

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA**

**LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO**

**MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**



**“ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL APLICADA A LA  
DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PESTICIDAS EN CACAO**

***(Theobroma cacao L.)”***

**Presentada por:**

**EUDES VILLANUEVA LÓPEZ**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO  
MAGISTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**Lima, Perú**

**2021**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA**

**LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO**

**MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**“ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL APLICADA A LA  
DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PESTICIDAS EN CACAO**

***(Theobroma cacao L.)”.***

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO**

**MAGISTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**Presentada por:**

**EUDES VILLANUEVA LÓPEZ**

**Sustentada y aprobada por el siguiente jurado:**

**Ph.D. Carmen Velezmoro Sánchez**

**PRESIDENTE**

**Ph.D. Patricia Glorio Paulet**

**ASESOR**

**Ph.D. Luis Enrique Rodríguez Saona**

**CO-ASESOR**

**M.Sc. Walter Francisco Salas Valerio**

**MIEMBRO**

**Ph.D. Edwin Baldeón Chamorro**

**MIEMBRO**

## RESUMEN

La presente investigación plantea como objetivo desarrollar un método de espectroscopia vibracional para el análisis de residuos pesticidas en granos de cacao peruano. Los granos de cacao (34 sin pesticidas y 41 con pesticidas, basados en reportes cromatográficos) fueron analizadas en diferentes presentaciones (cáscara, nib, nib desgrasado y manteca de cacao) por espectroscopia infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) y Raman. Los granos presentaron residuos de ácido 2,4 diclorofexiacético, carbaril, cipermitrina y clorpirifos. El análisis quimiométrico de modelado suave independiente por analogía de clases (SIMCA) determinó que el método MIR, FT-IR 4500 portátil con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de triple reflexión, produjo la mejor discriminación entre los nibs (con y sin presencia pesticida) en la región espectral alifática de  $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  con una distancia entre clases (ICD) de 3,28. Los métodos NIR y Raman no fueron efectivos bajo las condiciones experimentales estudiadas. La contaminación artificial de pesticidas en nibs de cacao permitió verificar los grupos funcionales responsables de la discriminación en SIMCA, sin embargo la extracción de pesticidas con acetonitrilo generó variación en la región discriminativa ( $1200-800 \text{ cm}^{-1}$ ) evidenciando que la liposolubilidad de los pesticidas influye en su detección. Finalmente, el análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) demostró que el método desarrollado pudo predecir la concentración de pesticidas en los nibs de cacao con un coeficiente de correlación de calibración ( $R_{\text{cal}}$ ) de 0,957 y validación ( $R_{\text{val}}$ ) de 0,954, un error estándar de calibración (SEC) de 14,587 ppb y error estándar de validación cruzada (SECV) de 14,873 ppb, utilizando cuatro factores óptimos. Se estableció el límite de detección (LOD) en 9,788 ppb y el límite de cuantificación (LOQ) en 23,088 ppb. Se concluye que es posible implementar esta técnica rápida y utilizarla como screening.

Palabras clave: cacao, nib, residuos pesticidas, espectroscopia infrarroja, Raman, análisis quimiométrico.

## ABSTRACT

The present research aims to develop a vibrational spectroscopy method for the analysis of pesticide residues in Peruvian cocoa beans. Cocoa beans (34 without pesticides and 41 with pesticides, based on chromatographic reports) were analyzed in different presentations (shell, nib, defatted nib and cocoa butter) by near infrared spectroscopy (NIR), medium infrared (MIR) and Raman. Beans showed residues of 2,4-dichlorofexiacetic acid (majority), carbaryl, cypermethrin and chlorpyrifos. Chemometric analysis of soft independent modeling of classes analogy (SIMCA) determined that the MIR method, FT-IR 4500 portable with triple reflection total attenuated refractive accessory (ATR), produced the best discrimination between nibs (with and without presence pesticide) in the aliphatic spectral region of  $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  with a distance between classes (ICD) of 3,28. The NIR and Raman methods were not effective under our experimental conditions. Artificial contamination of pesticides in cocoa nibs allowed to verify the functional groups responsible for discrimination in SIMCA, However, when these pesticides were extracted with acetonitrile, the discriminative region varied ( $1200 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) evidencing that the liposolubility of pesticides influences their detection. Finally, partial least squares regression analysis (PLSR) showed that the method developed was able to predict the concentration of pesticides in cocoa nibs with a calibration correlation coefficient ( $R_{\text{cal}}$ ) of 0,957 and validation ( $R_{\text{val}}$ ) of 0,954, a standard calibration error (SEC) of 14,587 ppb and standard cross validation error (SECV) of 14,873 ppb, using four optimal factors. The detection limit (LOD) was set at 9,788 ppb and the quantification limit (LOQ) at 23,088 ppb. It is concluded that it is possible to implement this rapid technique and use it as screening.

Keywords: cocoa, nib, pesticide residues, infrared spectroscopy, Raman, chemometric analysis.