

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

JULIANE CRISTINA RAMOS GOLDONI

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA E TEMPO DE EXPOSIÇÃO
EM AMOSTRAS DE FARINHA DE *Lepidium meyenii* (MACA PERUANA) PARA
OS FENÓTIPOS AMARELO, VERMELHO E PRETO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPO MOURÃO

2022

JULIANE CRISTINA RAMOS GOLDONI

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA E TEMPO DE EXPOSIÇÃO
EM AMOSTRAS DE FARINHA DE *Lepidium meyenii* (MACA PERUANA) PARA
OS FENÓTIPOS AMARELO, VERMELHO E PRETO**

**EVALUATION OF THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND TIME EXPOSURE
IN *Lepidium meyenii* (PERUVIAN MACA) FLOUR SAMPLES FOR YELLOW,
RED, AND BLACK PHENOTYPES**

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa e Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Março

Coorientador: Prof^a Dr^a. Patrícia Valderrama

CAMPO MOURÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



JULIANE CRISTINA RAMOS GOLDONI

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA E TEMPO DE EXPOSIÇÃO EM AMOSTRAS DE FARINHA DE LEPIDIUM MEYENII (MACA PERUANA) PARA OS FENÓTIPOS AMARELO, VERMELHO E PRETO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Tecnologia De Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Alimentos.

Data de aprovação: 17 de Junho de 2022

Paulo Henrique Marco, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Flavia Aparecida Reitz Cardoso, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Mario Henrique Montazzolli Killner, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (Uel)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 18/06/2022.

Dedico este trabalho as minhas
inspirações diárias: Angelina e Anneliz.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por me manter firme e realizar esse trabalho, à mãe Maria por me acompanhar e a todo amparo da espiritualidade.

Agradeço as minhas filhas Angelina e Anneliz, por me inspirarem a ser melhor todos os dias.

Ao meu esposo e companheiro, pelo amor incentivo e paciência na jornada.

À minha querida mãe Sirlete que é meu maior exemplo de garra e perseverança, pelo incentivo e apoio de sempre.

Ao meu pai, pelo exemplo de vida e humildade.

À minha amada e querida avó (*in memorian*).

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Henrique Março por sua orientação, pela paciência, compreensão, por suas sugestões e revisões que foram fundamentais ao meu trabalho.

À minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Patrícia Valderrama pela sua contribuição e todo conhecimento repassado.

Aos professores do PPGTA que sempre prontos compartilham seus conhecimentos.

À banca que esteve disposta no auxílio da melhoria e desenvolvimento desse trabalho.

À minha amiga Mariana que me incentivou e mesmo longe me encorajou.

Aos amigos que tornam a vida mais leve.

E a todos que de alguma maneira contribuíram com esse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação Araucária e foi realizado no Laboratório multiusuário -CAMult-CM.

Essa dissertação recebeu auxílio na forma de bolsa de estudos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Campus Campo Mourão (Edital PPGTA 04/2020).

RESUMO

A Maca Peruana (*Lepidium meyenii*) é uma planta conhecida principalmente por apelos nutricionais e outros relacionados à fertilidade. Considera-se que a atividade da planta esteja ligada a cor do hipocótilo, o qual que se apresenta nas cores Amarela, Vermelha e Preta. A Maca pode ser consumida fresca ou seca, e é comercializada geralmente na forma de farinha, sendo o processo de secagem essencial para se chegar ao produto comercial, pois além de permitir o preparo do pó finamente dividido, a secagem faz parte do processo de segurança dos alimentos, prologando sua vida útil pela inativação de enzimas e controle microbiológico. No caso da Maca Peruana, o processo de secagem pode ser determinante para os teores de compostos bioativos, uma vez que este produto vem sendo seco em fornos devido à elevada demanda. Além disso, segundo populares, para apresentar as características buscadas neste alimento, o tubérculo deve ser seco ao sol para garantir a ocorrência de processos fermentativos necessários para a produção dos ativos. Para tanto, neste estudo avaliou-se o efeito do aquecimento nos espectros da região do infravermelho próximo de amostras de farinha de Maca Peruana, e utilizou-se o método de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes e a análise de componentes principais na interpretação dos resultados. Observou-se que o aquecimento influencia nos teores de macamidas, e que a temperatura limite se apresenta em aproximadamente 150 °C para as três variedades, o que pode influenciar no uso deste alimento em processados alimentícios que demandem aquecimento e tempo elevados. Além disso, foi possível observar que a farinha de Maca Preta se mostrou ligeiramente mais resistente que as demais no que diz respeito a variação espectral, indicando que esta variedade é mais resistente ao aquecimento. Desta forma, os resultados obtidos podem colaborar para um melhor uso deste alimento para fins de processamento térmico, permitindo que os ativos sejam preservados e que mais aplicações envolvendo Maca Peruana possam ser sugeridas.

Palavras-chave: aquecimento; *Lepidium meyenii*; farinha; espectroscopia; quimiometria.

ABSTRACT

Peruvian Maca (*Lepidium meyenii*) is a plant known mainly for nutritional and other fertility-related appeals. It is considered that the activity of the plant is linked to the color of the hypocotyl, which appears in yellow, red, and black varieties. Maca can be consumed fresh or dried and is usually sold in the form of flour, being the drying process essential to reach the commercial product, since, in addition to allowing the preparation of finely divided powder, drying is part of the safety process of food, prolonging its shelf life through enzyme inactivation and microbiological control. In the case of Peruvian Maca, the drying process can be decisive for the levels of bioactive compounds since this product has been dried in ovens due to high demand. In addition, according to people, to present the characteristics sought in this food, the tuber must be dried in the sun to guarantee the occurrence of the fermentation processes necessary to produce the actives. Therefore, in this study, the effect of heating on the spectra of the near-infrared region of Peruvian Maca flour samples was evaluated, using the method of multivariate curve resolution with alternating least squares and the principal components analysis in the interpretation of the results. It was observed that the limit temperature is approximately 150 °C for any variety, which may influence the use of this food in processed foods that require high heating and long cooking time. In addition, it was possible to observe that the black Maca flour was slightly more resistant than the other varieties in terms of spectral variation, indicating that this variety is more resistant to heating. In this way, the results obtained can collaborate for a better use of this food for the purpose of thermal processing, allowing that the actives are preserved and that more applications involving Peruvian Maca can be suggested.

Keywords: heating; *Lepidium meyenii*; flour; spectroscopy; chemometrics.

LISTA DE ABREVIACES

ALS	Mínimos Quadrados Alternantes – do ingls <i>Alternating Least Squares</i>
GC	Cromatografia Gasosa – do ingls <i>Gas Chromatography</i>
MCR-ALS	Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes – do inglês <i>Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares</i>
MS	Espectroscopia de Massa – do inglês <i>Mass Spectroscopy</i>
NIR	Infravermelho Próximo – do inglês <i>Near-Infrared</i>
PC	Componente Principal – do inglês <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de Componentes Principais – do inglês <i>Principal Component Analysis</i>

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fenótipos dos hipocótilos da Maca: Amarelo, Vermelho e Preto.....	14
Figura 2 - Composição química da raiz da Maca seca.....	15
Figura 3 – Ilustração da realização das medidas espectrais NIR.....	23
Figura 4 - Espectros (A) brutos (B) após MSC e (C) segunda derivada, alisamento e corte, obtidos na região NIR para a Maca Peruana da variedade Amarela.	26
Figura 5 - Resultados da PCA (PC1) aplicada em dados espectrais da Maca Amarela: (A) Scores para as amostras aquecidas por (♦) 10, (■) 20, (▲) 30, (▼) 40, (*) 50 e (●) 60 minutos, e (B) respectivos <i>Loadings</i>	27
Figura 6 - (A) Espectros obtidos para a Maca Amarela corrigidos por MSC, (B) Espectros processados recuperados por MCR-ALS (C) respectivas concentrações relativas para as amostras de Maca Amarela expostas a diferentes temperaturas (Ambiente, 50°, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C).....	29
Figura 7 - (A) Espectros brutos (B) após MSC e (C) segunda derivada, alisamento e corte, obtidos na região NIR para a Maca Peruana da variedade Vermelha.	31
Figura 8 - Resultados da PCA (PC1) aplicada em dados espectrais da Maca Vermelha: (A) Scores dos espectros para as amostras aquecidas por (♦) 10, (■) 20, (▲) 30, (▼) 40, (*) 50 e (●) 60 minutos, e (B) respectivos <i>Loadings</i>	32
Figura 9 - (A) Espectros obtidos para a Maca Vermelha corrigidos por MSC, (B) Espectros processados recuperados por MCR-ALS e (C) respectivas concentrações relativas para as amostras de Maca Vermelha expostas a diferentes temperaturas (Ambiente, 50°, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C).....	33
Figura 10 - Espectros (A) brutos (B) após MSC e (C) segunda derivada, alisamento e corte, obtidos na região NIR para a Maca Peruana da variedade Preta.	35
Figura 11 - Resultados da PCA (PC1) aplicada em dados espectrais da Maca Preta: (A) Scores para as amostras aquecidas por (♦) 10, (■) 20, (▲) 30, (▼) 40, (*) 50 e (●) 60 minutos, e (B) respectivos <i>Loadings</i>	36
Figura 12 - (A) Espectros obtidos para a Maca Preta corrigidos por MSC, (B) Espectros processados recuperados por MCR-ALS e (C) respectivas concentrações relativas para as amostras de Maca Preta expostas a diferentes temperaturas (Ambiente, 50°, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C).....	37
Figura 13 - Resultados da aplicação de MCR-ALS para as amostras de Maca Peruana: Espectros processados recuperados por MCR-ALS para a (A) Maca Amarela, (B) Maca Vermelha e (C) Maca Preta. Concentrações relativas recuperadas por MCR-ALS para (D) Maca Amarela, (E) Maca Vermelha e (F) Maca Preta, expostas	

durante 1 hora a diferentes temperaturas (Ambiente, 50°, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C).....40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo geral	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Maca Peruana	14
3.2	Processos de secagem	15
3.3	Espectroscopia	16
3.3.1	Infravermelho Próximo	16
3.3.2	Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes	19
4	MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1	Amostragem	21
4.2	Preparo e aquecimento das amostras	21
4.3	Análise das amostras	23
4.4	Análise quimiométrica	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	Maca Peruana Amarela	25
5.2	Maca Peruana Vermelha	30
5.3	Maca Peruana Preta	34
6	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Lepidium meyenii é uma planta Peruana popularmente conhecida como Maca, pertence à família *Brassicaceae*, cultivada em altitudes que variam de 3700-4450 metros, submetidas a condições climáticas extremas e conhecida por propriedades relacionadas com a fertilidade (BRAMARA et al.; ZHANG et al., 2017). O amido é o principal componente das raízes de Maca (46-74%), seguido por proteínas (10-18%), fibras (8,5%) e uma pequena quantidade de lipídios (0,59 a 2,2%) (WANG et al., 2019; ZHANG et al., 2017).

A Maca Peruana se divide em três fenótipos, que dependem da coloração dos hipocótilos. A mais rara é Preta, para a qual se atribuem efeitos relacionados ao ganho de massa muscular, resistência física, libido e aumento no número de espermatozoides, sendo, portanto, indicada para homens. Por outro lado, estudos sugerem que a Maca Vermelha tem ação significativa contra a hiperplasia prostática, possuindo maior teor de fitoquímicos e ação sobre a saúde óssea. A variedade amarela, mais abundante, tem seu uso relacionado ao aumento de disposição, melhora na concentração e equilíbrio de hormônios (PERES et al., 2020). Além disso, atribui-se à Maca Peruana uma variedade de propriedades antioxidantes e de compostos bioativos. Sugere-se ainda que todas as cores têm efeito neuronal, podendo agir de forma a amenizar sintomas de depressão (ZHANG et al., 2017; PERES et al., 2020).

A Maca pode ser consumida fresca ou seca, podendo ser adicionada em sucos, sopas, coquetéis, bebidas alcoólicas, extratos etc. Tem o sabor único e semelhante ao caramelo (PERES et al., 2020). A comercialização da Maca é feita na forma de farinha, o que demanda processo de secagem rigoroso. Este processo, no entanto, pode comprometer os teores dos princípios ativos, muitos deles produzidos durante o processo de secagem (ESPARZA et al., 2015).

O processo de secagem tem sido usado na preservação e segurança e alimentos, por meio da inativação de enzimas e controle microbiológico, prolongando a vida útil do produto (RASTOGI, 2021). No entanto, não existe legislação para normatizar o produto resultante, o qual pode não atender as expectativas qualitativas

para a farinha produzida. Em 100g de farinha de Maca encontram-se, em média 6,6g de água (umidade), 8,7g de proteínas, 4,1g de lipídios, 78,9g de carboidratos, 1,7g de cinzas e 8,6g de fibra (ARCANJO et al., 2020; ESPARZA et al., 2015; XUE et al., 2019).

A secagem por exposição ao sol é uma das maneiras mais antigas e de baixo custo para se preservar os alimentos. Este processo influencia os teores de compostos bioativos do alimento por permitir reações diversas, tais como processos fermentativos, pois pode levar de 60 até 90 dias. A secagem em fornos industriais é um processo brusco e com temperaturas elevadas, sendo que neste tipo de secagem o produto é adquirido no mesmo dia em que se inicia o processo (RAMAN et al., 2012; RIADH et al., 2015).

Dentre as técnicas informativas para avaliação de amostras, a cromatografia líquida e gasosa é de grande importância na análise de composição química. No entanto, estas apresentam algumas desvantagens como tempo de análise, necessidade de preparo de amostras e domínio dos equipamentos, que são fatores limitantes para avaliação de um elevado número de amostras. Neste contexto, o uso de ferramentas rápidas, que não necessite do preparo da amostra, não destrutivas (podendo ser aferidas dentro da embalagem) - que é o caso do infravermelho próximo, aumenta significativamente o espaço amostral a ser avaliado (OLIVEIRA et al., 2020; MANLEY, 2014).

O uso de ferramentas como a espectroscopia de infravermelho se mostra como uma alternativa para triagem, além de que já foi aplicada para relacionar a composição encontrada por cromatografia a gás com as vibrações detectadas por espectroscopia de infravermelho próximo (LEME et al., 2019). Portanto, este estudo buscou avaliar por espectroscopia na região do infravermelho próximo a influência do aquecimento em diferentes temperaturas na farinha de Maca Peruana das variedades Amarela, Vermelha e Preta. Os resultados foram interpretados com o auxílio de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência do aquecimento nas amostras de variedades (Amarela, Vermelha e Preta) de farinha de Maca Peruana (*Lepidium meyenii*) em função do tempo.

2.2 Objetivos específicos

- Expor cada variedade de farinha de Maca Peruana a diferentes tempos (10, 20, 30, 40, 50, 60 minutos) e temperaturas (ambiente, 50°C, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C).
- Comparar o efeito da temperatura para cada tipo de amostra de farinha de Maca.
- Verificar qual temperatura é limitante para observação de variações espectrais para cada tipo de farinha de Maca.
- Indicar qual das variedades de farinha de Maca Peruana é mais resistente ao aquecimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Maca Peruana

A *Lepidium meyenii* (Maca) é um alimento conhecido pelo seu valor funcional, medicinal e econômico, há mais de dois mil anos vem sendo usado como alimento e medicamento, no Peru (YANG et al., 2019).

Pertencente à família *Brassicacea*; a raiz cresce em alta altitude e em condições climáticas extremas, como ventos fortes e luz solar intensa. Nos hipocótilos estão presentes os metabólitos secundários da Maca, como as macamidas, que são responsáveis por seus compostos ativos (PERES et al., 2020).

Estudos recentes sugerem uma variedade de atividades biológicas tais como ligadas com a saúde e com ação antioxidante. As principais colorações que se podem encontrar da raiz da Maca são Amarela, Vermelha e Preta, conforme se apresenta na Figura 1.

Figura 1 - Fenótipos dos hipocótilos da Maca: amarelo, vermelho e preto



Fonte: ESPARZA et al. (2015, p.139).

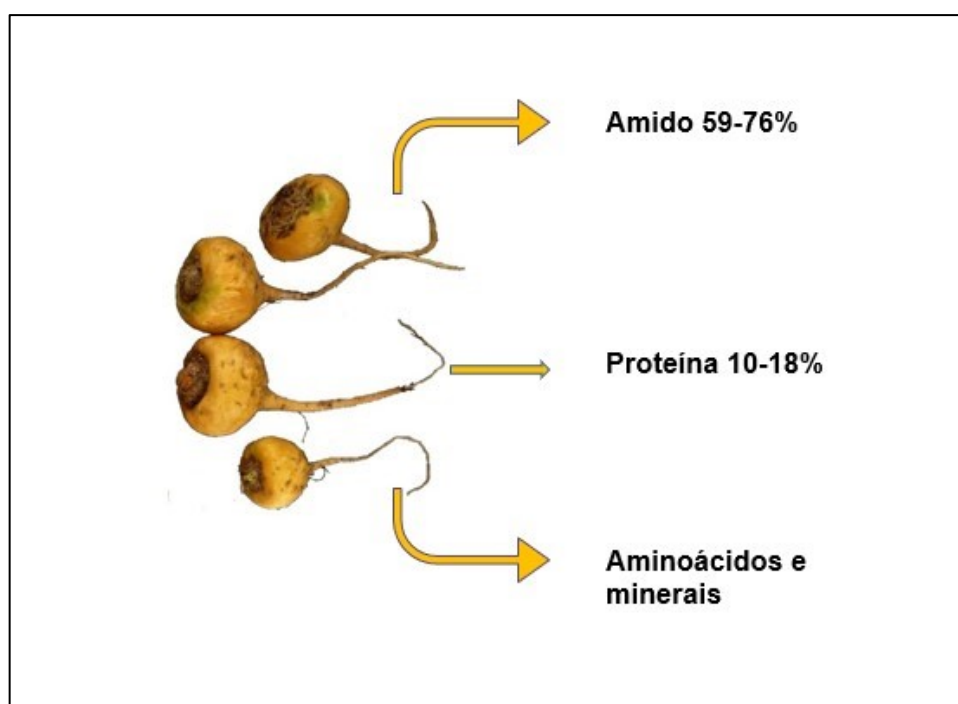
Na Maca estão presentes elementos nutricionais como os carboidratos, proteínas, lipídeos, aminoácidos essenciais e ácidos graxos livres, conhecidos como

metabólitos primários. Além disso, há relatos de vários metabólitos secundários como as macamidas, glucosinolatos, entre outros.

As macamidas são ácidos graxos poli-insaturados que são considerados marcadores químicos pois não são encontrados em outras espécies de *Lepidium* (PENAGOS et al., 2015; ESPARZA et al., 2015; ZHU, et al., 2020). Esses metabólitos estão presentes na Maca após o processo de secagem (ESPARZA et al., 2015). A composição das macamidas varia com a condição do cultivo, origem geográfica, cor da raiz e processo de secagem (WANG & ZHU, 2019).

Os metabólitos secundários são responsáveis pelas propriedades biológicas e medicinais da Maca (TAFURI, et al., 2019).

Figura 2 - Composição química da raiz da Maca seca



Fonte: ZHA, et al., 2014; ZHANG, et al., 2017.

3.2 Processos de secagem

A secagem é a operação de remoção de água ou outros líquidos, por um mecanismo de vaporização térmica, numa temperatura inferior à de ebulição

(BARBOSA, 2015), sendo o processo mais eficaz na redução de umidade o qual minimiza a degradação da qualidade, além de fornecer armazenamento a longo prazo (XU, et al., 2021). Por meio da secagem é possível aumentar a vida útil de produtos, além de facilitar a comercialização. Dentre as vantagens de preservação de alimentos, pode-se citar, a disponibilidade destes produtos na entressafra ou quando a produção é inexistente, a estabilidade dos componentes aromáticos, a degradação enzimática. Bem como a economia por conservar sem a necessidade de refrigeração (MARTINS et al., 2020), reduzindo no custo de armazenamento e transporte devido à redução de peso e do volume (MARTINS et al., 2020; WANG et al., 2019)

A escolha do método utilizado para secagem pode diferenciar o produto final em suas propriedades físicas ou nutricionais (CAPARINO, et al., 2012; SHONTE, 2020).

3.3 Espectroscopia

3.3.1 Infravermelho próximo

Existem diversas possibilidades para avaliação das transformações sofridas em uma amostra, tais como a espectroscopia de infravermelho médio (MIR), cromatografia gasosa (GC) e espectroscopia de massas (MS) (OLIVEIRA et al., 2020; BAHRAMI et al., 2020). No entanto, a maioria destas técnicas tem custo elevado e no caso da GC e MS, dependem de analistas treinados. Além disso, técnicas como GC exigem o preparo das amostras. (OLIVEIRA, et al., 2020; MANLEY, 2014).

Nessas condições, o uso de técnicas não destrutivas tem se destacado na busca por novas alternativas para caracterização de alimentos. Por sua vez, estas técnicas permitem a análise de um grande número de amostras, possibilitando a aquisição de resultados representativos por meio de uma caracterização rápida, simples e confiável.

A região do infravermelho do espectro eletromagnético envolve comprimentos de onda (λ) superiores aos associados à luz visível, mas inferiores àqueles associados a micro-ondas. Para fins analíticos, a região de maior interesse encontra-se entre 2,5

μm e $25 \mu\text{m}$, sendo esta conhecida como região vibracional do infravermelho (PAVIA et al., 2016; VOGEL, 2002).

Descoberta por Frederick William Herschel, cientista inglês nascido na Alemanha, a espectroscopia no infravermelho próximo é uma técnica que utiliza a interação da luz com a matéria a fim de se obter informações qualitativas e/ou quantitativas sobre suas propriedades (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*) trata-se de um método não destrutivo, rápido, preciso e de baixo custo, que tem sido frequentemente utilizado na caracterização de alimentos e indústria farmacêutica. Esta técnica fornece informações qualitativas e quantitativas, por meio da exposição de uma amostra ao espectro na região de comprimento de onda (λ) que varia de 750 nm a 2500 nm (PASQUINI, 2003; WILLIAMS & NORRIS, 2001).

O uso da espectroscopia NIR tem sido aplicada em diversas áreas de produção e controle de qualidade. Dessa forma, o Quadro 1 apresenta uma síntese de alguns artigos científicos presentes na literatura que avaliaram o emprego dessa técnica.

Quadro 1 - Síntese das principais áreas e aplicações da espectroscopia NIR

ÁREA	APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
Indústria de alimentos	Determinação da concentração total de antocianinas e atividade antioxidante no suco de uva.	(SANTOS et al., 2022)
Indústria de alimentos	Predição de compostos bioativos (fenóis e antocianinas) em farinhas de cevada.	(ALBANELL et al., 2021)
Indústria de alimentos	Avaliação das mudanças no leite materno armazenado.	(BELTRAME et al., 2021)
Indústria de alimentos	Análise quantitativa simultânea de proteínas, carboidratos e gorduras em fórmulas nutricionais completas de alimentos medicinais.	(DENG et al., 2018)
Indústria de alimentos	Determinação do teor de umidade, força do gel e viscosidade de gelatina.	(DUTHEN et al., 2021)
Indústria de alimentos	Deteção não destrutiva do conteúdo de pigmento azul brilhante artificial em creme	(LIU et al., 2022)
Farmacêutica	Avaliação da liberação em tempo real de comprimidos de Diclofenaco de Sódio.	(BROUCKAERT et al., 2022)
Farmacêutica	Avaliação da atividade inibitória da α -Glicosidase do extrato de <i>Coreopsis tinctoria</i> de diferentes habitats	(HE et al., 2022)
Agroindústria	Caracterização agroambiental de solos mediterrâneos semi-áridos.	(ARANDA et al., 2014)
Agroindústria	Determinação de aflatoxina B1 em milho.	(DENG; JIANG; CHEN, 2022)
Agroindústria	Deteção de resíduos de agrotóxicos (clorpirifós e carbendazim) no repolho.	(LU et al., 2021)
Agroindústria	Determinação rápida e precisa de componentes proibidos (isofenphos-methyl) em pesticidas.	(XIE et al., 2022)
Biocombustível	Predição do potencial bioquímico de metano de agro-resíduos.	(ALMEIDA et al., 2021)
Biocombustível	Monitoração em linha da biossíntese catalisada por enzima de biodiesel de terceira geração a partir de óleo de cozinha residual.	(LÓPEZ-FERNÁNDEZ et al., 2022)

Fonte: Autoria própria (2022).

3.3.2 Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes

Com o intuito de se obter informações acerca dos constituintes químicos da Maca Peruana, utilizou-se resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS, do inglês *Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares*). O MCR-ALS é um método quimiométrico bilinear, capaz de resolver perfis de componentes puros e suas respectivas concentrações relativas, mesmo em misturas complexas (CASTRO et al., 2021; MARÇO et al., 2014; TAULER, 1995). A deconvolução (resolução) dos sinais e suas respectivas concentrações relativas permite inferir sobre o comportamento de cada sinal em função da variação produzida, que no caso deste experimento foi o tempo de exposição da amostra em cada temperatura. Ou seja, prevendo que eu tenha um sinal amplo, onde tento estimar se há mais de um sinal, para isso aplico o recurso MCR para resolver essa mistura e assim separar os sinais.

O modelo geral do MCR pode ser descrito em uma equação da seguinte forma:

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T \quad (1)$$

onde \mathbf{X} é a matriz de resposta instrumental (ou seja, a matriz que tiramos os espectros), \mathbf{C} representa a matriz de concentração relativa e \mathbf{S} refere-se à uma matriz de espectros puros (MARÇO et al., 2014; TAULER, 1995). Para a matriz de dados (\mathbf{X}), tem-se todas as nove temperaturas e os espectros tirados a cada dez minutos.

O MCR-ALS é um método de resolução no qual a iterativa da Equação 1 é realizada por mínimos quadrados alternantes (ALS, do inglês *Alternating Least Squares*). Para que o MCR possa obter resultados mais condizentes com as informações químicas, aproximações de resolução iterativa são consideradas mais populares devido a sua flexibilidade para lidar com vários tipos de conjuntos de dados e problemas químicos, além da habilidade a fim de acomodar informações externas no processo de resolução. Todas elas dividem um passo comum na otimização (das matrizes \mathbf{C} e/ou \mathbf{S}^T) que começa com as estimativas iniciais de \mathbf{C} e \mathbf{S}^T , adaptadas de

acordo com as informações químicas ou matemáticas incluídas no processo de otimização sob a forma de restrições (MARÇO et al., 2014; TAULER, 1995).

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 Amostragem

Foram adquiridas amostras provenientes de um mesmo lote para cada tipo de farinha de Maca (Amarela, Vermelha e Preta). As amostras foram adquiridas de uma cooperativa de uma comunidade indígena dos Andes Bolivianos, os quais processam a farinha de Maca por secagem tradicional (exposição ao sol). A amostra total de farinha de Maca foi proveniente da colheita realizada em meados de 2019. Estas foram embaladas a vácuo e armazenadas em freezer em temperatura de 10 °C negativos até o momento da análise, realizada em meados de 2021. Todo o preparo e análises, foram realizados no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) Campus Campo Mourão.

4.2 Preparo e aquecimento das amostras

Para as medidas, cada amostra foi fracionada em porções de 1g para cada uma das 9 diferentes temperaturas, totalizando 18 amostras para cada temperatura. Cada amostra foi subdividida em 3 réplicas, sendo cada uma delas medida em triplicata. Desta forma, foram obtidas 18 porções de amostra para cada temperatura. As porções foram transferidas para placas de Petri para serem submetidas à secagem em estufa com circulação de ar (CIENLAB e New Lab) por um período de 1 hora com a finalidade de desidratar (remover água/umidade) as amostras. Na sequência, as amostras foram levadas à mesma estufa para o processo de aquecimento. Cada porção de 1g permaneceu por um tempo correspondente a 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos em cada temperatura. As temperaturas de trabalho foram 25, 50, 100, 150, 160, 170, 180, 190 e 200 °C, como exemplificado a seguir, na Tabela 1. O processo de aquecimento para cada temperatura e tempo foi realizado em triplicata, totalizando 162 amostras. Após aquecimento as amostras foram transferidas para frascos (vidro âmbar) e os mesmos armazenados em dessecadores para arrefecimento e armazenagem até o momento da medida dos espectros, estes que também foram analisados em triplicatas, totalizando 486 espectros.

Tabela 1 – Exemplificação de temperaturas e tempos utilizados para cada amostra

TEMPERATURA	TEMPO	10	20	30	40	50	60
	25	A1	A1	A1	A1	A1	A1
A2		A2	A2	A2	A2	A2	A2
A3		A3	A3	A3	A3	A3	A3
50	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
100	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
150	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
160	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
170	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
180	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
190	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
200	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2
	A3	A3	A3	A3	A3	A3	A3
Total: 162 amostras							

Fonte: Autoria própria (2022).

As temperaturas foram escolhidas de forma a simular a temperatura que se usa em fornos domésticos e elas foram fracionadas assim como o tempo, da maneira

que se pudesse ver onde realmente era seu limite, sendo testada inicialmente com outros valores.

4.3 Análise das amostras

Após arrefecimento das amostras de farinha de Maca por 24 horas em dessecador, como mostrado na Figura 3, os espectros de infravermelho próximo, especificamente para a região entre 900 nm a 1700 nm, foram adquiridos para cada réplica utilizando um espectrômetro MicroNIR (JDSU VIAVI), em triplicata, gerando um total de 486 espectros.

Figura 3 - Ilustração da realização das medidas espectrais NIR



Fonte: Autoria própria (2022).

4.4 Análises quimiométricas

Os procedimentos quimiométricos adotados foram principalmente relacionados à eliminação de ruídos. Os espectros foram corrigidos com relação ao espalhamento multiplicativo e centrados na média utilizando ambiente Matlab R2019a ® de propriedade da UTFPR, pacote PLS Toolbox 7.8 ® fornecido pela EMBRAPA Solos do Rio de Janeiro para realizar as derivações pelo algoritmo de Savitzky-Golay (SAVITZKY & GOLAY, 1964), com uma janela de 7 pontos e código MCR-ALS (resolução multivariada de curvas com quadrados mínimos alternantes) disponibilizado na *internet* (JAUMOT et al., 2015). Após os pré-processamentos, realizou-se uma análise de componentes principais (PCA) na matriz de dados contendo as amostras puras, com a finalidade de separar as amostras de acordo com a temperatura e tempo de exposição da amostra. Em seguida, utilizou-se a metodologia de MCR-ALS para deconvolução dos sinais, ou seja, para separação dos sinais e recuperação dos perfis cinéticos (variação da concentração de cada espécie com relação a temperatura de aquecimento e ao tempo de exposição da amostra àquela temperatura).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram discutidos, primeiramente, para cada variedade de farinha de Maca Peruana em separado. Em seguida, foi realizada uma comparação dos espectros e respectivos comportamentos cinéticos de todas as variedades conjuntamente.

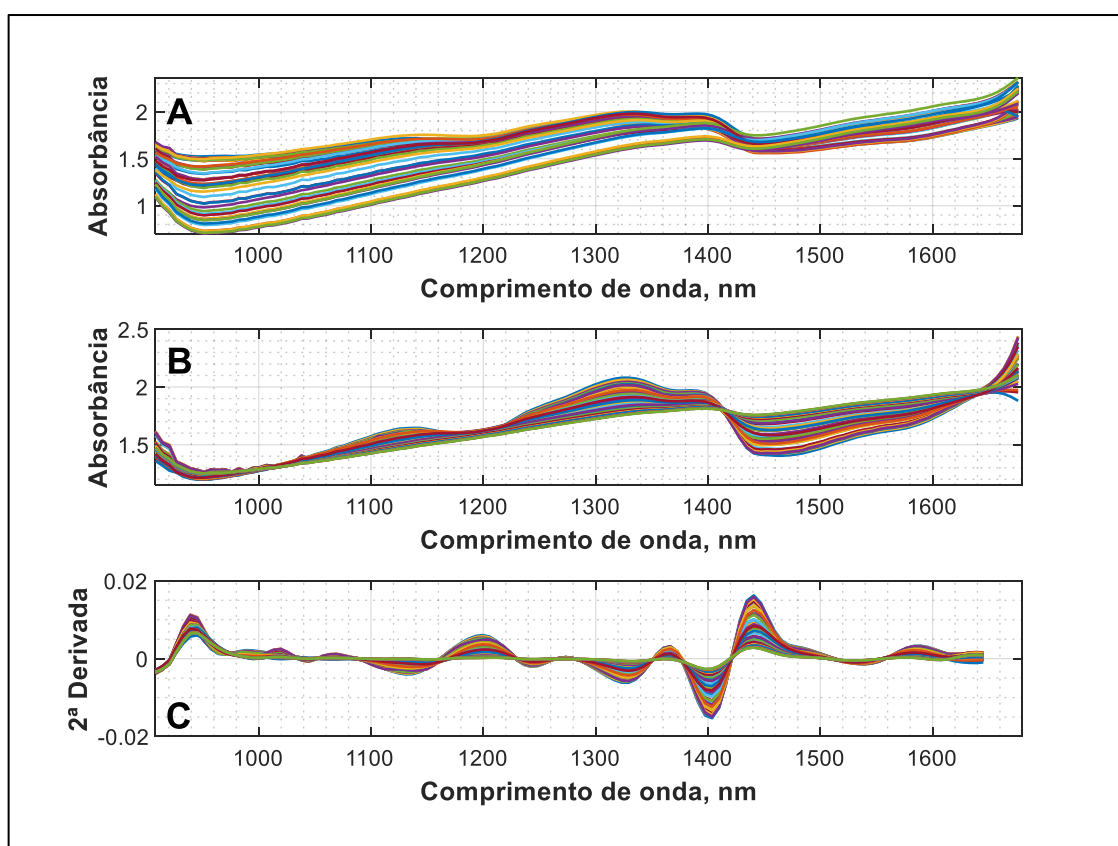
5.1 Maca Peruana Amarela

A Figura 4 apresenta os espectros obtidos para a farinha de Maca Amarela na região do infravermelho próximo (**A**) brutos e (**B**) correção de espalhamento multiplicativo (MSC, do inglês *Multiplicative Scatter Correction*) (GELADI et al., 1985; MARTENS et al., 1983). Os espectros corrigidos foram submetidos à análise de componentes principais (PCA) para avaliação das diferenças entre os espectros obtidos. Observou-se, a princípio, que as extremidades dos espectros estavam fundamentando a diferença entre as amostras e, para forçar a verificação das diferenças em regiões mais informativas, os espectros foram cortados de modo a manter a região de 908,1 até 1645,2 nm. Após este ajuste, aplicou-se a segunda-derivada com polinômio de 2º grau e janela de 7 pontos para alisamento, utilizando o algoritmo de Savitsky-Golay (SAVITZKY & GOLAY, 1964) e, em seguida, reavaliou-se os dados por PCA. Desta forma, os espectros derivados (2ª derivada) e alisados estão apresentados na Figura 4 - (**C**).

A Figura 5 apresenta o resultado de *scores* da PCA aplicada aos espectros corrigidos e cortados considerando apenas a PC1, que descreveu 95,64% da variância total dos dados. A variância relativamente alta pode ser explicada pela similaridade dos espectros, podendo observar que quase toda variância que se observa nos dados é em relação a temperatura, podendo também dar ênfase que é uma análise muito realista, devido a quantidade de amostras e espectros obtidos, isso tornou a PC1 muito diferenciadora. A Figura 5 - (**A**) apresenta os *scores* obtidos em PC1 para cada amostra, sendo esta PC suficiente para diferenciação entre os espectros obtidos nas temperaturas mais baixas daqueles obtidos em temperaturas mais elevadas. Observou-se que mesmo em temperaturas elevadas, quando as

amostras permanecem por 10 minutos sob aquecimento, os espectros não se alteram de forma a serem diferenciados, apresentando alterações nas mesmas regiões. Além disto, foi possível notar que os espectros das amostras em temperatura ambiente são muito similares aos obtidos para as amostras aquecidas em 50 e 100 °C.

Figura 4 - Espectros (A) brutos (B) após MSC e (C) segunda derivada, alisamento e corte, obtidos na região NIR para a Maca Peruana da variedade Amarela

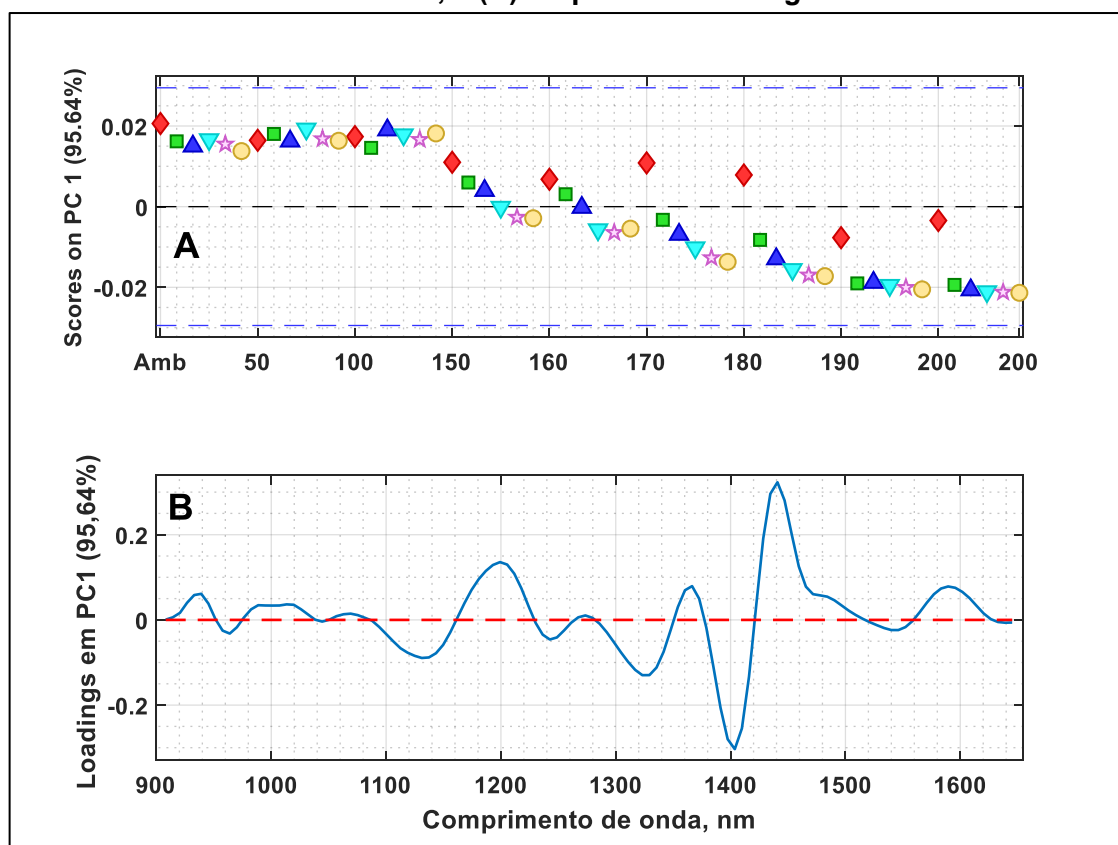


Fonte: Autoria própria (2022).

No caso das amostras aquecidas a 150 °C, observou-se que a partir de 30 minutos em aquecimento, as amostras sofreram modificações espectrais importantes, de modo que os espectros se diferenciaram dos anteriores principalmente nas regiões entre 1100 e 1200 nm, 1310 a 1390 e 1400 a 1450 nm (Figura 5 - B). A Figura 5 - (B) apresenta os *loadings* da PCA para a Maca Amarela. Observa-se que as amostras que sofrem aquecimento até 100 °C apresentam *loadings* negativos, se diferenciando

das demais principalmente pelas vibrações entre 1200 e 1300 nm, região cujas vibrações são atribuídas principalmente a amidas terciárias. A região de 1100 a 1200 tem vibrações atribuídas ao estiramento de segundo sobretom de N-H de amins primárias e secundárias. Para a região de 1310 a 1390 nm, as vibrações são atribuídas principalmente ao grupo S-H, e a região de e 1400-1450 nm, atribuída a vibrações de O-H de todos os tipos (JERRY WORKMAN JR. & LOIS WEYER, 2012).

Figura 5 - Resultados da PCA (PC1) aplicada em dados espectrais da Maca Amarela: (A) Scores para as amostras aquecidas por (♦) 10, (■) 20, (▲) 30, (▼) 40, (□) 50 e (●)60 minutos, e (B) respectivos loadings



Fonte: Autoria própria (2022).

A maioria dos estudos sobre este cultivar aponta que os principais ativos das Macas são as chamadas macamidas, que são grupos de amidas presentes especificamente nas amostras de Maca Peruana (PERES et al., 2020; ESPARZA et al., 2015; KASPRZAK et al., 2018). Logo, como as regiões de vibração que se alteraram podem estar relacionadas com os ativos da Maca, sugere-se que a partir de

40 minutos a 150 °C, as Macas podem sofrer alterações na composição dos princípios ativos que produzem os efeitos desejados para este alimento.

Para as amostras de farinha de Maca Amarela aquecidas a partir de 170 °C, pode-se considerar transformações espectrais após 10 minutos de aquecimento. Em temperaturas de 190 e 200 °C os espectros obtidos após 20 minutos de aquecimento se mostraram muito distintos dos demais. Além disto, nas temperaturas de 190 e 200 °C constatou-se que mesmo para as amostras submetidas a 10 minutos de aquecimento, os espectros se mostraram menos intensos que aqueles obtidos para temperaturas desde ambiente até 100 °C na região de 1200 a 1300 nm, indicando que mesmo pouco tempo em temperaturas elevadas pode causar transformações na Maca Amarela.

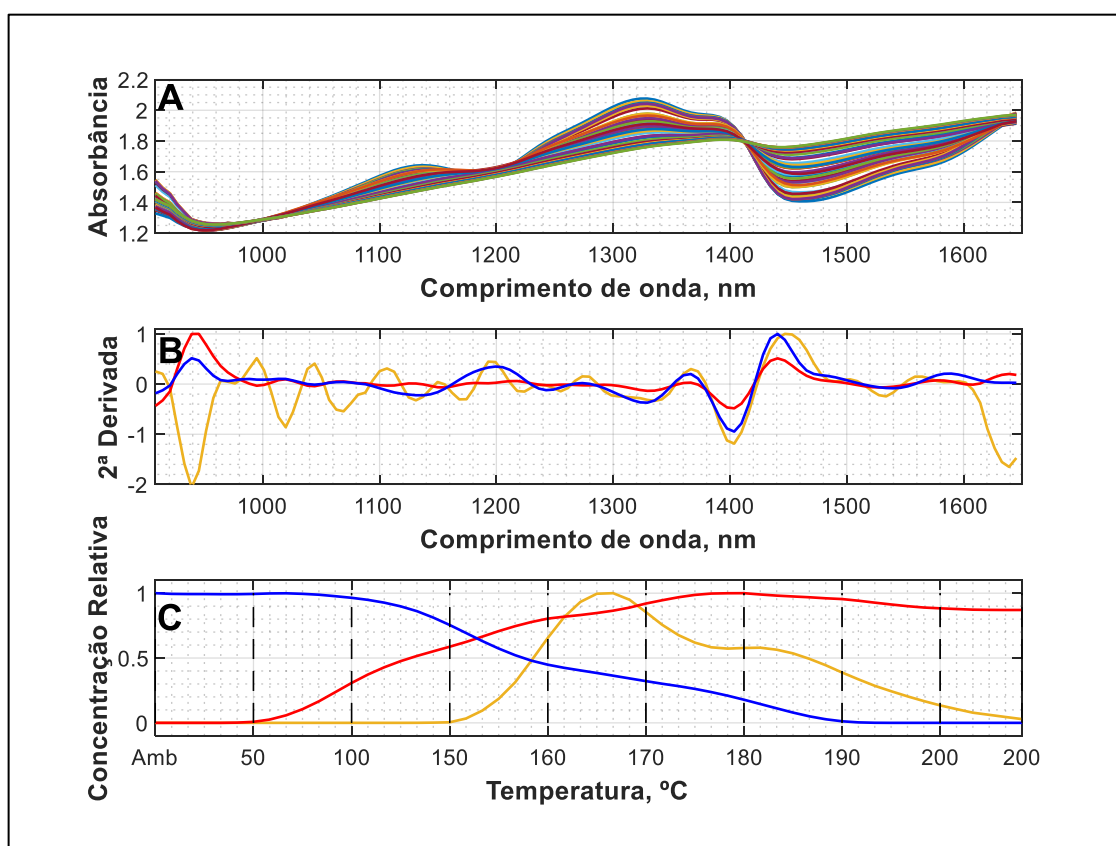
Para que se pudesse verificar a evolução espectral e as respectivas concentrações relativas destes sinais, aplicou-se a resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS, do inglês *Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares* (CASASSAS et al., 1995; MARÇO et al., 2014). Para a aplicação desta ferramenta, utilizou-se a decomposição em valores singulares (SVD, do inglês *Singular Value Decomposition*) para determinação do posto da matriz, que foi igual a 3. Logo, considerou-se a possibilidade de existirem 3 espécies espectrofotometricamente ativas diferentes no conjunto de dados.

Os espectros puros e as respectivas concentrações relativas recuperadas por MCR-ALS estão apresentados na Figura 6 - B e C. Destaca-se que os intervalos (---) entre as temperaturas apresentados na Figura 6 - C compreendem 1 (uma) hora de aquecimento. A Figura 6 - A é conveniente para observação das oscilações de intensidade recuperadas por MCR-ALS.

A aplicação de MCR-ALS permite avaliar a estabilidade de um sinal com relação ao tempo/temperatura em que este aparece ou desaparece. Assim, é possível observar que as amostras começam a perder a intensidade do sinal mostrado na Figura 6 - (B) representado pela linha de cor azul (—), a partir de 40 minutos de aquecimento a 100 °C. A Figura 6 - (C) apresenta o comportamento dos espectros de acordo com o tempo/temperatura. Logo, pode-se observar que a diminuição da concentração relativa para a linha em azul começa a ser percebida a partir de 40

minutos de aquecimento a 100 °C. A perda de intensidade deste sinal é mais importante a partir da temperatura de 150 °C, temperatura na qual a partir de 20 minutos, observa-se a predominância do sinal representado pela linha de cor vermelha (—). A região abaixo de 1000 nm traz informações de 3º e 4º sobretons de vibrações do tipo estiramento de ligações N-H de amins primárias e secundárias, além de ser atribuída também a sobretons de vibrações de estiramento de ligações do tipo O-H (WORKMAN JR. & WEYER, 2012).

Figura 6 - (A) Espectros obtidos para a Maca Amarela corrigidos por MSC, (B) Espectros processados recuperados por MCR-ALS (C) respectivas concentrações relativas para as amostras de Maca Amarela expostas a diferentes temperaturas (Ambiente, 50°, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C)



Fonte: Autoria própria (2022).

As alterações podem ser percebidas a partir dos perfis de concentração relativa recuperados por MCR-ALS (Figura 6 - C), onde há também aparecimento do

sinal representado pela linha laranja (—). No caso deste espectro, que ganha intensidade apenas na temperatura de 160 °C, variações percebidas parecem ser aleatórias pois, a partir de 170 °C o sinal em vermelho volta a aparecer. De forma geral, o aumento da temperatura produz um efeito de diminuição de intensidade das bandas, o que pode ser notado a partir de 20 minutos de aquecimento em 190 °C, onde se observa-se o sinal representado em cor vermelha (—), mostrando a diminuição na intensidade de todas as bandas produzidas, além do consumo de outros sinais abaixo de 1300 nm. Outras transformações como o consumo da banda entre 1130-1140 nm, que pode ser atribuída a vibrações do tipo C-H de grupos aromáticos, 1370 nm, atribuída a vibrações do tipo C-H de grupos metil associados com anéis aromáticos e, principalmente, variações na região entre 1400 e 1440 nm, que além de ser uma região de vibrações de grupos O-H, é uma região que também pode ser atribuída a vibrações de N-H de grupos amina ou amida primárias (WORKMAN JR. & WEYER, 2012).

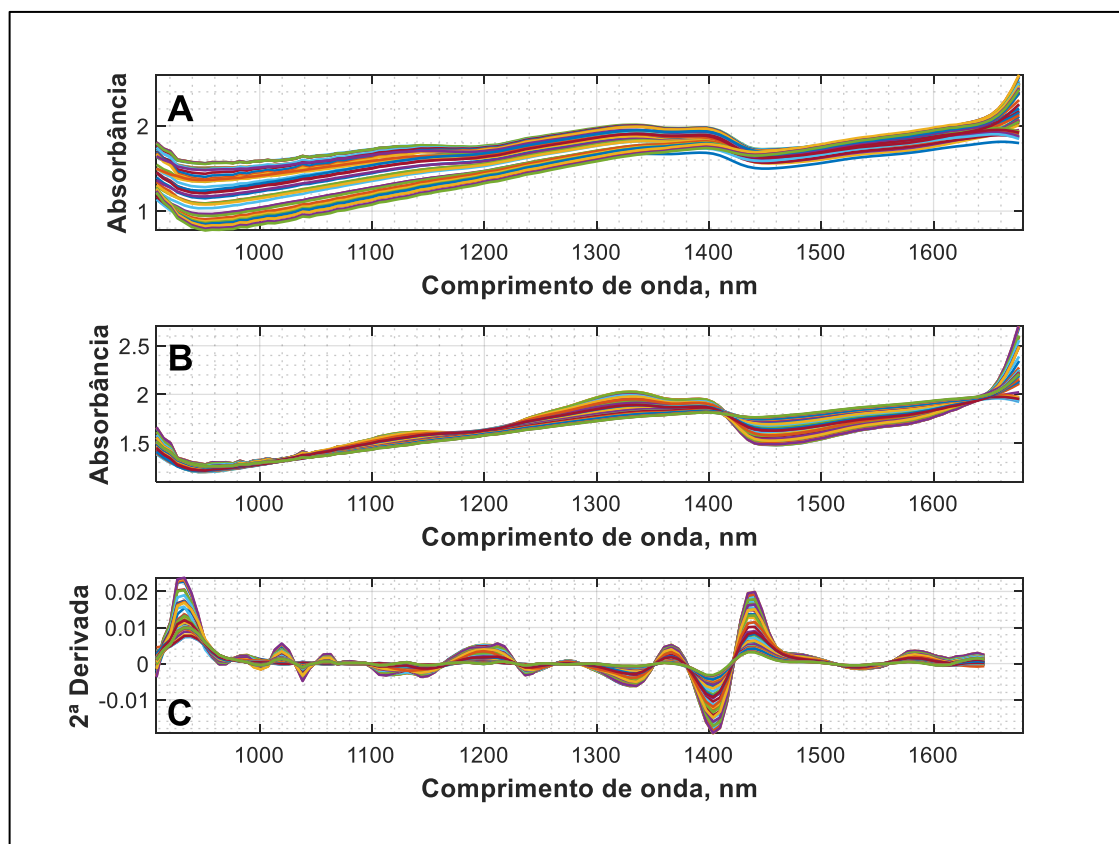
Desta forma, sugere-se que o aquecimento possa influenciar na qualidade das macamidas, que são os provenientes dos benefícios deste, comprometendo assim o efeito esperado pelos consumidores para esse tipo de Maca, limitando as aplicações deste alimento quando o processamento deste envolva aquecimento.

5.2 Maca Peruana Vermelha

Para facilitar a comparação entre as variedades de Maca, seguiu-se a mesma estrutura de apresentação dos resultados realizada para a Maca Amarela. A Figura 7 apresenta os espectros (A) brutos e (B) após correção de espalhamento multiplicativo para a Maca Vermelha na região NIR. Então, aplicou-se a PCA para avaliação das diferenças entre os espectros obtidos. Assim como no estudo anterior, observou-se o efeito promovido pelas extremidades dos espectros, e novamente os espectros foram cortados de modo a manter a região entre 908,1 até 1645,2 nm. Desta forma, os espectros cortados e ajustados por segunda derivada e alisamento com janela de 7 pontos estão apresentados na Figura 7 - (C).

A PCA da matriz de espectros processados (cortados, corrigidos por MSC, derivados (2^{a} derivada) com algoritmo de Savitzki-Golay com polinômio de segunda ordem e janela de 7 pontos para alisamento) resultou nos dados apresentados na Figura 8 - (A) para os *scores* e (B) para os *loadings*. Comparando-se com a Maca da variedade amarela, observou-se que a variedade Vermelha é mais resistente a temperatura de 150 °C, uma vez que as amostras permanecem como mais semelhantes àquelas aquecidas em temperaturas inferiores a 150 °C do que as aquecidas acima de 160 °C mesmo depois de 40 minutos de aquecimento. Por outro lado, apesar de o aquecimento 160 e 170 °C por 10 minutos apresentar comportamento similar ao da Maca Amarela, neste caso, a Maca Vermelha se mostrou mais similar às aquecidas em temperaturas superiores.

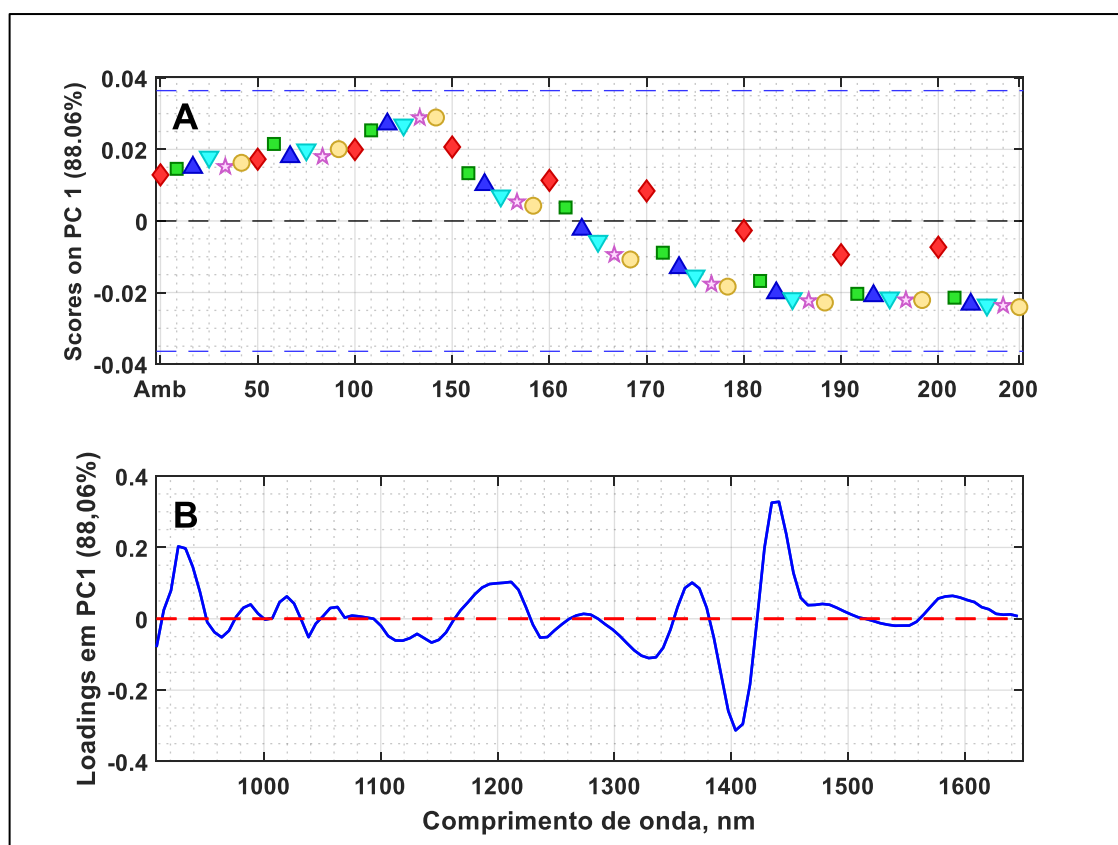
Figura 7 - Espectros (A) brutos (B) após MSC e (C) segunda derivada, alisamento e corte, obtidos na região NIR para a Maca Peruana da variedade Vermelha



Fonte: Autoria própria (2022).

Observa-se ainda que as regiões de vibração atribuídas às amostras que sofrem menor aquecimento se localizam na região entre 1390 e 1410 para as amostras aquecidas em temperaturas elevadas ou tempos maiores que 20 minutos a partir de 160 °C, que é uma região de vibrações de grupos O-H. Já as amostras de Maca Vermelha aquecidas em temperatura de 150 °C e inferiores apresentam alterações principalmente atreladas a região entre 1420 - 1460 nm, que é uma região que pode ser atribuída a vibrações de N-H de grupos amina ou amida primárias. Estes grupos estão relacionados com a presença de macamidas, e por isso sugere-se que aquecimentos prolongados em altas temperaturas possam influenciar nos teores destes ativos na Maca Vermelha.

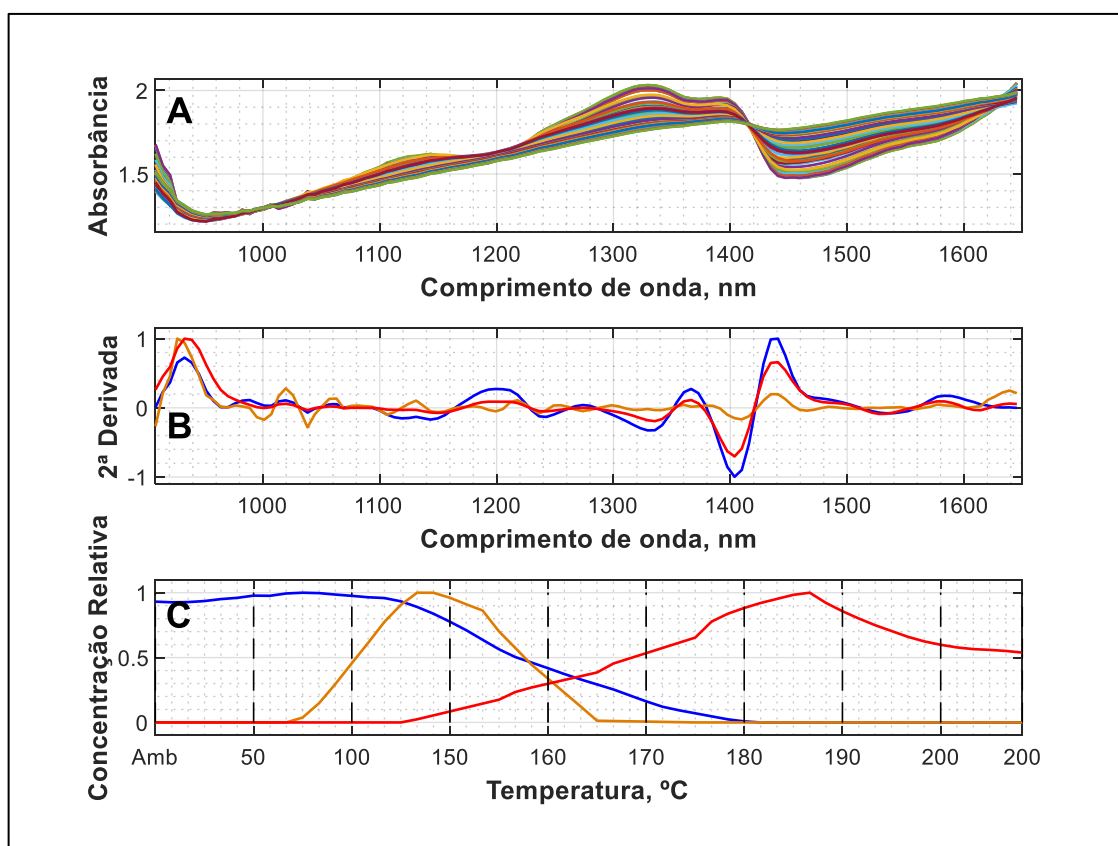
Figura 8 - Resultados da PCA (PC1) aplicada em dados espectrais da Maca Vermelha: (A) scores dos espectros para as amostras aquecidas por (♦) 10, (■) 20, (▲) 30, (▼) 40, (*) 50 e (●) 60 minutos, e (B) respectivos loadings



Fonte: Autoria própria (2022).

Para complementar a avaliação das amostras, fez-se a deconvolução espectral utilizando-se MCR-ALS, e os resultados estão apresentados na Figura 9 - (B) para os sinais espectrais recuperados e (C) para os respectivos perfis de concentração relativa. A Figura 9 - (A) apresenta os espectros originais após correção de espalhamento multiplicativo para facilitar a comparação e descrição dos fenômenos observados.

Figura 9 - (A) Espectros obtidos para a Maca Vermelha corrigidos por MSC, (B) espectros processados recuperados por MCR-ALS e (C) respectivas concentrações relativas para as amostras de Maca Vermelha expostas a diferentes temperaturas (ambiente, 50°, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C)



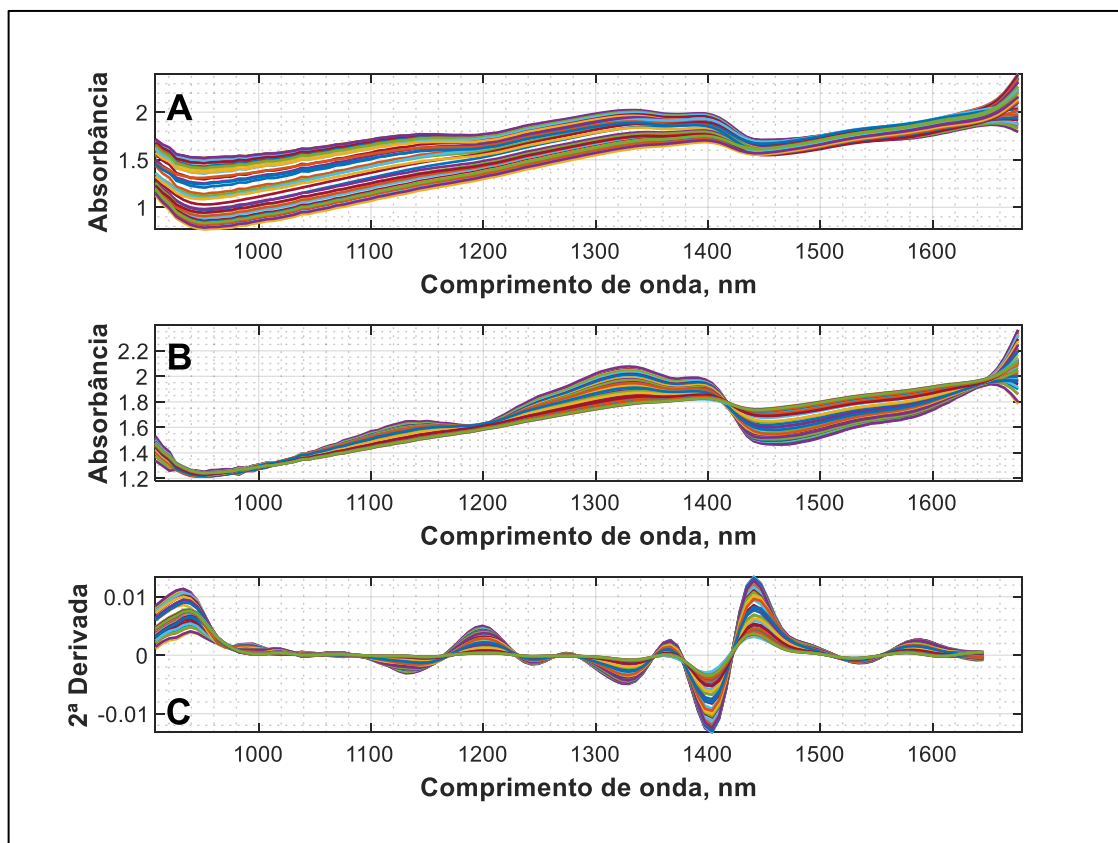
Fonte: Autoria própria (2022).

Os resultados da aplicação de MCR-ALS reforçam a observação inicial sugerida pela PCA, onde observa-se que a partir de 160 °C de aquecimento as amostras sofrem transformações espectrais de modo a deslocar ou consumir bandas de vibração. Da mesma forma que observado para a Maca da variedade Amarela, a intensidade do sinal mostrado na Figura 9 - **(B)** representado pela linha de cor azul (—) diminui a partir de 40 minutos de aquecimento a 100 °C, como apresentado pela linha de cor azul na Figura 9 - **(C)**. A perda de intensidade deste sinal é mais evidente a partir da temperatura de 150 °C. Porém, a partir de 15 minutos em 160 °C o perfil espectral em azul dá lugar ao perfil ilustrado pela linha de cor vermelha (—). As alterações mais importantes estão relacionadas à diminuição da intensidade das bandas. No entanto, ao contrário do comportamento observado para a Maca de variedade Amarela, as bandas não foram consumidas após o aquecimento, com exceção da banda entre 1120 e 1140 nm, região atribuída a vibrações do tipo estiramento de N-H de amins primárias e secundárias (WORKMAN JR. & WEYER, 2012). Desta forma, há indícios de que o aquecimento possa influenciar no teor das macamidas do alimento.

5.3 Maca Peruana Preta

Da mesma forma que para as variedades anteriores de Maca Peruana, a Maca Preta foi avaliada a partir dos espectros na região NIR, conforme apresentado na Figura 10 - **(A)** brutos e **(B)** após correção de espalhamento multiplicativo. Após a PCA, os espectros foram cortados de modo a manter a região entre 908,1 até 1645,2 nm. Os espectros cortados e ajustados por segunda derivada e alisamento com janela de 7 pontos estão apresentados na Figura 10 - **(C)**. Já os resultados da PCA, mais especificamente da PC1 (81,97%), que foi responsável por separar as amostras aquecidas acima de 160 °C (depois de 40 minutos de aquecimento) das demais, estão apresentados na Figura 11 - **(A)** para os *scores* e **(B)** respectivos *loadings*.

Figura 10 - Espectros (A) brutos (B) após MSC e (C) segunda derivada, alisamento e corte, obtidos na região NIR para a Maca Peruana da variedade Preta

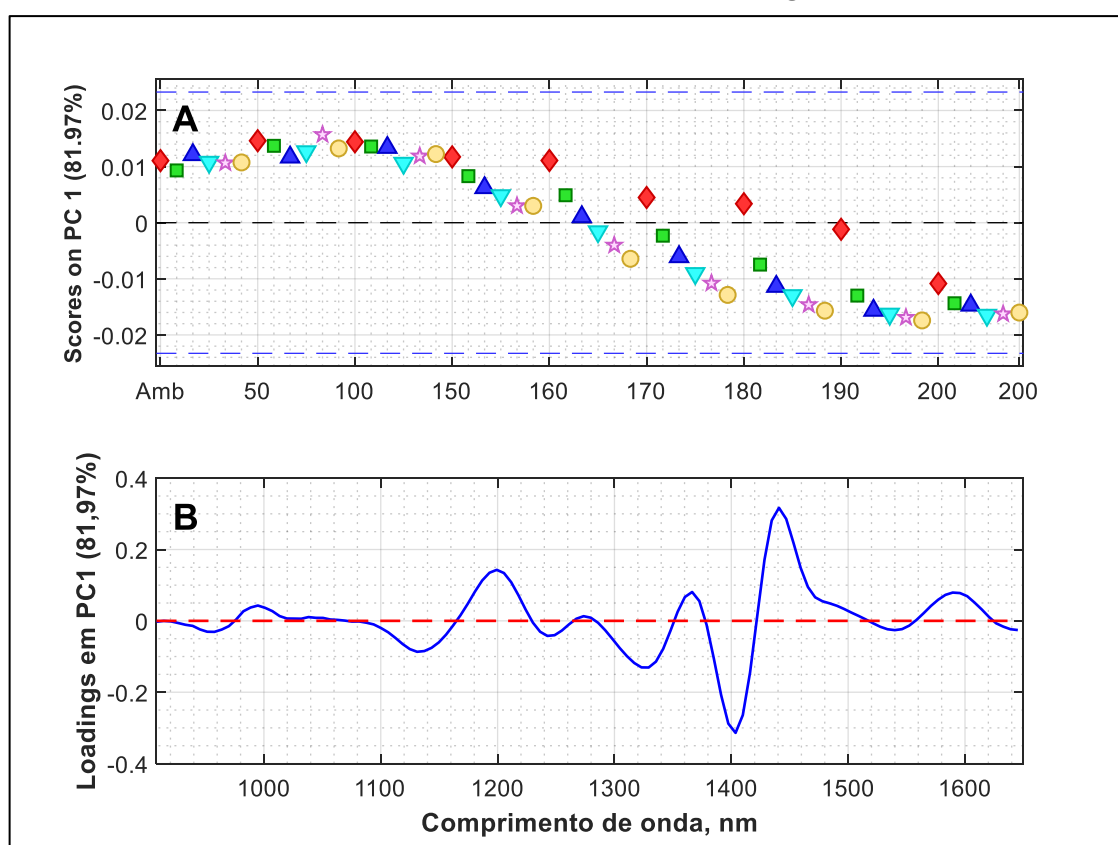


Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 11 - (A) indica que as amostras de Maca da variedade Preta se apresentam estáveis espectralmente até a temperatura de 150 °C, mesmo quando aquecidas durante 1 (uma) hora. Observa-se ainda, a partir da Figura 11 - (B), que as regiões de vibração mais importantes para a diferenciação das amostras aquecidas em temperaturas menores que 150 °C ou por menos de 10 minutos até a temperatura de 180 °C estão situadas na região entre 1420 - 1460 nm, que é uma região que pode ser atribuída a vibrações de primeiro sobretom de grupos N-H de amins ou amidas primárias, e a região entre 1120 e 1140 nm, atribuída a vibrações do tipo estiramento para o segundo sobretom de grupos N-H de amins primárias e secundárias (WORKMAN JR. & WEYER, 2012). Este resultado sugere que o aquecimento a partir de 160 °C influencia no teor de macamidas da Maca Preta. Por exemplo, da Figura 10

- (B), é notável que quando se aquece a farinha de Maca Preta a 170 °C, após 10 minutos a amostra sofre alterações vibracionais na região que está relacionada com ligações do tipo N-H, o que pode influenciar na atividade dos ativos deste alimento.

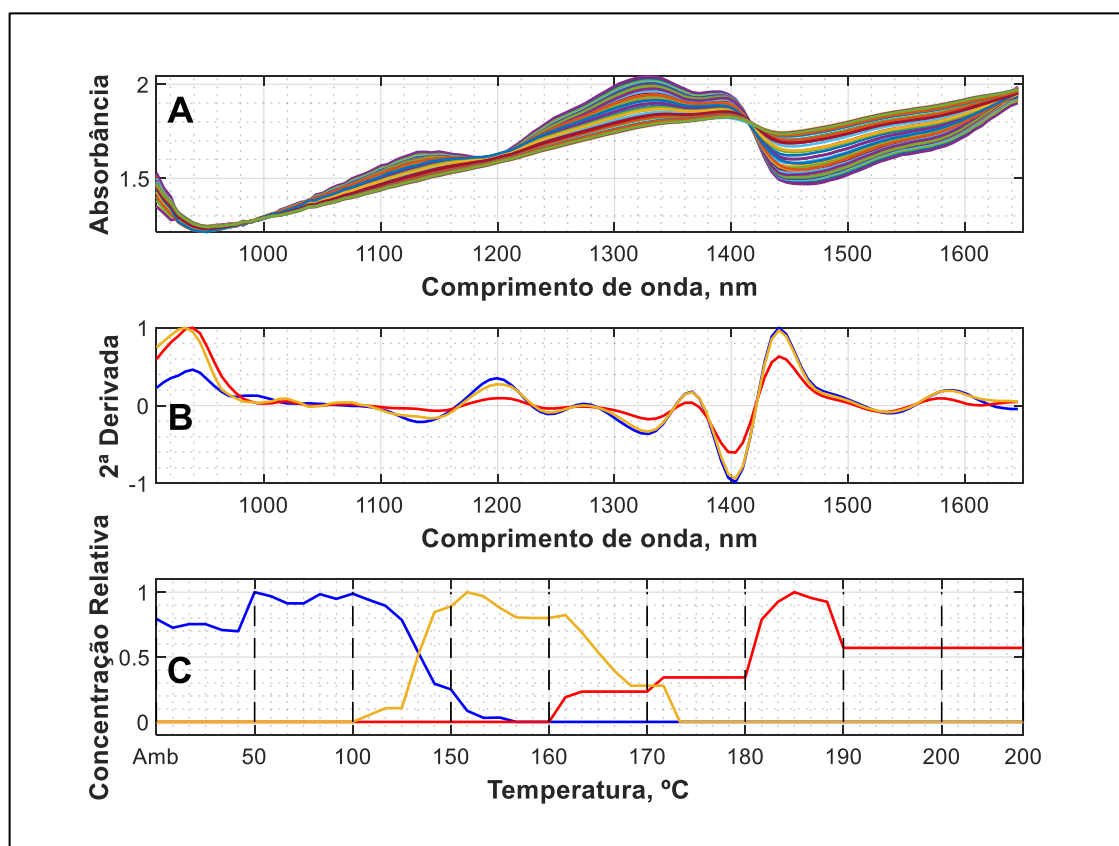
Figura 11 - Resultados da PCA (PC1) aplicada em dados espectrais da Maca Preta: (A) scores para as amostras aquecidas por (♦) 10, (■) 20, (▲) 30, (▼) 40, (*) 50 e (●) 60 minutos, e (B) respectivos loadings



Fonte: Autoria própria (2022).

Fez-se então a deconvolução espectral a partir do método de MCR-ALS, e os resultados estão apresentados na Figura 12 - (B) para os sinais espectrais e (C) para os perfis de concentração relativa, ambos recuperados por MCR-ALS. A Figura 12 - (A) apresenta o espectro original, cortado entre 908,1 e 1645,2 nm e ajustado para correção de espalhamento multiplicativo, e está apresentado acima do perfil recuperado por MCR-ALS para comparação mais realista das regiões de vibração que sofrem variação, observadas no sinal original.

Figura 12 - (A) Espectros obtidos para a Maca Preta corrigidos por MSC, (B) Espectros processados recuperados por MCR-ALS e (C) respectivas concentrações relativas para as amostras de Maca Preta expostas a diferentes temperaturas (Ambiente, 50°, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C)



Fonte: Autoria própria (2022).

Até a temperatura de 150 °C a alteração mais importante detectada foi verificada entre o perfil em azul (—) e o perfil em laranja (—) na região entre 920 e 960 nm. Esta região é atribuída ao 3º sobretom de estiramento de ligações do tipo O-H, além do 2º, 3º e 4º sobretoms de vibrações de ligação do tipo N-H de amins primárias e secundárias (WORKMAN JR. & WEYER, 2012). Pela região de vibração espectral e a temperatura utilizada, sugere-se que a reação mais provável seja de perda de água, até mesmo por se observar (Figura 12 - B) que o perfil em laranja começa a aparecer a partir de 100 °C. A partir de 170 °C todas as bandas de vibração

diminuem de intensidade. Por exemplo, observa-se que a banda localizada entre 1120 - 1130 nm, atribuída a vibração de amidas secundárias, desaparece a partir de 20 minutos de aquecimento na temperatura de 170 °C. Na temperatura de 190 °C, essa banda é consumida em menos de 10 minutos de aquecimento.

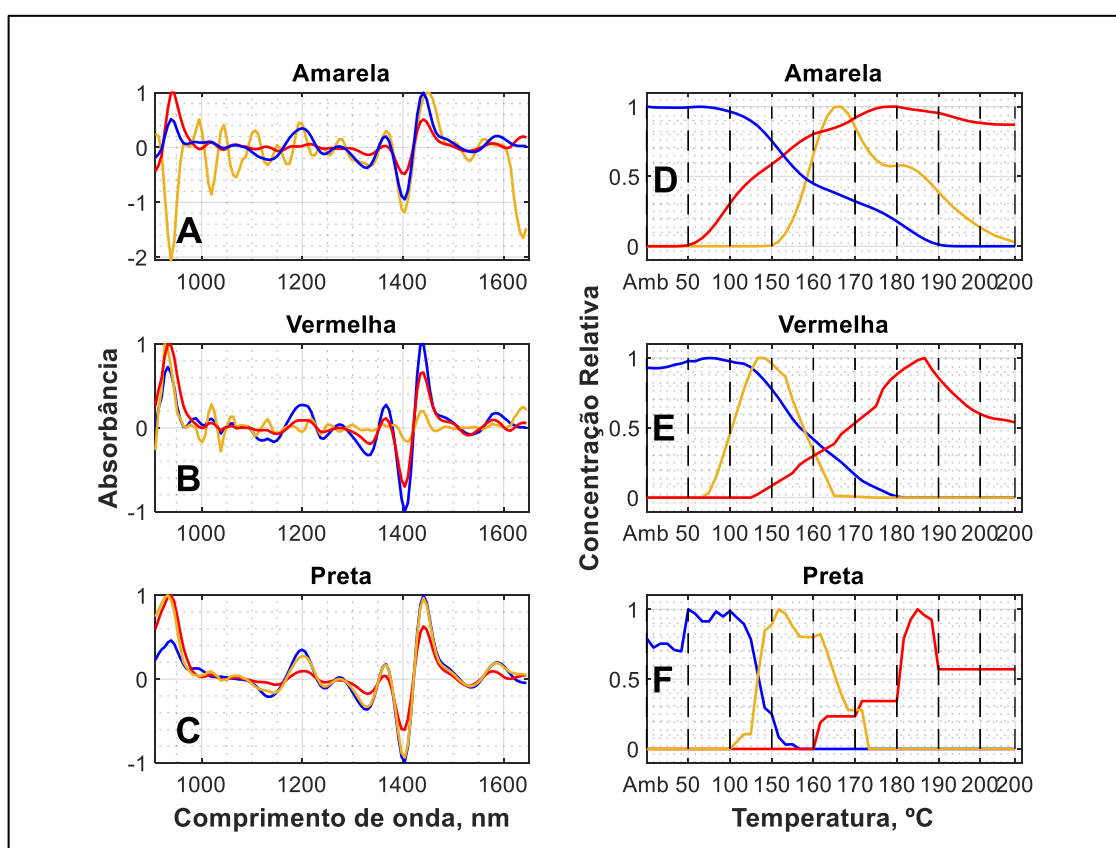
6 CONCLUSÃO

O estudo possibilitou a análise da influência do aquecimento nas amostras de farinha de 3 variedades diferentes de Maca Peruana (*Lepidium meyenii*), de modo a ter alcançado os objetivos propostos. Há indícios de que o aquecimento influencia nos teores de macamidas por afetar vibrações que são atribuídas a ligações do tipo N-H. Desta forma, este estudo sugere que o aquecimento deste tipo de alimento deve ser controlado e, aparentemente, limitado a temperaturas que não ultrapassem 150 °C caso seja necessário um tempo de aquecimento maior que 30 minutos.

Para se concluir sobre as variedades de Maca Peruana de forma individual, a Figura 13 traz o comparativo resumido entre os sinais obtidos para cada tipo de Maca. Podendo observar para a Maca Amarela, que na temperatura de 50°C durante 60 minutos a linha azul permaneceu estável, concluindo que se pode utilizar a sem que sofra alteração espectral. Observando a resposta em B, para a Maca Vermelha, notou-se a diminuição do sinal em azul a partir de 40 minutos de aquecimento na temperatura de 100°C, sugerindo que pode haver perda espectral a partir desse tempo. Considerando-se as regiões de vibração dos sinais espectrais, a variedade de Maca Preta se mostrou ligeiramente como a mais resistente a temperatura, uma vez que mesmo em 160 °C as variações espectrais ocorrem apenas abaixo de 1000 nm. No entanto, a diferença não parece ser suficiente para que se possa utilizar indiscriminadamente uma ou outra variedade acima de 170 °C sem que esta Maca seja influenciada de forma importante.

Além disso, os resultados deste estudo podem auxiliar nas discussões referentes aos efeitos esperados e observados para este alimento, que podem ser verificados em maior ou menor intensidade dependendo do tipo de processamento que este alimento sofreu antes de chegar ao consumidor.

Figura 13 - Resultados da aplicação de MCR-ALS para as amostras de Maca Peruana: Espectros processados recuperados por MCR-ALS para a (A) Maca Amarela, (B) Maca Vermelha e (C) Maca Preta. Concentrações relativas recuperadas por MCR-ALS para (D) Maca Amarela, (E) Maca Vermelha e (F) Maca Preta, expostas durante 1 hora a diferentes temperaturas (Ambiente, 50°, 100°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 200°C)



Fonte: Autoria própria (2022).

REFERÊNCIAS

- ALBANELL, E. et al. Prediction of bioactive compounds in barley by near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 97, p. 103763, abr. 2021.
- ALMEIDA, P. V. et al. Assessment of NIR spectroscopy for predicting biochemical methane potential of agro-residues – A biorefinery approach. **Biomass and Bioenergy**, v. 151, p. 106169, ago. 2021.
- ARANDA, V. et al. Agro-environmental characterization of semi-arid Mediterranean soils using NIR reflection and mid-IR-attenuated total reflection spectroscopies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 74, p. 88–97, set. 2014.
- ARCANJO, F. M. et al. Application of statistical modelling of mixtures in the development of gluten-free bread with maca, potato, sweet and sour manioc. **Revista chilena de nutrición**, v. 47, n. 3, p. 372–380, jun. 2020.
- BAHRAMI, A. et al. Isolation and removal of cyanide from tailing dams in gold processing plant using natural bitumen. **Journal of Environmental Management**, v. 262, p. 110286, maio 2020.
- BARBOSA, G. P. **Operações da Indústria Química: Princípios, Processos e Aplicações**. 1ª ed. Ed. Érica, 2015.
- BELTRAME, K. K.; GONÇALVES, T. R.; MARÇO, P. H.; GOMES, S. T. M.; MATSUSHITA, M.; VALDERRAMA, P. Pseudo-Univariate Calibration Based on NIR Spectroscopy in the Determination of Anthocyanins and Antioxidant Activity in Grape Juices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 5, p. 1131-1136, 2021.
- BRAMARA, B. V. B. et al. Hydroalcoholic extract from *Lepidium meyenii* (Black Maca) root exerts wound healing activity in Streptozotocin-induced diabetic rats. **Wound Medicine**, v. 19, p. 75–81, dez. 2017.
- BROUCKAERT, D. et al. Towards real-time release of pharmaceutical tablets: 100% in-line control via near-infrared spatially resolved spectroscopy and 3D microwave resonance technology. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 209, p. 114491, fev. 2022.
- CAPARINO, O. A. et al. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine “Carabao” var.) powder. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 1, p. 135–148, 2012.

- CASASSAS, E.; MARQUÉS, I.; TAULER, R. Study of acid-base properties of fulvic acids using fluorescence spectrometry and multivariate curve resolution methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 310, n. 3, p. 473–484, jul. 1995.
- CASTRO, R. C. et al. Near infrared spectroscopy coupled to MCR-ALS for the identification and quantification of saffron adulterants: Application to complex mixtures. **Food Control**, v. 123, p. 107776, maio 2021.
- DENG, J.; JIANG, H.; CHEN, Q. Characteristic wavelengths optimization improved the predictive performance of near-infrared spectroscopy models for determination of aflatoxin B1 in maize. **Journal of Cereal Science**, p. 103474, abr. 2022.
- DENG, Y. et al. Simultaneous quantitative analysis of protein, carbohydrate and fat in nutritionally complete formulas of medical foods by near-infrared spectroscopy. **Infrared Physics & Technology**, v. 93, p. 124–129, set. 2018.
- DUTHEN, S. et al. Using near-infrared spectroscopy to determine moisture content, gel strength, and viscosity of gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 115, p. 106627, jun. 2021.
- ESPARZA, E. et al. Bioactive maca (*Lepidium meyenii*) alkalamides are a result of traditional Andean postharvest drying practices. **Phytochemistry**, v. 116, p. 138–148, ago. 2015.
- ESPARZA, E.; HADZICH, A.; COSIO, E. La maca: la química detrás de su secado tradicional. **Revista de Química PUCP**, v. 29, p. 11-17, 2015.
- FU, L. et al. Antioxidant and antitumoral activities of isolated macamide and macaene fractions from *Lepidium meyenii* (Maca). **Talanta**, v. 221, n. September 2020, p. 121635, 2021.
- GELADI, P.; MACDOUGALL, D.; MARTENS, H. Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat. **Applied Spectroscopy**, v. 39, n. 3, p. 491–500, 31 maio 1985.
- HE, X. et al. Rapid prediction method of α -Glycosidase inhibitory activity of *Coreopsis tinctoria* extract from different habitats by near infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 268, p. 120601, mar. 2022.
- JAUMOT, J.; DE JUAN, A.; TAULER, R. MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 140, p. 1–12, jan. 2015.
- JR., J. W.; WEYER, L. Front Matter. In: **Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy, Sercond Edition Spectroscopy, Second Edition**. [s.l.] CRC Press, 2012. p. i–xvi.

KASPRZAK, D. et al. *Lepidium meyenii* (Maca) – multidirectional health effects – review. **Current Issues in Pharmacy and Medical Sciences**, v. 31, n. 3, p. 107–112, 1 set. 2018.

KIUMARSI, M. et al. Comparative study of instrumental properties and sensory profiling of low-calorie chocolate containing hydrophobically modified inulin. Part II: Proton mobility, topological, tribological and dynamic sensory properties. **Food Hydrocolloids**, v. 110, n. June 2020, 2021.

LEME, L. M. et al. Fast non-invasive screening to detect fraud in oil capsules. **Lwt**, v. 109, n. March, p. 179–185, 2019.

LIU, J. et al. Detecting the content of the bright blue pigment in cream based on deep learning and near-infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 270, p. 120757, abr. 2022.

LÓPEZ-FERNÁNDEZ, J. et al. Near Infrared Spectroscopy: A useful technique for inline monitoring of the enzyme catalyzed biosynthesis of third-generation biodiesel from waste cooking oil. **Fuel**, v. 319, p. 123794, jul. 2022.

LU, Y. et al. Detection of chlorpyrifos and carbendazim residues in the cabbage using visible/near-infrared spectroscopy combined with chemometrics. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 257, p. 119759, ago. 2021.

MANLEY, M. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: Non-destructive analysis of biological materials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 24, p. 8200–8214, 2014.

MARÇO, P. H. et al. MULTIVARIATE CURVE RESOLUTION WITH ALTERNATING LEAST SQUARES: DESCRIPTION, OPERATION AND APLICATIONS. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1525–1532, 2014.

MARTENS, H.; JENSEN, S. A.; GELADI, P. Multivariate Linearity Transformation for Near-Infrared Reflectance Spectrometry. **Proc. Nordic Syrup. on Applied Statistics**, 205-234. 1983.

MARTINS, F. P. et al. Secagem: uma revisão. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 4, p. 0600-0607i, 2020.

OLIVEIRA, V. M. A. DE T. et al. Authentication of organic sugars by NIR spectroscopy and partial least squares with discriminant analysis. **Analytical Methods**, v. 12, n. 5, p. 701–705, 2020.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: 2ª ed, Editora Cengage Learning, 2015.

PENAGOS, G. S.; LEÓN-VÁSQUEZ, S.; PAUCAR-MENACHO, L. M. Study of Maca (*Lepidium meyenii* Walp.), Andean crop with therapeutic properties. **Scientia agropecuaria**, p. 131–140, 30 jun. 2015.

PERES, N. DA S. L. et al. Medicinal effects of Peruvian maca (*Lepidium meyenii*): a review. **Food & Function**, v. 11, n. 1, p. 83–92, 2020.

RAMAN, S. V.; INIYAN, S.; GOIC, R. A review of solar drying technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2652–2670, 2012.

RASTOGI, N. K. Infrared Heating in Drying Operations. In: **Innovative Food Processing Technologies**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 456–476.

RIADH, M. H. et al. Infrared Heating in Food Drying: An Overview. **Drying Technology**, v. 33, n. 3, p. 322–335, 2015.

SANTOS, V. J.; BAQUETA, M. R.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. VISENTAINER, J. V. Proof-of-concept on the effect of human milk storage time: Lipid degradation and spectroscopic characterization using portable near-infrared spectrometer and chemometrics. **Food Chemistry**, v. 368, 2022.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627–1639, 1 jul. 1964.

SHONTE, T. T.; DUODU, K. G.; DE KOCK, H. L. Effect of drying methods on chemical composition and antioxidant activity of underutilized stinging nettle leaves. **Heliyon**, v. 6, n. 5, 2020.

TAFURI, S. et al. *Lepidium meyenii* (Maca) in male reproduction. **Natural Product Research**, v. 35, n. 22, p. 4550–4559, 2021.

TAULER, R. Multivariate curve resolution applied to second order data. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 30, n. 1, p. 133–146, nov. 1995.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. Disponível em: <<https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/978-85-216-2580-3/>>. Acesso em: 3 abr. 2022.

WANG, S.; ZHU, F. Chemical composition and health effects of maca (*Lepidium meyenii*). **Food Chemistry**, v. 288, p. 422–443, ago. 2019.

WILLIAMS, P.; NORRIS, K. **Near-infrared technology**. 2. ed. Saint Paul: American Association of Cereal Chemistry, 2001.

XIE, L. et al. Rapid and accurate determination of prohibited components in pesticides based on near infrared spectroscopy. **Infrared Physics & Technology**, v. 121, p. 104038, mar. 2022.

XU, P. et al. Effect of vacuum drying and pulsed vacuum drying on drying kinetics and quality of bitter orange (*Citrus aurantium* L.) slices. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 12, p. 1–16, 2021.

XUE, Z. et al. Physicochemical and functional properties of extruded dietary fiber from mushroom *Lentinula edodes* residues. **Food Bioscience**, v. 32, p. 100452, dez. 2019.

YANG, S. et al. Mass spectrometry imaging of small molecule in situ in *Lepidium meyenii* (Maca) using gold nanoparticles matrix. **Microchemical Journal**, v. 150, p. 104190, nov. 2019.

ZHANG, L. et al. Physicochemical properties of maca starch. **Food Chemistry**, v. 218, p. 56–63, mar. 2017.

ZHU, H. et al. Macamides: A review of structures, isolation, therapeutics and prospects. **Food Research International**, v. 138, 2020.