

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

**HELOÍSA DE CARVALHO RODRIGUES**

**AVALIAÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM FARINHA DE MACA  
PERUANA POR ESPECTROSCOPIA E COLORIMETRIA  
ASSOCIADOS A MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

**CAMPO MOURÃO**

**2020**

**HELOÍSA DE CARVALHO RODRIGUES**

**AVALIAÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM FARINHA DE MACA  
PERUANA POR ESPECTROSCOPIA E COLORIMETRIA  
ASSOCIADOS A MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

Trabalho Defesa apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - PPGTA da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR - Campus Campo Mourão.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Henrique Março

**CAMPO MOURÃO**

**2020**

---

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

Rodrigues, Heloísa de Carvalho

Avaliação de adulteração em farinha de maca peruana por espectroscopia e colorimetria associados a métodos quimiométricos [recurso eletrônico] / Heloísa de Carvalho Rodrigues. – Campo Mourão, 2020.  
1 arquivo eletrônico (61 f) : PDF ; 2,1 MB

Modo de acesso: World Wide Web

Orientador: Paulo Henrique Março

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Campo Mourão, 2020.

Inclui bibliografia: f. 50-55

1. Maca Peruana 2. Análise de componentes principais. 3. Análise espectral. 4. Colorimetria. 5. Tecnologia de Alimentos – Dissertações. I. Março, Paulo Henrique, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas. III. Título.

CDD(22.ed.) 664

---

### Biblioteca da UTFPR - Câmpus Campo Mourão

Bibliotecária/Documentalista:

Andréia Del Conte de Paiva – CRB-9/1525



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos

**PPGTA** UTFPR  
Programa de Pós-Graduação  
em Tecnologia de Alimentos

---

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **AVALIAÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM FARINHA DE MACA PERUANA POR ESPECTROSCOPIA E COLORIMETRIA ASSOCIADOS A MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

Por

**HELOÍSA DE CARVALHO RODRIGUES**

Essa dissertação foi apresentada às quatorze horas, do dia vinte e um de maio de dois mil e vinte, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Linha de Pesquisa Ciência E Tecnologia De Produtos Alimentícios, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Março (Orientador – PPGTA)

---

Prof. Dr. Augusto Tanamati (Membro Interno – UTFPR)

---

Prof. Dr. Mario Henrique Montazzolli Killner (Membro Externo – Universidade Estadual de Londrina)

\* A via original com as assinaturas encontra-se na secretaria do programa.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, por me permitir alcançar meus objetivos e por tantas coisas boas que me concedeu.

Aos meus pais Mariluci e Luiz Carlos, por todo o amor e carinho, e por sempre me incentivarem a continuar, mesmo em meio às dificuldades.

À minha querida irmã Vanessa, por estar meu lado em todos os momentos que precisei, me dando força e apoio para vencer os diversos obstáculos da vida.

Ao meu marido e companheiro James, por seu carinho, compreensão e por todo o apoio durante esse trabalho.

Ao meu orientador Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Henrique Março por sua orientação, compreensão e por compartilhar o seu conhecimento e experiência.

À Hellen Fernanda da Silva Paulino que tive o prazer de conhecer, e nunca hesitou em me ajudar sempre que precisei.

Ao meu chefe Antônio Donizete Fernandes, pela paciência e disponibilidade de flexibilidade de horários das minhas atividades.

Enfim, a todos os meus amigos e familiares.

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

RODRIGUES, Heloísa de carvalho. **Avaliação de adulteração em farinha de maca peruana por espectroscopia e colorimetria associados a métodos quimiométricos.** 2020. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2020.

A Maca Peruana é um alimento originalmente encontrado nos Andes Centrais do Peru, sendo bastante utilizada graças a propriedades medicinais atribuídas por culturas populares. É comercializada na forma de farinha, sendo constituída por carboidratos, proteínas, fibras, lipídios, aminoácidos e minerais. Seu cultivo ocorre entre 3700-4500 metros acima do nível do mar, exposta a condições extremas de temperatura e radiação solar. Pela riqueza nutricional sugerida, a farinha de Maca pode ser utilizada em substituição de outras farinhas com a finalidade de se enriquecer alimentos processados, tais como bolos, pães, tortas e derivados. Para isso, é interessante que seja estudada a possibilidade de detecção de adulteração deste produto. Desta forma, este trabalho propõe a avaliação da detecção de adulteração em farinhas de Maca Peruana com farinha de arroz e farelo de arroz. Após as adulterações nas proporções de 25%, 50% e 75%, as amostras foram avaliadas por colorimetria e pela técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), sendo os resultados analisados através da análise de componentes principais (PCA). Ao final do estudo, os resultados obtidos demonstraram que a espectroscopia NIR combinada a análise de componentes principais mostrou-se eficiente para detecção de adulteração em amostras de Maca com, no mínimo, 50% de adulteração. O método colorimétrico não se mostrou eficiente para se fazer distinção entre amostras puras e adulteradas.

**Palavras-chave:** Adulteração. Maca Peruana. PCA. Espectroscopia. Colorimetria.

## ABSTRACT

RODRIGUES, Heloísa de carvalho. **Evaluation of adulteration in peruvian maca flour by spectroscopy and colorimetry associated with chemiometric methods.** 2020. Dissertation (master's in food technology) - Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2020.

Peruvian Maca is a food originally found in the Central Andes of Peru, is widely used thanks to its believed medicinal properties, which are attributed by popular cultures. It is sold in the form of flour, consisting of carbohydrates, proteins, fibers, lipids, amino acids, and minerals. Its cultivation occurs between 3700-4500 meters above sea level, exposed to extreme conditions of temperature and solar radiation. Due to the suggested nutritional richness, Maca flour can be used to replace other flours in order to enrich processed foods, such as cakes, bread, pies, and derivatives. For this, it is interesting to study the possibility of detecting tampering with this product. In this way, this work proposes the study of the detection of adulteration in Peruvian Maca flour with rice flour and rice bran. After the adulterations in the proportions of 25%, 50%, and 75%, the samples were evaluated by colorimetry and by the technique of spectroscopy in the near-infrared (NIR), being the results evaluated through Principal Components Analysis (PCA). At the end of the study, the results demonstrated that NIR spectroscopy combined with principal component analysis proved to be efficient for the detection of adulteration in Maca samples with at least 50% adulteration. The colorimetric method was not efficient to distinguish between pure and adulterated samples.

**Keywords:** Adulteration. Peruvian Maca. PCA. Spectroscopy. Colorimetry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Hipocótilos de Maca em três fenótipos característicos, amarelo, vermelho e preto	14
Figura 2 - Representação esquemática da decomposição de uma matriz X em PCA	21
Figura 3 - Espectros totais NIR do conjunto de dados (A) brutos, (B) após MSC e (C) após normalização	24
Figura 4 - Scores de PCA para a matriz de dados brutos totais	25
Figura 5 - Scores de PCA para a matriz de dados total com correção de espalhamento multiplicativo	27
Figura 6 - Espectros médios normalizados na região NIR das amostras de (A) Maca puras, (B) Farinha (–) e de Farelo de arroz (–) e (C) todas as amostras medidas	29
Figura 7 - Espectros médios e normalizados na região NIR das amostras de Maca peruana adulteradas com <b>farinha de arroz</b> nas proporções de (A) 25%, (B) 50% e (C) 75%	30
Figura 8 - Espectros médios e normalizados na região NIR das amostras de Maca peruana adulteradas com <b>farelo de arroz</b> nas proporções de (A) 25%, (B) 50% e (C) 75%	30
Figura 9 - Scores de PCA para a matriz de dados com correção de espalhamento multiplicativo, com scores para (A) PC1 vs PC2, (B) PC1 vs PC3 e (C) PC2 vs PC3	31
Figura 10 - Scores de aplicação de PCA nos espectros médios das amostras de Maca Peruana. De 1 a 9: Macas puras; 10: farinha de arroz pura; 11: farelo de arroz puro; de 12 até 38: misturas das Macas com farinha de arroz; de 39 até 65: misturas das Macas com farelo de arroz	33
Figura 11 - Scores de PCA para a matriz de dados com correção de espalhamento multiplicativo e desvio padrão normal para as misturas com 25% de adulteração	34
Figura 12 - Scores de PCA aplicada aos espectros de Maca peruana pura (●), da farinha de arroz (●), do farelo de arroz (●) e das misturas com 25% de adulteração	36
Figura 13 - Scores de PCA aplicada aos espectros de Maca Peruana pura (●), da farinha de arroz (●), do farelo de arroz (●) e das misturas com 50% de adulteração	37
Figura 14 - Loadings de PCA aplicada aos espectros referentes as amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz, farelo de arroz e das misturas com 50% de adulteração	38
Figura 15 - Scores de PCA aplicada aos espectros de Maca Peruana pura (●), da farinha de arroz (●), do farelo de arroz (●) e das misturas com 75% de adulteração	39
Figura 16 - Loadings de PCA aplicada aos espectros referentes as amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz, farelo de arroz e das misturas com 75% de adulteração	40

Figura 17 - Scores de PCA aplicada aos dados de colorimetria das amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz pura, farelo de arroz puro e das amostras adulteradas com farinha de arroz. (A) PC 1 vs PC 2 vs PC 3 e (B) PC 1 vs PC 2 .....	41
Figura 18 - Loadings de PCA aplicada aos dados de colorimetria das amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz pura, farelo de arroz puro e das amostras adulteradas com farelo de arroz .....	42
Figura 19 - Scores de PCA aplicada aos dados de colorimetria das amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz pura, farelo de arroz puro e das amostras adulteradas com farelo de arroz .....	46
Figura 20 - Loadings de PCA aplicada aos dados de colorimetria das amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz pura, farelo de arroz puro e das amostras adulteradas com farelo de arroz .....	47

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>13</b>
2.1	Objetivo geral.....	13
2.2	Objetivos específicos .....	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1	Maca Peruana .....	14
3.2	Espectroscopia .....	17
3.3	Colorimetria .....	18
3.4	Métodos multivariados.....	20
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>22</b>
4.1	Amostragem .....	22
4.2	Preparo das amostras .....	22
4.3	Análises das amostras .....	22
4.3.1	Infravermelho Próximo .....	22
4.4	Colorimetria .....	22
4.5	Análise quimiométrica.....	23
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A *Lepidium meyenii* Walp. (Maca) é uma planta nativa dos Andes Centrais do Peru, considerada por locais como um medicamento, sugerem que este cultivar tem influências no comportamento sexual de homens e mulheres, de modo a aumentar a fertilidade, além de servir para tratamento de sintomas da menopausa. É uma planta cruciforme cultivada entre 3700-4500 metros acima do nível do mar, e submetida a condições extremas. A expansão da via de adaptação à frio e radiação ultravioleta tipo B, sinalização hormonal e via de biossíntese de metabólitos secundários conferiram à Maca uma tolerância a ambiente hostil. Seu ciclo de vida tem dois estágios bem definidos, sendo o primeiro chamado de vegetativo, onde a reserva ou a raiz do hipocótilo é produzida, e que é usada como alimento pela população. O outro estágio é conhecido como reprodutivo e consiste na produção de sementes botânicas. É rotineiramente exportada na forma de farinha obtida a partir de hipocótilos de campo secos em estufa ou de material fresco liofilizado (GONZALES et al., 2014, ESPARZA, 2015; ZHANG et al., 2016).

Este tubérculo tem valor nutricional elevado devido ao seu alto conteúdo em carboidratos, proteínas, vitaminas e minerais. Nativos dos Andes atribuem a melhora no desempenho escolar de crianças ao uso da Maca. Aspectos sociodemográficos e o estado de saúde de homens e mulheres com idade entre 35 e 75 anos de idade foram avaliados em uma população que consome Maca e comparados com uma população do mesmo lugar que não as consomem, demonstrando que o consumo de Maca está associada ao baixo índice de massa corporal e baixa pressão arterial sistólica (GONZALES, 2012).

Experimentos de laboratório e estudos clínicos comprovam que a Maca pode trazer benefícios para a saúde, tais como a melhora da função sexual (SHIN et al., 2010), espermatogênese (LEE et al., 2016; INOUE; FARFAN; GONZALES, 2016), prevenção ao câncer de próstata (DIAZ; CARDENAS; ORIHUELA, 2016), anti-fadiga (LI et al., 2017), tratamento de sintomas da menopausa (LEE et al., 2011) e ativos contra o vírus da gripe influenza (MENDOZA et al., 2014).

Em estudos prévios realizados por Soares et. al. (2016), observou-se efeito antioxidante pronunciado da Maca Peruana quando se comparou óleo de soja aquecido na presença e na ausência de Maca Peruana. Em outro estudo, Gonzales-Castañeda e Gonzales (2008) estudaram o efeito protetor térmico de Maca Peruana contra os raios ultravioleta (UV). No caso, foi observado que exposições à radiação ultravioleta podem causar modificações em componentes dos alimentos, levando, por exemplo, a oxidação de lipídios (TAKSHAK; AGRAWAL, 2014),

alteração na composição mineral e redução de carboidratos (YUE, LI, WANG; 1998), desnaturação proteica e formação de radicais livres (RABOTYAGOVA, CEBE, KAPLAN; 2008).

A avaliação dos constituintes da Maca vem sendo realizada a partir de técnicas que geram uma quantidade significativa de informações, tais como técnicas de cromatografia e espectrometria de massas (YANG et al., 2019). Desta forma, para que se possa interpretar as informações produzidas, a utilização de ferramentas de análise multivariada se torna imprescindível. A denominação "Análise Multivariada" corresponde a um grande número de métodos que utilizam simultaneamente todas as variáveis na interpretação do conjunto de dados. Essas variáveis podem ser as concentrações de elementos mais importantes, altura de picos em perfis cromatográficos, comprimentos de onda em perfis espectroscópicos ou até mesmo imagens.

Os métodos quimiométricos de análise multivariada podem ser classificados em diferentes categorias com distintas aplicações conforme o objetivo do estudo. Dentre eles, podem ser citados os métodos para otimização de processos, reconhecimento de padrões/classificação de dados, determinações quantitativas (calibrações multivariadas) e qualitativas (métodos de resolução), tanto para respostas lineares quanto para não-lineares.

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica da estatística multivariada que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis que são produtos de combinações lineares das variáveis originais, e que são denominadas de componentes principais. A análise de componentes principais é associada à ideia de redução de dados com a menor perda possível da informação (VARELLA, 2008). Dentre as ferramentas da análise multivariada, a PCA encontra-se entre as mais importantes, inclusive por constituir a base onde se fundamentam a maioria dos outros métodos multivariados de análise de dados (LYRA, 2010). É possível introduzir conceitos relacionados à espectroscopia e ao método quimiométrico denominado PCA (VALDERRAMA, 2016).

Desta forma, a aplicação de análise de componentes principais pode ser útil para a interpretação das informações obtidas nesta proposta, considerando que a Maca deverá ser adulterada com farinha de arroz e farelo de arroz em três proporções. Com isso, acredita-se que será possível detectar adulteração por meio de técnicas rápidas e não destrutivas, sendo estas a de espectroscopia de infravermelho próximo e a colorimetria.

## **2 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Propor uma metodologia capaz de detectar adulteração em farinhas de Maca Peruana utilizando métodos de análise rápida e não destrutivos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- I. Obter amostras de farinha de Maca Peruana provenientes de diferentes marcas.
- II. Obter amostras de farinha de arroz e farelo de arroz para serem utilizadas como adulterantes.
- III. Adulterar as amostras de Maca nas proporções de 25%, 50% e 75% de adulterantes.
- IV. Adquirir espectros na região do infravermelho próximo das amostras de Maca e farinhas puras e nas amostras adulteradas.
- V. Utilizar o método da colorimetria para tentar diferenciar as amostras com relação aos parâmetros de cor.
- VI. Aplicar ferramentas quimiométricas que possibilitem a extração das informações relativas à adulteração.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MACA PERUANA

A *Lepidium meyenii* Walp. (Maca) é um alimento com apelo popular saudável por apresentar propriedades que são acreditadas como medicinais e de importância econômica relevante para os povos andinos, tendo sido extensivamente consumida, principalmente nos andes peruanos e bolivianos há mais de dois mil anos. O hipocótilo de Maca contém metabólitos secundários como fibras alimentares, minerais, polissacarídeos não amiláceos, macaenos, macamidias, alcalóides, glucosinolatos, esteróides, flavonóides e fenóis naturais. Os alcalóides, uma classe de bases contendo nitrogênio orgânico de ocorrência natural, tem diversos e importantes efeitos fisiológicos. Devido a seus nutrientes e metabólitos secundários, existem relatos científicos de que a Maca já foi usada para aumento da fertilidade e outras propriedades medicinais, como anti-oxidação, anti-fadiga, neuroproteção e no tratamento de diabetes, hiperplasia prostática benigna, síndrome da menopausa feminina e osteoporose em idosos (YANG et al., 2019; WANG; ZHU, 2019). A raiz de Maca pode ser encontrada na natureza dos andes nas colorações amarela, vermelha e preta, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 - Hipocótilos de Maca em três fenótipos característicos, amarelo, vermelho e preto



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

De acordo com Meissner et al. (2015), a composição química da Maca Peruana varia de acordo com sua coloração. Em estudo sobre a avaliação do percentual de glucosinolato presente nos três diferentes tipos de Maca (vermelha, amarela e preta), foi relatado que a variedade vermelha apresentou maiores concentrações de glucosinolato quando comparado às variedades de cor preta e amarela. Em estudo realizado por Sun e colaboradores (2018) foram estudadas a

composição e a atividade antioxidante das variedades amarela, vermelha e preta de Maca e concluiu que existem diferenças em suas composições químicas e atividade antioxidante, sendo os compostos benzenocetonitrila, ácidos graxos insaturados e manose os ingredientes predominantes, e que entre os picos (cromatográficos) com maior porcentagem de área, existem quatro óleos essenciais, três ácidos graxos e quatro monossacarídeos, os quais estão relacionados à atividade antioxidante.

Dentre os atributos da Maca Peruana, sugere-se que esta planta produza efeitos relacionados à fertilidade. Para averiguar as propriedades da Maca neste sentido, Inoue, Farfan e Gonzales (2015) estudaram o efeito da administração de extratos de Maca amarela e preta em ratos, sendo observado que o extrato da Maca preta produziu aumento do número de espermatozoides. Em estudo realizado por SHIN et al. (2010), foram avaliadas pessoas com disfunção sexual comparadas a pessoas consideradas com funcionalidade sexual normal. No experimento, a Maca Peruana foi incluída com único tratamento ou adjunto a tratamentos convencionais, mostrando efeitos positivos em pacientes com disfunção erétil leve e melhora na função sexual em mulheres saudáveis na menopausa. Wang e Zhu (2019) afirmam que estudos clínicos e laboratoriais mostraram que a Maca afetou positivamente as funções sexuais dos sistemas reprodutivos tanto masculino quanto feminino.

De acordo com Beharry e Heinrich (2018), existem evidências de que um extrato aquoso de Maca preta e amarela pode aumentar o padrão de espermatogênese até certo ponto, mas não um extrato aquoso de Maca vermelha, da mesma forma que não existem estudos suficientes que evidenciem que a Maca preta ou amarela seja capaz de aumentar a produção diária de espermatozoides. No entanto, Lee et al. (2016) estudaram os efeitos da Maca sobre os parâmetros de qualidade do sêmen, incluindo contagem, mobilidade e morfologia normal dos espermatozoides, bem como na função erétil em homens saudáveis ou com subfertilidade. O estudo sugere que a Maca pode ser eficaz em melhorar a qualidade do sêmen em homens tanto inférteis e saudáveis.

Outros benefícios estão associados ao consumo de Maca, como a atividade anti-fadiga, conforme estudo realizado por Li et al. (2017), em que os resultados indicaram que a Maca possui atividade anti-fadiga quando a dose é suficiente e é capaz de elevar a tolerância ao exercício em ratos submetidos ao teste de natação forçada. Os resultados indicam que a Maca atrasa efetivamente o aumento do teor de ácido láctico no sangue, reduz o catabolismo da proteína por energia e aumenta a capacidade adaptativa de exercer carga.

Polissacarídeos de Maca podem efetivamente prolongar a duração e acelerar as velocidades médias da natação em ratos, além de melhorar os parâmetros bioquímicos.

Tratamentos com alta dosagem de polissacarídeo da Maca podem melhorar significativamente as atividades de glutatona, peroxidase, creatina quinase, reduzir os níveis de nitrogênio, ácido láctico e malondialdeído no sangue (TANG et al., 2017; LI et al., 2017). Segundo Miao (2015), ratos machos adultos foram afetados positivamente após duas semanas de alimentação com concentrações diferentes de polipeptídeos de Maca, sugerindo a melhora da capacidade anti-fadiga.

Recentemente o efeito neuro-protetor da Maca foi estudado em ratos de meia idade, os quais foram submetidos a testes de aprendizagem espacial e desempenho da memória, além de teste de coordenação motora. A suplementação com Maca evidenciou aumento de proteínas das subunidades do complexo da cadeia respiratória mitocondrial no córtex, sugerindo que a melhora da função cognitiva pela Maca pode estar associada, pelo menos parcialmente, à melhora da função respiratória mitocondrial e à regulação positiva de proteínas relacionadas à autofagia no córtex. Além do mais, a suplementação de Maca melhorou significativamente a capacidade de resistência e a coordenação motora em ratos de meia idade (GUO et al., 2016).

Outro estudo sobre o efeito neuro-protetor da Maca foi realizado em embriões de peixe-zebra tratados com 1-metil-4-fenil-1, 2, 3, 6-tetra-hidropiridina (MPTP), uma neurotoxina usada para experiências em animais, que provoca os sintomas da doença de Parkinson, demonstrou que a inibição da acetilcolinesterase (AChE) e butirilcolinesterase (BuChE) foi um possível mecanismo de seu efeito neuroprotetor, e as macamidas foram identificadas como os principais compostos efetivos característicos. Devido à sua excelente solubilidade, as macamidas podem atuar no sistema endocanabinóide e apresentar atividades inibitórias da amida hidrolase de ácidos graxos (FAAH) (ZHOU et al., 2017).

A avaliação do efeito do extrato aquoso da Maca preta sobre o comprometimento da memória induzida por escopolamina em ratos machos foi conduzida por Rubio et al. (2007). Os testes de labirinto de água Morris e o teste de evitação gradual foram utilizados como avaliação, além da determinação das atividades cerebrais de acetilcolinesterase e monoamina oxidase. Os resultados demonstraram melhora nos déficits de memória induzidas pela escopolamina além de inibir a atividade de acetilcolinesterase, enquanto a atividade da monoamina oxidase não foi afetada.

Gonzales-Castañeda e Gonzales (2008) avaliaram a capacidade de proteção térmica pelo extrato aquoso de Maca, composto por glicosinolatos de benzila e polifenóis, na superfície dorsal de ratos expostos à radiação ultra-violeta. A exposição à radiação provocou aumento na espessura epidérmica da pele, enquanto a altura epidérmica dos ratos tratados com Maca foi

semelhante àqueles que não receberam radiação, sugerindo ser um meio alternativo de proteção solar.

O extrato hidroalcoólico da raiz de Maca preta foi avaliado quanto ao potencial de cicatrização em ratos diabéticos, que apresentou um aumento significativo na cicatrização da ferida bem como a diminuição da contagem de bactérias, demonstrando que a Maca pode ser utilizada como método alternativo para cicatrização de ferimentos (BRAMARA, et al. 2017).

A adulteração de um produto alimentício é uma fraude que envolve uma adição, substituição ou remoção deliberada de um ingrediente alimentar sem o conhecimento do comprador, para ganho econômico, como a Maca Peruana, que devido ao seu alto valor de mercado está susceptível à adulteração com produtos de menor valor agregado, como a farinha de arroz e principalmente o farelo de arroz, que possui coloração semelhante à Maca e não causa alteração de suas características organolépticas. Com a globalização e os sistemas de distribuição rápida, os incidentes de adulteração de alimentos podem ter repercussões internacionais com consequências de longo alcance. Portanto, existe um requisito crescente para o desenvolvimento de abordagens analíticas rápidas, de baixo custo e eficazes para testar a adulteração (RODRÍGUEZ; ROLANDELLI; BUERA, 2019; SU; SUN, 2017).

Métodos como cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia gasosa são muito utilizadas para detecção de adulteração. As principais desvantagens desses métodos são a natureza consumidora de tempo e produtora de resíduos. Métodos espectroscópicos rápidos, simples, ecológicos e relativamente baratos têm sido comumente usados como alternativas aos métodos químicos em estudos de detecção de adulteração, especificamente o estudo de espectros de infravermelho (IR) tem sido usado para muitas determinações de vários serviços e análise de alimentos (UNCU; OZEN, 2019; VERDÚ, 2016).

### **3.2 ESPECTROSCOPIA**

A espectroscopia é uma técnica que faz uso da interação da radiação eletromagnética com a matéria, e é utilizada para obter informações sobre um determinado material ou amostra. Nesta técnica, o analito se encontra em seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental. A interação com a radiação eletromagnética resulta em transição dos elétrons do material para estados de maior energia ou estado excitado. A radiação infravermelha não é suficientemente energética para causar transições eletrônicas. Porém, pode induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados com o estado eletrônico fundamental da molécula (SKOOG, 2002).

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR, do inglês Near Infrared) foi descoberta pelo cientista inglês nascido na Alemanha, Frederick William Herschel. Herschel realizou um experimento para descobrir a contribuição de cada uma das cores provenientes da luz solar branca no aumento da temperatura das substâncias, e continuou observando o que aconteceria com a temperatura após esta atingir o fim da região visível da cor vermelha da luz dispersa, colocando um termômetro além desse ponto e verificando que ainda ocorria aumento da temperatura. Ele usou termômetros de bulbo enegrecidos e prismas de vidro transparentes à radiação NIR de ondas curtas e relatou sua conquista referindo-se a essa região como "raios caloríficos" encontrados além do vermelho. Essa região foi posteriormente denominada infravermelho, usando o prefixo grego "infra", que significa "abaixo" (PASQUINI, 2003).

A técnica de espectroscopia NIR é um procedimento analítico que usa a interação da luz com a matéria para obter informações sobre propriedades, obtendo algumas vantagens quando comparado a outras formas de análise, como cromatografia líquida de alta eficiência, espectrometria de massa ou cromatografia gasosa no que diz respeito a velocidade e não-invasividade. Além disso, instrumentos portáteis podem ser usados por dias ou meses dentro ou fora do ambiente do laboratório (MOGHIMI et al., 2010; BAHRAMI et al., 2020).

É um tipo de espectroscopia que emprega energia de fóton na faixa de energia de  $2,65 \times 10^{-19}$  a  $7,96 \times 10^{-20}$  J, que corresponde à faixa de comprimento de onda de 750 a 2.500 nm (número de onda: 13.300 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta energia é suficiente para promover estímulos em moléculas apenas para seus estados vibracionais mais baixos de excitação e obter informações qualitativas e/ou quantitativas. A rapidez nas medidas (um minuto ou menos por amostra), o caráter não destrutivo, não invasivo, com alta penetração no feixe de radiação da sondagem, adequado para uso em linha, aplicação quase universal (qualquer molécula contendo ligações CH, NH, SH ou OH) e com demandas mínimas de preparação de amostras estão entre suas características mais significativas (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia NIR pode ser usada para diversas aplicações tais como prever teores da composição de alimentos, podendo ser usado como uma ferramenta em programa de melhoramento de amostras que podem ser rastreadas rapidamente, sem a necessidade de preparação (OLIVEIRA et al., 2020). É uma técnica de fácil manuseio, tendo como uma de suas vantagens a possibilidade de usar amostras intactas apresentadas diretamente no instrumento sem qualquer pré-tratamento. Além do mais, o equipamento é considerado de baixo custo quando comparado a outros instrumentos analíticos (PASQUINI, 2003).

### 3.3 COLORIMETRIA

Colorimetria é a ciência da medida da cor, iniciada com o trabalho de Young, Helmholtz e Maxwell no início do século XIX, que reconheceu os princípios da mistura de cores aditiva e subtrativa e propôs a natureza tricromática da visão de cores humana. O objetivo é a utilização de sistema numérico das cores para substituir respostas subjetivas, como “azul claro” ou “roxo escuro”, de modo que dois objetos com a mesma especificação, para um determinado conjunto de condições, sempre sejam percebidos como tendo a mesma cor nessas condições. Qualquer diferença nas descrições numéricas de duas cores semelhantes, mas não idênticas, também deve se correlacionar com a diferença de cores real avaliada pelo observador. Esse sistema de especificação de cores permite a comunicação rápida e objetiva de informações sobre cores, a especificação de tolerâncias de cores aceitáveis e a resolução de desacordos entre os observadores (GILCHRIST; NOBBS, 2017; BROADBENT, 2017).

Os colorímetros foram desenvolvidos sob a padronização da Comissão Internacional de Ecologia (CIE) uma autoridade internacional sobre luz e cor, como uma ferramenta objetiva de quantificação de cores, e o sistema CIE  $L^* a^* b^*$  tem sido utilizado em outros campos de pesquisa, como a colorimetria de alimentos. Um padrão de cores é usado para descrever as características colorimétricas de uma amostra e também para garantir uma cadeia de rastreabilidade. Algumas das vantagens desse sistema para a comparação de cores incluem a independência do dispositivo, o que significa que os mesmos valores serão obtidos mesmo quando diferentes máquinas foram usadas para processar os dados (LI; WONG; TEH, 2017; LY, et. al. 2020; IOAN, 2018).

Existem métodos atuais utilizados para determinar substâncias responsáveis pela coloração características de certos alimentos, que consistem em várias etapas, isto é, extração, saponificação e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), sendo processos lentos, caros e altamente trabalhosos. Como em muitas outras áreas da química analítica, o desenvolvimento de um método de análise mais rápido e mais barato seria benéfico. O NIRS é frequentemente usado como um método rápido e não destrutivo e, embora o custo por ensaio seja baixo, ele exige equipamentos caros e calibração trabalhosa. Por outro lado, alguns estudos correlacionam a composição dos alimentos com as medições das cores de refletância, e equações preditivas relacionando as leituras de cores ao seu conteúdo individual e total, como por exemplo, o conteúdo de carotenóide em milho, sendo estabelecidas também para a farinha de trigo e triticales (KLJAK; GRBEŠA; KAROLY, 2014).

### 3.4 MÉTODOS MULTIVARIADOS

Métodos multivariados são fundamentados em análises estatísticas simultâneas de uma série de variáveis, capaz de incorporar informações sobre a relação existente entre todas as variáveis (IZENMAN, 2013). Os métodos multivariados tornaram-se necessários devido à crescente sofisticação das técnicas instrumentais, como é o caso da espectroscopia NIR, em que as bandas presentes nos espectros surgem de sobreposições e combinações, que geram um elevado número de sinais, requerendo, por consequência, análises multivariadas para a determinação de dos componentes pretendidos (ALMEIDA, 2009).

Para tornar viável o uso de dados provenientes da espectroscopia NIR, o emprego de ferramentas da estatística tem sido imprescindível. Estas ferramentas recebem o nome de quimiometria, a qual compreende vários algoritmos estatísticos multivariados, tais como a análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Components Analysis) (TEYE, 2019). A combinação da tecnologia NIR com análise multivariada permite o processamento de todos os dados de absorção registrados.

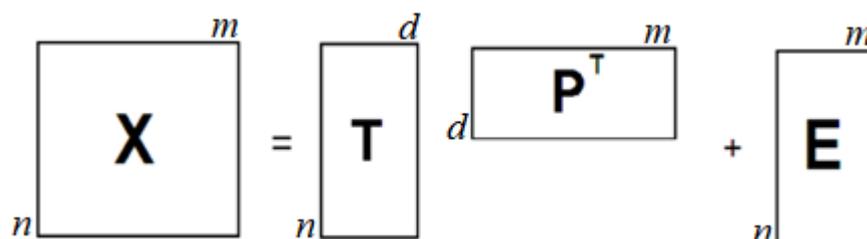
A análise de componentes principais (PCA), que é um método de análise multivariada comumente usado, pode ser útil na detecção de relações entre as variáveis estudadas e, portanto, na extração de informações úteis em dados espectrais, na compreensão da causa das variações e na solução de problemas de resposta múltipla (GIULIANI, 2017).

A PCA tem por objetivo reduzir o número de dimensões de um conjunto de dados sem a perda de informações importantes, obtendo um número menor de novas variáveis (componentes principais) que facilite a interpretação dos dados. Baseia-se na transformação das variáveis originais em uma matriz de dados onde as linhas representam as amostras e as colunas as variáveis, em novas variáveis não correlacionadas, chamadas componentes principais, que são combinações lineares das variáveis originais. Quando o número de componente principal é significativamente menor que o número de variáveis inicial obtém-se uma compressão dos dados sem perda da informação, proporcionando uma melhor visualização do conjunto de dados. O cálculo utilizado na PCA baseia-se na decomposição de uma matriz qualquer “**X**” em um produto de duas matrizes menores **T** e **P**, conforme expresso pela Equação 1 (LOPES et al., 2010):

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

Sendo  $\mathbf{X}$  a matriz original com  $n$  linhas e  $m$  colunas;  $\mathbf{T}$  a matriz escores com  $n$  linhas e  $d$  colunas,  $\mathbf{P}^T$  a transposta da matriz de pesos com  $m$  colunas e  $d$  linhas e  $\mathbf{E}$  a matriz de resíduos que contém a fração da informação que não é modelado/explicado pelas componentes principais. A Figura 2 ilustra a decomposição da matriz  $\mathbf{X}$  de dimensão  $(n \times m)$  pela análise de componentes principais (LOPES et al., 2010).

Figura 2 - Representação esquemática da decomposição de uma matriz  $\mathbf{X}$  em PCA


$$\begin{array}{c} m \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{X} = \begin{array}{c} d \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{T} \begin{array}{c} m \\ \square \\ d \end{array} \mathbf{P}^T + \begin{array}{c} m \\ \square \\ n \end{array} \mathbf{E}$$

Fonte: LOPES et al. (2010, p. 3).

Idealmente, o número de PCs deveria ser igual ao número de espécies químicas presentes na amostra. Isso permite que técnicas quimiométricas que empregam PCA possam ser utilizadas em circunstâncias onde se deseja determinar apenas algumas espécies de interesse em um meio complexo (CELLONI, 2014).

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Amostragem**

Foram adquiridas 9 amostras diferentes de Maca Peruana no comércio de Campo Mourão e Região, na forma de pó finamente dividido (a granel) e em cápsulas, totalizando 9 diferentes amostras. A aquisição das amostras foi realizada durante o período de novembro de 2018 a fevereiro de 2019. Ainda no comércio local, foram adquiridas 1 amostra de farelo de arroz e 1 amostra de farinha de arroz para fins de adulteração.

### **4.2 Preparo das amostras**

As amostras de Maca Peruana foram separadamente adulteradas com farinha de arroz e farelo de arroz, nas proporções de 25%, 50% e 75%, resultando em um total de 65 amostras. As pesagens foram realizadas em balança analítica modelo 2204 Bioscale, acondicionadas em sacos plásticos individuais, devidamente identificadas e armazenadas sob refrigeração para evitar possíveis alterações em seus constituintes.

## **4.3 ANÁLISES DAS AMOSTRAS**

### **4.3.1 Infravermelho Próximo**

Os espectros NIR foram adquiridos utilizando-se espectrofotômetro MicroNIR JDSU 1700®, no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) Câmpus Campo Mourão, utilizando-se 20 *scans* para cada espectro. As amostras foram retiradas do refrigerador uma hora antes do início das medidas para atingirem a temperatura ambiente. De cada amostra foram produzidas 10 réplicas, sendo o espectro médio das 10 medidas utilizado como representante de cada amostra para todo o tratamento de dados. As medidas foram tomadas com as amostras dentro de embalagens plásticas, sendo o mesmo procedimento usado para a calibração de 100% de reflectância (com a esfera de reflectância igualmente embalada em plástico).

### **4.4 Colorimetria**

A colorimetria é a ciência da medida de cor, e envolve a substituição de resposta subjetiva por um sistema numérico objetivo com 3 coordenadas. Os padrões de cores são

instrumentos oficialmente reconhecidos, contendo cores padronizadas (puras e proporções de misturas), sendo usados para descrever as características colorimétricas de uma amostra (IOAN, 2018; GILCHRIST; NOBBS, 2017). Paralelo à análise de infravermelho próximo, foram realizadas medições de cor de todas as amostras puras e adulteradas, separadamente, utilizando o colorímetro BrasEq MiniScan EZ. As análises foram realizadas no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de alimentos (PPGTA) e em triplicata, onde obteve-se as médias para posterior tratamento dos dados. Os resultados obtidos através do colorímetro são apresentados pelas siglas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , e podem ser interpretadas como:

$L^*$ : luminosidade, onde valores mais próximos de 100 representam amostras mais claras;

$a^*$ : valores positivos, tonalidade predominante para o vermelho e valores negativos, tonalidade predominante para o verde;

$b^*$ : valores positivos, tonalidade predominante para o amarelo e valores negativos, tonalidade predominante para o azul (GILCHRIST; NOBBS, 2017).

#### 4.5 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

Os procedimentos quimiométricos adotados foram principalmente relacionados à eliminação de ruídos e informações irrelevantes. Foram utilizadas as estratégias de correção de espalhamento multiplicativo (MSC, do inglês Multi-Scattering Correction) e variação normal padrão (SNV, do inglês Standard Normal Variate), sendo estes comparados com os tratamentos realizados sem nenhum processamento. Os dados foram tratados centrando-se na média e auto escalonados a fim de se comparar quais respostas proveriam mais informações com relação as diferenças entre as amostras.

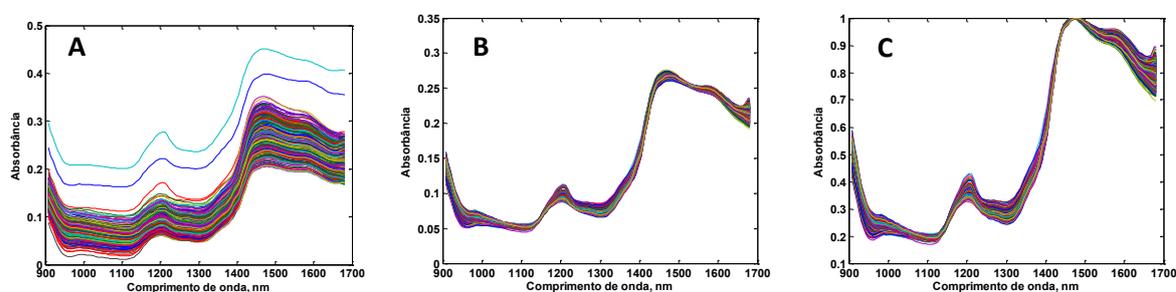
Após os pré-processamentos, aplicou-se a PCA na matriz de dados contendo as amostras puras, os adulterantes puros e as amostras adulteradas nas diferentes proporções. Neste caso, a finalidade foi separar amostras de acordo com a pureza, objetivando-se visualizar amostras menos adulteradas (25% de adulterantes) mais próximas das amostras puras e as mais adulteradas (75% de adulterantes) mais próximas da farinha de arroz e do farelo de arroz. Os dados espectrais foram processados no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) Câmpus Campo Mourão, utilizando ambiente Matlab R2017® e PLS Toolbox 7.8® fornecidos pela EMBRAPA Solos do Rio de Janeiro.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise espectroscópica

A Figura 3 apresenta os espectros NIR obtidos para as amostras puras, para os adulterantes e para as misturas, de modo que se encontram em (A) espectros brutos, (B) espectros processados com correção de espalhamento multiplicativo (MSC) e (C) após normalização de intensidade (dividindo-se todos os sinais pelo espectro mais intenso). A matriz com todos os espectros apresentou dimensionalidade elevada, sendo constituída por 650 amostragens (linhas) por 125 variáveis (colunas), sendo 90 destas amostragens referentes aos espectros para as amostras puras de Maca, 10 espectros de farinha de arroz, 10 espectros de farelo de arroz, 270 espectros das misturas (amostras com adulterantes) em 3 proporções para farinha de arroz e 270 espectros referentes as amostras adulteradas com farelo de arroz igualmente nas 3 proporções. As 125 colunas da matriz representam as variáveis medidas.

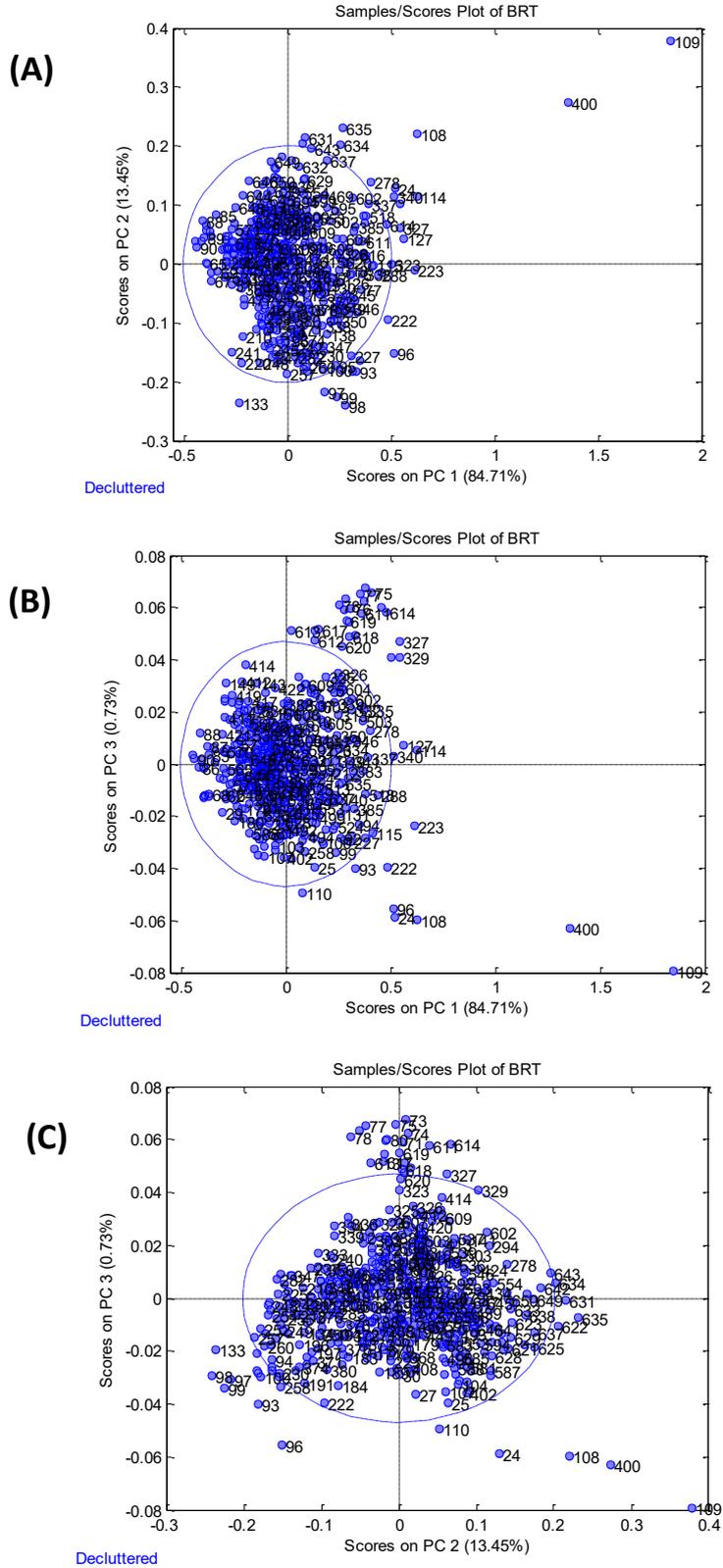
Figura 3 - Espectros totais NIR do conjunto de dados (A) brutos, (B) após MSC e (C) após normalização



Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 4 traz os scores da PCA aplicada aos espectros apresentados na Figura 3 (A). Para facilitar a descrição a seguir, sugere-se a observação do Apêndice I, ao fim do documento. Observa-se que, dada a quantidade de amostras, não é possível inferir com clareza sobre a eficiência da separação obtida, ainda que se utilize (A) PC1 (84,71%) vs PC2 (13,45%), (B) PC1 (84,71%) vs PC3 (0,73%) e (C) PC2 (13,45%) vs PC3 (0,73%). Os valores de percentagens entre parênteses apresentam a variância explicada por cada PC.

Figura 4 - Scores de PCA para a matriz de dados brutos totais.

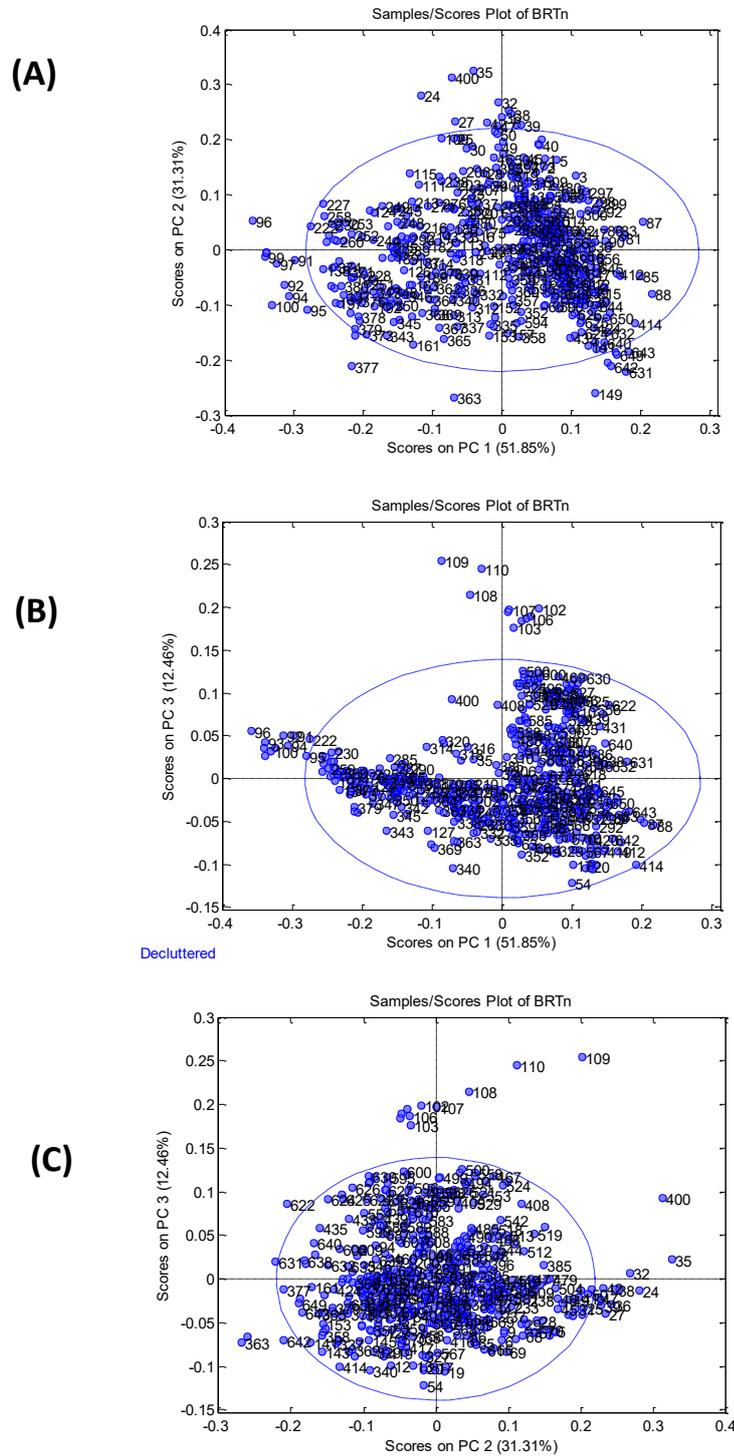


Fonte: Autoria própria (2020).

Para testar a eficiência dos processamentos dos dados, a PCA foi aplicada nos espectros após correção de espalhamento multiplicativo (MSC) e normalização, ou seja, aplicando-se PCA nos espectros apresentados pela Figura 3 (C). A Figura 5 traz o resultado da aplicação de PCA aos dados da Figura 3 C, sendo a variância explicada (A) PC1 (51,85%) vs PC2 (31,31%), (B) PC1 (51,85%) vs PC3 (12,48%) e (C) PC2 (31,31%) vs PC3 (12,48%). O efeito de se corrigir o espalhamento multiplicativo permite a verificação de uma separação mais adequada do que aquela apresentada quando PCA é aplicada aos dados brutos (Figura 4). No entanto, considera-se que ainda não é possível verificar com clareza uma eficiência de separação devido a quantidade de amostras. No entanto, sabendo que os números de 1 até 90 são referentes às amostras de Maca pura, que de 91 até 100 referem-se às amostras de farinha de arroz pura e que aquelas de 101 até 110 são referentes às amostras de farelo de arroz puro, pode-se notar que há um deslocamento de amostras no sentido de seus contaminantes, apontado pela Figura 5 (B), destacada na sequência.

Em seguida, para tentar facilitar a visualização das amostras, foram obtidas as médias espectrais, e os espectros estão apresentados na Figura 6.

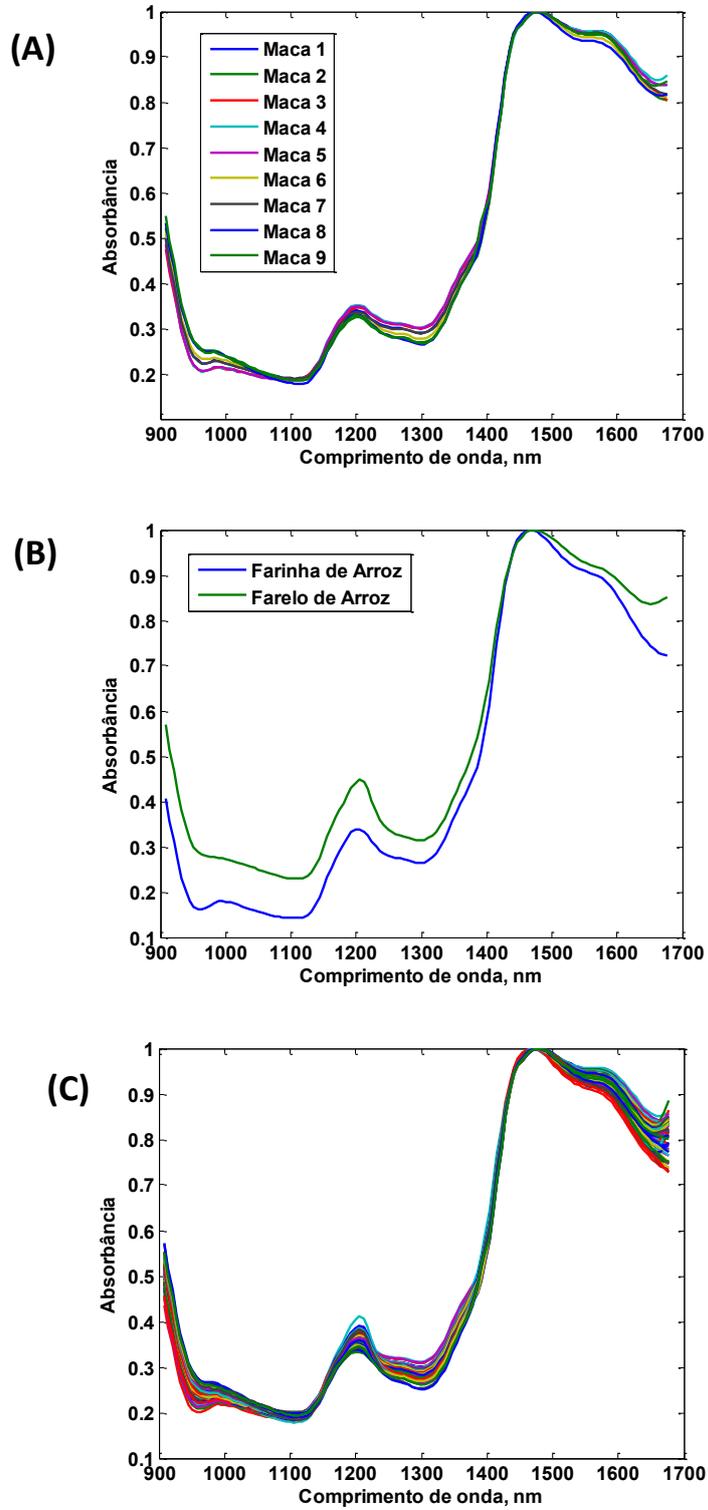
Figura 5 - Scores de PCA para a matriz de dados total com correção de espalhamento multiplicativo



Fonte: Aatoria própria (2020).



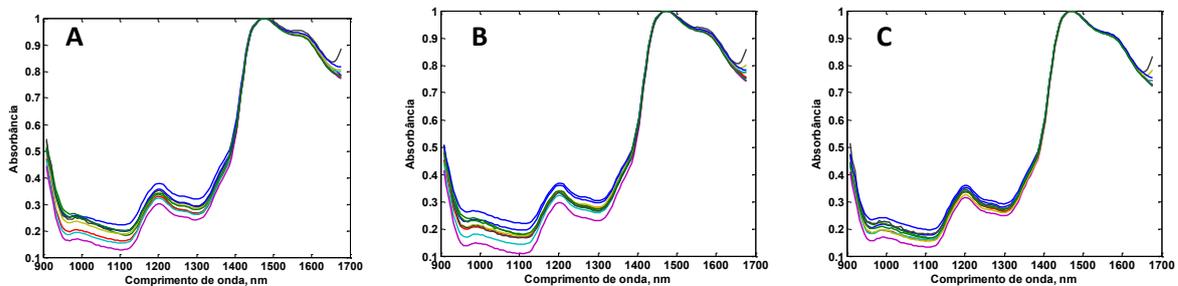
Figura 6 - Espectros médios normalizados na região NIR das amostras de (A) Maca puras, (B) Farinha (—) e de Farelo de arroz (—) e (C) todas as amostras medidas.



Fonte: Autoria própria (2020).

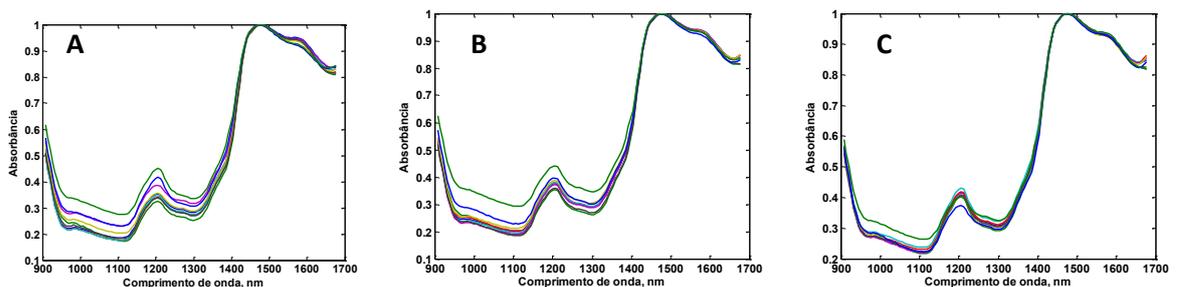
Para tentar observar a eficiência em detectar adulteração com relação aos teores adicionados, as misturas foram separadas de acordo com a percentagem de adulteração (25%, 50% e 75% de adulerante), e os espectros estão apresentados nas Figuras 7 e 8. A Figura 7 apresenta os espectros médios normalizados para as amostras de Maca Peruana adulteradas com farinha de arroz nas proporções de (A) 25%, (B) 50% e (C) 75%, enquanto a Figura 8 apresenta os espectros médios normalizados para as amostras de Maca Peruana adulteradas com farelo de arroz nas proporções de (A) 25%, (B) 50% e (C) 75%.

Figura 7 - Espectros médios e normalizados na região NIR das amostras de Maca peruana adulteradas com **farinha de arroz** nas proporções de (A) 25%, (B) 50% e (C) 75%



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 8 - Espectros médios e normalizados na região NIR das amostras de Maca peruana adulteradas com **farelo de arroz** nas proporções de (A) 25%, (B) 50% e (C) 75%

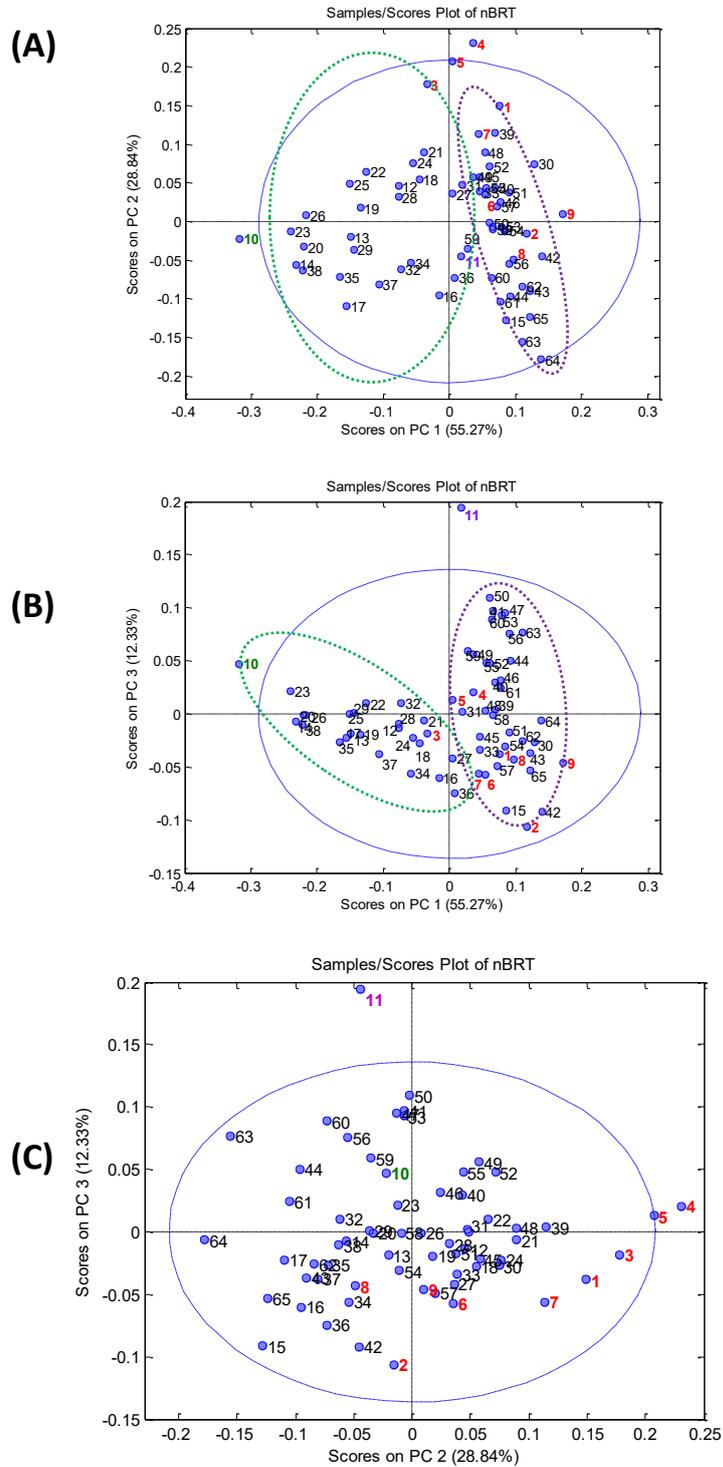


Fonte: Autoria própria (2020).

Para a análise dos dados, inicialmente tentou-se verificar a capacidade de separação a partir da avaliação de todos os dados médios juntos, utilizando-se em uma única matriz de dados todos os espectros médios das Macas puras, dos contaminantes puros e de todas as misturas (25%, 50% e 75%, tanto de farinha quanto de farelo de arroz), denominada de matriz de dados médios total. Foi aplicada a PCA matriz de dados médios total após correção de espalhamento

multiplicativo, resultando nos gráficos de *scores* apresentados na Figura 9. A Tabela 1 apresenta a descrição das amostras.

Figura 9 - *Scores* de PCA para a matriz de dados com correção de espalhamento multiplicativo, com scores para (A) PC1 vs PC2, (B) PC1 vs PC3 e (C) PC2 vs PC3



Fonte: Autoria própria (2020).

\*De 1 a 9: Macas puras; 10: farinha de arroz pura; 11: farelo de arroz puro; de 12 até 38: misturas das Macas com farinha de arroz; de 39 até 65: misturas das Macas com farelo de arroz.

Tabela 1 - Descrição das amostras para identificação após a PCA

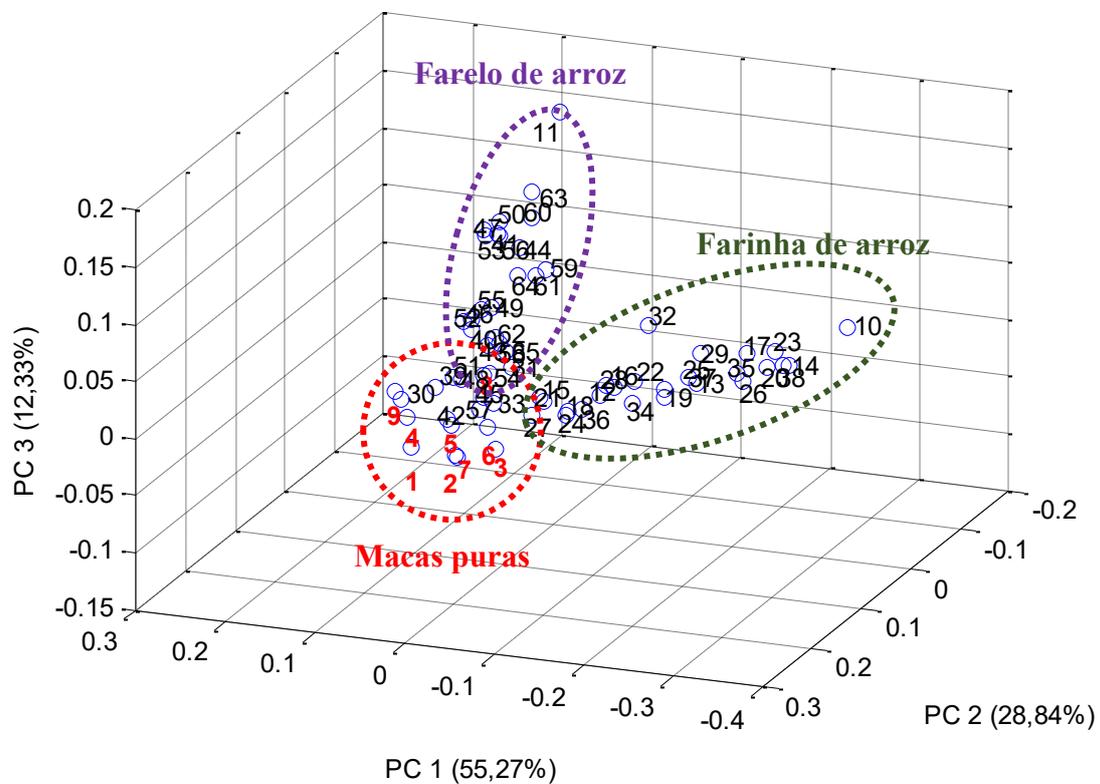
<b>Nº</b>	<b>Amostra</b>	<b>Nº</b>	<b>Amostra</b>	<b>Nº</b>	<b>Amostra</b>
<b>1</b>	Maca 1 pura	<b>12</b>	Maca 1 + 25% FN	<b>39</b>	Maca 1 + 25% FL
<b>2</b>	Maca 2 pura	<b>13</b>	Maca 1 + 50% FN	<b>40</b>	Maca 1 + 50% FL
<b>3</b>	Maca 3 pura	<b>14</b>	Maca 1 + 75% FN	<b>41</b>	Maca 1 + 75% FL
<b>4</b>	Maca 4 pura	<b>15</b>	Maca 2 + 25% FN	<b>42</b>	Maca 2 + 25% FL
<b>5</b>	Maca 5 pura	<b>16</b>	Maca 2 + 50% FN	<b>43</b>	Maca 2 + 50% FL
<b>6</b>	Maca 6 pura	<b>17</b>	Maca 2 + 75% FN	<b>44</b>	Maca 2 + 75% FL
<b>7</b>	Maca 7 pura	<b>18</b>	Maca 3 + 25% FN	<b>45</b>	Maca 3 + 25% FL
<b>8</b>	Maca 8 pura	<b>19</b>	Maca 3 + 50% FN	<b>46</b>	Maca 3 + 50% FL
<b>9</b>	Maca 9 pura	<b>20</b>	Maca 3 + 75% FN	<b>47</b>	Maca 3 + 75% FL
<b>10</b>	Farinha de arroz pura (FN)	<b>21</b>	Maca 4 + 25% FN	<b>48</b>	Maca 4 + 25% FL
<b>11</b>	Farelo de arroz puro (FL)	<b>22</b>	Maca 4 + 50% FN	<b>49</b>	Maca 4 + 50% FL
		<b>23</b>	Maca 4 + 75% FN	<b>50</b>	Maca 4 + 75% FL
		<b>24</b>	Maca 5 + 25% FN	<b>51</b>	Maca 5 + 25% FL
		<b>25</b>	Maca 5 + 50% FN	<b>52</b>	Maca 5 + 50% FL
		<b>26</b>	Maca 5 + 75% FN	<b>53</b>	Maca 5 + 75% FL
		<b>27</b>	Maca 6 + 25% FN	<b>54</b>	Maca 6 + 25% FL
		<b>28</b>	Maca 6 + 50% FN	<b>55</b>	Maca 6 + 50% FL
		<b>29</b>	Maca 6 + 75% FN	<b>56</b>	Maca 6 + 75% FL
		<b>30</b>	Maca 7 + 25% FN	<b>57</b>	Maca 7 + 25% FL
		<b>31</b>	Maca 7 + 50% FN	<b>58</b>	Maca 7 + 50% FL
		<b>32</b>	Maca 7 + 75% FN	<b>59</b>	Maca 7 + 75% FL
		<b>33</b>	Maca 8 + 25% FN	<b>60</b>	Maca 8 + 25% FL
		<b>34</b>	Maca 8 + 50% FN	<b>61</b>	Maca 8 + 50% FL
		<b>35</b>	Maca 8 + 75% FN	<b>62</b>	Maca 8 + 75% FL
		<b>36</b>	Maca 9 + 25% FN	<b>63</b>	Maca 9 + 25% FL
		<b>37</b>	Maca 9 + 50% FN	<b>64</b>	Maca 9 + 50% FL
		<b>38</b>	Maca 9 + 75% FN	<b>65</b>	Maca 9 + 75% FL

Fonte: Autoria própria (2020).

Em nenhuma das opções foi possível afirmar com clareza sobre uma separação evidente. Portanto, optou-se pela junção das 3 componentes principais para a verificação de uma possível separação. Assim, a Figura 10 apresenta os scores em 3 dimensões para PC 1 x PC 2 x PC3.

Figura 10 - Scores de aplicação de PCA nos espectros médios das amostras de Maca Peruana.

De 1 a 9: Macas puras; 10: farinha de arroz pura; 11: farelo de arroz puro; de 12 até 38: misturas das Macas com farinha de arroz; de 39 até 65: misturas das Macas com farelo de arroz

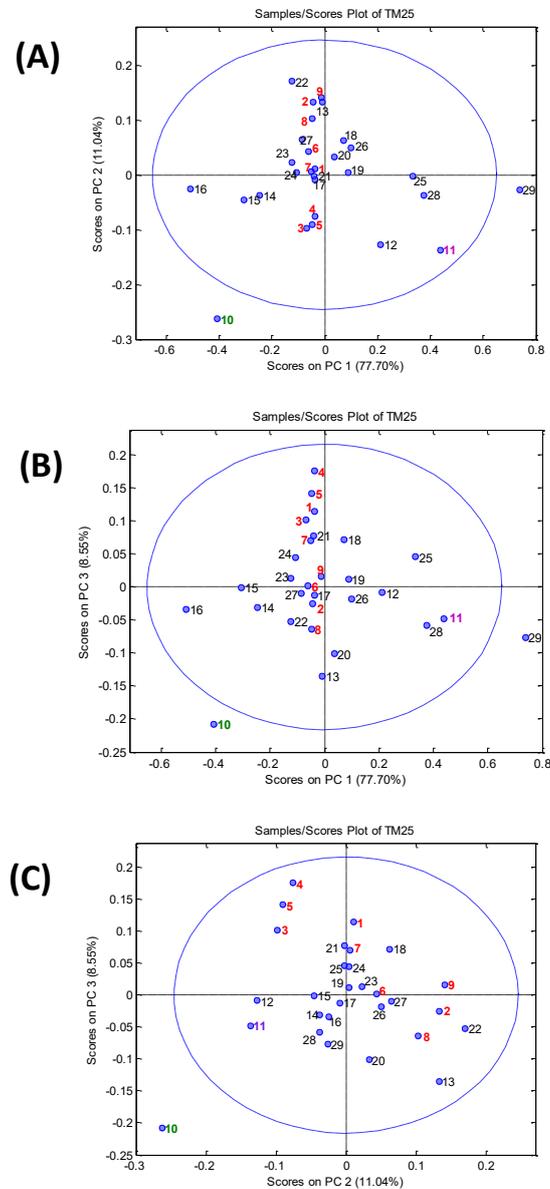


Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da Figura 10 fica evidenciado que há uma tendência de separação, na qual a maioria das amostras com menor percentagem de adulteração (25%) fica próxima das amostras puras, enquanto a maioria daquelas com maior grau de adulteração (75%) se aproxima dos respectivos adulterantes. Logo, pode-se afirmar que a espectroscopia NIR aplicada em conjunto com a análise de componentes principais foi capaz de diferenciar entre amostras puras de misturas de Maca com adulterantes de forma efetiva.

Para aprofundar os estudos, decidiu-se por estudar as proporções de adulteração separadamente, ou seja, uma matriz contendo apenas as amostras com 25% de adulteração, outra para 50% de adulteração e uma terceira para 75% de adulteração. Foram novamente testados processamentos nos dados espectrais para correção de espalhamento multiplicativo (MSC) e desvio normal padrão (SNV). A Tabela 2 apresenta a identificação das amostras de acordo com os números observados na Figura 11.

Figura 11 - Scores de PCA para a matriz de dados com correção de espalhamento multiplicativo e desvio padrão normal para as misturas com 25% de adulteração



Fonte: Autoria própria (2020).

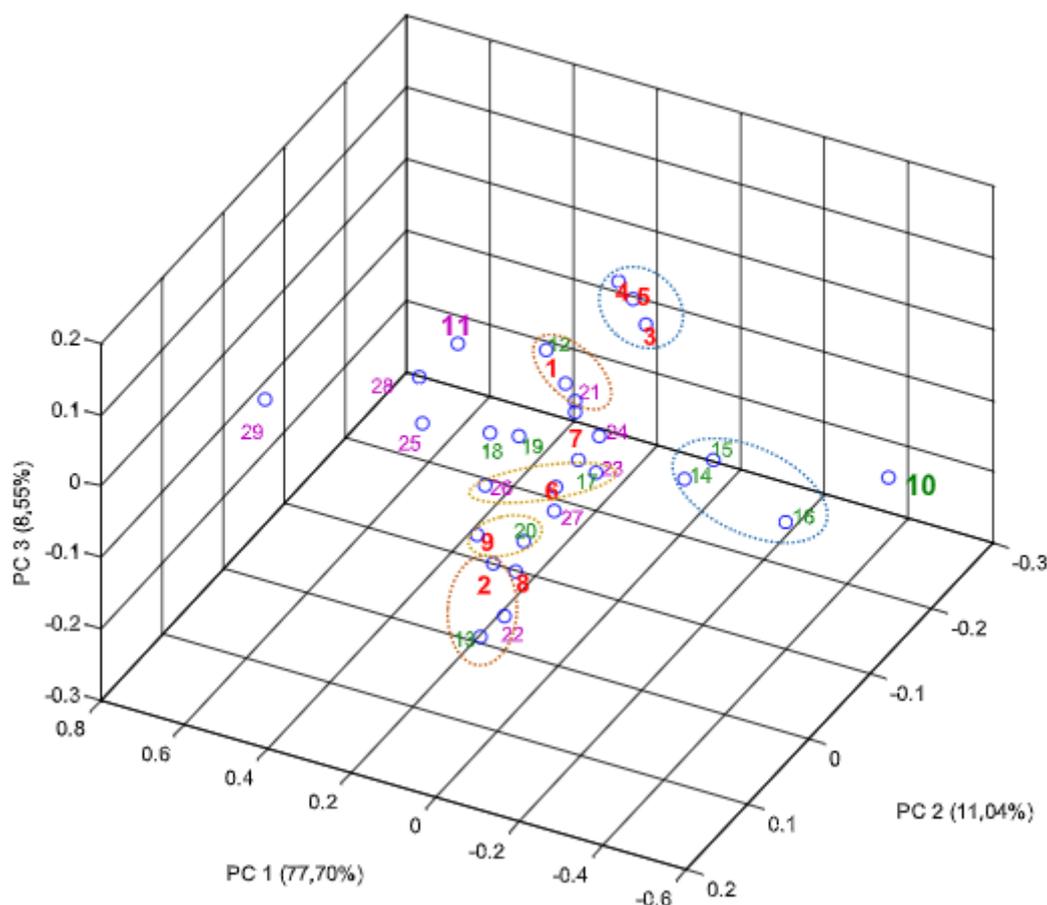
Tabela 2 - Descrição das amostras com 25% de adulteração para identificação após a PCA

Nº	Amostra	Nº	Amostra	Nº	Amostra
<b>1</b>	Maca 1 pura	<b>12</b>	Maca 1 + 25% FN	<b>21</b>	Maca 1 + 25% FL
<b>2</b>	Maca 2 pura	<b>13</b>	Maca 2 + 25% FN	<b>22</b>	Maca 2 + 25% FL
<b>3</b>	Maca 3 pura	<b>14</b>	Maca 3 + 25% FN	<b>23</b>	Maca 3 + 25% FL
<b>4</b>	Maca 4 pura	<b>15</b>	Maca 4 + 25% FN	<b>24</b>	Maca 4 + 25% FL
<b>5</b>	Maca 5 pura	<b>16</b>	Maca 5 + 25% FN	<b>25</b>	Maca 5 + 25% FL
<b>6</b>	Maca 6 pura	<b>17</b>	Maca 6 + 25% FN	<b>26</b>	Maca 6 + 25% FL
<b>7</b>	Maca 7 pura	<b>18</b>	Maca 7 + 25% FN	<b>27</b>	Maca 7 + 25% FL
<b>8</b>	Maca 8 pura	<b>19</b>	Maca 8 + 25% FN	<b>28</b>	Maca 8 + 25% FL
<b>9</b>	Maca 9 pura	<b>20</b>	Maca 9 + 25% FN	<b>29</b>	Maca 9 + 25% FL
<b>10</b>	Farinha de arroz pura (FN)				
<b>11</b>	Farelo de arroz puro (FL)				

Fonte: Autoria própria (2020).

Nenhuma das combinações testadas foi eficiente para separar entre as amostras puras e as contaminadas. Assim, fez-se novamente uma tentativa de visualização em 3 dimensões para os dados, como mostra a Figura 12. No entanto, não foi possível observar com clareza a diferenciação entre as amostras puras daquelas adulteradas. Acredita-se que a dificuldade de separação está relacionada com a predominância dos teores de Maca, já que este é o constituinte majoritário das amostras. Apesar disso, foi possível perceber que as amostras compostas pela mesma Maca tendem a se associar, ainda que a separação não seja eficiente em termos de relação com os adulterantes. Por exemplo, observando-se a tabela 2, pode-se esperar que as amostras simbolizadas por 1 (Maca 1), 12 (Maca 1 + Farinha de Arroz) e 21 (Maca 1 + Farelo de Arroz) tenham mais semelhanças do que diferenças. Este resultado é confirmado na Figura 12.

Figura 12 - Scores de PCA aplicada aos espectros de Maca peruana pura (●), da farinha de arroz (●), do farelo de arroz (●) e das misturas com 25% de adulteração

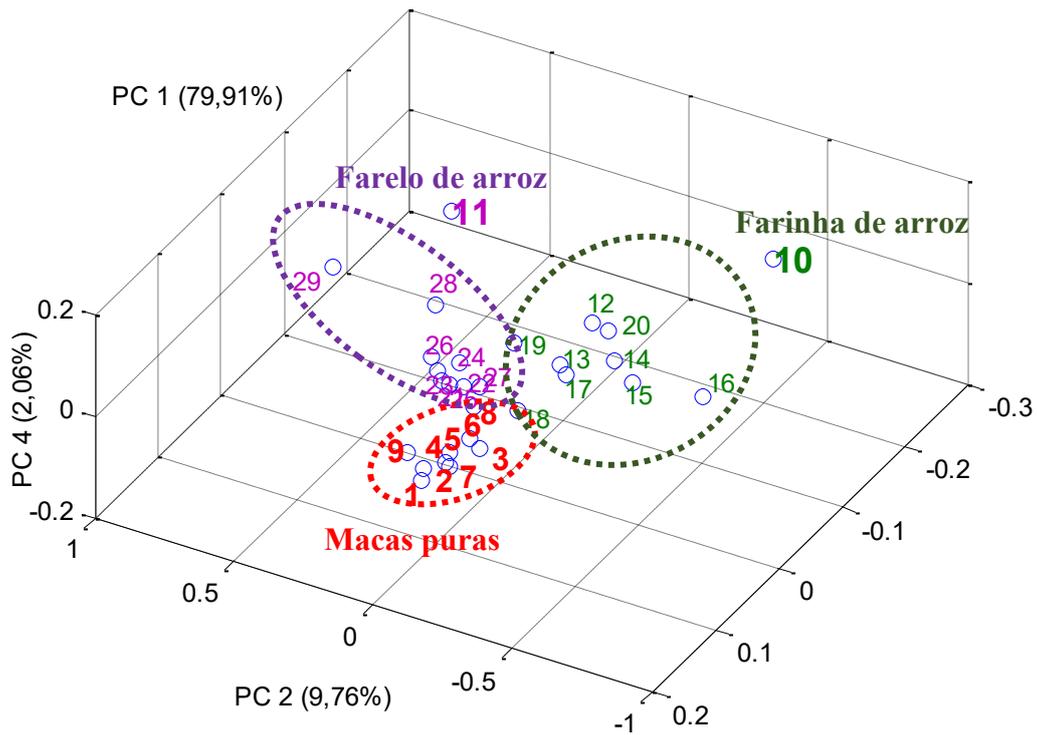


Fonte: Autoria própria (2020).

Procedeu-se da mesma forma para as amostras adulteradas com 50% de farinha e farelo de arroz. A análise de componentes principais, aplicada aos dados centrados na média e com correção de espalhamento multiplicativo, resultou no gráfico de scores apresentados na Figura 13. Neste caso, verificou-se a eficiência de separação pela formação de 3 grupos distintos: o grupo das amostras puras e daquelas adulteradas, dispersas na direção dos respectivos adulterantes (farinha de arroz, amostra 10, e farelo de arroz, amostra 11). Destaca-se o fato de que neste caso explorou-se até a PC 4, uma vez que a combinação PC 1 (79,91%) x PC 2 (9,76%) x PC 4 (2,06%) apresentou a melhor separação. A PC 1 foi responsável pela separação das amostras adulteradas daquelas puras. Já a combinação de PC 2 x PC 4 permitiu a visualização da separação entre os adulterantes. A Figura 14 traz os *loadings* responsáveis pela separação produzida. Assim, é possível afirmar que as regiões de 1200 e 1400 nm são cruciais para definir a diferença entre as amostras adulteradas e as puras, mas que se deve atentar

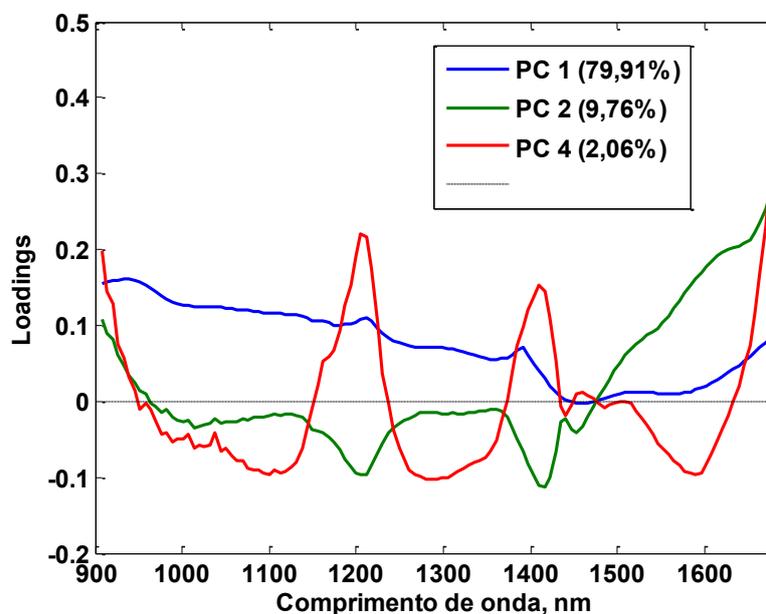
principalmente para a região entre 950 e 1150 nm, uma vez que esta é a região de maior importância para PC 1, responsável por diferenciar amostras puras de amostras adulteradas.

Figura 13 - Scores de PCA aplicada aos espectros de Maca Peruana pura (●), da farinha de arroz (●), do farelo de arroz (●) e das misturas com 50% de adulteração



Fonte: Aatoria própria (2020).

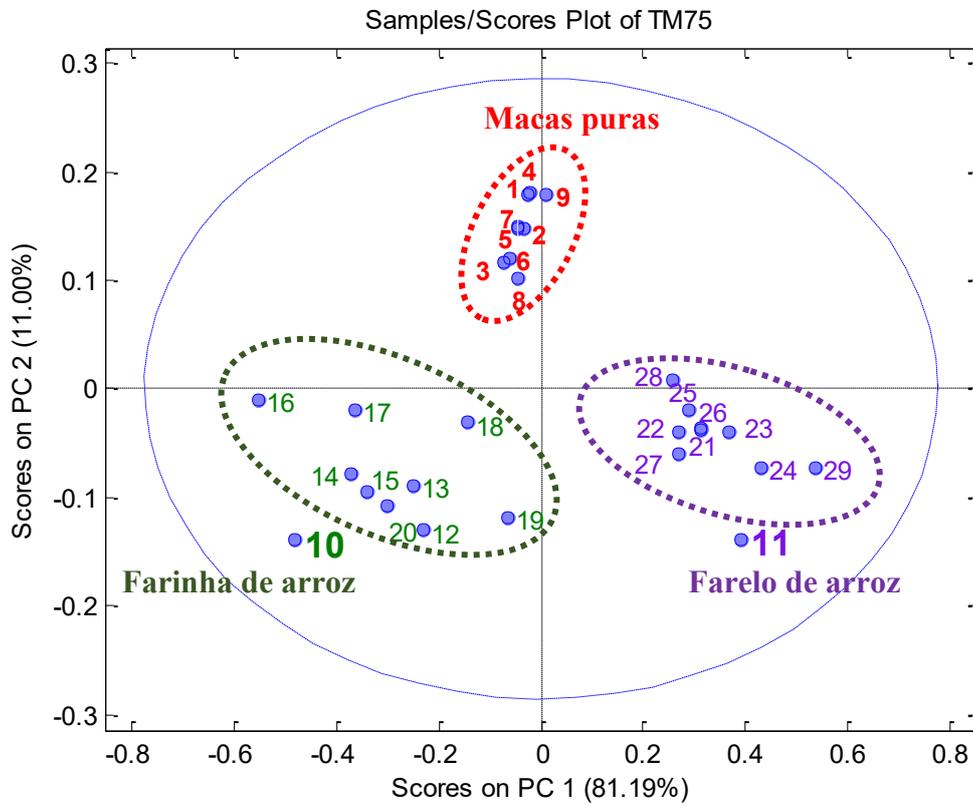
Figura 14 - *Loadings* de PCA aplicada aos espectros referentes as amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz, farelo de arroz e das misturas com 50% de adulteração



Fonte: Autoria própria (2020).

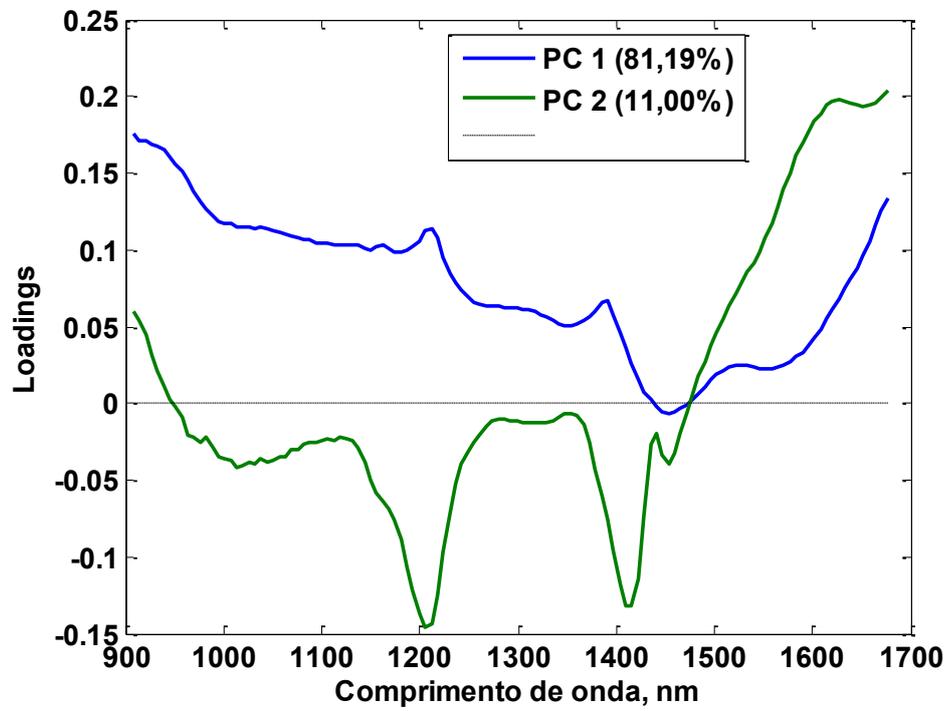
Por fim, verificou-se a capacidade de distinguir entre as amostras quando adulteradas com 75% de adulterantes. A Figura 15 apresenta os *scores* obtidos a partir da aplicação de PCA nos dados espectrais relativos aos espectros de (●) Maca Peruana pura da (●) farinha de arroz, do (●) farelo de arroz e das misturas com 75% de adulteração. Para este caso, a separação ficou evidenciada na contraposição entre PC 1 (81,19%) e PC 2 (11,00%). Os resultados indicam que quando a amostra está adulterada em grau elevado (acima de 50%), a adulteração é facilmente detectada utilizando-se espectroscopia de infravermelho. A Figura 16 apresenta os *loadings* de PC 1 e PC 2, responsáveis pela separação apresentada, mostrando que a região entre 950 e 1150 nm é a região mais importante para diferenciação entre os tipos de contaminante. Neste caso, como a PC 2 foi a responsável por separar amostras puras de amostras adulteradas, pode-se afirmar que as bandas logo acima de 1200 e de 1400 nm são responsáveis por diferenciar entre amostras puras e amostras adulteradas.

Figura 15 - Scores de PCA aplicada aos espectros de Maca Peruana pura (●), da farinha de arroz (●), do farelo de arroz (●) e das misturas com 75% de adulteração



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 16 - *Loadings* de PCA aplicada aos espectros referentes as amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz, farelo de arroz e das misturas com 75% de adulteração

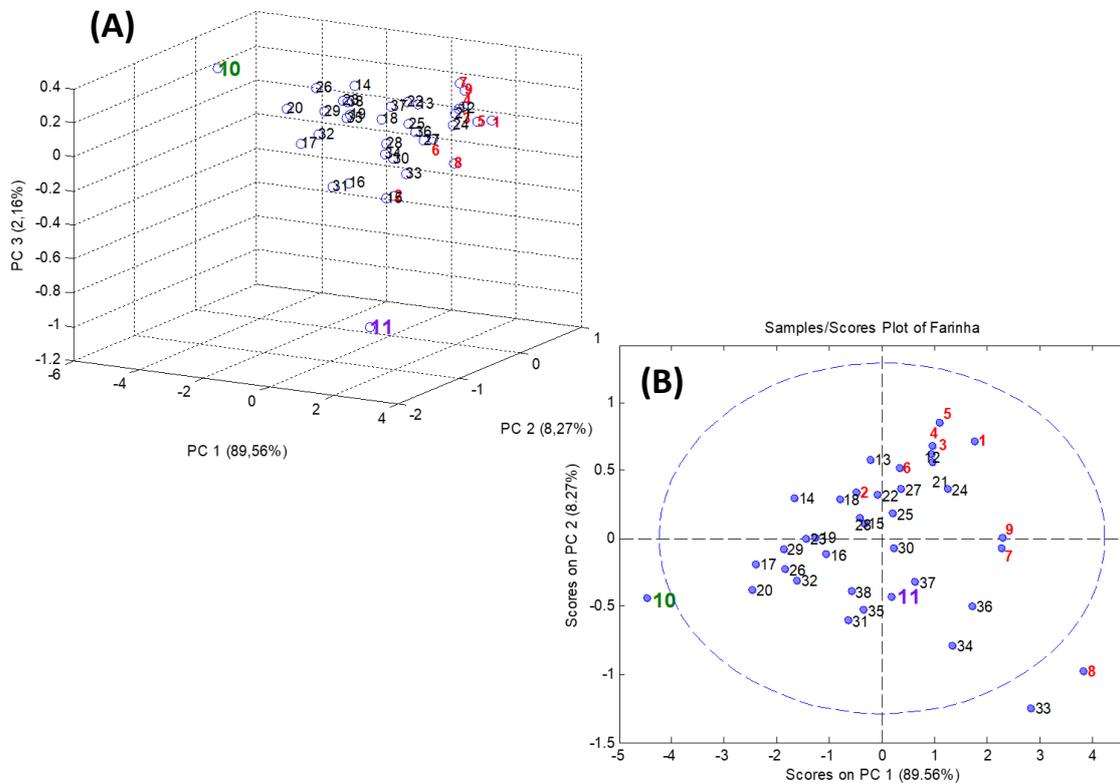


Fonte: Autoria própria (2020).

## 5.2 Análise Colorimétrica

A fim de se propor uma análise rápida e de baixo custo para detecção de adulteração, testou-se a análise por colorimetria. Após a medição da cor de todas as amostras em triplicata, obteve-se a média das três medidas, e os resultados estão apresentados na tabela 3 para as amostras adulteradas com adição de farinha de arroz e na tabela 4 para adição de farelo de arroz. Para fins de comparação de eficiência de separação das amostras, fez-se a análise de componentes principais para os dados obtidos, separando-se as análises para as misturas com farinha de arroz daqueles obtidos da mistura com farelo de arroz. Assim, a Figura 17 apresenta os scores de PC 1 vs PC 2 vs PC 3 obtidos para a aplicação de PCA nos dados das amostras adulteradas com farinha de arroz.

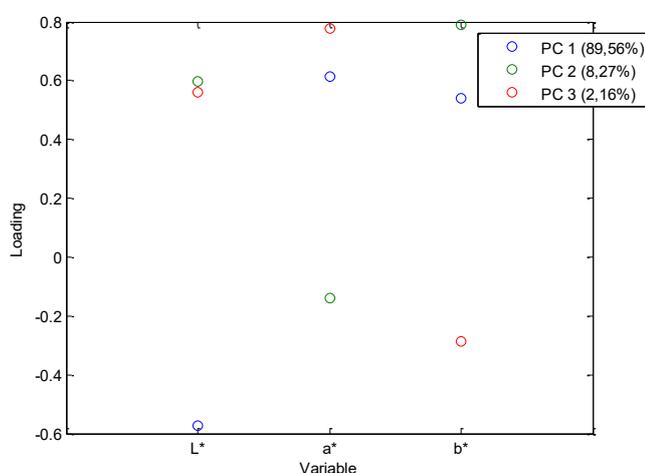
Figura 17 - Scores de PCA aplicada aos dados de colorimetria das amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz pura, farelo de arroz puro e das amostras adulteradas com farinha de arroz. (A) PC 1 vs PC 2 vs PC 3 e (B) PC 1 vs PC 2



Fonte: Autoria própria (2020).

Com as informações da tabela 4, é sabido que o ponto de número 11 representa a amostra de farelo de arroz. Assim, a Figura 17 (A) deixa evidente que a amostra em questão é diferente das demais, sendo esta facilmente separada em PC 3. De forma geral, verifica-se que as amostras adulteradas com farinha de arroz não são facilmente separadas das amostras puras, o que se pode atribuir principalmente ao baixo percentual de adulteração das amostras que não são separadas eficientemente. Observa-se, por exemplo, que as amostras 12, 18, 21, 24 e 27 aparecem próximas as amostras puras. Porém, ao se observarem as composições (tabela 3), fica evidenciado que se trata das relativas amostras puras. Mesmo a amostra 33, localizada próxima a amostra 8, trata-se da amostra 8 adulterada com 25% de farinha de arroz. Para descrever os efeitos causados pela adulteração em relação a cor das amostras, a Figura 18 traz os *loadings* responsáveis pela separação verificada.

Figura 18 - *Loadings* de PCA aplicada aos dados de colorimetria das amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz pura, farelo de arroz puro e das amostras adulteradas com farelo de arroz



Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da informação dos *loadings*, observa-se que a amostra 11, separada por PC 3, se diferencia das outras pelo parâmetro  $a^*$ , ou seja, sabendo que o parâmetro  $L^*$  traz informações a respeito da luminosidade, onde valores mais próximos de 100 representam amostras mais claras, o parâmetro  $a^*$  traz em seus valores positivos predominância para o tons de vermelho enquanto valores negativos implicam em tonalidade predominante para o verde, e o parâmetro  $b^*$ , em valores positivos, tonalidade predominante para o amarelo e valores negativos tonalidade predominante para o azul (GILCHRIST; NOBBS, 2017), pode-se afirmar

que a amostra de farelo de arroz se diferencia por apresentar tonalidade mais próxima do vermelho com relação as demais amostras.

Tabela 3: Resultados das análises de cor das amostras puras e adulteradas com farinha de arroz

Nº	Amostra	L*	a*	b*
1	Maca 1 pura	78,4567	7,7433	27,5767
2	Maca 2 pura	83,1667	4,3300	22,3700
3	Maca 3 pura	81,2267	6,7767	25,7533
4	Maca 4 pura	81,2267	6,7767	25,7533
5	Maca 5 pura	81,0600	6,7967	26,7100
6	Maca 6 pura	82,0733	5,8300	24,3600
7	Maca 7 pura	75,5633	9,1000	26,1300
8	Maca 8 pura	66,8533	10,6733	27,2233
9	Maca 9 pura	75,6433	8,9767	26,2933
10	Farinha de arroz pura (FN)	95,1533	0,9867	11,4800
11	Farelo de arroz puro (FL)	76,6533	4,3333	22,9100
12	Maca 1 + 25% FN	81,1900	6,7800	25,5867
13	Maca 1 + 50% FN	84,5633	5,4300	23,1867
14	Maca 1 + 75% FN	88,5400	3,9267	19,2600
15	Maca 2 + 25% FN	81,6367	4,6967	22,2233
16	Maca 2 + 50% FN	83,1600	4,0400	19,7233
17	Maca 2 + 75% FN	87,3833	2,6800	16,4800
18	Maca 3 + 25% FN	85,0867	4,7200	21,2400
19	Maca 3 + 50% FN	85,3700	4,2900	19,2567
20	Maca 3 + 75% FN	88,2300	3,1733	16,2333
21	Maca 4 + 25% FN	80,6133	6,8633	25,4700
22	Maca 4 + 50% FN	83,6900	5,6700	22,5400
23	Maca 4 + 75% FN	86,4033	4,2300	18,9900
24	Maca 5 + 25% FN	78,8933	7,2933	25,7633
25	Maca 5 + 50% FN	81,8467	5,9567	23,0200
26	Maca 5 + 75% FN	87,2267	3,9500	17,7133
27	Maca 6 + 25% FN	81,6000	5,9200	23,9700
28	Maca 6 + 50% FN	83,1333	4,9967	21,7367
29	Maca 6 + 75% FN	87,5467	3,6367	18,0433
30	Maca 7 + 25% FN	80,1133	5,8200	22,4533
31	Maca 7 + 50% FN	81,0633	4,7367	19,2833
32	Maca 7 + 75% FN	85,7367	3,8333	17,9067
33	Maca 8 + 25% FN	68,9967	9,4900	24,1867
34	Maca 8 + 50% FN	75,0700	7,5500	22,4933
35	Maca 8 + 75% FN	81,4400	5,7100	19,8733
36	Maca 9 + 25% FN	75,3300	8,0900	23,9267
37	Maca 9 + 50% FN	79,3433	6,8900	22,1833
38	Maca 9 + 75% FN	83,0333	5,4567	19,4700

Fonte: Autoria própria (2020).

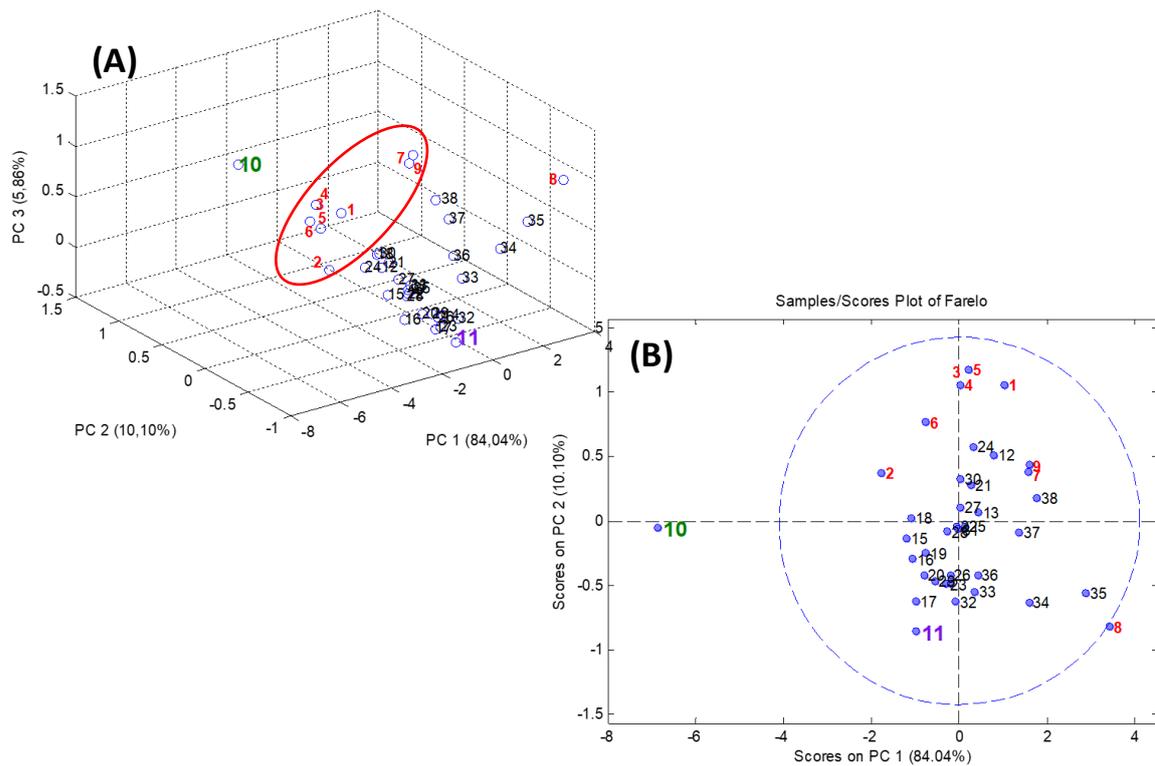
Observa-se ainda que a amostra de farinha de arroz assim como a maioria das amostras adulteradas pela adição da farinha de arroz apresenta valores de *scores* negativos para PC 1. Logo, pode-se inferir que a farinha de arroz está diretamente relacionada com o índice  $L^*$ , o qual indica que a mistura com farinha de arroz deixa as amostras mais claras, influenciando diretamente no parâmetro luminosidade.

No caso das amostras de farelo de arroz, a aplicação de PCA mostrou a separação apresentada na Figura 19. Observa-se que, com exceção da amostra 8, foi possível separar as amostras de Maca puras dos contaminantes e das misturas utilizando-se o colorímetro. Além disso, assim como observado para as amostras adulteradas com farinha de arroz, as amostras adulteradas com baixo percentual (25%) de farelo de arroz aparecem próximas de suas correlatas puras. A Figura 19 (A) apresenta uma visualização tridimensional, a fim de se facilitar a observação da relação entre as amostras. Esta visualização auxilia na interpretação do motivo de a amostra 8 aparecer fora do intervalo de 95% de confiança (círculo azul pontilhado no gráfico da Figura 19 (B)), uma vez que esta apresenta os maiores valores de *scores* para PC3. Além disso, a amostra 8 aparece localizada próxima a amostra 35, que se trata da amostra 8 adulterada com 75% de adulterante. A proximidade desta amostra para sua correlata adulterada e da amostra de farelo de arroz puro sugere a possibilidade de a amostra 8 estar sendo comercializada com adição do adulterante farelo de arroz, o que não é possível afirmar sem que sejam realizadas outras análises caracterizadoras. No entanto, observando-se todos os conjuntos de dados – desde a espectroscopia até a colorimetria, a amostra 8 aparece mais deslocada para próximo das amostras adulteradas em todos os casos.

Para se avaliar qual parâmetro promove o deslocamento da amostra para este caso, deve-se observar a Figura 20, que traz as informações sobre os *loadings* obtidos. Novamente, observa-se que o efeito da adulteração tem maiores implicações relacionadas a luminosidade da amostra ( $L^*$ ). Porém, nota-se que a amostra de farinha de arroz apresenta os maiores valores para o parâmetro luminosidade, o que graficamente a localiza com os valores negativos mais extremos de PC 1. A maioria das amostras adulteradas com farelo de arroz apresenta valores negativos de *scores* para PC 2. No entanto, não há *loading* negativo para PC 2, como pode ser visto na Figura 20. Assim, pode-se inferir que a maioria das amostras puras que, como visto na Figura 19, apresenta valores positivos de *scores* para PC 2 (exceto a amostra 8) são mais influenciadas pelo parâmetro  $b^*$ , o qual se refere a tonalidade variando entre amarelo e azul. Ao conhecer a tonalidade do farelo de arroz (geralmente amarelo pálido), sugere-se que a

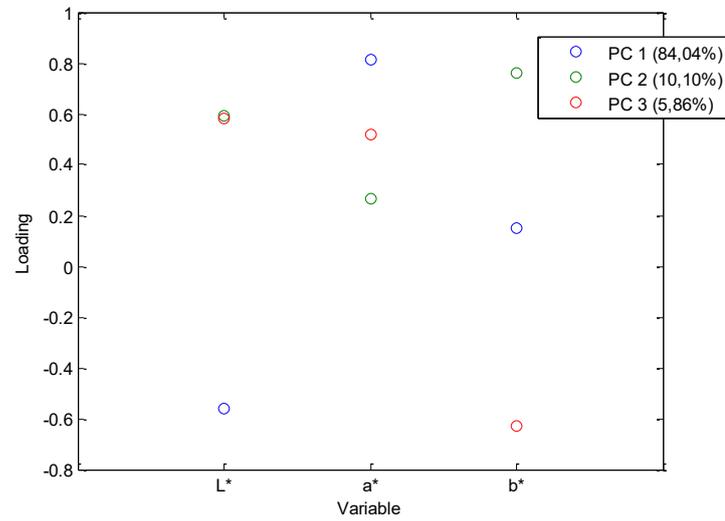
adulteração da farinha de Maca com farelo de arroz deve aumentar a palidez da amostra. De qualquer forma, nota-se que a diferenciação entre elas não é evidente.

Figura 19 - Scores de PCA aplicada aos dados de colorimetria das amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz pura, farelo de arroz puro e das amostras adulteradas com farelo de arroz



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 20 - *Loadings* de PCA aplicada aos dados de colorimetria das amostras de Maca Peruana puras, da farinha de arroz pura, farelo de arroz puro e das amostras adulteradas com farelo de arroz



Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 4: Resultados das análises de cor das amostras puras e adulteradas com farelo de arroz

Nº	Amostra	L*	a*	b*
1	Maca 1 pura	78,4567	7,7433	27,5767
2	Maca 2 pura	83,1667	4,3300	22,3700
3	Maca 3 pura	81,2267	6,7767	25,7533
4	Maca 4 pura	81,2267	6,7767	25,7533
5	Maca 5 pura	81,0600	6,7967	26,7100
6	Maca 6 pura	82,0733	5,8300	24,3600
7	Maca 7 pura	75,5633	9,1000	26,1300
8	Maca 8 pura	66,8533	10,6733	27,2233
9	Maca 9 pura	75,6433	8,9767	26,2933
10	Farinha de arroz pura (FN)	95,1533	0,9867	11,4800
11	Farelo de arroz puro (FL)	76,6533	4,3333	22,9100
12	Maca 1 + 25% FL	77,1667	6,8200	26,8933
13	Maca 1 + 50% FL	76,5433	6,3067	25,7067
14	Maca 1 + 75% FL	76,0300	5,4067	24,0633
15	Maca 2 + 25% FL	79,8100	4,6600	22,6967
16	Maca 2 + 50% FL	78,6733	4,4767	23,1000
17	Maca 2 + 75% FL	77,4733	4,5033	22,6133
18	Maca 3 + 25% FL	80,1533	5,3367	22,8300
19	Maca 3 + 50% FL	78,4433	5,1667	23,1533
20	Maca 3 + 75% FL	77,8600	4,7933	23,1167
21	Maca 4 + 25% FL	77,7133	6,4100	25,5067
22	Maca 4 + 50% FL	77,2300	5,7467	24,8133
23	Maca 4 + 75% FL	76,2533	5,1300	23,9400
24	Maca 5 + 25% FL	78,5033	6,3400	26,3567
25	Maca 5 + 50% FL	76,7467	6,0033	24,9667
26	Maca 5 + 75% FL	76,1600	5,3833	24,2333
27	Maca 6 + 25% FL	77,8167	5,9367	24,9833
28	Maca 6 + 50% FL	77,6867	5,4900	24,4200
29	Maca 6 + 75% FL	77,0000	5,0867	23,3400
30	Maca 7 + 25% FL	78,4167	6,3333	25,2467
31	Maca 7 + 50% FL	76,9000	5,9867	24,8533
32	Maca 7 + 75% FL	75,5767	5,4400	23,7900
33	Maca 8 + 25% FL	74,7967	6,4167	24,1100
34	Maca 8 + 50% FL	71,4333	8,0067	25,3633
35	Maca 8 + 75% FL	68,7300	9,6033	27,4500
36	Maca 9 + 25% FL	75,1367	6,7933	24,2167
37	Maca 9 + 50% FL	57,3667	8,1433	25,9433
38	Maca 9 + 75% FL	73,9167	8,7767	26,7433

Fonte: Autoria própria (2020).

Foram realizadas tentativas de se avaliar os dados das amostras em condições de diferentes percentagens de mistura de adulterantes. No entanto, a separação não foi evidenciada nem para os casos onde o adulterante se apresentava como 75% da composição da amostra.

## 6 CONCLUSÃO

Os dados apresentados nesse estudo mostram que a espectroscopia no infravermelho próximo associada à quimiometria pode ser uma ferramenta alternativa na detecção de adulteração de Maca Peruana com farinha de arroz e farelo de arroz. A metodologia proposta apresentou vantagens como rapidez e caráter não destrutivo, podendo auxiliar no controle de qualidade das amostras. Mesmo com a aplicação de NIR e PCA, não foi possível detectar adulterações no nível de 25% (m/m). No entanto, verificou-se que concentrações de 50% e maiores podem ser percebidas pela metodologia proposta.

Para os dados obtidos pela colorimetria, foi possível perceber os efeitos de aumento da palidez (parâmetro  $b^*$  do colorímetro) quando se adiciona farelo, e aumento da luminosidade (parâmetro  $L^*$  do colorímetro) quando se adiciona farinha de arroz. Logo, a utilização de colorimetria se mostrou uma ferramenta analítica rápida e não destrutiva eficiente que, associada ao infravermelho, pode ser utilizada na detecção de adulteração e no controle de qualidade das farinhas de Maca Peruana, reduzindo também o custo da análise.

A associação da espectroscopia NIR com a análise por colorímetro permitiu encontrar a relação entre as bandas de absorção para a região do infravermelho e a variação na tonalidade que se verifica quando ocorre adulteração. Com isso, é possível que se desenvolvam ferramentas dedicadas utilizando-se as regiões específicas do NIR e medidores de luminosidade para detecção de adulteração por farelo de arroz. Por outro lado, a adição de farinha de arroz não foi perceptível ao colorímetro, limitando a detecção de adulteração ao farelo de arroz.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. M. N. **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biológica, Universidade Técnica de Lisboa, 2009.

BAHRAMI, M. E.; HONARVAR, M.; ANSARI, K.; JAMSHIDI, B. Measurement of quality parameters of sugar beet juices using near-infrared spectroscopy and chemometrics. **Journal of Food Engineering**, v. 271, 2020.

BEHARRY, S.; HEINRICH, M. Is the hype around the reproductive health claims of Maca (*Lepidium meyenii* Walp.) justified? **Journal of Ethnopharmacology**, v.211, p.126-170, 2018.

BRAMARA, B. V. B.; VASAVI, H. S.; SUDEEP, H. V.; SHYAM PRASAD, K. Hydroalcoholic extract from *Lepidium meyenii* (Black Maca) root exerts wound healing activity in Streptozotocin-induced diabetics rats. **Wound Medicine**, v.19, p.75-81, 2017.

BROADBENT, A. D. Colorimetry, Methods. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, 3 ed., p. 321-327, 2017.

CELLONI, I. de S. **Caracterização centesimal e espectral da Maca Peruana (*Lepidium meyenii* Walp)**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

DIAZ, P.; CARDENAS, H.; ORIHUELA, P. A.; Red Maca (*Lepidium meyenii*) did not affect cell viability despite increased androgen receptor and prostate-specific antigen gene expression in the human prostate cancer cell line LNCaP. **Andrologia**, v.48, n.8, p.922-926, 2016.

ESPARZA, E.; HADZICH, A.; KOFER, W.; MITHOFER, A.; COSIO, E. G. Bioactive Maca (*Lepidium meyenii*) alkalamides are a result of traditional Andean postharvest drying practices. **Phytochemistry**, v.116, p.138-148, 2015.

GILCHRIST, A.; NOBBS, J. Colorimetry, Theory. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, 3 ed., p. 328-333, 2017.

GIULIANI, A. The Application of Principal Component Analysis to Drug Discovery and Biomedical. **Drug Discovery Today**, 2017.

GONZALES-CASTAÑEDA, C.; GONZALES, G. F. Hypocotyls of *Lepidium meyenii* (Maca), a plant of the Peruvian highlands, prevent ultraviolet A-, B-, and C-induced skin damage in rats. **Photoimmunology & Photomedicine**, p. 24-31, 2008.

GONZALES G. F.; VILLAORDUÑA L.; GASCO M.; Rubio J.; GONZALES, C. Maca (*Lepidium meyenii* Walp), una revisión sobre sus propiedades biológicas. **Rev Peru Med Exp Salud Publica**, v.31, n.1 p. 100-110, 2014.

GONZALES, G. F. Ethnobiology and ethnopharmacology of *Lepidium meyenii* (Maca), a plant from the Peruvian highlands. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, 2012.

GUO, S.; GAO, X.; GU, Y.; WAN, Z.; LU, A.; QIN, Z.; LUO, L. Preservation of Cognitive Function by *Lepidium meyenii* (Maca) Is Associated with Improvement of Mitochondrial Activity and Upregulation of Autophagy-Related Proteins in Middle-Aged Mouse Cortex. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, 2016.

INOUE, N.; FARFAN, C.; GONZALES, G. F. Effect of butanolic fraction of yellow and black Maca (*Lepidium meyenii*) on the sperm count of adult mice. **Andrologia**, v. 48, p. 915-921, 2016.

INZENMAN, A. J. **Modern multivariate statistical techniques: Regression, classification and manifold learning**. [S. l.]: Springer, 2013.

IOAN, M. An innovative idea for developing a new gamma-ray dosimetry system based on optical colorimetry techniques. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 50, p. 519-525, 2018.

KLJAK, K.; GRBEŠA, D.; KAROLY, D. Reflectance colorimetry as a simple method for estimating carotenoid content in corn grain. **Journal of Cereal Science**, v. 59, n. 2, p. 109-111, 2014.

LEE, M. S.; LEE, H. W.; YOU, S.; HA, K. The use of Maca (*Lepidium meyenii*) to improve semen quality: A systematic review. **Maturitas**, v. 92, p. 64-69, 2016.

LI, J.; CHEN, J.; LI, J.; DUAN, Z.; ZHU, S.; FAN, L. The Composition Analysis of Maca (*Lepidium meyenii* Walp.) from Xinjiang and Its Antifatigue Activity. **Journal of Food Quality**, v. 2017, 2017.

LI, J.; SUN, Q.; MENG, Q.; WANG, L.; XIONG, W.; ZHANG, L. Antifatigue activity of polysaccharide fractions from *Lepidium Meyenii* Walp. (Maca). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95 p. 1305-1311, 2017.

LI, Z.; WONG, L. N. Y.; TEH, C. I. Low cost colorimetry for assessment of fire damage in rock. **Engineering geology**, v. 228, p. 50-60, 2017.

LOPES, R. E. C.; SANTOS, I. P.; SOARES, F. L. F.; PEREIRA, E. F.; BRAGA, J. W. B. Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à quimiometria. **XV Encontro Nacional de Ensino de Química (XV ENEQ)**, Brasília, 2010.

LY, B. C. K.; DYER, E. B.; FEIG, J. L.; CHIEN, A.; BINO, S. D. Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement. **Journal of investigative dermatology**, v. 140, p. 3-12, 2020.

LYRA, W. S.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010.

MEISSNER, H. O.; MSCISZ, A.; MROZIKIEWICZ, M.; BARANIAK, M.; MIELCAREK, S.; KEDZIA, B.; PIATKOWSKA, E.; JÓLKOWSKA, J.; PISULEWSKI, P. Peruvian Maca

(*Lepidium peruvianum*): (I) Phytochemical and Genetic Differences in Three Maca Phenotypes. **International journal of Biomedical Science**, v. 11 n. 3, p. 131-145, 2015.

MENDOZA, J. V.; PUMAROLA, T.; GONZALES, L. A.; VALLE, L. J. Antiviral activity of Maca (*Lepidium meyenii*) against human influenza virus. **Asian Pac J Trop Med**, v. 7, p. 415-420, 2014.

MIAO, H. The research on the impact of Maca polypeptide on sport fatigue. **Open Biomedical Engineering Journal**, v. 9, p. 322-325, 2015.

MOGHIMI, A.; AGHKHANI, M. H.; SAZGARNIA, A.; SARMADE, M. Vis/NIR spectroscopy and chemometrics for the prediction of soluble solids content and acidity (pH) of kiwifruit. **Biosystems engineering**, v. 106, p. 295-302, 2010.

OLIVEIRA, G. H. F.; MURRAY, S. C.; JÚNIOR, L. C. C.; LIMA, K. M. G.; MORAIS, C. L. M.; TEIXEIRA, G. H. A.; MORO, G. V. Estimation and classification of popping expansion capacity in popcorn breeding programs using NIR spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 91, 2020.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

RABOTYAGOVA, O.; CEBE, P.; KAPLAN, D. L. Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation. **Materials Science and Engineering C**, v.28, p. 1420-1429, 2008.

RODRÍGUEZ, S. D.; ROLANDELLI, G.; BUERA, M. P. Detection of quinoa flour adulteration by means of FT-MIR spectroscopy combined with chemometric methods. **Food Chemistry**, v. 274, p. 392-401, 2019.

RUBIO, J.; DANG, H.; GONG, M.; CHEN, S. L.; GONZALES, G. F.; Aqueous and hydroalcoholic extracts of black Maca (*Lepidium meyenii*) improve scopolamine-induced memory impairment in mice. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, p. 1882-1890, 2007.

SHIN, B.; LEE, M. S.; YANG, E. J.; LIM, H.; ERNST, E. Maca (*L. meyenii*) for improving sexual function: a systematic review. **Complementary and Alternative Medicine**, v. 44, n. 10, 2010.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOARES, D. R.; GONÇALVES, R. P.; VALDERRAMA, P.; MARÇO, P. H. Aplicação MCR-ALS e NIRS na avaliação da atividade antioxidante da Maca Peruana (*Lepidium Meyenii* Walp). **Brazilian Journal of Food Research**, v. 7, n. 1, p. 17-26, 2016.

SU, W.; SUN, D. Evaluation of spectral imaging for inspection of adulterants in terms of common wheat flour, cassava flour and corn flour in organic Avatar wheat (*Triticum* spp.) flour. **Journal of Food Engineering**, v. 200, p. 59-69, 2017.

SUN, Y.; CHUNMEI, D.; SHUDAN, S.; YAN, Z.; WEI, W.; DONG, C. Composition analysis and antioxidant activity of essential oils, lipids and polysaccharides in different phenotypes of *Lepidium meyenii*. **Journal of chromatography B**, v. 1099, p. 25-33, 2018.

TANG, W.; JIN, L.; XIE, L.; HUANG, J.; WANG, N.; CHU, B. Structural characterization and antifatigue effect *in vivo* of Maca (*Lepidium meyenii* Walp) polysaccharide. **Journal of Food Science**, v. 82, p. 757-764, 2017.

TAKSHAK, S.; AGRAWAL, S. B. Effect of ultraviolet-B radiation on biomass production, lipid peroxidation, reactive oxygen species, and antioxidants in *Withania somnifera*. **Biologia Plantarum**, v.58, n.2, p. 328-334, 2014.

TEYE, E.; ANYDOHO, E.; AGBEMAFLE, R.; SAM-AMOAHA, L. K.; ELLIOTT, C. Cocoa bean and cocoa bean products quality evaluation by NIR spectroscopy and chemometrics: A Review. **Infrared Physics & Technology**, v. 104, p. 103-127, 2019.

UNCU, O.; OZEN, B. A comparative study of mid-infrared, UV–Visible and fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics for the detection of adulteration of fresh olive oils with old olive oils. **Food Control**, v. 105, p. 209-218, 2019.

VALDERRAMA, L.; PAIVA, V. B.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Proposta experimental didática para o ensino de análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 245-249, 2016.

VARELLA, C. A. A. **Análise Multivariada Aplicada as Ciências Agrárias: Análise de Componentes Principais**. Pós-graduação em agronomia, UFRRJ, 2008.

VERDÚ, S.; VÁSQUEZ, F.; GRAU, R.; IVORRA, E.; SÁNCHEZ, A. J.; BARAT J. M. Detection of adulterations with different grains in wheat products based on the hyperspectral image technique: The specific cases of flour and bread. **Food Control**, v. 62, p. 373-380, 2016.

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

YANG, S.; ZHAN, L.; LIU, C.; FUA, L.; CHEN, R.; NIE, Z. Mass spectrometry imaging of small molecule in situ in *Lepidium meyenii* (Maca) using gold nanoparticles matrix. **Microchemical Journal**, v. 150, p. 104-190, 2019.

YUE, M.; YUAN, L.; WANG, X. Effects of enhanced ultraviolet-B radiation on plant nutrients and decomposition of spring wheat under field conditions. **Environmental and Experimental Botany**, v.40, p. 187-196, 1998.

ZHANG, J.; TIAN, Y.; YAN, L.; ZHANG, G.; WANG, X.; ZENG, Y.; ZHANG, J.; MA, X.; TAN, Y.; LONG, N.; WANG, Y.; MA, Y.; HE, Y.; XUE, Y.; HAO, S.; YANG, S.; WNAG; W.; ZHANG, L.; DONG, Y.; CHEN, W.; SHENG, J. Genome of Plant Maca (*Lepidium meyenii*) Illuminates Genomic Basis for High-Altitude Adaptation in the Central Andes. **Molecular Plant**, v. 9, p. 1066-1077, 2016.

ZHOU, Y.; LI, P.; BRANTNER, A.; WANG, H.; SHU, X.; YANG, J.; SI, N.; ZHAO, H.; BIAN, B. Chemical profiling analysis of Maca using UHPLC-ESI-Orbitrap MS coupled with UHPLC-ESI-QqQ MS and the neuroprotective study on its active ingredients. **Scientific reports**, 2017.

## APÊNDICE

Figura 4 (A)

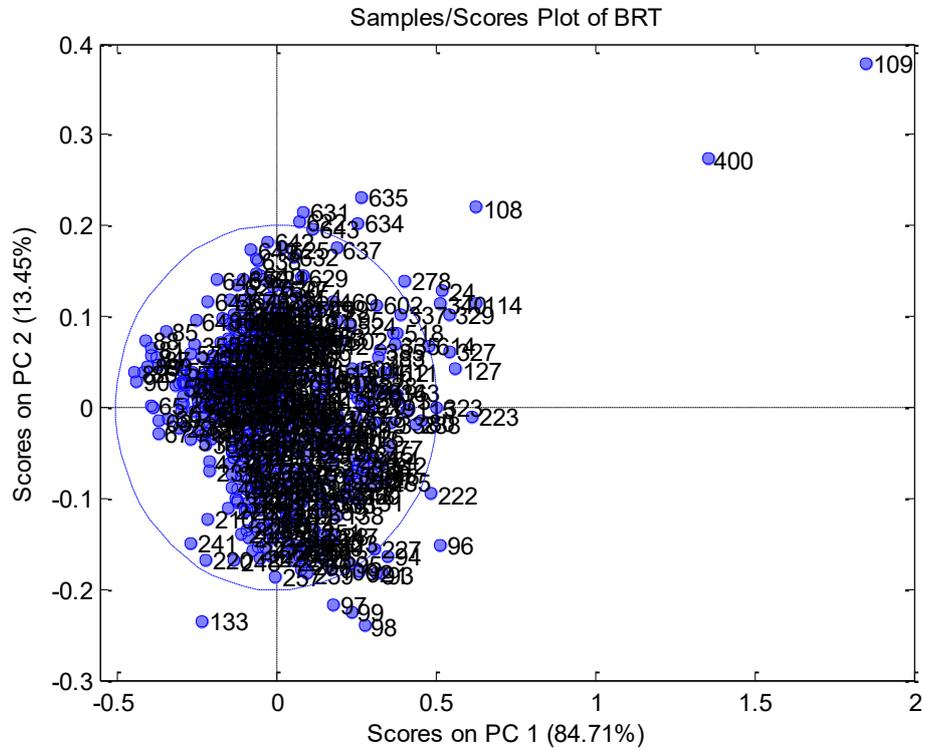


Figura 4 (B)

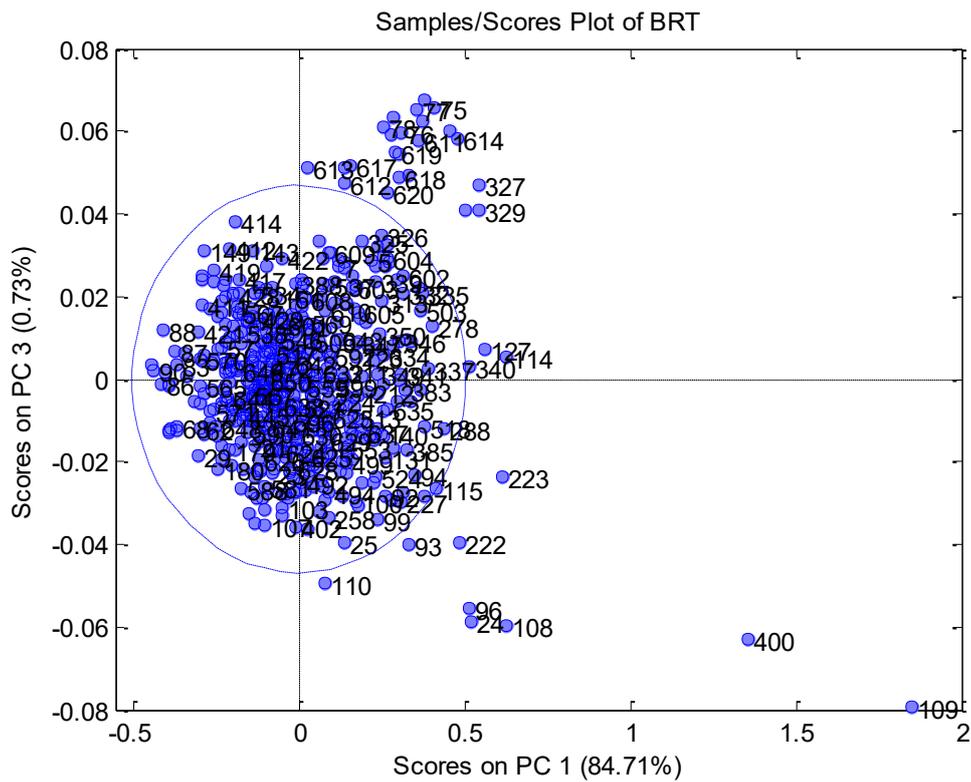






Figura 9 (A)

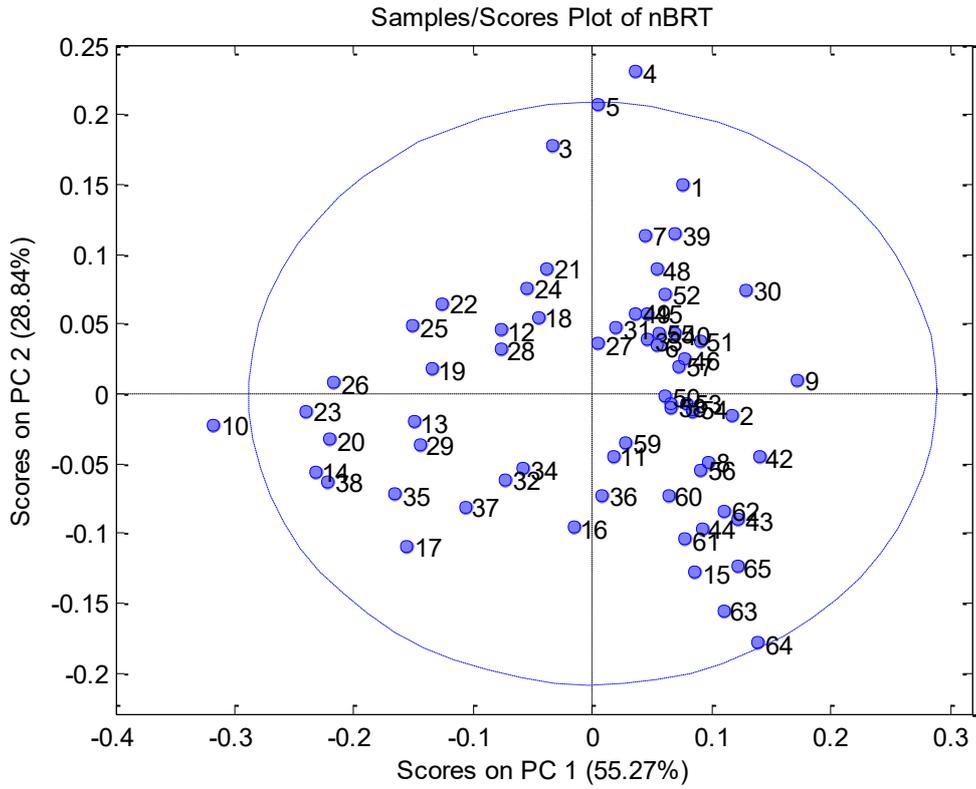
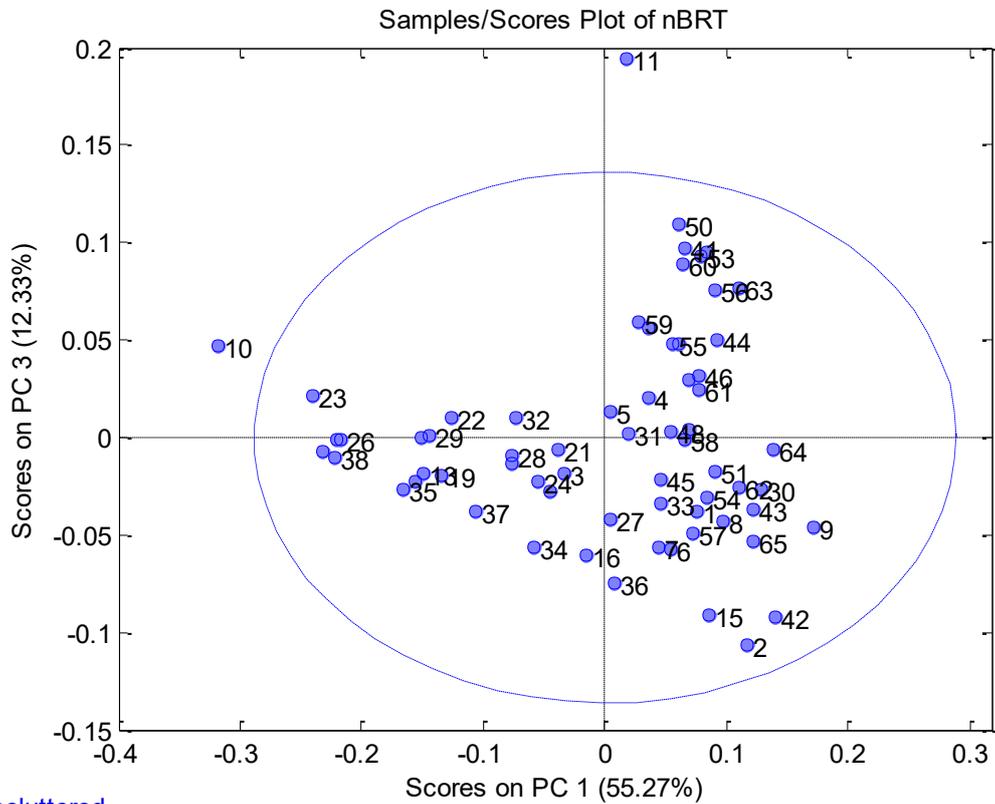


Figura 9 (B)



Declustered

Figura 9 (C)

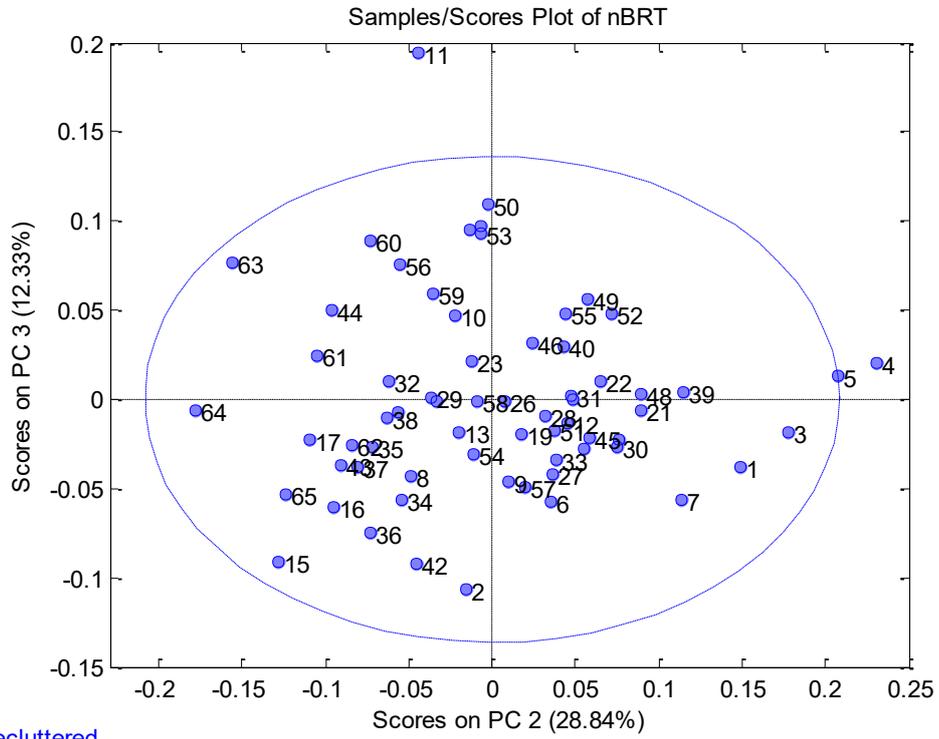


Figura 11 (A)

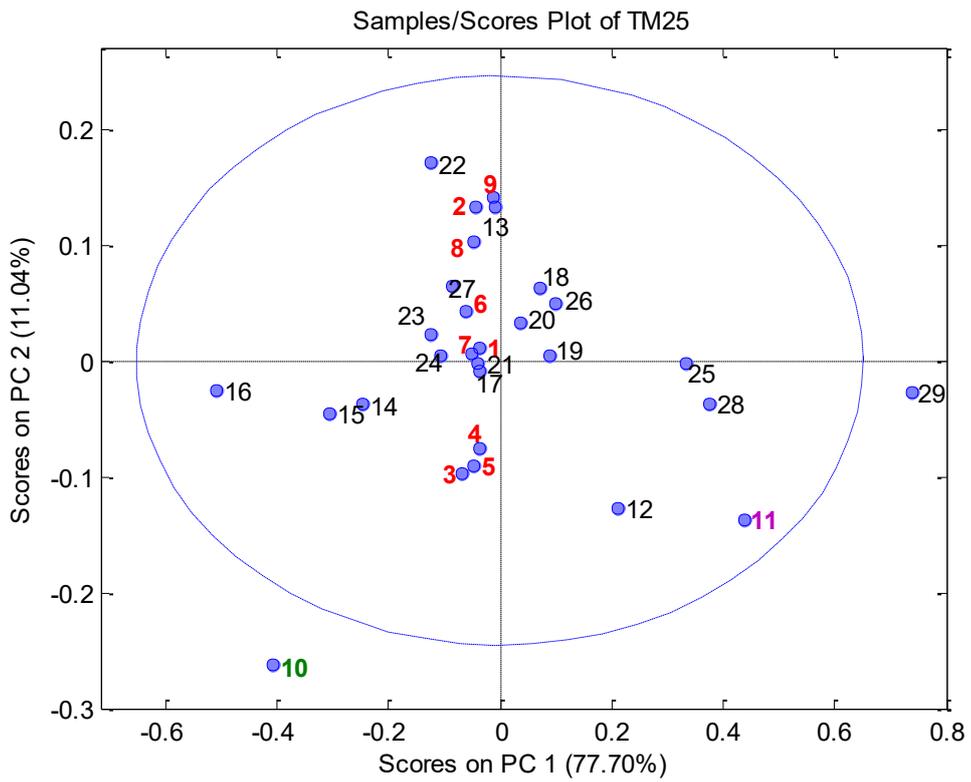


Figura 11 (B)

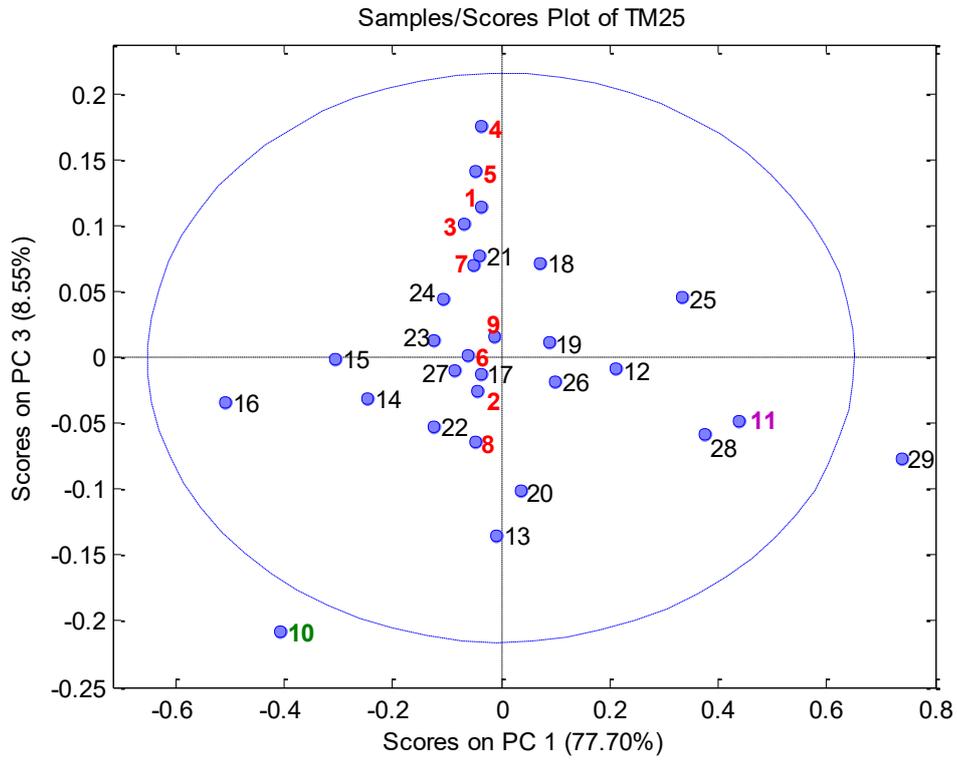


Figura 11 (C)

