSLIH, M.; CEBRO, I. S. & BULAN, R. Dataset of adulteration with water in coconut milk using FTIR spectroscopy. **Data in Brief**, v. 36, p. 107058, 2021. DOI: 10.1016/j.dib.2021.107058

SOBRINO-GREGORIO, L.; BATALLER, R.; SOTO, J. & ESCRICHE, L. Monitoring honey adulteration with sugar syrups using an automatic pulse voltammetric electronic tongue. **Food Control**, v. 91, p. 254-260, 2018. DOI: 10.1016/j.foodcont.2018.04.003

SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S. & AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000100015

TAHARA, Y & TOKO, K. Electronic tongues—a review. **IEEE Sensors Journal**, v. 13, n. 8, p. 3001-3011, 2013. DOI: 10.1109/JSEN.2013.2263125

TAN, J. & XU, J. Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review. **Artificial Intelligence in Agriculture**, v. 4, p. 104-115, 2020. DOI: 10.1016/j.aiia.2020.06.003

TECCHIO, M. O barato que sai caro: aumenta a falsificação de vinho argentino. **Pipeline**, 2023. Disponível em: <https://pipelinevalor.globo.com/day-off/noticia/o-barato-que-sai-carro-aumenta-a-falsificacao-de-vinho-argentino.ghtml>. Acesso em: 18 dez. de 2023.

TELES, A. C. da S. **O Café e o Estado de S. Paulo**. São Paulo: Tipografia do Diário Oficial, 1900.

VLASOV, Y.; LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A.; DI NATALE, C. & D'AMICO, A. Nonspecific sensor arrays ("electronic tongue") for chemical analysis of liquids (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, n. 11, p. 1965-1983, 2005. DOI: 10.1351/pac200577111965

WADEHRA, A. & PATIL, P. S. Application of electronic tongues in food processing. **Analytical Methods**, v. 8, n. 3, p. 474-480, 2016. DOI: 10.1039/C5AY02724A

WANG, S.; GUO, Q.; WANG, L.; LIN, L.; SHI, H.; CAO, H. & CAO, B. Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 172, p. 669-674, 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.09.044

WINQUIST, F.; WIDE, P. & LUNDSTRÖM, I. An electronic tongue based on voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 357, n. 1-2, p. 21-31, 1997. DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00498-4

ZEM, R. **As 5 Principais Fraudes de Alimentos Encontradas pelo Governo nos Últimos Dois Anos**. Portal de notícias g1, 01 de setembro 2023. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2023/09/01/as-5-principais-fraudes-de-alimentos-encontradas-pelo-governo-nos-ultimos-dois-anos.ghtml>. Acesso em: 03 de jan. de 2024.

ZERAVIK, J.; Hlaváček, A.; LACINA, K. & Skládal, P. State of the art in the field of electronic and bioelectronic tongues—towards the analysis of wines. **Electroanalysis**, v. 21, n. 23, p. 2509-2520, 2009. DOI: 10.1002/elan.200900285