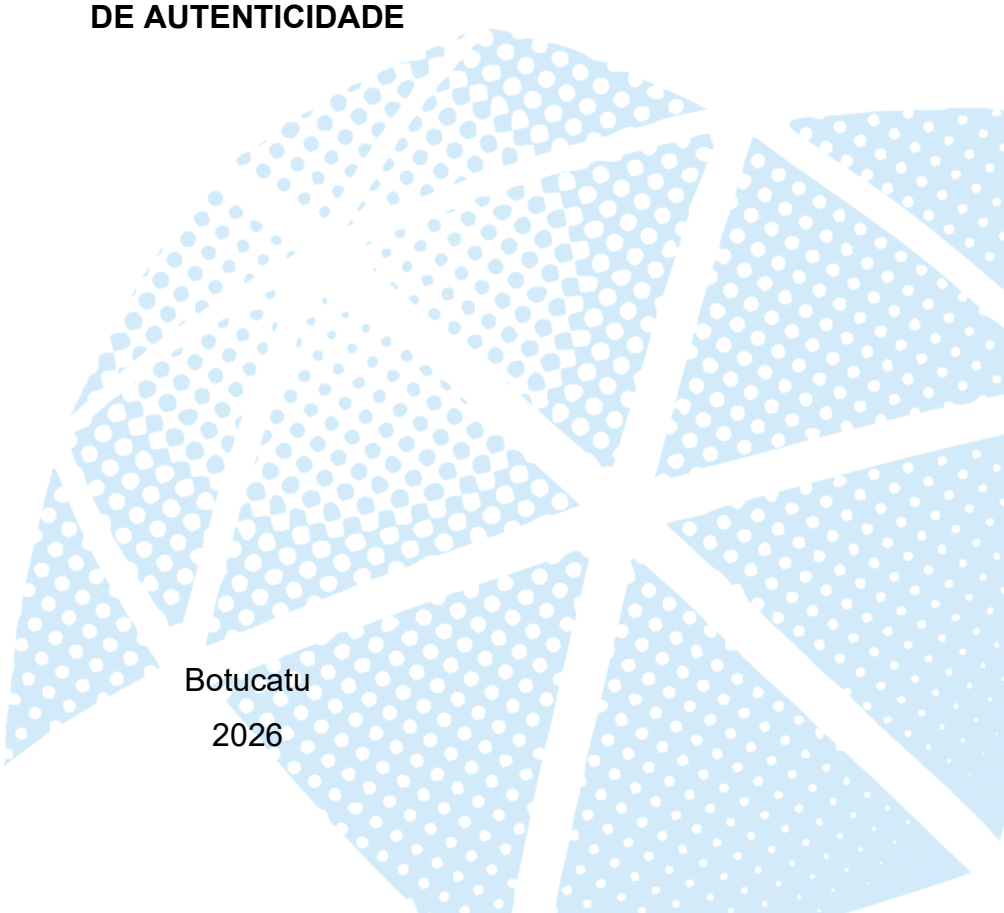
RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste documento será disponibilizado somente a partir de 21/07/2028.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Biociências - Campus de Botucatu

SAMUEL PERRI GIMENES

ANÁLISE ISOTÓPICA DE HCO EM ÓLEOS VEGETAIS COMERCIAIS PARA FINS DE AUTENTICIDADE



Botucatu
2026

SAMUEL PERRI GIMENES

ANÁLISE ISOTÓPICA DE HCO EM ÓLEOS VEGETAIS COMERCIAIS PARA FINS DE AUTENTICIDADE

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Botucatu, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Eliodoro Costa

Botucatu

2026

G491a

Gimenes, Samuel Perri
ANÁLISE ISOTÓPICA DE HCO EM ÓLEOS VEGETAIS COMERCIAIS PARA FINS DE AUTENTICIDADE / Samuel Perri Gimenes. -- Botucatu, 2026
90 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Botucatu
Orientador: Vladimir Eliodoro Costa

1. Isotopos Estaveis. 2. Oleos Vegetais. 3. Espectrometria de Massa. 4. Ciencias forenses. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Botucatu

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Análise Isotópica de HCO em Óleos Vegetais Comerciais para Fins de Autenticidade

AUTOR: SAMUEL PERRI GIMENES
ORIENTADOR: VLADIMIR ELIODORO COSTA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia, pela Comissão Examinadora:

Prof.Adj. VLADIMIR ELIODORO COSTA (Participaçao Presencial)
Departamento de Biofísica e Farmacologia / UNESP / Câmpus de Botucatu - IBB

Prof. Dr. MARCELO ZACHARIAS MOREIRA (Participaçao Presencial)
Laboratório de Ecologia Isotópica / Universidade de São Paulo

Prof. Dr. JOEL MESA HORMAZA (Participaçao Presencial)
Departamento de Biofísica e Farmacologia / UNESP / Câmpus de Botucatu - IBB

Pesquisador PEDRO ANTONIO ARRAES PEREIRA (Participaçao Presencial)
Mapa Laboratórios Federais de Defesa Agropecuária / Embrapa

Prof. Dr. THIAGO REVERS DREYER (Participaçao Presencial)
Departamento de Biofísica e Farmacologia / UNESP / Câmpus de Botucatu - IBB

Botucatu, 21 de julho de 2026.

FLÁVIA DANIELI MARTINS GODINHO
Assistente Técnico Administrativo I da Seção Técnica de Pós-Graduação
Instituto de Biociências de Botucatu – UNESP

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que, de diferentes formas, contribuíram para que este trabalho pudesse ser concluído.

Aos meus pais e familiares, pelo apoio, incentivo e presença ao longo desta trajetória. À Maria Eliza, pela companhia, carinho, paciência e alegria compartilhada durante este caminho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vladimir Eliodoro Costa, pela orientação, confiança e tempo dedicado ao desenvolvimento deste trabalho. Aos professores e funcionários do Centro de Isótopos Estáveis, pelo suporte, colaboração e convivência ao longo da realização desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, pela oportunidade de formação acadêmica e científica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Há verdadeiramente duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que se sabe reside a ignorância.”

- Hipócrates

Contextualização biotecnológica e social

Impacto potencial desta pesquisa:

Este estudo tem impacto potencial na ciência aplicada, no controle de qualidade, na rastreabilidade e na autenticidade de alimentos. A pesquisa contribui para o desenvolvimento e a avaliação de uma abordagem isotópica baseada em $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ para caracterização de óleos vegetais comerciais, utilizando espectrometria de massas de razão isotópica associada a métodos estatísticos e multivariados. Os resultados podem auxiliar na identificação de padrões isotópicos compatíveis com diferentes categorias de óleos refinados e fornecer subsídios para estudos futuros voltados à detecção de inconsistências de rotulagem, misturas não declaradas e investigação da origem de produtos alimentícios. Do ponto de vista social, o trabalho se relaciona à proteção do consumidor, à transparência da cadeia produtiva e à valorização de métodos analíticos capazes de apoiar a integridade e a confiabilidade de alimentos disponíveis no mercado.

Potential impact of this research:

This study has potential impact on applied science, quality control, traceability, and food authenticity. The research contributes to the development and evaluation of an isotopic approach based on $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$, and $\delta^{18}O$ for the characterization of commercial vegetable oils, using isotope ratio mass spectrometry combined with statistical and multivariate methods. The results may help identify isotopic patterns associated with different categories of refined oils and provide support for future studies aimed at detecting labeling inconsistencies, undeclared mixtures, and investigating the origin of food products. From a social perspective, this work is related to consumer protection, transparency in the production chain, and the use of analytical methods to support the integrity and reliability of foods available on the market.

RESUMO

Esta tese desenvolveu e avaliou um fluxo metodológico para caracterização isotópica de óleos vegetais comerciais, integrando $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ como marcadores aplicados à investigação de autenticidade e rastreabilidade por espectrometria de massas de razão isotópica (IRMS). Para a determinação de $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ em matrizes lipídicas por HTC/EA–IRMS, foi estabelecido um protocolo baseado no encapsulamento em prata e na transferência das amostras por micropipeta, após a constatação de que a introdução dos óleos como líquidos não produziu resposta analítica adequada. Ensaios de sorção, dessorção e condicionamento higrométrico foram conduzidos com materiais de referência sólidos e padrões de óleos. Nos sólidos com fração documentada de hidrogênio trocável, os tratamentos produziram deslocamentos em $\delta^{2}H$ compatíveis com sensibilidade ao condicionamento, mas sem permitir quantificar toda a fração trocável. Para os padrões de óleos, os tratamentos não produziram deslocamentos expressivos em $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ nas condições avaliadas. A aplicação do fluxo metodológico a 91 amostras comerciais de óleos de milho, soja, girassol e canola mostrou que $\delta^{13}C$ foi o marcador univariado mais informativo para distinguir óleo de milho, de metabolismo C4, dos óleos C3. Misturas controladas entre óleo de girassol e óleo de milho apresentaram forte relação linear entre a proporção dos óleos e o valor de $\delta^{13}C$. A integração de $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ por análise de componentes principais (PCA) explicou 92,8% da variância nos dois primeiros componentes, evidenciando separação do milho e diferenciação parcial entre os óleos C3. A análise discriminante linear (LDA), validada por *leave-one-out*, apresentou acurácia global de 89,0%. Os resultados sustentam o uso do *fingerprint* isotópico multielementar como ferramenta de triagem e investigação de autenticidade em óleos vegetais comerciais, respeitadas as limitações associadas à ausência de validação externa independente e ao uso das categorias declaradas em rótulo como referência de classe.

Palavras-chave: espectrometria de massas de razão isotópica; óleos vegetais; *fingerprint* isotópico; autenticidade de alimentos.

ABSTRACT

This thesis developed and evaluated a methodological workflow for the isotopic characterization of commercial vegetable oils, integrating $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ as markers for authenticity and traceability assessment by isotope ratio mass spectrometry (IRMS). For $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ determination in lipid matrices by HTC/EA–IRMS, an operational protocol based on silver-capsule encapsulation and micropipette transfer was established after liquid introduction of the oils failed to produce an adequate analytical response. Sorption, desorption and hygrometric conditioning experiments were performed using solid reference materials and oil standards. In solid materials with documented exchangeable hydrogen fractions, the treatments produced $\delta^{2}H$ shifts consistent with sensitivity to conditioning but did not allow the full exchangeable fraction to be quantified. For oil standards, the treatments did not produce expressive shifts in $\delta^{2}H$ or $\delta^{18}O$ under the evaluated conditions. The workflow was applied to 91 commercial samples of corn, soybean, sunflower and canola oils. $\delta^{13}C$ was the most informative univariate marker for distinguishing corn oil, derived from a C4 plant, from C3 oils. Controlled mixtures of sunflower and corn oils showed a strong linear relationship between oil proportion and $\delta^{13}C$ values. The integration of $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ by principal component analysis (PCA) explained 92.8% of the variance in the first two components, revealing clear separation of corn oil and partial differentiation among C3 oils. Linear discriminant analysis (LDA), validated by *leave-one-out* cross-validation, achieved an overall accuracy of 89.0%. These results support the use of multi-isotope *fingerprinting* as a screening and investigative tool for authenticity assessment in commercial vegetable oils, while recognizing limitations related to the absence of independent external validation and the use of label-declared categories as class references.

Keywords: isotope ratio mass spectrometry; vegetable oils; isotopic *fingerprinting*; food authenticity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cinética de sorção e dessorção em materiais de referência, expressa como variação percentual de umidade em base seca ao longo do tempo. 37
Figura 2 - Valores de $\delta^{2}H$ (mUr, VSMOW) por padrão e tratamento (T1–T5). 39
Figura 3 - Valores de $\delta^{18}O$ (mUr, VSMOW) por padrão e tratamento (T1–T5). 41
Figura 4 - Distribuição dos valores isotópicos de $\delta^{13}C$ (A), $\delta^{2}H$ (B) e $\delta^{18}O$ (C) em óleos vegetais refinados comerciais de milho, soja, girassol e canola. 45
Figura 5 - Misturas controladas de girassol-milho (g-m). (A) Reta de mistura. (B) Erro de estimativa, com o erro médio absoluto destacado. 49
Figura 6 - Análise de componentes principais (PC1 × PC2) dos valores de $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ dos óleos vegetais comerciais. 52
Figura 7 - Círculo de correlações das variáveis $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ nos dois primeiros componentes principais da PCA. 53
Figura 8 - Análise discriminante linear (LD1 × LD2) dos óleos de milho, soja, girassol e canola. 55
Figura 9 - Matriz de confusão do modelo LDA com validação cruzada *leave-one-out* para classificação dos óleos vegetais comerciais. 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais de referência utilizados e valores certificados 24
Tabela 2 - Distribuição das amostras comerciais de óleos vegetais refinados por ano de fabricação informado no rótulo e por categoria declarada.....29
Tabela 3 - δ^{2}H (mUr, VSMOW) dos materiais de referência sob diferentes tratamentos. Em T1 e T2 os resultados apresentados são média ± DP (n = 3); em T3–T5, n = 1.39
Tabela 4 - δ^{18}O (mUr, VSMOW) dos materiais de referência sob diferentes tratamentos. Em T1 e T2 os resultados são apresentados como média ± DP (n = 3); em T3–T5, n = 1. 41
Tabela 5 - Deslocamentos isotópicos por tratamento (Δ em relação ao T1).....43
Tabela 6 - Valores isotópicos médios e desvio-padrão de δ^{13}C, δ^{2}H e δ^{18}O para óleos vegetais refinados comerciais. 47
Tabela 7 – Proporções por massa, determinada gravimetricamente, e estimada por δ^{13}C das misturas de óleo de girassol com óleo de milho, e respectivos erros em módulo.....50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
bs	Base seca (umidade em base seca)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CBS	Caribou Hoof Standard (material de referência internacional)
CF-IRMS	*Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry* (IRMS por fluxo contínuo)
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
ConFlo IV	Interface ConFlo IV (acoplamento ao IRMS)
DOP	Denominação de Origem Protegida
DP	Desvio-padrão
EA	*Elemental Analyzer* (analisador elementar)
gl	Graus de liberdade
HTC	*High-Temperature Conversion* (conversão em alta temperatura / pirólise)
HTC/EA–IRMS	Sistema HTC/EA acoplado ao IRMS (para $\delta^{2}H/\delta^{18}O$)
IG	Indicação Geográfica
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IRMS	*Isotope Ratio Mass Spectrometry* (Espectrometria de massas de razão isotópica)
KHS	Kudu Horn Standard (material de referência internacional)
LDA	*Linear Discriminant Analysis* (Análise discriminante linear)
LD1 / LD2	1º e 2º discriminantes lineares
LOO	*Leave-one-out* (método de validação cruzada)
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
mUr	miliurey
PCA	*Principal Component Analysis* (Análise de componentes principais)
PC1 / PC2	1º e 2º componentes principais
POP	Procedimento Operacional Padrão
SI	Sistema Internacional de Unidades

SLAP2	*Standard Light Antarctic Precipitation 2* (material de referência internacional)
USGS	*U.S. Geological Survey* (materiais de referência USGS)
VPDB	*Vienna Pee Dee Belemnite* (material de referência internacional)
VSMOW	*Vienna Standard Mean Ocean Water* (material de referência internacional)
VSMOW-SLAP	escala VSMOW–SLAP ($\delta^{2}H/\delta^{18}O$)
W	Coeficiente de concordância de Kendall

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

1.1 Espectrometria de massas de razão isotópica e notação δ 11

1.2 Fraudes em óleos vegetais e rastreabilidade isotópica 12

1.2.1 Caracterização e relevância dos óleos de soja, milho, girassol e canola 12

1.2.2 Fraudes e necessidade de rastreabilidade 13

2 HIPÓTESES E OBJETIVO 17

2.1 HIPÓTESES 17

2.2 OBJETIVO GERAL 17

2.3 Objetivos específicos da avaliação da precisão e reprodutibilidade da análise isotópica 18

2.4 Objetivos específicos do estudo de umidade e fração de hidrogênio trocável 18

2.5 Objetivos específicos dos métodos multivariados PCA e LDA 19

3 MATERIAIS E MÉTODOS 20

3.1 Desenvolvimento do preparo de amostras de óleos vegetais comestíveis para análise de $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ por HTC/EA–IRMS 20

3.1.1 Estudo sobre métodos de amostragem 20

3.1.2 Otimização do encapsulamento 21

3.1.3 Síntese do procedimento adotado 21

3.2 Protocolos de condicionamento higrométrico 22

3.2.1 Materiais de referência internacionais para $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ 22

3.2.2 Materiais de referência e condição de “estado seco” 24

3.2.3 Condições de pesagem e monitoramento da massa 25

3.2.4 Tratamentos experimentais (1–5) 25

3.2.5 Processamento dos dados de massa 27

3.3 Amostragem dos óleos vegetais refinados 28

3.4 Preparo das misturas controladas C3:C4 29

3.5 Análise Isotópica 30

3.6 Análise estatística 31

3.7 Análise multivariada 32

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 34

4.1 Sorção e dessorção: estudo de massas e umidade 35
4.1.1 Sorção de umidade em ambiente aberto 35
4.1.2 Dessorção de umidade em placa aquecida 36
4.1.3 Variações de massa e cinética de sorção e dessorção 37
4.2 Impacto do condicionamento nos valores de $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ 38
4.3 Caracterização isotópica de óleos comerciais 44
4.3.1 Avaliação exploratória dos dados temporais 44
4.3.2 Análise isotópica univariada 44
4.3.3 Misturas C3:C4 48
4.3.4 Análise isotópica multivariada de $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ 50
4.4 Desempenho da análise multivariada e capacidade de classificação ... 51
4.4.1 Análise multivariada por PCA 51
4.4.2 Classificação supervisionada por LDA 54
5 CONCLUSÃO 58
6 USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL 60
7 REFERÊNCIAS 61
APÊNDICE A - PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS DE RAZÃO ISOTÓPICA ABCA2 66

1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais têm papel central na alimentação e na economia agroindustrial, tanto como fonte concentrada de energia e ácidos graxos essenciais quanto como insumos de amplo uso. No Brasil, cadeias como a da soja sustentam parcela relevante do setor de óleos e gorduras, e culturas como milho, girassol e canola complementam o mercado em nichos de maior valor agregado, com impacto direto no varejo e na indústria (ABIOVE, 2025; CONAB, 2025).

Essa relevância, somada à complexidade das cadeias produtivas e às flutuações de preço, torna os óleos vegetais alvos suscetíveis a adulteração e rotulagem enganosa. Nesse contexto, métodos analíticos baseados em marcadores intrínsecos tornam-se fundamentais para sustentar a autenticidade e a rastreabilidade, especialmente quando as diferenças químicas entre óleos são sutis e podem ser mascaradas por misturas deliberadas.

7 REFERÊNCIAS

ABIOVE. **Estatísticas: Complexo soja**. *[S.l.]*: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), 2025. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas/>. Acesso em: 23 dez. 2025.

ANVISA. **Nota Técnica 26/2025: intoxicações por metanol.** Brasília, DF: Anvisa, 2025. Disponível em: https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/paf/vigilancia-epidemiologica/alertas-epidemiologicos/notas-tecnicas-anteriores/nota-tecnica-26-2025-metanol/view. Acesso em: 23 dez. 2025.

AUNG, Myo Min; CHANG, Yoon Seok. Traceability in a food supply chain: Safety and quality perspectives. **Food Control**, v. 39, p. 172–184, maio 2014.

BADIA-MELIS, Ricardo; MISHRA, Puneet; RUIZ-GARCÍA, Luis. Food traceability: New trends and recent advances. A review. *Food Control*, v. 57, p. 393–401, nov. 2015.

BERRUETA, Luis A.; ALONSO-SALCES, Rosa M.; HÉBERGER, Károly. Supervised pattern recognition in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, n. 1–2, p. 196–214, jul. 2007.

BOWEN, Gabriel J.; REVENAUGH, Justin. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. **Water Resources Research**, v. 39, n. 10, p. 2003WR002086, out. 2003.

BRAND, Willi A.; COPLEN, Tyler B. Stable isotope deltas: tiny, yet robust signatures in nature. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 48, n. 3, p. 393–409, set. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Brasil registra 41 casos confirmados de intoxicação por metanol após consumo de bebidas alcoólicas.** Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2025. Disponível em: https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/noticias/2025/outubro/brasil-registra-41-casos-confirmados-de-intoxicacao-por-metanol-apos-consumo-de-bebidas-alcoolicas. Acesso em: 23 dez. 2025.

BRO, Rasmus; SMILDE, Age K. Principal component analysis. **Analytical Methods**, v. 6, n. 9, p. 2812–2831, 2014.

CAMIN, Federica *et al.* Stable isotope techniques for verifying the declared geographical origin of food in legal cases. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, p. 176–187, mar. 2017.

CARTER, Jim F.; FRY, Brian. Ensuring the reliability of stable isotope ratio data—beyond the principle of identical treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 405, n. 9, p. 2799–2814, mar. 2013.

CHESSON, Lesley A. *et al.* Evaluating uncertainty in the calculation of non-exchangeable hydrogen fractions within organic materials. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 23, n. 9, p. 1275–1280, 15 maio 2009.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. *[S.l.]*: Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/conab/pt-br/atuacao/informacoes-agropecuarias/safras/safra-de-graos/boletim-da-safra-de-graos/3o-levantamento-safra-2025-26/e-book_boletim-de-safras-3o-levantamento_2025.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2025.

COPLEN, Tyler B. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 25, n. 17, p. 2538–2560, 15 set. 2011.

COPLEN, Tyler B.; QI, Haiping. USGS42 and USGS43: human-hair stable hydrogen and oxygen isotopic reference materials and analytical methods for forensic science and implications for published measurement results. *Forensic Science International*, v. 214, n. 1-3, p. 135–141, 2012.

COPLEN, Tyler B.; QI, Haiping. A revision in hydrogen isotopic composition of USGS42 and USGS43 human-hair stable isotopic reference materials for forensic science. *Forensic Science International*, v. 266, p. 222–225, 2016.

DABBENE, Fabrizio; GAY, Paolo; TORTIA, Cristina. Traceability issues in food supply chain management: A review. **Biosystems Engineering**, v. 120, p. 65–80, abr. 2014.

DANEZIS, Georgios P. *et al.* Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 123–132, dez. 2016.

DE MATTOS FAGUNDES, Paloma *et al.* Geographical indication as a market orientation strategy: An analysis of producers of high-quality wines in Southern Brazil. **Journal of Database Marketing & Customer Strategy Management**, v. 19, n. 3, p. 163–178, set. 2012.

DUNN, Philip J. H.; CARTER, Jim F. (ed.). **Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry**. 2. ed. [S.l.]: FIRMS Network, 2018.

FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2015.

INPI. **Ficha técnica de registro de indicação geográfica: Litoral Norte Gaúcho**. *[S.l.]*: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), 2010. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/indicacoes-geograficas/arquivos/fichas-tecnicas-de-indicacoes-geograficas/LitoralNorteGacho.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2025.

INPI. **Ficha técnica de registro de indicação geográfica: Cerrado Mineiro**. *[S.l.]*: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), 2013. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/indicacoes-geograficas/arquivos/fichas-tecnicas-de-indicacoes-geograficas/copy_of_RegiodoCerradoMineiroDO.pdf?>. Acesso em: 23 dez. 2025.

INPI. **Ficha técnica de registro de indicação geográfica: Tomé-Açu**. *[S.l.]*: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/indicacoes-geograficas/arquivos/fichas-tecnicas-de-indicacoes-geograficas/TomAu.pdf?>. Acesso em: 23 dez. 2025.

JIMÉNEZ-MORILLO, Nicasio T. *et al.* Combination of Stable Isotope Analysis and Chemometrics to Discriminate Geoclimatically and Temporally the Virgin Olive Oils from Three Mediterranean Countries. **Foods**, v. 9, n. 12, p. 1855, 12 dez. 2020.

KELLY, Simon; HEATON, Karl; HOOGEWERFF, Jurian. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 16, n. 12, p. 555–567, dez. 2005.

KRACHT, Oliver; TUTHORN, Mario; BRODIE, Christopher. **EA-IRMS: Tracing botanical origin of biofuels with hydrogen isotope fingerprints**. Bremen: Thermo Fisher Scientific, 2020. 3 p. (Application Brief, n. 30729). Disponível em: <https://documents.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/ab-30729-ea-irms-petrochemical-stable-isotopes-ab30729-en.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2025.

LU, Fangqi; WU, Xuli. China food safety hits the “gutter”. **Food Control**, v. 41, p. 134–138, jul. 2014.

MERCOSUL; UNIÃO EUROPEIA. **Acordo de Parceria entre o MERCOSUL e a União Europeia: Capítulo 13 – Propriedade Intelectual e Anexos 13-A, 13-B e 13-**

C. [S.l.], 2024. Disponível em: https://www.gov.br/siscomex/pt-br/acordos-comerciais/acordos-comerciais/mercosul-uniao-europeia. Acesso em: 23 dez. 2025.

MUHAMMAD, Syahidah Akmal *et al.* Variation of *δ*2H, *δ*18O & *δ*13C in crude palm oil from different regions in Malaysia: Potential of stable isotope signatures as a key traceability parameter. **Science & Justice**, v. 58, n. 1, p. 59–66, jan. 2018.

NASR, Emna G. *et al.* Olive Oil Traceability Studies Using Inorganic and Isotopic Signatures: A Review. **Molecules**, v. 27, n. 6, p. 2014, 21 mar. 2022.

OLSEN, Petter; BORIT, Melania. How to define traceability. **Trends in Food Science & Technology**, v. 29, n. 2, p. 142–150, fev. 2013.

OZULKU, Gorkem *et al.* Rapid detection of adulteration of cold pressed sesame oil adultered with hazelnut, canola, and sunflower oils using ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometric. **Food Control**, v. 82, p. 212–216, dez. 2017.

QI, Haiping; COPLEN, Tyler B. Investigation of preparation techniques for δ^2H analysis of keratin materials and a proposed analytical protocol. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 25, n. 15, p. 2209–2222, 2011.

QI, Haiping; COPLEN, Tyler B.; JORDAN, James A. Three whole-wood isotopic reference materials, USGS54, USGS55, and USGS56, for δ^2H, δ^{13}C, δ^{15}N, and δ^{18}O measurements. *Chemical Geology*, v. 442, p. 47–53, 2016.

SAUER, Peter E. *et al.* Simplified batch equilibration for D/H determination of non-exchangeable hydrogen in solid organic material. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 23, n. 7, p. 949–956, 15 abr. 2009.

SCHIMMELMANN, Arndt et al. Food matrix reference materials for hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, and sulfur stable isotope-ratio measurements: collagens, flours, honeys, and vegetable oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 39, p. 10852–10864, 2020.

SCHULER, Philipp *et al.* A high-temperature water vapor equilibration method to determine non-exchangeable hydrogen isotope ratios of sugar, starch and cellulose. **Plant, Cell & Environment**, v. 45, n. 1, p. 12–22, jan. 2022.

SOTO, David X.; KOEHLER, Geoff; WASSENAAR, Leonard I.; HOBSON, Keith A. Re-evaluation of the hydrogen stable isotopic composition of keratin calibration standards for wildlife and forensic science applications. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 31, n. 14, p. 1193–1203, 2017.

UNIÃO EUROPEIA. Regulation (EU) 2023/1115 of the European Parliament and of the Council of 31 May 2023 on the making available on the Union market and the export from the Union of certain commodities and products associated with deforestation and forest degradation and repealing Regulation (EU) No 995/2010 (Text with EEA relevance). *Official Journal of the European Union*, L 150, p. 206–247, 9 jun. 2023. Disponível em: http://data.europa.eu/eli/reg/2023/1115/oj. Acesso em: 23 dez. 2025.

WASSENAAR, Leonard I.; HOBSON, Keith A. Comparative equilibration and online technique for determination of non-exchangeable hydrogen of keratins for use in animal migration studies. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, v. 39, n. 3, p. 211–217, set. 2003.

WASSENAAR, Leonard I. *et al.* Reproducible measurements of the *δ*2H composition of non-exchangeable hydrogen in complex organic materials using the UniPrep2 online static vapour equilibration and sample drying system. **MethodsX**, v. 10, p. 101984, 2023.

WERNER, Roland A.; BRAND, Willi A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 15, n. 7, p. 501–519, 15 abr. 2001.