



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
MESTRADO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS**

**Emerson Zambrano Lara**

**COMPOSIÇÃO MINERAL DA “FARINHA DE MANDIOCA COPIÓBA”  
PARA INDICAÇÃO GEOGRÁFICA.**

SALVADOR-BA  
2016

**Emerson Zambrano Lara**

**COMPOSIÇÃO MINERAL DA “FARINHA DE MANDIOCA COPIÓBA”  
PARA INDICAÇÃO GEOGRÁFICA.**

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Menezes Filho  
Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Telles de Oliva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciências de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre.

SALVADOR-BA  
2016

Sistema de Bibliotecas - UFBA

Lara, Emerson Zambrano.

Composição mineral da "farinha de mandioca copioba" para indicação geográfica / Emerson Zambrano Lara. - 2016.

80 f.: il.

Inclui anexo.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Menezes Filho.

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Telles de Oliva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Salvador, 2016.

1. Farinha de mandioca - Recôncavo (BA). 2. Alimentos - Análise. 3. Minerais pesados.  
I. Menezes Filho, José Antônio. II. Oliva, Sérgio Telles de. III. Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia. IV. Título.

CDD - 664.07

CDU - 664



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
FACULDADE DE FARMÁCIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

## TERMO DE APROVAÇÃO

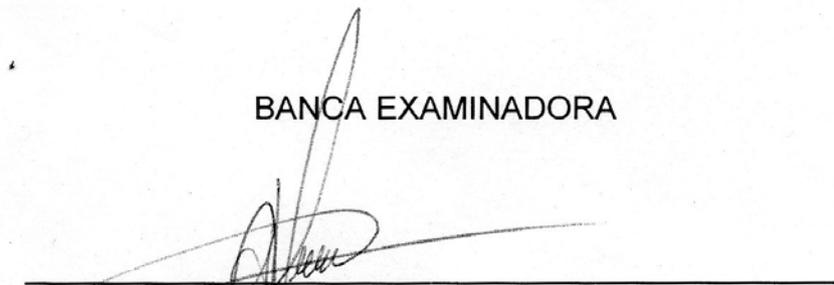
EMERSON ZAMBRANO LARA

### RASTREABILIDADE GEOGRÁFICA DA FARINHA DE MANDIOCA COPIOBA POR MEIO DA COMPOSIÇÃO MINERAL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

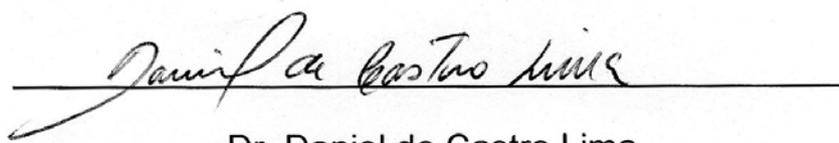
Aprovada em 31 de março de 2016.

BANCA EXAMINADORA



---

Dr. José Antônio Menezes Filho  
Universidade Federal da Bahia  
Orientador



---

Dr. Daniel de Castro Lima  
Universidade Estadual de Santa Cruz



---

Drª. Janice Izabel Druzian  
Universidade Federal da Bahia

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a todas comunidades produtoras rurais do nosso país, que com o labor de suas mãos garantem o fornecimento de alimentos a este Brasil tão grande. Dedico também a todos os homens e mulheres que desprendem seu tempo nas pesquisas e intervenções junto a estas comunidades.

## AGRADECIMENTOS

A Deus inicialmente por esta oportunidade de vida.

Aos meus pais pelo exemplo que sempre foram. A minha esposa Tarciana pelo apoio sempre presente. Aos meus filhos Henrique, Christian e Arthur pela motivação e carinho que sempre me deram.

Ao meu orientador Professor José Antônio pela atenção, dedicação e paciência, sempre presentes ao longo de todo trabalho.

Ao meu co-orientador Professor Sérgio Oliva pela atenção e auxílio nesta jornada.

A professora Tânia Nepomucena pela orientação na parte estatística do trabalho.

A todos os professores do Programa de Ciência de Alimentos de Farmácia da UFBA, em especial as professoras Janice e Alaíse pela determinação e paixão com que conduzem os trabalhos do programa.

Ao IF Baiano Campus Catu pelo tempo disponibilizado para meus estudos e ao seu corpo docente pelo apoio e incentivo aos estudos. Aos colegas da Agroindústria, Renato, Leni, Rai e Dona Nilza pelo apoio em minhas atividades laborais nos momentos em que me dedicava aos estudos.

A toda equipe do LABTOX, pela acolhida e apoio. A Sérgio e Cecília pelo auxílio nas atividades do laboratório.

A equipe do LAQUAM pelo apoio na condução das análises feitas com o equipamento Picofox. Especial agradecimento a Ives pela atenção e condução das análises.

Aos meus colegas de turma de mestrado, pela constante troca de informações e motivação. E aos demais colegas envolvidos no projeto da caracterização da farinha de Copióba pelas informações, sugestões e amostras de farinha fornecidas.

A Fundação de Apoio e Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia pelo apoio financeiro ao projeto.

## RESUMO

Nos últimos anos uma das medidas adotadas por diversos programas de governos para auxiliar no desenvolvimento e valorização das comunidades rurais são as chancelas de denominação de origem (DO) e indicação de procedência (IP). Certificados como estes, de indicação geográfica (IG), ajudam na qualificação do produto, agregação de valor a cadeia produtiva, preservação da cultura local, na fixação do homem no campo e na preservação ambiental. Este estudo teve como objetivo determinar o perfil de minerais da “Farinha Copióba”, um tipo tradicional de farinha seca de mandioca, produzida no Vale do Copióba, Bahia, Brasil, como forma de contribuir para a sua certificação. A composição mineral de 41 amostras de farinhas foi determinada por reflexão total de fluorescência de raio-X (TXRF) e espectroscopia de absorção atômica por forno de grafite (EAAFG), após mineralização assistida por forno de micro-ondas; 10 amostras de farinha Copióba de dentro do Vale, 11 amostras de farinha Copióba de fora do Vale e 20 amostras de farinhas Comum. Os dados foram estatisticamente tratados por análises multivariadas de agrupamentos hierárquicos (HCA) e componentes principais (PCA). Dez dos principais elementos encontrados foram selecionados para cada grupo e representados por gráficos polares (Ba, Rb, S, K, P, Sr, Br, Zn, Cu e Ni), o que permitiu uma fácil visualização do perfil de minerais das farinhas Copióba do Vale, quando comparadas com as demais. Os menores valores dos limites de detecção (LD), para TXRF e EAAFG foram de  $0.015\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $0.7\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente. As leituras em níveis de  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , possibilitam a determinação de traços de elementos. As médias das concentrações das amostras de farinha de mandioca foram condizentes com os valores preconizados na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011); Ca ( $349\text{-}469\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), P ( $246\text{-}360\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Fe ( $12\text{-}29\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Cu ( $0.7\text{-}1.1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Zn ( $5.9\text{-}7.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), Pb ( $0.33\text{-}0.83\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Todas as amostras analisadas ficaram com valores de Cd abaixo do recomendado pela legislação brasileira ( $0.1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , para as raízes de mandioca). As farinhas Copióba produzidas no Vale foram diferenciadas, com 100% de variância, das demais farinhas de fora do Vale, utilizando-se os dois primeiros PC's, e diferenciada das farinhas Comum produzidas dentro do Vale utilizando os três primeiros PC's, utilizando-se a matriz de correlação. As análises multivariadas demonstraram que as farinhas Copióba produzidas dentro do Vale possuem um perfil de minerais distinto das demais farinhas, decorrente provavelmente das características da região, do solo e do processo de produção. Os resultados também demonstraram não existir uma padronização na produção das farinhas do Vale, o que dificulta a sua caracterização, indicando a necessidade da implantação de um procedimento operacional mínimo em sua produção, que assegure a preservação de suas características minerais, o que é necessário para se obter uma certificação de IG e conseqüente desenvolvimento territorial.

**Palavras-chave:** Farinha de mandioca; Recôncavo Baiano; Impressão digital mineral; Quimiometria; Mineralograma.

## ABSTRACT

In recent years one of the measures adopted by several government programs to assist in the development and enhancement of rural communities are the designation of origin of seals (DO) and indication of source (IP). Certified as such, the geographical indication (GI) help in qualifying the product, value-added production chain, preservation of local culture, keeping people in the countryside and environmental preservation. This study aimed to determine the mineral profile of the "Flour copioba", a traditional kind of dry cassava flour produced in the Valley of copioba, Bahia, Brazil, in order to contribute to their certification. The mineral composition of 41 flour samples was determined by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) and atomic absorption spectroscopy in graphite furnace (ETAAS) after digestion assisted by microwave oven; 10 copioba flour samples from within the Valley, 11 copioba flour samples from outside the Valley and 20 samples of common flour. The data were statistically treated by multivariate analysis of hierarchical clustering (HCA) and principal components (PCA). Ten major elements found were selected from each group and represented by polar plots (Ba, Rb, S, K, P, Sr, Br, Zn, Cu and Ni), which allowed an easy mineral profile view of copioba flour Valley compared with the others. The smaller values the limits of detection (LOD) for TXRF and ETAAS were 0.015 $\mu\text{g.L}^{-1}$  0.7 $\mu\text{g.L}^{-1}$  and-1 respectively. Readings at levels of  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , enabling the determination of trace elements. Mean concentrations of cassava flour samples were consistent with the values recommended in the Brazilian Table of Food Composition (TACO, 2011); Ca (349-469 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), P (246-360 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Fe (12-29 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cu (0.7-1.1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Zn (5.9-7.2  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Pb (0.33-0.83  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). All samples were analyzed with Cd values below the recommended by Brazilian law (0.1  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , to cassava roots). The copioba flour from within the Valley were differentiated with 100% variance of other flours, using the first two PCs, and differentiated from common flour produced within the valley using the three PCs, using the correlation matrix. Multivariate analyzes showed that copioba flour produced in the Valley have a distinct mineral profile of the remaining flour, probably due to the characteristics of the region, soil and the production process. The results also showed there is no standardization in the production of flour from Copióba Valley, which makes its characterization, indicating the need to implement a minimum operating procedure in their production, which ensures the preservation of its mineral characteristics, which is necessary for obtain a certification IG and consequent territorial development.

Keywords: Cassava flour; Bahian Reconcavo; Mineral fingerprint; Chemometrics; Mineralogram.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### Capítulo I

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Figura 1.  | Vista das partes aéreas e raízes da mandioca ( <i>Manihot esculenta Crantz</i> ).__   | 22 |
| Figura 2.  | Fluxogramas de produção das farinhas de mandioca do grupo seca e d'agua respectivamente._____   | 26 |
| Figura 3.  | Etapas de produção da farinha de mandioca_____  | 27 |
| Figura 4.  | Localização do Vale do Copióba no Recôncavo Baiano._____  | 29 |
| Figura 5.  | Farinha Copióba exposta à venda em feira livre_____   | 30 |
| Figura 6.  | Princípio da técnica transversa de correção pelo efeito Zeeman para os campos desligados (off) e campos ligados (on)._____                                      | 33 |
| Figura 7.  | Efeito fotoelétrico._____   | 35 |
| Figura 8.  | Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência._____                         | 37 |
| Figura 9.  | Geometria de excitação/deteção de TXRF, com linhas contínuas representando os raios-X incidentes e espalhados, e os tracejados os raios-X característicos._____ | 37 |
| Figura 10. | Demonstração a curva de refletibilidade versus a curva de penetração de um raio de fótons X com a diminuição do ângulo de incidência da radiação._____          | 38 |
| Figura 11. | Disposição dos níveis K, L e M de energia de um átomo._____   | 39 |
| Figura.12. | Espectro típico de TXRF _____   | 40 |
| Figura 13. | Procedimento operacional de locação das amostras no equipamento Picofox._____   | 40 |

### Capítulo II

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Figura 1. | Gráfico de PC1 e PC2 para os agrupamentos das amostras por correlação e covariância (84,31%) entre as amostras de farinha ( <i>convex hulls</i> )._____ | 65 |
| Figura 2. | Representação em três dimensões de PC1, PC2 e PC3 das amostras de farinha de mandioca, rotacionada em 90° no sentido anti-horário do eixo X (PC1)._____ | 67 |
| Figura 3. | Representação de PC1 e PC2 na separação das amostras de farinhas de copióba produzidas no vale e as amostras de farinha comuns produzidas também no     |    |

|   |    |
|---|----|
| vale.   | 68 |
| Figura 4. Representação de PC1 e PC2 na separação das amostras de farinhas de copióba produzidas no vale e as amostras de farinha ditas de copióba produzidas fora do vale.                             | 69 |
| Figura 5. Representação de PC1 e PC2 na separação das amostras de farinhas de copióba produzidas no vale e as amostras de farinha comuns produzidas fora do vale, para 100% de variância e covariância. | 70 |
| Figura 6. Filograma obtido para as amostras de farinha de mandioca pelo método de agrupamento por correlação de vizinhos próximos.  | 71 |
| Figura 7. Representação normalizada das concentrações dos elementos nos grupos de amostras de farinhas.   | 72 |

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo I

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Sintomas de deficiência e de toxidez dos principais nutrientes em mandioca. | 24 |
|---|----|

### Capítulo II

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1. Concentrações medidas e certificadas dos materiais de referência NIST 1568b (TXRF) e NIST 1566b por EAAFG para Pb e Cd, além das figuras de mérito das determinações multielementar. | 62 |
| Tabela 2. Concentrações máximas, mínimas, média e desvio padrão dos grupos de amostras de farinha de mandioca  | 64 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABACAFE- Associação dos Cafeicultores do Oeste da Bahia  
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária;  
APTRALMAR - Associação dos Produtores da Tradicional Linguíça de Maracaju  
CODEX – Alimentarius Commission on Methods of Analysis and Sampling  
CUP - Convenção da União de Paris para a propriedade industrial  
DO- Denominação de Origem  
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
EAAFG - Espectroscopia por Absorção Atômica por Forno de Grafite  
FAPESB - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia  
FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations  
FVC - Farinha de copióba de fora do vale  
FVN - Farinha comum de fora do vale.  
HCA - .Análise por Agrupamentos Hierárquicos  
hv – Energia do Fótopn  
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ICP-MS - Espectroscopia de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente  
ICP-OES - Espectroscopia de Massa por Emissão Óptica  
ICH. International Conference on Harmonisation; Guidance for Industry  
IG - Indicação Geográfica  
INC – Incorporação  
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada  
IP - Indicação de Procedência  
INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial  
Kilo grama  
KW – Kilo Watts  
LPI - Lei de Propriedade Industrial  
LD - Limite de Detecção  
LQ - Limite de Quantificação  
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
MERCOSUL - Mercado Comum do Sul  
MRC - Materiais de Referência Certificados  
NIST - Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

OMS - Organização Mundial de Saúde

PAST - Paleontological Statistics.

PC – Principal Componente

PCA – Análise de componente principal, do inglês *principal component analysis*

POP - Padrões Operacionais Padronizados

SEAB-PR - Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Paraná

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas.

TACO – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos

TFPE - Tubo de Teflon

TXRF- Reflexão Total de raios-X por Fluorescência

UPGMA - Unweighted Pair-group Average

VCP - Farinha de copióba de dentro do vale

VCN - Farinha comum de dentro do vale

WK - Energia de ionização do nível L WL - Energia de ionização do nível K

2D – Duas dimensões

3D – Três dimensões

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES   | vii  |
| LISTA DE TABELAS   | Viii |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS   | ix   |
| RESUMO   | v    |
| ABSTRACT   | vi   |
| INTRODUÇÃO GERAL   | 14   |
| OBJETIVOS  | 16   |
| Objetivo Geral   | 16   |
| Objetivo Específico  | 16   |
| ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO  | 17   |
| CAPÍTULO I: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA  |      |
| 1. Indicação Geográfica  | 19   |
| 2. Mandioca  | 21   |
| 2.1 Algumas características Agronômicas da mandioca  | 22   |
| 2.2 Farinha de mandioca  | 25   |
| 3. O Vale do Copióba   | 28   |
| 3.1 A farinha Copióba do Vale  | 29   |
| 4. O Semiárido Baiano e o litoral Norte e Agreste Baiano   | 30   |
| 5. Determinação elementar  | 31   |
| 5.1 Espectrometria de Absorção Atômica   | 32   |
| 5.2 Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total -TXRF   | 34   |
| 5.2.1 Efeito fotoelétrico  | 34   |
| 5.2.2 Reflexão e fluorescência de raio-X   | 36   |
| 5.2.3 Determinação quantitativa  | 38   |
| 6. Análise estatística multivariada  | 41   |
| 6.1 Análise dos componentes principais (ACP)   | 42   |
| 6.2 Análise por agrupamentos hierárquicos (HCA)  | 42   |
| 6.3 Características analíticas   | 43   |
| REFERÊNCIAS  | 46   |
| CAPÍTULO II: AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DA FARINHA DE MANDIOCA COPIÓBA PARA SUA DESIGNAÇÃO DE ORIGEM PROTEGIDA. |      |

|  |    |
|--|----|
| RESUMO   | 53 |
| ABSTRACT   | 54 |
| 1. INTRODUÇÃO:   | 55 |
| 2. Experimental  | 57 |
| 2.1 Equipamentos   | 57 |
| 2.2 Reagentes  | 57 |
| 2.3 Amostragem.  | 58 |
| 2.4 Preparo das amostras                                       | 58 |
| 2.5 Determinação multielementar por TXRF                       | 59 |
| 2.6 Determinação de Pb e Cd por EAAFG                          | 60 |
| 2.7 Análise estatística  | 61 |
| 3. RESULTADO E DISCUSSÃO                                       | 61 |
| 3.1 Validação do método  | 61 |
| 3.2 Análise multielementar das amostras de farinha de mandioca | 62 |
| 3.3 Análise dos componentes principais (ACP).                  | 64 |
| 3.4 Análise por agrupamentos hierárquicos (HCA).               | 70 |
| 3.5 'Fingerprint'  | 71 |
| CONCLUSÃO  | 73 |
| REFERÊNCIAS  | 74 |
| ANEXOS   | 77 |



## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A segurança alimentar e o conhecimento da origem dos alimentos consumidos pela população constituem uma preocupação das autoridades, dos produtores e uma exigência, que aumenta a cada dia por parte dos consumidores. Fraudes, adulterações e falsificações não são práticas incomuns no setor (GONZÁLVES et al., 2011; GONZÁLVES et al., 2009A; KELLY, 2005).

Para evitar atos danosos, que lesam o consumidor e o estado, diversas medidas de fiscalização e controle são adotadas pelas agências reguladoras (OLIVEIRA et al., 2011). Leis e penalidades mais severas, campanhas de conscientização e esclarecimento ao consumidor são algumas destas medidas (OLIVEIRA et al., 2011). Outras medidas adotadas por diversos governos são as chancelas de indicação geográfica (IG's), sejam eles do tipo “denominação de origem” (DO) ou do tipo “indicação de procedência” (IP) (INPI, 2013; GONZÁLVES et al., 2011; DRUZIAN et al., 2012).

Certificados de IG são comuns na Europa, Estados Unidos e outros países. Alguns exemplos de produtos certificados são: o arroz de Valência na Espanha, a Champagne em Champagne na França, os azeites de oliva de Portugal e queijos da Itália, além dos charutos cubanos dentre outros (GONZÁLVES et al., 2011).

Em um estudo realizado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA/Brasil) em 2010, levantou-se mais de 150 produtos com potencial a requererem os certificados de IG. Alguns certificados já foram expedidos, como por exemplo: dos queijos da Serra da Canastra na Serra de mesmo nome, e do café da região do Cerrado Mineiro, ambos no estado de Minas Gerais, do couro do Vale dos Sinos e dos vinhos da região do Vale dos Vinhedos, ambos no Rio Grande do Sul, das uvas de mesa e mangas do Vale do Submédio do São Francisco na região Nordeste, dentre outros (INPI, 2013).

A farinha de mandioca Copióba produzida no Vale do Copióba, nos Municípios de Nazaré, São Felipe e Maragogipe, no Recôncavo Baiano, é tradicionalmente conhecida por sua qualidade diferenciada e foi apontada pelo estudo do MAPA como produto em potencial para receberem certificação (BRANCO et al., 2012).

Diversas exigências são requeridas para a concessão dos certificados, o que demanda

estudos sociais, antropológicos e técnico científicos (BARROS e SANTOS, 2011; OLIVEIRA et al., 2012). Neste contexto a Universidade Federal da Bahia (UFBA) em parceria com a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), por intermédio das Faculdades de Farmácia e Nutrição, têm desenvolvido projetos e despendido esforços para auxiliar a comunidade do Vale do Copióba a requerer a certificação da farinha Copióba. Diversas análises físico químicas, microbiológicas e sensoriais de farinha de mandioca Copióba do Vale têm sido realizadas. Uma das análises necessárias é a análises da composição elementar.

Determinações por espectroscopia são muito comuns na análise do perfil de minerais como forma de contribuição para as certificações, como por exemplos: vinhos (ANJELS et al., 2003), arroz (GONZÁLVES et al., 2009B), grãos de soja (OTAKA et al., 2014), batatas (PADIM, 2001), chá (PILGRIM et al., 2010), café (POHL et al. 2013), óleo de oliva (BENINCASA et al., 2007), farinhas (CERNOHORSKY et al., 2008), cidras (RUIZ et al., 2007), cereais (KOPLIK et al., 2006), sopas (KREJCOVÁ, 2006), dentre outros. Muitos destes trabalhos apontam as características minerais identificadas pelos dados (*fingerprint*) como determinantes para atestar ou não a legitimidade dos produtos e/ou sua procedência (GONZÁLVES et al., 2009A).

Neste contexto, a análise de traços de elementos da farinha Copióba torna-se de relevante importância para auxiliar na indicação de procedência e/ou denominação de origem do produto.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo geral**

- Determinar a composição mineral da farinha Copióba produzidas no Vale do Copióba como ferramenta para a discriminação da origem geográfica do produto.

### **Objetivos específicos**

- Analisar e identificar os principais elementos minerais da farinha Copióba produzida no Vale do Copióba e das farinhas Copióba produzidas ao seu entorno. Analisar e identificar os principais elementos minerais das farinhas Comum produzidas no Vale do Copióba e Comum em regiões baianas distantes do Vale.
- Comparar, através de métodos quimiométricos, as características minerais da farinha Copioba com diferentes farinhas de mandioca originárias de regiões de fora do Vale do Copioba.
- Propor um método, simples e rápido, através de gráficos polares, de visualização e diferenciação da farinha Copióba produzida no Vale do Copióba de outras farinhas.
- Fornecer subsídios científicos da composição mineral da farinha Copióba produzida no Vale do Copióba, para que a comunidade local possa aprimorar sua produção, qualidade e segurança alimentar.

## **ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

O presente trabalho está dividido em dois Capítulos. O primeiro capítulo “Fundamentação Teórica” traz a fundamentação para os assuntos discutidos ao longo do estudo, seguido de suas referências. O segundo capítulo está na forma de artigo, intitulado de “Avaliação da composição mineral da farinha de mandioca Copióba para sua designação de origem protegida”. O capítulo é composto de uma pequena introdução, da metodologia utilizada no trabalho e o resultado. Após o capítulo encontram-se suas referências.

## CAPÍTULO I

### **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

## 1. Indicação Geográfica

Desde a antiguidade o homem têm associado os produtos que consome a seus locais de origem. O cedro do Líbano, o bronze de Corinto, os tecidos de Mileto, o mármore de Carrara, dentre outros, são apenas alguns produtos que tem suas origens referenciadas na história (Barros e Santos 2011). *Marcus Valerius Martialis*, poeta romano do Século I chegou a afirmar, em um de seus epigramas, que um manto de púrpura da famosa cidade de Tiro podia custar 2,5 mil denários (um denário era o valor de um dia de trabalho), o que evidencia, desde aquela época, a valorização de um bem quando ligado a sua região de origem (CRUZ, 2015).

A partir do século XVIII muitos produtores europeus sentiram a necessidade de proteger a denominação da origem de seus produtos, principalmente os Franceses com seus vinhos. Os primeiros tratados internacionais sobre propriedade industrial foram; a Convenção da União de Paris para a Propriedade Industrial (CUP), que ocorreu em 20 de março de 1883 e, muito depois, o Acordo de Lisboa relativo à proteção das denominações de origem e seu Registro Internacional, em 1958, quando foi criado especificamente um sistema de proteção da Indicação Geográfica (OLIVEIRA et. al. 2011)

A França, onde os produtos protegidos são considerados patrimônio nacional, desde muito tempo valoriza e protege a origem geográfica de seus produtos. O espumante Champagne, originário daquela região e os vinhos tintos de Bordeaux são fortes exemplos de produtos caracterizados pelas suas origens de procedência (DRUZIAN et. al., 2012). Nas Américas a tequila do México e os charutos Cubanos são constantemente lembrados como produtos referenciados pelas suas regiões de origem. Outros exemplos de produtos protegidos nas Américas são; a bebida pisco no Peru, a aguardente singani na Bolívia e o cacau de Chuao na Venezuela (NUNES et. al., 2012).

No Brasil a lei que regulamenta as certificações de indicação geográfica (IG), seja para denominação de origem (DO) como indicação de procedência (IP), é a lei de Propriedade Industrial (LPI) Lei nº 9279/1996, conhecida como Lei das patentes. Os artigos 176 a 178 versam sobre a regulamentação para a emissão de certificação de DO e IP e as condições de registro são estabelecidas pelo Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(INPI) segundo os atos normativos 134 e 143 de 15/4/97 e 31/8/98.

O artigo 177 da LPI, diz: “Considera-se indicação de procedência o nome geográfico de país, cidade, região ou localidade de seu território, que se tenha tornado conhecido como centro de extração, produção ou fabricação de determinado produto ou de prestação de determinado serviço”.

O artigo 178 diz: “Considera-se denominação de origem o nome geográfico de país, cidade, região ou localidade de seu território, que designe produto ou serviço cujas qualidades ou características se devam exclusiva ou essencialmente ao meio geográfico, incluídos fatores naturais e humanos”.

No Brasil as IGs não se restringem apenas a alimentos, mas envolvem também serviços, artesanato, pedras dentre outros, apesar de que a maioria das solicitações nacionais de IG's ainda está associada a alimentos.

Certificações de IG's auxiliam a promoção do desenvolvimento econômico e social das comunidades produtoras através de um resgate cultural e aumento da autoestima dos envolvidos. As IG's quando bem implementadas configuram importante estratégia de integração e valorização da diversidade cultural, fortalecem as culturas tradicionais, auxiliam nas políticas de fixação do homem no campo, e a preservação da biodiversidade (BARROS E SANTOS, 2011; NUNES et al., 2012).

O governo federal, nos últimos anos, tem buscado a identificação de produtos com potencial de receberem certificados de IG (DRUZIAN et al. 2012; OLIVEIRA et al. 2011). Segundo o INPI, até fevereiro de 2016, o Instituto recebeu 76 solicitações de IG's de brasileiros e 24 de estrangeiros. Destas, já foram reconhecidas 52 IG's, 35 do tipo IP e 17 do tipo DO. Alguns certificados expedidos foram para: o “Café do Cerrado Mineiro”, as “Mangas do Vale do São Francisco”, os “Queijos da Cerra da Canastra”, a “Cachaça de Abaíra”, dentre outros produtos. O último registro deferido foi a IP para o açafreão de Mara Rosa-GO em 2016 (INPI, 2016).

Esforços também têm sido feitos por instituições de ensino e de fomento como os trabalhos de Dullius (2009) sobre as IG's no Rio Grande do Sul; Valente (2013) sobre as dificuldades encontradas para a solicitação de IG's no país, e Nunes (2012) que versa sobre a importância das indicações das IG's no desenvolvimento das comunidades rurais.

Até o ano de 2014 a Bahia estava representada somente pela IG compartilhada, do tipo IP, número IG 200701, expedida para as mangas e uvas de mesa da Região do Submédio do Vale do São Francisco (Juazeiro Ba e Petrolina Pe), deferida em 2009 em benefício da União das Associações e Cooperativas dos Produtores de Uvas de Mesa e Mangas do Vale do Submédio São Francisco (UNIVALE). A primeira certificação de IG exclusiva do estado da Bahia, de número BR402012000001-2, foi concedida em outubro de 2014 à “cachaça de Abaíra”, requerida pela Associação dos Produtores de Aguardente de Qualidade da Microrregião de Abaíra. A área da indicação geográfica, na modalidade de Indicação de Procedência (IP) Microrregião de Abaíra está localizada na região da Chapada Diamantina, estado da Bahia, abrangendo parte dos municípios da Abaíra, Jussiape, Mucugê e Piatã, totalizando uma área de 272.914,6971ha.

Produtores do estado da Bahia ainda têm depositado junto ao INPI os pedidos de IP números BR402014000011-5, referente ao “cacau cabruca”, requerido pela Associação dos Produtores de Cacau do Sul da Bahia, e BR402014000005, referente ao “Café do Oeste da Bahia”, requerido pela Associação dos Cafeicultores do Oeste da Bahia – ABACAFE.

Alguns trabalhos estão em andamento buscando as certificações para o café do Planalto de Vitória da Conquista, a cerâmica artesanal de Maragogipinho, o sisal de Valente, e a farinha de mandioca de Copióba do Vale do Copióba, todos no estado da Bahia.

A mandioca é um dos principais alimentos produzidos no Brasil, e a farinha oriunda de suas raízes um dos principais produtos de mesa do baiano. A farinha de mandioca Copióba foi apontada pelo MAPA como produto com potencial para receber o registro de IG.

## **2. Mandioca**

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma raiz originária da América do Sul, consumida mundialmente (Figura 1) Dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) afirmam que na África a mandioca constitui-se em alimento de segurança nacional, abastecendo cerca de 60% da população. Este continente é responsável por 50% da produção mundial, destacando-se a Nigéria com 20% da produção mundial.

O Brasil é o 4º maior produtor de mandioca com 21 milhões de toneladas em 2013, ficando atrás da Nigéria em 1º, da Indonésia em 2º e da Tailândia em 3º. Os estados do Norte e Nordeste são responsáveis por cerca de 25% da produção nacional de mandioca, (SEAB-Pr, 2014). Dados da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Paraná (SEAB) em 2013 indicam que o estado do Paraná passou a ocupar a segunda colocação na produção nacional de mandioca, ultrapassando o estado da Bahia, em função da seca no Nordeste no período.

Da mandioca diversos produtos são beneficiados, como o beiju, a tapioca, a fécula, a puba, a farinha de mandioca, dentre outros. No Brasil a mandioca e seus produtos não somente são fonte de subsistência alimentar, como também de renda para as famílias produtoras (DRUZIAN et al., 2012).

Figura 1. Vista das partes aéreas e raízes da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*).



Fonte: José P. O. Marim. Disponível em:  
<https://www.flickr.com/photos/josoroma/8034209172/in/photostream/>

## 2.1 Algumas características agronômicas da mandioca

A mandioca é bem tolerante à seca e possui adaptação às mais variadas condições de clima e solo. Suporta altitudes que variam desde o nível do mar até cerca de 2.300m. A faixa ideal de temperatura situa-se entre 20 e 27°C (média anual). O período de luz ideal está em torno de 12 horas/dia. Dias com períodos de luz mais longos favorecem o crescimento de parte aérea e reduzem o desenvolvimento das raízes de reserva, enquanto que os períodos diários de luz mais curtos promovem o crescimento das raízes de reserva e reduzem o

desenvolvimento dos ramos. A faixa mais adequada de chuva é entre 1.000 a 1.500 mm/ano, bem distribuídos (FUKUDA & OTSUBO, 2003).

Quanto a colheita da mandioca, para se obter uma farinha de melhor qualidade, as raízes devem ser colhidas de 16 a 20 meses após a plantação. Transportadas para a casa de farinha, o processamento deve ser iniciado num prazo de 36 horas, uma vez que a fermentação das raízes começa logo após a colheita (PINTO 2006).

A mandioca necessita de solos profundos e friáveis (soltos), para que suas raízes cresçam, sendo ideais os solos arenosos ou de textura média, por possibilitarem um fácil crescimento das raízes, pela boa drenagem e pela facilidade de colheita. A mandioca absorve grandes quantidades de nutrientes minerais e praticamente exporta tudo o que foi absorvido, quase nada retornando ao solo sob a forma de resíduos culturais. A ordem decrescente de absorção de nutrientes é a seguinte:  $K > N > Ca > P > Mg$ . (FUKUDA & OTSUBO, 2003).

Os minerais que constituem uma planta, possuem duas origens: uma natural originária dos minerais disponibilizados no solo e na água e intrinsecamente relacionados à capacidade de cada planta de absorve-los e outra antropogênica originária de atividades do homem no meio. Como exemplos da ação antropogênica podemos citar: as chuvas carregadas com partículas, a poluição atmosférica e o conseqüente depósitos destes elementos nas plantas, contaminações por metais e elementos repassados por intermédio de agrotóxicos e fertilizantes, contaminantes por íons de metais pesados, resultantes de atividades de mineração dentre outros (KELLY, 2005).

Elementos traços podem ser incorporados aos alimentos em diversos momentos ao longo da cadeia de produção, por intermédio de contaminações cruzadas. Estes contaminantes são originários dos metais, ligas e materiais utilizados nos tachos, fornos, facas, utensílios, aditivos alimentares incorporados e embalagens primárias e secundárias utilizadas no processamento, dentre outros (KMENT et al., 2004).

A determinação e o monitoramento da fonte destes minerais torna-se ainda mais importante uma vez que muitos deles em concentrações acima das toleradas pelo organismo, acarretam sérios problemas de saúde, como por exemplo o Pb, Mn e Cd dentre outros (CARNEIRO et al., 2013; MENEZES-FILHO et al., 2009).

Sob o ponto de vista agrônômico, os nutrientes que uma planta necessita estão

divididos em: Macroelementos (K, P, N, Mg, Fe, Na) e microelementos (Zn, Br, Ba, Be, Rb) (FUKUDA & OTSUBO, 2003) Tabela 1.

Tabela 1 Efeitos dos macro e microelementos do solo na deficiência e de toxicidade da planta mandioca.

| <b>Elemento</b>               | <b>Sintoma de deficiência</b>  |
|-------------------------------|--|
| <b>N</b>                      | Crescimento reduzido da planta; em algumas cultivares ocorre amarelecimento uniforme e generalizado das folhas, iniciando nas folhas inferiores e atingindo toda a planta.   |
| <b>P</b>                      | Crescimento reduzido da planta, folhas pequenas, estreitas e com poucos lóbulos, hastes finas; em condições severas ocorre o amarelecimento das folhas inferiores, que se tornam flácidas e necróticas e caem; diferentemente da deficiência de N, as folhas superiores mantêm sua cor verde escura, mas podem ser pequenas e pendentes. |
| <b>K</b>                      | Crescimento e vigor reduzido da planta, entrenós curtos, pecíolos curtos e folhas pequenas; em deficiência muito severa ocorrem manchas avermelhadas, amarelecimento e necrose dos ápices e bordas das folhas inferiores, que envelhecem prematuramente e caem; necrose e ranhuras finas nos pecíolos e na parte superior das hastes.    |
| <b>Ca</b>                     | Crescimento reduzido da planta; folhas superiores pequenas, com amarelecimento, queima e deformação dos ápices foliares; escassa formação de raízes.   |
| <b>Mg</b>                     | Clorose internerval marcante nas folhas inferiores, iniciando nos ápices ou bordas das folhas e avançando até o centro; em deficiência severa as margens foliares podem tornar-se necróticas; pequena redução na altura da planta  |
| <b>S</b>                      | Amarelecimento uniforme das folhas superiores, similar ao produzido pela deficiência de N; algumas vezes são observados sintomas similares nas folhas inferiores.  |
| <b>B</b>                      | Altura reduzida da planta, entrenós e pecíolos curtos, folhas jovens verdes escuras, pequenas e disformes, com pecíolos curtos; manchas cinzas, marrons ou avermelhadas nas folhas completamente desenvolvidas; exsudação gomosa cor de café nas hastes e pecíolos; redução do desenvolvimento lateral da raiz.                          |
| <b>Cu</b>                     | Deformação e clorose uniforme das folhas superiores; ápices foliares tornam-se necróticos e as margens das folhas dobram-se para cima ou para baixo; pecíolos largos e pendentes nas folhas completamente desenvolvidas; crescimento reduzido da raiz  |
| <b>Fe</b>                     | Clorose uniforme das folhas superiores e dos pecíolos, os quais se tornam brancos em deficiência severa; inicialmente as nervuras e os pecíolos permanecem verdes, tornando-se de cor amarela-pálida, quase branca; crescimento reduzido da planta; folhas jovens pequenas, porém em formato normal.                                     |
| <b>Mn</b>                     | Clorose entre as nervuras nas folhas superiores ou intermediárias completamente expandidas; clorose uniforme em deficiência severa; crescimento reduzido da planta; folhas jovens pequenas, porém em formato normal.   |
| <b>Zn</b>                     | Manchas amarelas ou brancas entre as nervuras nas folhas jovens, as quais com o tempo tornam-se cloróticas, com lóbulos muito pequenos e estreitos, podendo crescer agrupadas em roseta; manchas necróticas nas folhas inferiores; crescimento reduzido da planta.   |
| <b>Sintomas de toxicidade</b> |  |
| <b>Al</b>                     | Redução da altura da planta e do crescimento da raiz; amarelecimento entre as nervuras das folhas velhas sob condições severas.  |
| <b>B</b>                      | Manchas brancas ou marrons nas folhas velhas, especialmente ao longo dos bordos foliares, que posteriormente podem tornar-se necróticas  |
| <b>Mn</b>                     | Amarelecimento das folhas velhas, com manchas pequenas escuras de cor marrom ou avermelhada ao longo das nervuras; as folhas tornam-se flácidas e pendentes e caem no solo.  |

Fonte: EMBRAPA Mandioca e Fruticultura

Estes constituintes minerais são importantes para o desenvolvimento sadio da planta. Os efeitos de deficiência e de toxicidade dos principais macro e microelementos em mandioca, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), são apresentados (Tabela 1).

## **2.2 A farinha de mandioca**

A portaria 554 de 30 de agosto de 1995 da Secretaria da Agricultura, do Abastecimento e Reforma Agrária e a Instrução Normativa 52/2011, ambas do MAPA, definem a farinha de mandioca como “o produto obtido das raízes provenientes de plantas da família *Euphorbiaceae*, gênero *Manihot*, submetida a processo tecnológico adequado de fabricação e beneficiamento”. Esta pode ser classificada em 3 grupos:

- 1) Seca: produto obtido das raízes de mandioca sadias, devidamente limpas, descascadas, trituradas, raladas, moídas, prensadas, desmembradas, peneiradas, secas à temperatura adequada, podendo novamente ser peneirada e ainda beneficiada;
- 2) D'água: produto predominantemente fermentado, obtido das raízes de mandiocas sadias, maceradas, descascadas, trituradas ou moídas, prensadas, desmembradas, peneiradas e secas à temperatura adequada, podendo ser novamente peneirada;
- 3) Bijusada: produto de baixa densidade, obtido das raízes de mandioca sadias, limpas, descascadas, trituradas, raladas, moídas, prensadas, desmembradas, peneiradas e laminadas à temperatura adequada, na forma predominante de flocos irregulares;

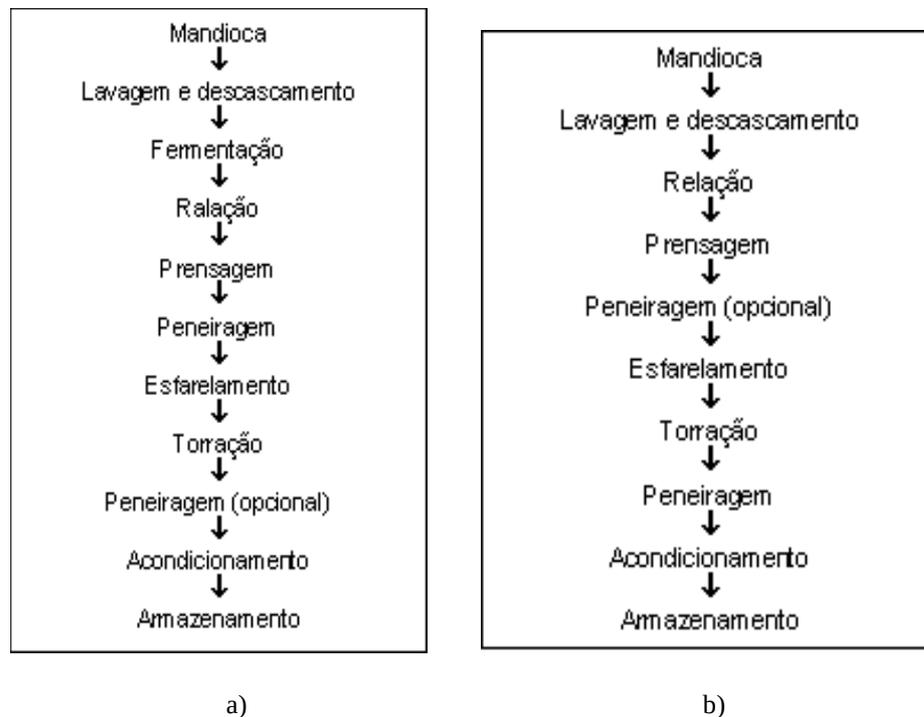
Na produção da farinha seca a mandioca é ralada e quase que imediatamente processada, na produção da farinha d'água, a mandioca fica imersa na água por dias, chegando até uma semana (maceração), daí o termo farinha d'água. Trata-se de uma farinha oriunda da mandioca fermentada, muito comum no Norte, enquanto no Nordeste utiliza-se a

farinha do tipo seca (FIALHO & SOUZA 2006; PINTO, 2006; MAPA, 2011).

No processo de fabricação da farinha de mandioca o contato da massa de mandioca com a chapa do forno é de no mínimo 30 minutos a cerca de 90°C, para retirada do ácido cianídrico residual, e algumas horas em um segundo estágio para torrefação sob agitação constante (até 160°C) (EMBRAPA, 2003).

Na Figura 2 são demonstrados os fluxogramas de produção, disponibilizados pela EMBRAPA, das farinhas de mandioca.

Figura 2. Fluxogramas de produção das farinhas de mandioca do grupo seca (a) e d'agua (b).



Fonte: EMBRAPA Mandioca

As etapas de processamento da farinha de mandioca sugeridas pela EMBRAPA são:

1. Lavagem/descascamento: Nesta etapa as raízes previamente selecionadas são lavadas sanitizadas e descascadas;
2. Fermentação: Nesta etapa as raízes são levadas a tanques de fermentação onde podem ficar por até cinco dias em processo de fermentação (farinha d'agua).
3. Ralação: Nesta etapa as raízes são raladas em equipamentos dotados de dentes metálicos afixados em um cilindro que gira em velocidades entre 1500 e 3500 RPM.

4. Prensagem: Nesta etapa a massa ralada é acondicionada em sacos de pano e dispostas em prensa manual do tipo parafuso ou prensas hidráulicas. Nesta etapa retira-se o excesso de umidade e goma, que escorre na forma de um líquido (manipueira) e segue ao tanque de decantação do amido, conforme mostra a Figura 3a.
5. Esfarelamento ou peneiragem: Após a prensagem a massa encontra-se na forma compacta e segue para equipamento do tipo triturador onde será esfarelada. Nas comunidades desprovidas de esfareladores, a massa é esfarelada manualmente.
6. Torração: Nesta etapa a massa é torrada em fornos de chapa com fogo direto, em equipamentos dotados ou não de mexedores motorizados. Em comunidades desprovidas de equipamento motorizado a mexedura da massa é feita com rodos de madeira (Figuras 3b e 3c). Esta talvez seja a etapa mais importante para a qualidade final da farinha. Até mesmo a forma com que o forneiro mexe a farinha, vai interferir na granulometria e nas características sensoriais do produto. Opcionalmente, pode ser feita uma secagem da massa a cerca de 90°C por 30 minutos antes da torrefação para retirada do excesso de umidade e do ácido cianídrico residual.
7. Peneiramento: A farinha pode ser opcionalmente peneirada para separação e classificação da mesma.
8. Acondicionamento: A farinha é acondicionada em sacos de rafia de 50 kg de capacidade e estocada.
9. Armazenamento. A farinha deve ser armazenada em local próprio, isento de luz, poeira, contaminantes e umidade.

Figura 3. Etapas de produção da farinha de mandioca



a). Etapa de prensagem da mandioca



b). Forno com mexedura manual



c). Forno com mexedura mecanizada.

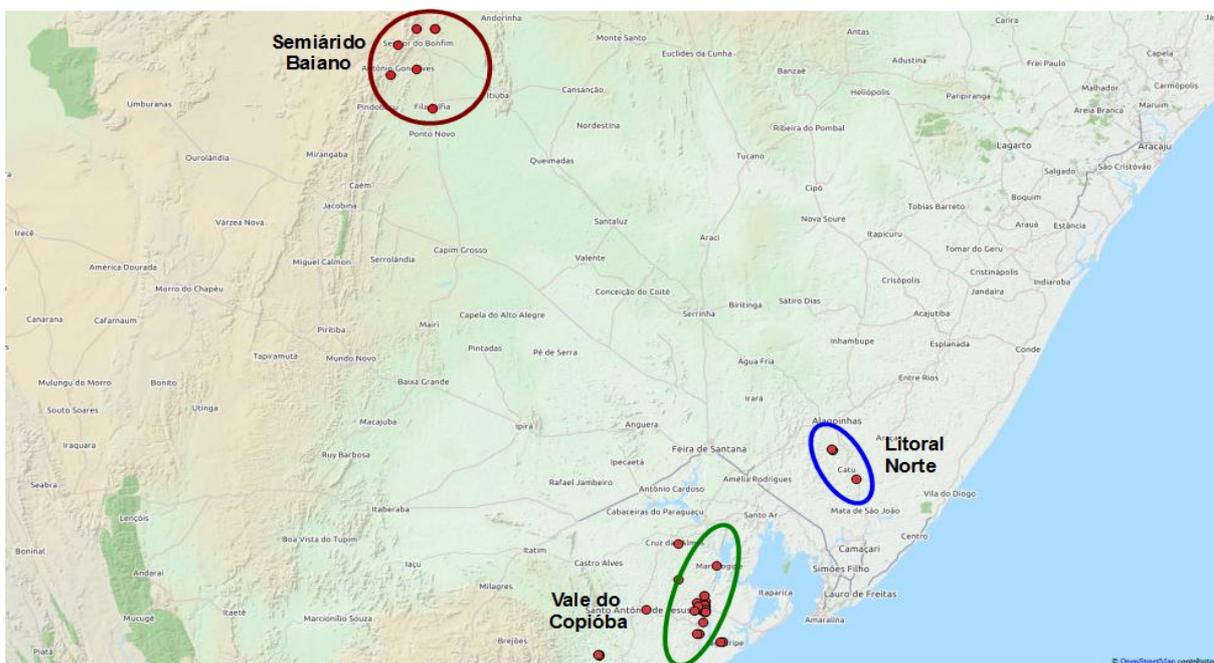
Fonte: Acervo pessoal do autor

### 3. O Vale do Copióba

O Vale do Copióba, esta situado entre os municípios de Nazaré, Maragojipe e São Felipe no Recôncavo Baiano, uma tradicional região produtora de farinha de mandioca (Figura 4). O clima é tropical úmido, possuindo uma pluviometria média anual ao redor de 1.800 mm com uma temperatura média anual de 25 °C. Seu solo é considerado siltico argiloso, reunindo condições ideais para o cultivo da mandioca (EMBRAPA, 2003). No Vale do Copióba é produzida á muito tempo uma farinha de mandioca de qualidade reconhecida e diferenciada. Inicialmente era produzida em uma fazenda de mesmo nome, passando logo depois a ser produzida em todo o Vale. A origem do nome do Vale se dá pela passagem do Rio Copióba na região (DRUZIAN et al., 2012; BRANCO 2013).

Com o passar do tempo, popularmente na região, farinhas de mandioca de boa qualidade, independente da localidade em que eram produzidas passaram a ser chamadas de farinha de Copióba. Mas como discorrem Druzian et al. 2012 “... toda farinha boa produzida na região passou a se chamar farinha de Copióba, entretanto nem toda farinha de Nazaré será de Copióba”.

Figura 4. Localização do Vale do Copióba no Recôncavo Baiano e regiões do Semiárido e Litoral Norte Baiano.



Fonte: Labtox UFBA Programa QGIS 2.10.1, Pisa. - ESCALA 1:2.800.000

No Anexo-A, são listadas as cidades do Recôncavo e suas coordenadas geográficas, onde foram coletadas amostras de farinhas de mandioca para estudos. As coordenadas expressas se referem aos pontos demonstrados no mapa com a localização das “casas de farinhas”.

### 3.1 A farinha Capióba do Vale

O processo de produção da farinha Capióba ainda é feita de forma artesanal por agricultores das comunidades rurais e não segue uma padronização específica, havendo pequenas diferenças de produtor para produtor. A farinha Capióba se diferencia das demais farinhas de mandioca pelo tempo mais prolongado da torrefação, decorrente das temperaturas mais brandas dos fornos e na divisão desta etapa de torra em três. Originalmente estas casas de farinha possuem dois ou três forno menores onde os dois primeiros secam a massa e o terceiro (o segundo também pode ser usado) completa a torrefação. Ao contrário da torra da farinha comum, que se dá de forma contínua, a torra da farinha Capióba se dá em forma de bateladas (PASCOAL, 2014; CAZUMBA, 2014). Este processo limita a quantidade de

farinha Copióba produzida, ficando a farinha comum com rendimento de produção maior.

Na etapa de prensagem da produção da farinha Copióba é retirada uma parcela menor de goma (fécula), o que acaba lhe conferindo uma característica diferenciada das farinhas comuns, onde quase que a totalidade da goma é retirada. Esta goma é retirada da massa escoando junto ao líquido chamado de manipueira (PASCOAL, 2014; CAZUMBA, 2014).

Com uma parcela maior de goma na massa, a possibilidade de gelatinização da fécula, no momento da torra aumenta. Devido a este fato a torra é feita com temperaturas mais brandas, e com uma mexedura mais atenta do forneiro, justamente para evitar o empelotamento e proporcionar uma farinha um pouco mais amarelada, fina e crocante, típica da farinha Copióba (Figura 5) (PASCOAL, 2014; CAZUMBA, 2014).

Figura 5. Farinha Copióba exposta à venda em feira livre.



Fonte: <http://sossegodaflora.blogspot.com.br/2016/01/pesquisa-seleciona-farinha-de-copioba.html>

Quanto as variedades de mandioca utilizadas na fabricação das farinhas, as comunidades em geral utilizam as variedades “cigana” e “corrente”, tanto para a farinha comum como para a Copióba. Esta matéria-prima geralmente é obtida na própria região de produção da farinha (PASCOAL, 2013; DRUZIAN et. al., 2012).

#### **4. O Semiárido Baiano e o Litoral Norte e Agreste Baiano**

##### *Semiárido Baiano*

Segundo o Sistema de Informações Territoriais (SIT) da Secretaria de Desenvolvimento Territorial do Ministério do Desenvolvimento Agrário (SDT/MDA) o

Semiárido Baiano ocupa a maior parte do semiárido nordestino e quase 2/3 do território baiano, possui uma área de 388.274 Km<sup>2</sup> e uma população de 6.316.846 habitantes (48% da população do estado). As chuvas são esparsas, concentradas em poucos meses do ano e o solo é na maior parte areno-argilosos. A Bahia possui, percentualmente, o maior número de municípios inseridos no semiárido Nordeste, 23,4% (265 de 1.133).

#### *Litoral Norte e Agreste Baiano*

O Território Rural Litoral Norte e Agreste Baiano-BA está localizado na região Nordeste e é composto por 22 municípios: Acajutiba, Alagoinhas, Aporá, Araças, Aramari, Cardeal da Silva, Catu, Conde, Crisópolis, Entre Rios, Esplanada, Inhambupe, Itanagra, Itapicuru, Jandaíra, Mata de São João, Olindina, Ouriçangas, Pedrão, Pojuca, Rio Real e Sátiro Dias. Possui uma área de Área 14.517,08 Km<sup>2</sup> e uma população total de 628.236 habitantes (SIT, 2016). A região possui solos variados com maior concentração de solo areno-argiloso e argilo-arenoso (JACOMINE, 2002). O período de chuvas ocorre no inverno e o de estiagem no verão.

### **5. Determinação elementar**

Os alimentos contêm nutrientes que os seres vivos utilizam para realizarem as funções vitais do organismo. Os nutrientes minerais são aqueles que, em nutrição, não possuem em sua composição ao menos um destes elementos; C, H, ou O. Os nutrientes minerais possuem função reguladora compondo principalmente as vitaminas, sais minerais e água e são responsáveis pela manutenção de um equilíbrio perfeito dos processos metabólicos dos organismos vivos (FRIED E HALDEMOS, 2001).

A composição elementar em alimentos podem ser determinada por diferentes métodos e equipamentos de espectrometria. Alguns exemplos de trabalhos que utilizaram estes métodos são: análise de farinha de trigo por espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (EAAFG), (KMENT et al., 2005), análise de vinhos por espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), (GOZÁLVES et al., 2009A), análises de vinhos por total reflexão de fluorescência de raio-X (TXRF), (GRUBER et al., 2006;

NIKOLAKAKI et al., 2000), análise de grãos de soja por reflexão por fluorescência de raio-X (XRF) (OTAKA et al., 2013) e análises de chás por espectroscopia por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), (PILGRIM et al., 2008), entre muitos outros.

Os nutrientes minerais devem ser absorvidos em quantidades específicas para cada elemento. A absorção acima destes limites pode ocasionar distúrbios fisiológicos graves (CHISTÈ & COHEM, 2006). Contaminantes, como alguns metais pesados, podem estar presentes em alimentos. Aprili, et al. (2004) relatam concentrações elevadas de Pb ( $11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) em análises de resíduos sólidos decorrentes do processamento de farinha de mandioca na região da Bacia do rio Tapicurá no Estado de Pernambuco. Isso evidencia a necessidade de um monitoramento da composição mineral de alimentos.

### **5.1 Espectrometria de Absorção Atômica**

A espectrometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica espectroanalítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso. Seus princípios básicos consistem: na geração de uma nuvem de átomos no estado fundamental, na incidência na nuvem de átomos uma radiação com comprimento de onda adequado e a diferenciação do sinal de absorção atômica do sinal de absorção de fundo (absorção molecular e espalhamento de radiação) (AMORIM et al. 2008).

Princípios básicos da espectrofotometria de absorção atômica:

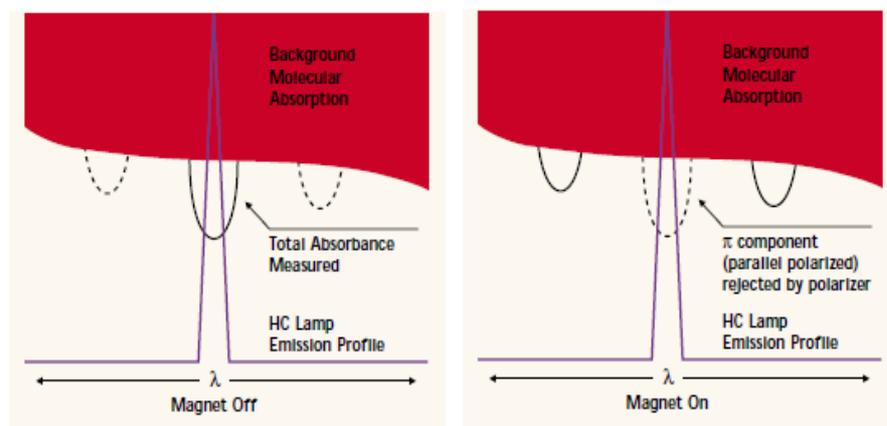
- Todos os átomos absorvem luz.
- O comprimento de onda no qual a luz é absorvida, é específico para cada elemento.
- A quantidade de luz absorvida neste comprimento de onda será incrementada proporcionalmente ao número de átomos do elemento selecionado em um caminho ótico, e é proporcional à concentração de absorção deste átomo.

Segundo Amorim et al. (2008), e Skoog et al. (2002), a técnica de EAA apresenta algumas vantagens quando comparada com a técnica de emissão óptica, tais como; menor custo do equipamento, menor custo operacional, facilidade de operação, além do reduzido número de linhas espectrais, que acarreta uma possibilidade bem menor de interferência por sobreposição de linhas. Quanto às desvantagens, a espectrometria de absorção atômica

apresenta; faixa linear de trabalho relativamente pequena, elementos não metálicos como fósforo e enxofre não são determinados facilmente e, principalmente, é considerada uma técnica analítica monoelementar, fato que é reconhecido como a maior desvantagem.

A correção de fundo por efeito Zeeman tem sido amplamente aceita pelos órgãos internacionais de regulamentação, tais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês US EPA) como a mais eficaz técnica de correção de fundo (Varian® Inc. AU,2001). O efeito Zeeman é a divisão e polarização das linhas espectrais atômicas na presença de um campo magnético. O campo magnético tem pouco efeito sobre as espécies moleculares e as partículas que podem causar absorção de fundo. A técnica Zeeman usa o campo magnético para atingir uma correção de fundo mais precisa. Na ausência do campo magnético a absorvância total é medida. Uma vez aplicado o campo magnético ao atomizador o perfil espectral é dividido e apenas a absorvância de fundo é medida. A absorvância de fundo (campo ligado) é então subtraída do total da absorvância (campo desligado) para determinar a absorção atômica (Varian® Inc. AU). Na Figura 6 é mostrada o princípio da técnica transversa de correção pelo efeito Zeeman para os campos ligados e desligados (Varian® Inc. AU).

Figura 6. Princípio da técnica transversal de correção de fundo pelo efeito Zeeman para os campos desligados (off) e campos ligados (on).



Fonte: (Varian® Inc. AU)

## 5.2 Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total -TXRF

Equipamentos de TXRF são uma boa alternativa para análises simultâneas de traços elementais, são equipamentos compactos, muitas vezes portáteis, isentos de peças móveis como carretéis, bombas peristálticas, nebulizadores, dosadores e amostradores móveis. Possuem também a vantagem de permitirem em muitas vezes a utilização de amostras no estado sólido ou na forma que são encontrados como: pós, fluidos biológicos como urina, saliva e sangue com o mínimo de preparação. São equipamentos rápidos em suas leituras, fáceis de operar e com uma boa precisão (CALLE et al., 2013; ELLIS et al., 1998; MARGUÍ, 2009).

Como desvantagens, são equipamentos que não são indicados para medição de metais como Mo (se este for utilizado na fonte de raio-X). Interferências da fonte de raio-X também são observadas nas linhas  $K\alpha$  do As e L do Pb. Observa-se que estes metais são de sumo interesse principalmente nas áreas ambientais. Nestes casos as medições por TXRF podem ser feitas com a utilização de outras linhas espectrais, ou complementadas com equipamentos de EAA (para concentrações muito baixas), (CALLE et al., 2013; ELLIS et al., 1998; MARGUÍ, 2009).

Equipamentos de TXRF de última geração, mais modernos, dotados de novas tecnologias com monocromadores, diodos detectores mais sofisticados, ângulos de refração menores, apresentam menores interferências nestes elementos com leitura prejudicada, possibilitando a leitura destes componentes (Bruker inc. 2012; NASCIMENTO-FILHO, 1999; CALLE et al., 2013; ELLIS et al., 1998).

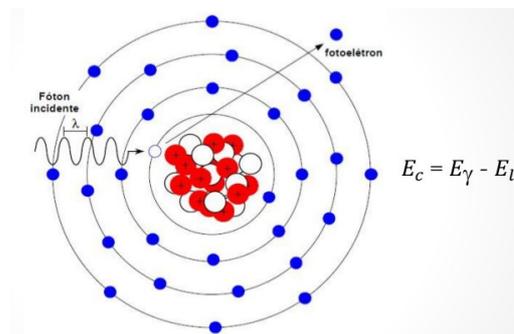
### 5.2.1 Efeito fotoelétrico

A tecnologia de Reflexão Total por fluorescência de Raio-X utiliza uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoelétrico, (para átomos com  $Z > 13$ ), deixando-os em estado excitado devido a um salto quântico. Após retornar ao seu nível de energia original o elétron libera um fóton de radiação

X, igual diferença da energia que possuía no estado excitado e a energia em seu estado fundamental. Esta diferença entre os níveis de energia mais profundos do átomo são exclusivos para cada elemento. A detecção deste saldo energético possibilita a determinação do elemento em questão (AIGINGER, 1991; NASCIMENTO-FILHO, 1999).

Na Figura 7 é demonstrado o efeito fotoelétrico, onde pode-se observar a liberação de um fóton pelo elétron quando este retorna a seu estado fundamental.

Figura 7. Efeito fotoelétrico



Fonte: <http://lucianosantarita.pro.br/FisRad.html>

A energia do fóton é dada pela equação:

$$h\nu = W_L - W_K$$

Onde  $h\nu$  é a energia do fóton,  $W_L$ , a energia de ionização do nível L e  $W_K$  a energia de ionização do nível K.

A teoria do efeito fotoelétrico foi formulada por Einstein e seguem os seguintes postulados fundamentais:

1. A energia dos elétrons emitidos depende apenas da frequência da radiação incidente e da energia  $W_i$ , característica do nível do elemento emissor.
2. A energia dos elétrons emitidos é independente da intensidade da radiação incidente, mas o número de elétrons depende dessa intensidade.
3. Se a frequência da radiação incidente for inferior a um certo valor, frequência limite, não se produz efeito fotoelétrico.

### 5.2.2 Reflexão e fluorescência de raio-X

Um feixe de radiação monoenergético ao passar de um meio (ar ou vácuo) e atingir uma superfície plana de um dado material pode ser **refratado**, adentrando pelo material, ou **refletido** pela sua superfície em um ângulo igual ao de incidência. A refração ou reflexão dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação (NASCIMENTO-FILHO, 1999; ELLIS et. al., 1998; MARGUI, 2009; BELMONTE, 2005).

Desse modo, há um ângulo, denominado ângulo crítico ( $\Theta_{crit}$ ) dado pela lei de Snell, em que a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface: Onde:

$$\phi_{crit} = \frac{e \cdot h}{E} \sqrt{\frac{n_e}{2 \cdot \pi \cdot m}}$$

**$\Theta_{crit}$**  = ângulo crítico, em radianos,

**e** = carga elétrica do elétron =  $4,8 \cdot 10^{-10}$  ues,

**h** = constante de Planck =  $6,625 \cdot 10^{-27}$  erg.s,

**E** = energia da radiação (erg),

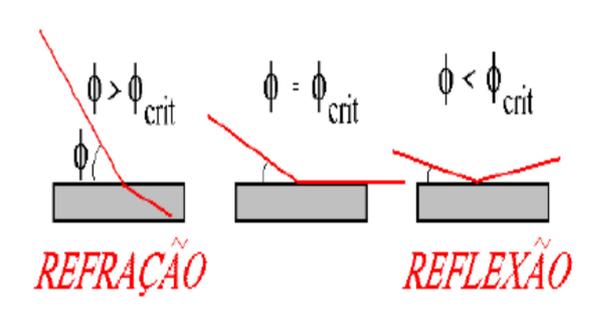
**ne** = densidade eletrônica do material (elétrons.cm<sup>-3</sup>), e

**m** = massa do elétron =  $9,11 \cdot 10^{-28}$  gramas.

Geralmente os equipamentos de TXRF utilizam discos de quartzo para a deposição da amostra (<10uL). No equipamento de TXRF S2 Picofox da Bruker o ângulo crítico dos discos é de 0,05°. Outros ângulos acima deste ângulo crítico poderão ocasionar refração ou reflexão (parcial) do raio incidente com perda de energia.

A representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência é demonstrada na Figura 8.

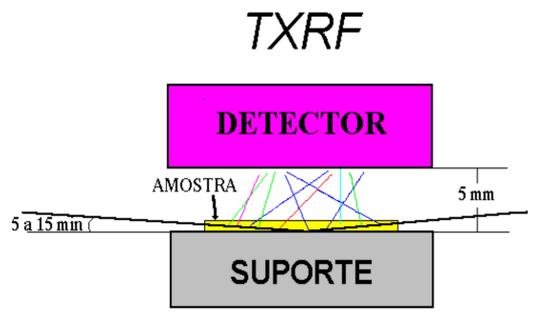
Figura 8. Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.



Fonte: <http://lucianosantarita.pro.br/FisRad.html>

A geometria de excitação/deteção de TXRF é mostrada na Figura 9 com as linhas contínuas representando os raios-X incidentes e espalhados, e os tracejados os raios-X característico do elemento.

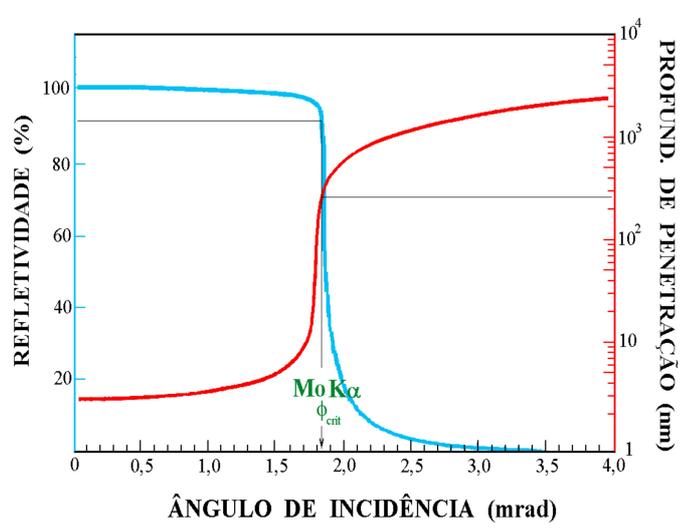
Figura 9. Geometria de excitação/deteção de TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados, e os tracejados os raios-X característicos.



Fonte: <http://lucianosantarita.pro.br/FisRad.html>

Um dos pilares de sustentação da técnica de TXRF baseia-se no aumento da refletibilidade com a diminuição do ângulo de incidência da radiação – X, Figura 10.

Figura 10. O gráfico demonstra a curva de refletibilidade versus a curva de penetração de um raio de fótons X com a diminuição do ângulo de incidência da radiação.



Fonte: <http://lucianosantarita.pro.br/FisRad.html>

### 5.2.3 Determinação quantitativa

A quantificação da amostra pelo equipamento leva em conta a área de incidência da radiação -X e o número de contagem dos picos de radiação emitidos, uma vez extraído o fundo. Um programa de computador calcula a concentração utilizando-se de uma fórmula matemática para cada um dos picos obtidos, baseado nos mínimos quadrados. A relação área pico é dada pela fórmula:

$$I_i = I_0 K_i A_i m C_i$$

$$A_i = \frac{1 - \exp(-\alpha_i)}{\alpha_i}$$

$$\alpha_i = \sum_j c_j \left[ \frac{\mu(E_{0,j})}{\sin \phi} + \frac{\mu(E_{i,j})}{\sin \psi} \right] m$$

Nestas expressões os símbolos representam:

$I_0$  - Intensidade inicial da radiação

$I_i$  - Intensidade de uma radiação X característica do elemento I

$m$  - Massa da amostra (g/cm<sup>2</sup>)

$K_i$  - Factor de calibração experimental

$E_0$  - Energia da radiação incidente

$E_i$  - Energia da radiação do elemento i

$\mu(E_0, j)$  - Coeficiente de atenuação para o elemento j para a energia do fóton

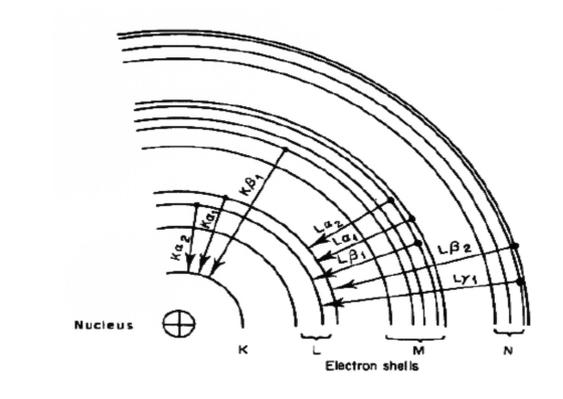
$\mu(E_i, j)$  - Coeficiente de atenuação do elemento j para a energia  $E_i$ , do elemento i

$\varphi, \psi$  - Ângulos das radiações incidente e emitida na amostra, respectivamente.

$C_i$  - Concentração do elemento i.

A quantificação pode ser feita em duas linhas (K e L), relacionadas aos níveis K e L do átomo (Figura 11). Geralmente, utiliza-se as leituras do nível K, uma vez que o nível L possui três subníveis e o rendimento será uma média do comportamento destes subníveis (NASCIMENTO-FILHO, 1999; ELLIS et. al., 1998).

Figura 11. Disposição dos níveis K, L e M de energia de um átomo.

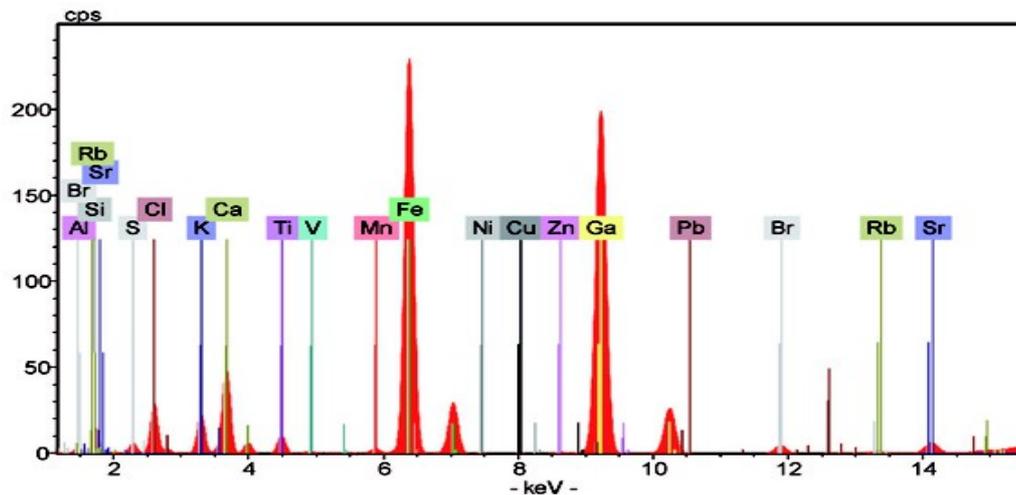


Fonte: <http://lucianosantarita.pro.br/FisRad.html>

Na tecnologia de TXRF, ao contrário de outras tecnologias, geralmente não é

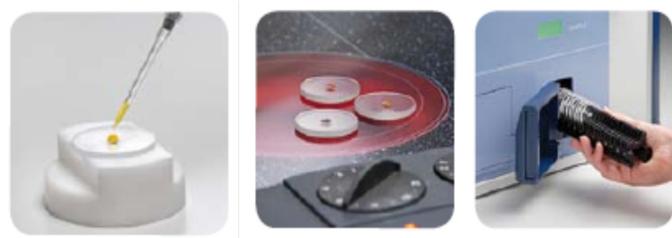
necessário a correção do efeito matriz, que pode se dar pela interação dos elementos componentes da amostra, pois são requeridas quantidades muito pequenas (10 µL) de amostra líquida, que ainda deve ser evaporada. Outra vantagem dos equipamentos de TXRF é que não é necessária a construção de uma curva de calibração e a utilização de soluções padrão (*multistok*), pois para as análises são utilizados padrões internos junto às amostras (geralmente o Gálio). Na Figura 12 é mostrado um espectro típico de TXRF e na Figura 13 em sequência; o depósito de uma microgota de amostra no disco do equipamento, secagem da amostra com o auxílio de radiação infravermelha e a locação da galeria ('deck') no equipamento contendo os discos com as amostras para leitura.

Figura 12. Espectro típico de TXRF.



Fonte: Bruker Inc. Alemanha.

Figura 13. Procedimento operacional de locação das amostras no equipamento de TXRF S2-Picofox.



Fonte: Bruker Inc. Alemanha.

A concentração dos elementos é calculada pelo equipamento utilizando a seguinte equação:

$$C_x = \frac{N_x / S_x}{N_{is} / S_{is}} \cdot C_{is}$$

onde:

$N_x$  é intensidade aplicada,

$S$  a sensibilidade relativa

$C$  a concentração,

$x$  representa para o analito

$is$  para o padrão interno.

## 6. Análise estatística multivariada

Trabalhos que buscam analisar traços de elementos, a fim de contribuir com a indicação de origem, utilizam diversos métodos estatísticos de natureza multivariada como: Análise linear por discriminância (LDA), método que maximiza as variações entre os grupos e minimiza as variações entre elementos de um mesmo grupo (GONZÁLVES et al., 2011) – Análise estatística por agrupamentos hierárquicos (HCA), método que demonstra a similaridade entre as amostras calculando a distância da relação numérica das propriedades das amostras (chamadas de classes de clusters), (GONZÁLVES et al., 2009B) – Análise dos principais componentes (PCA) onde os grupos são definidos pela estrutura de dados do escores dos gráficos representativos, (HASWELL e WALMSLAY, 1998) dentre outras.

Estes métodos de análise multivariadas buscam agrupar ou discriminar dados a fim de classifica-los, facilitando por exemplo a visualização de suas diferenças e similaridades no intuito de muitas vezes apontar suas origens (VICINI & SOUZA, 2005).

Geralmente, em análises multivariadas utilizam-se os dados padronizados, para garantir que todas as variáveis tenham o mesmo grau de importância. A padronização (normalização) mais comum consiste na divisão da média pelo desvio padrão (VICINI & SOUZA, 2005). A área da Química que se utiliza destes métodos e fins é a Quimiometria.

## 6.1 Análise das Componentes Principais (ACP)

A análise das componentes principais (ACP) consiste em uma técnica de análise multivariada que possibilita a redução de um número muito grande de variáveis em um número reduzido de  $p$  vetores, que mantém as características dos elementos formadores dos mesmos. Geralmente de um a três componentes principais (PC's) possibilitam a diferenciação dos  $n$  indivíduos, podendo os dados serem representados em gráficos de duas dimensões (2 vetores) ou de três dimensões (três vetores). Os PC's ainda fornecem os principais vetores responsáveis pelas diferenças dos indivíduos e formação dos componentes. A redução de dimensionalidade é chamada de transformação de Karhunen-Loève ou Análise de Componentes Principais, no qual os autovalores são chamados de principais (VICINI, 2005).

As componentes principais podem ser geradas para as amostras ou para as variáveis. Pode-se verificar o quanto uma amostra difere das demais, por meio do escore de cada uma, ou verificar o quanto cada variável contribui para a diferenciação das amostras (peso da variável). Pode-se correlacionar as duas e verificar o quanto cada amostra é influenciada por uma variável (REIS, 1997)

Conforme Reis (1997), a aplicação da ACP deve considerar:

- As variáveis incluídas na análise;
- As percentagens da variância explicadas por cada uma das componentes principais;
- O número de componentes retido e a proporção de variância total por elas explicada;
- Uma tabela com a contribuição de cada variável para cada componente (*'factorloadings'*), antes e depois de ser aplicado um método de rotação de fatores;
- Fazer a interpretação de cada componente principal retido.

Na rotina de aplicação da ACP, identifica-se os autovalores e os autovetores da matriz de variância/covariância (var-covar) ou da matriz de correlação. Usa-se var-covar se todas as variáveis são medidas na mesma unidade e correlação (var-covar normalizada) se as variáveis são medidas em magnitudes dos valores diferentes (HAMMER, 2001).

## 6.2 Análise por agrupamentos hierárquicos (HCA)

A análise pelo método de agrupamento hierárquico (HCA), consiste em uma técnica de análise multivariada que possibilita o agrupamento de indivíduos, partindo de grupos menores até a formação de um único grupo (método aglomerativo), ou a partição de um grupo maior, até a formação do menor grupo de indivíduos com características semelhantes (método não aglomerativo). Geralmente os resultados do HCA são demonstrados em um gráfico denominado dendograma, onde as linhas verticais representam a distância entre os indivíduos e as distâncias entre os grupos.

Segundo Hammer (2001), para a interpretação dos dados e geração dos dendogramas, três algoritmos distintos são disponíveis:

- Média de pares de grupos não ponderados (*Unweighted pair-group average –UPGMA*), onde os grupos são juntados com base na distância média entre todos os membros dos dois grupos;
- Ligação simples ou vizinho mais próximo (*Single linkage or nearest neighbour*), onde os grupos são juntados com base na menor distância entre os dois grupos;
- Método de Ward (*Ward’s method*), onde os grupos são juntados de tal modo que o aumento da variância dentro de grupo (*within-group variance*) é minimizado.

Um método não é necessariamente melhor do que outro, embora a ligação simples não seja recomendada por alguns. Pode ser útil comparar os dendogramas produzidos por diferentes algoritmos para verificar informalmente a robustez dos agrupamentos. Caso um agrupamento seja modificado quando se tenta um outro algoritmo, talvez este agrupamento não seja confiável (HAMMER, 2001).

### **6.3 Características analíticas**

As características analíticas, ou padrões de desempenho, são os indicadores quantitativos do escopo e do bom desempenho das técnicas. Alguns indicadores são descritos na literatura especializada como: seletividade, ajuste da curva analítica e determinação da sua faixa de linearidade, sensibilidade do método, representada pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e exatidão. A estimativa destes parâmetros pode variar de acordo

com a técnica analítica empregada, ou com o protocolo de validação a ser seguido (IHC, 1995; ANVISA, 2003).

### *Linearidade*

A linearidade de um método expressa a faixa na qual o sinal analítico, denominado variável dependente  $y_i$ , é linearmente proporcional à sua concentração, denominada variável independente  $x_i$ , e a equação matemática que descreve esta dependência é conhecida como curva analítica ou curva de calibração.

### *Exatidão e erro relativo*

A exatidão reflete a proximidade entre o valor medido ( $x_i$ ) e um valor de referência considerado verdadeiro ( $x_v$ ), e relaciona-se com o erro absoluto de uma medida. A Exatidão tem por finalidade, garantir que o valor medido, esteja próximo do valor declarado. Quanto menor o Erro relativo ( $Er$ ), maior a exatidão.

$$Er = [(x_i - x_v) / x_v] \times 100$$

### *Precisão*

O termo precisão fornece a dispersão dos valores medidos em torno de um valor médio, e seu valor numérico é estimado pelo desvio padrão relativo, ou DPR, para análises de amostras contendo a mesma quantidade das espécies de interesse. O DPR é ainda conhecido como CV (coeficiente de variação). Sua finalidade é garantir que as medidas possam ser repetidas e reproduzidas.

$$CV(\%) = DPR = \frac{DP}{C_{m\u00e9dia}} \times 100$$

Onde:

$DP$  = desvio-padrão;

$C_{m\u00e9dia}$  = concentração média determinada

### *Sensibilidade*

A sensibilidade de um método é definida pelos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). O LD é a menor concentração da espécie de interesse que pode ser detectada pela técnica instrumental, enquanto o LQ é a mais baixa concentração que pode ser quantificada dentro dos limites de precisão e exatidão do método durante as operações de rotina do laboratório, em condições usuais.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) geralmente são determinados com base nas recomendações da IUPAC, onde:

$$LD = (3s) / S$$

$$LQ = (10s) / S$$

Onde  $s$  o desvio padrão relativo das medidas do branco reagente, e  $S$  é o coeficiente angular da curva analítica utilizada para a quantificação.

## REFERÊNCIAS

- AIGINGER H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta part B**, v. 46b, n.10, p. 13-1321, 1991.
- AMORIM F. A. C.; LOBO I. P.; SANTOS V. L. C. S.; FERREIRA L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784-1790, 2008.
- ANJELS M. J.; LOPES R. T.; JESUS E. F. O.; MOREIRA F.; BARROSO R.C.; CASTRO C. R. F. Trace elements determination in red and white wines using total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, n.12, p. 2227–2232, dez. 2003.
- ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**; Resolução 899 de 29 de maio de 2003 – Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos.
- APRILE F. M. ; Parente A. H. ; Bouvy M. Análise dos resíduos industriais do processamento da farinha de mandioca na bacia do rio tapacurá (Pernambuco – Brasil). **Bioikos, PUC-Campinas**, n.18 (1) p. 63-69, 2004.
- BARROS R. C. & SANTOS T. S.; Indicação geográfica no Brasil: um instrumento para o desenvolvimento rural sustentável (uma revisão). **Revista Geográfica de América Central** n. especial, p. 1-21, 2011.
- BELMONTE E. D. P. **Espectrometria por fluorescência de raios x por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**. 2005, 164f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear). Universidade Federal do rio de Janeiro. Rio de Janeiro RJ.
- BENINCASA C.; Lewis J.; Perri E.; Sindona G.; Tagarelli A. Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 585, n. 2, p. 366–370, mar. 2007.
- BRASIL. Lei nº 9.279, de 14 de maio de 1996. **Lei da Propriedade Industrial**. Brasília: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.
- BRASIL. Portaria n. 554, de 30 de agosto de 1995. Norma de identidade, qualidade, apresentação, embalagem, armazenamento e transporte da farinha de mandioca. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 01 set. 1995.
- BRANCO, N. P. N DE S.; CAZUMBA, I. R. DA S.; ANDRADE, A. C. B.; CONCEIÇÃO, C. G.; ANDRADE, J. DOS S.; CARDOSO R. DE C. V.; DRUZIAN, J. I.; MONTEIRO, R. P. Indicações Geográficas (IGS) como ferramenta para desenvolvimento regional: uma prospecção tecnológica sobre IGS relacionadas a farinha de mandioca; e o potencial da IG da farinha de mandioca copióba do Recôncavo Baiano. **Revista Geintec: Gestão, Inovação e Tecnologias**, v.3, n. 5, p. 205-220, 2013.

BRANCO, N. P. N. C. S.; CAZUMBÁ, I. R. S.; ANDRADE, A. C. B.; CARDOSO, R. C. V. DRUZIAN, J. I. Projeto de contribuição à Indicação Geográfica para farinha de mandioca de tipo copioba: a construção de indicadores sociais para avaliação de impactos em desenvolvimento. **Revista Geintec: Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 2, n. 4, p. 396-412, 2012.

CAZUMBA I. R. S. **A Cadeia produtiva da farinha de mandioca (*manihot esculenta crantz*) do vale do Copioba-Ba**: atores sociais, tecnologias e a segurança do alimento. 2014. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos). Universidade Federal da Bahia. Salvador Bahia.

CALLE I. D. L.; CABALEIRO N.; ROMERO V.; LAVILLA I. ; BENDICHO C. Spectrochimica sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 90, p. 23–54, dez. 2013.

CARNEIRO M. F. H.; FABIO F. S. B.; BARBOSA F. JR. Manioc Flour Consumption as a Risk Factor for Lead Poisoning in the Brazilian Amazon. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**. v. 76, n. 3, p. 206-216, jan. 2013.

CERNOHORSKY´ T.; Krejcová A.; Pouzar M.; Vavrusová L. Elemental analysis of flour-based ready-oven foods by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Food Chemistry**, v.106, n. 3, p.1246–1252, fev. 2008.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. Caracterização físico-química da farinha de mandioca do grupo d'água comercializada na cidade de Belém, Pará. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 04, n. 01, p. 91-99, 2010.

CRUZ D. Profissões da Bíblia. Mundo Cristão – Universal. Disponível em<  
<http://www.universal.org/noticia/4800/02/18/profissoes-da-biblia---vendedor-de-tecidos-24105.html>>. Acesso em 12 de jan. 2016.

DRUZIAN, J. I.; SOUZA, C. O.; PASCOAL, D. R. da C.; NUNES, I. L. **Farinha de mandioca o sabor brasileiro e as receitas da Bahia**. 1ªed. Senac São Paulo, v. 1, p. 131-161 2013.

DRUZIAN, J. I.; MACHADO, B. A. S.; SOUZA C. O. Qualidade, identidade e notoriedade da farinha de mandioca de Nazaré das Farinhas-Ba: uma contribuição a indicação geográfica **Cadernos de Prospecção**, vol.5, n.2, p.104-114, 2012. Disponível em:  
<<http://www.portalseer.ufba.br/index.php/nit/article/viewFile/11465/8285>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

ELLIS A. T.; HOLMES M.; KREGSAMER P.; POTTS P, J; STRELI C.; WESTE M; WOBRAUSCHEK P. Atomic Spectrometry Update.-X-ray Fluorescence Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 13, 209R–232R, 1998

EMBRAPA. **Efeito do Processo de Fabricação da Farinha de Mandioca**. Documentos 267, Embrapa Amazônia Oriental Belém, PA 2006. Disponível em <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/43362/1/Doc.267.pdf>>. Acesso em 20 de set. 2015

FAO. **Food and Agriculture Organization**, Faostat. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: 15 dez. 2015.

FIALHO J. D. F.; SOUZA L. D. S. Cultivo da Mandioca para a Região do Cerrado. EMBRAPA Mandioca e Fruticultura 2003 Disponível em <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca\\_cerrados/c olheita.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_cerrados/c olheita.htm)>. Acesso em 12 de set. 2015.

FRIED G.; HALDEMOS G. **Biologia**, Portugal, 1.<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, 2001.

FUKUDA, C. ; OTSUBO, A. A. Cultivo da mandioca – Sistemas de Produção. **EMBRAPA Mandioca e Fruticultura**. Disponível em <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca\\_centro\\_sul/](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_centro_sul/)> Acesso em 10 nov. 2015.

GONZALVES A.; ARMENTA S.; GUARDIA M. Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin. **Trends in Analytical Chemistry**, v.28, n.11, 1295-1311, dez. 2009.

GONZÁLVEZ A.; ARMENTA S.; GUARDIA M.; LORENS A. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. **Food Chemistry**, v. 112, n. 1, p. 26-34, jan. 2009B.

GONZÁLVEZ A.; ARMENTA S.; GUARDIA M. Geographical traceability of “Arròs de Valencia” rice grain based on mineral element composition. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3 p. 1254–1260, jun. 2011.

HASWELL S.J. & WALMSLEY A.D. Multivariate DATA visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 131–134, fev. de 1998.

HAMMER, Ø., Harper, D.A.T., P. D. Ryan. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis manual. **Universidade de Oslo**. Noruega 2001.

ICH. **International Conference on Harmonisation**; Guidance for Industry Q2A: Text on Validation of Analytical Procedures, mar. 1995.

INPI. **Instituto Nacional de Propriedade Intelectual**. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/menu-esquerdo/indicacao>>. Acesso em: 02 mar. 2013.

JACOMINE, P.K.T. Caracterização do estágio atual do solo sob caatinga. In: Araújo, Q. R. de. **500 anos de uso do solo no Brasil**. Ed. Editus, UESC, 2002. 605 p.

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

KOPLÍK R.; BORKOVAÁM.; BICANOVÁ B.; POLÁK J.; MESTEK O. ; KOMÍNKOVA J. Speciation analysis of elements in cereal flours by liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 158–167, jul. 2006.

KREJCOVÁ A.; CERNOHORSKY T. ; MEIXNER D. Elemental analysis of instant soups and seasoning mixtures by ICP–OES. **Food Chemistry**, v. 105, n. 1, p. 242–247, nov. 2006.

MARGUÍ E.; QUERALT I.; HIDALGO M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3 p. 362-372, mar. 2009.

NASCIMENTO-FILHO F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). **Departamento de Ciências Exatas/ESALQ Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA**. 1999.

MENEZES-FILHO J. A.; BOUCHARD M.; SARCINELLI P. N.; MOREIRA J.C. Manganese exposure and the neuropsychological effect on children and adolescents: a review. **Rev Panam Salud Publica**, v. 26, n. 6, p. 541-8, dez. 2009.

NECEMER K. M.; KUMP P.; J. SNAJDER. Determination of trace elements in bee honey, pollen and tissue by total reflection and radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 51 499-507, 1996.

NIKOLAKAKI G. S. ; KALLITHRAKAS-KONTOS N.; KATSANOS A.A.. The Science of the. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. **Revista The Science of the Total Environment**, v. 285, n1-3, p. 155- 163. fev. 2002.

NUNES G. S.; BANDEIRA M DA G.; NASCIMENTO J. S. Indicações geográficas (IG's): instrumento de desenvolvimento sustentável. **Revista Geintec, São Cristóvão/SE**, v. 2 n. 4 p. 344-352, 2012.

OLIVEIRA R. S.; BANDEIRA R. G.; VALENTE A. L. E. F.; SILVA J. A. T.. **Indicações geográficas – (IG's): por uma emancipação democrática da agricultura comunitária**. IX encontro nacional da ECOECO Brasília - DF – Brasil, out. 2011.

OTAKA A.; HOKURA A.; NAKAI I. Determination of trace elements in soybean by X-ray fluorescence analysis and its application to identification of their production areas. **Food**

**Chemistry**, v.147, p.318–326, mar. 2014.

PASCOAL D. R. C. **Caracterização física e físico-química das farinhas de mandioca do vale do copioba: uma contribuição ao registro de indicação geográfica**

2014. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos). Universidade Federal da Bahia. Salvador Bahia.

PADÍN P. M.; PEÑA R. M; GARCÍA S.; IGLESIAS R.; BARRO S.; HERRERO C. Characterization of Galician (N.W. Spain) quality brand potatoes: a comparison study of several pattern recognition techniques. **Jornal The Analyst**, n.126, p. 97–103, dec. 2000.

PAST. Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*. Versão 4(1). Hammer, Ø., Harper, D.A.T., Ryan, P.D. 2001.

PILGRIM T. S.; WATLING R. J; GRICE K. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples. **Food Chemistry**, v. 118, n. 4, p.921–926, fev. 2010.

PINTO M.D.N. Mandioca e farinha: subsistência e tradição cultural. **Museu de Artes e Ofícios**. 2006. Disponível em <[http://www.mao.org.br/wp-content/uploads/pinto\\_01.pdf](http://www.mao.org.br/wp-content/uploads/pinto_01.pdf)>. Acesso em 20 out. 2015.

POHL P.; STELMACH E.; WELNA M.; SZYMCZYCHA-MADEJA A. Determination of the Elemental Composition of Coffee Using Instrumental Methods. **Food Analytical Methods**, v.6, n. 2, p. 598–613, abr. 2013.

REIS, E. **Estatística multivariada aplicada**. 1º edição. Edições Sílabo. Lisboa, 1997.

RUIZ S. G.; MOLDOVAN M.; FORTUNATO G.; WUNDERLI S.; ALONSO J. I. G. Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders. **Analytica Chimica Acta**, v. 590, n. 1, p. 55–66, mai. 2007.

SEAB-PR. **Secretaria de Abastecimento do Paraná**. Análise da Conjuntura agropecuária: mandioca safra 2014/2015. disponível em: <[http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca\\_2014\\_15.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandioca_2014_15.pdf)>. Acesso em 15 de jan. 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5<sup>a</sup> ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

SHEN S.; LIYA X.; NA X.; ZHENGHAO L. ; HANWEN S. Determination of the geographic origin of rice by element fingerprints and correlation analyses with the soil of origin. **Analytical Methods**, v. 5, 6177-6185, set. 2013.

SIT. Sistema de Informações Territoriais. **Secretaria de Desenvolvimento Territorial do Ministério do Desenvolvimento Agrário** (SDT/MDA). Disponível em: <[http://sit.mda.gov.br/download/caderno/caderno\\_territorial\\_181\\_Litoral%20Norte%20e%20Agreste%20Baiano%20-%20BA.pdf](http://sit.mda.gov.br/download/caderno/caderno_territorial_181_Litoral%20Norte%20e%20Agreste%20Baiano%20-%20BA.pdf)>. Acesso em 08 mar. 2016

VALENTE M. E. R.; PEREZEI R.; FERNANDES L. R. R. M. V. O processo de reconhecimento das indicações geográficas de alimentos e bebidas brasileiras: regulamento de uso, delimitação da área e diferenciação do produto. **Ciência Rural**. v.43 n.7, jul. 2013.

VARIAN INC. **Varian Spectr AA 220/880 Zeeman**. EUA 2001. Disponível em <<http://web.colby.edu/ch332public/files/2012/02/Varian-Zeeman-Effect.pdf>>. Acesso em 29 de fev. 2001.

VICINI L.; SOUZA A. M. **Análise multivariada da teoria à prática**. 1º edição. Rio Grande do Sul. UFSM/CCNE. 2005.

## CAPÍTULO II

### ARTIGO:

#### **AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DA FARINHA DE MANDIOCA COPIÓBA PARA SUA DESIGNAÇÃO DE ORIGEM PROTEGIDA.**

# AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DA FARINHA DE MANDIOCA COPIÓBA PARA SUA DESIGNAÇÃO DE ORIGEM PROTEGIDA.

**Emerson Z. Lara<sup>1\*</sup>, Sérgio T. Oliva<sup>2</sup>, Janice Druzian<sup>1</sup>, Sérgio S. P. de Oliveira<sup>3</sup>, Irvis P. Luz<sup>2</sup> & José A. Menezes-Filho<sup>1,3</sup>.**

1 Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos, Faculdade de Farmácia, UFBA. 2 Laboratório de Química Analítica Ambiental, Instituto de Química, UFBA. 3 Laboratório de Toxicologia, Faculdade de Farmácia UFBA.

## RESUMO

Neste estudo objetivou-se avaliar o perfil de minerais da “Farinha Copióba” produzida no Vale do Copióba, Bahia, Brasil, e sua contribuição para certificação de designação de origem protegida (PDO). A composição mineral de 41 amostras de farinhas Copióba e Comum, produzidas dentro e fora do Vale, foi determinada por reflexão total de fluorescência de raio-X (TXRF) e por espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (EAAFG). Os dados foram analisados por agrupamentos hierárquicos de “clustrers” (HCA) e pelos componentes principais (PCA). O *fingerprint* de cada grupo de farinha foi demonstrado em gráficos polares usando os principais elementos encontrados (Ba, Rb, S, K, P, Sr, Br, Zn, Cu e Ni). Os resultados das análises multivariadas indicam que a farinha de Copióba possui um perfil mineral distinto das demais, decorrente provavelmente das características da região, do solo e do processo de produção, inferindo que esta constatação pode contribuir para sua certificação.

Palavras chave: Farinha de mandioca; Indicação Geográfica; Quimiometria; 'Fingerprint' Fluorescência de raio-X.

## ABSTRACT

Protected designation of origin certificates (PDO) are important tools for the preservation of culture and food security of producers and consumers. This study aimed to determine the mineral profile of "Copioba flour", a special type of dry cassava flour produced in the Valley of Copioba in Bahia, Brazil as a way to contribute to their certification. Trace elements were analyzed by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) in 41 samples of copioba and regular flours produced within and outside the Valley. Data were analyzed by hierarchical clustering (HCA) and the principal components (PCA). Ten major elements (Ba, Rb, S, K, P, Sr, Br, Zn, Cu and Ni) were selected for each group and shown in polar graphs, enabling the identification of mineral flour profile. Multivariate analyzes made it possible to differentiate with 100% variance that the Copioba flour produced in the Valley from the remaining flours, indicating that they have a distinct mineral profile, probably resulting from characteristics of the region, soil and the production process which may contribute to the certification of this well know product.

Keywords: Manioc flour; Fingerprint; Geographic Indication; Chemometrics; X-ray fluorescence;

## 1. INTRODUÇÃO

Alguns produtos, em função do local e/ou da forma com que são elaborados, acabam adquirindo características especiais que os diferenciam dos demais. Estes produtos, ao terem sua identidade associada ao seu local de origem, podem receber certificações de indicação geográfica (IG), (GONZÁLVES et al., 2011; Kelly, 2005). Segundo a Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO), IG “é um sinal distintivo utilizado para produtos que possuem origem geográfica concreta e qualidades ou reputação derivada especificamente de seu lugar de origem”. As IG's auxiliam na prevenção de fraudes e imitações garantindo ao consumidor a autenticidade e a segurança alimentar do produto adquirido (GONZÁLVES et al., 2011; KELLY, 2005).

A obtenção de uma certificação de IG não é um processo simples. Diversos estudos são necessários, como levantamento dos aspectos sociais, antropológicos e técnicos tanto dos produtos quanto das comunidades que os produzem. Apenas duas IG's foram registradas para farinhas de mandioca fermentadas do tipo d'água: *Gari* de Suvalou em Benin e *Bakongo* no Congo (WIPO, 2015).

No Brasil a lei 9.284/94 regulamenta a expedição dos registros de IG. Se for demonstrado que um produto possui características que estão relacionadas diretamente ao seu local e meio de produção, este pode requerer uma certificação de denominação de origem protegida (PDO).

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento brasileiro (MAPA) mais de 150 produtos já foram catalogados com o potencial de receberem certificação, e a “farinha de mandioca Copióba” é um deles.

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma herança indígena muito importante na economia e culinária do Brasil. É uma raiz originária da América do sul, consumida em diversos países ao redor do mundo, tendo a Nigéria como maior produtor mundial e o Brasil como quarto (SEAB-Pr, 2014). Nos países produtores, a mandioca e seus produtos não somente são fonte de subsistência alimentar, como também são uma importante fonte de renda para as famílias produtoras (FAO, 2014).

Estudo da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO),

realizado em 2014, afirma que mandioca está em segundo lugar, a seguir o milho, como fonte de amido para a indústria, e o aumento de sua procura se deve ao atual preço elevado dos cereais. O estudo sugere a mandioca como uma alternativa atrativa ao trigo e ao milho, em particular porque a mandioca pode ser processada em farinha de elevada qualidade que pode, parcialmente, substituir a farinha de trigo.

O *Codex Alimentarius* da Organização Mundial da Saúde (CODEX STAN-176, 1989) definem a farinha de mandioca como “o produto obtido das raízes provenientes de plantas da família *Euphorbiaceae*, gênero *Manihot*, submetida a processo tecnológico adequado de fabricação e beneficiamento”.

A Região Nordeste do Brasil é grande produtora e consumidora de farinha de mandioca. No Estado da Bahia destaca-se o Recôncavo Baiano, onde situa-se o Vale do Copióba. Neste Vale é produzido um tipo especial de farinha seca de mandioca (Farinha Copióba) que se destaca há muito tempo pela sua qualidade e notoriedade. Em função disso, produtores de farinha de regiões diversas do país relacionam indevidamente em suas embalagens o nome do Vale do Copióba a seus produtos.

A análise elementar, por espectroscopia, é muito utilizada para demonstrar a relação do produto com a região onde é produzido, como forma de contribuir para a sua rastreabilidade e conseqüente certificação. Alguns exemplos de trabalhos são: vinhos (ANGEL et al., 2003), arroz (GONZALVES et al., 2011), soja e batatas (PADIN, 2001), chás (PILGRIM et al., 2010), grãos de soja (OTAKA et al., 2014), café (POHL et al., 2013), óleo de oliva (BENISCASA et al., 2007), cidras (RUIZ et al., 2007), cereais (KOPLIK et al., 2006) e sopas (KREJKOVÁ, 2007), dentre outros.

A técnica de Reflexão Total de raios-X por Fluorescência (TXRF) apresenta-se como uma alternativa de menor custo operacional. Porém esta técnica não é indicada para medição de elementos como Mo, uma vez que este é utilizado como fonte de raio-X, além do Mg, Be, Na e o Li. As fontes de raio-X também podem apresentar interferências nas linhas  $K\alpha$  do As e  $L\alpha$  do Pb, (CALLE et al., 2013; ELLIS et al., 1998; MARGUÍ, 2009). Alguns trabalhos que se utilizaram do método de TXRF para as análises multielementar foram: análise dos vinhos, (ANJOS et. al., 2003) e (GRUBER et. al., 2006); vinhos e cafés (HASHWELL & WALMSLEY, 1998); mel, (NECEMER et. al., 2009) e soja, (OTAKA et. al., 2013). Neste

trabalho métodos estatísticos multivariados foram aplicados às concentrações dos elementos químicos encontrados. Os mais utilizados foram os das componentes principais (PCA) e agrupamentos hierárquicos (HCA).

Não há o conhecimento de estudos prévios publicados sobre o mineralograma da farinha Copióba produzida no Vale do Copióba ou qualquer outro tipo de farinha de mandioca seca. Assim objetivou-se com este trabalho avaliar por TXRF e espectroscopia por absorção atômica por forno de grafite (EAAFG) o perfil de minerais da farinha de mandioca Copióba produzida no Vale do Copióba (Bahia-Br) como forma de rastreabilidade e discriminação do produto contribuindo para certificação de PDO.

## **2. EXPERIMENTAL**

### *2.1 Equipamentos*

Para a pesagem das amostras das farinhas foi utilizada a balança analítica (CP2245 Sartorius® Alemanha) com precisão de 0.1 mg. Para a mineralização foi utilizado o forno digestor assistido por micro-ondas, equipado com tubos de reação em TFPE 25 mL (MARS-6 da CEM®, EUA). Para a determinação dos elementos: As, Ba, Br, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Rb, S, Sr e Zn, foi utilizado o equipamento de TXRF S2-Picofox (Bruker® Inc. Alemanha), calibrado com Gálio, dotado de monocromador, ânodo de Molibdênio, tensão máxima de operação de 50 Kv e corrente de 1 mA. Para a determinação de Pb e Cd foi utilizado o equipamento de EAAFG com corretor de fundo por efeito Zeeman (GTA-120, Varian® Inc. EUA).

### *2.2 Reagentes*

Foram utilizados para o pré-tratamento e diluição das amostras, ácido nítrico ultra puro 69% (m/v), (J.T. Baker®, Deventer, Holanda), e água nano-pura com uma resistividade máxima de 18.2 M $\Omega$ .cm<sup>-1</sup>, obtida a partir do sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Como modificador de matriz foi utilizado o fosfato de amônio.

Para fins de validação do método foram utilizados como materiais de referência certificados (MRC) os MRC 1568b (farinha de arroz) e 1566b (tecido de ostra) ambos do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) (Gaithersburg, MD, EUA). O MRC NIST 1566b foi utilizado nas determinações por EAAFG devido as concentrações muito baixas de Pb e Cd no MRC 1568b.

### *2.3 Amostragem*

O Brasil é um país com dimensões continentais, com características de solo e clima diferentes. Em função disso foram coletadas amostras de farinhas de 4 regiões distintas: dentro do vale; no entorno do Vale, distantes cerca de 50Km; intermediárias, distantes cerca de 200Km do Vale e distantes, distantes cerca de 600 Km do Vale.

As comunidades do Vale do Copióba produzem a farinha Copióba e também a farinha Comum. Algumas comunidades fora do Vale produzem uma farinha por eles denominada Copióba. As comunidades distantes do Vale, somente produzem a farinha Comum.

Foram coletadas um total de 41 amostras de farinha de mandioca, produzidas em Casas de Farinha de municípios baianos entre 2013 e 2015. As amostras (aproximadamente 1 kg) foram acondicionadas em embalagens plásticas, lacradas e ficaram armazenadas em local isento de luminosidade e umidade. Foram agrupadas e codificadas da seguinte forma: dez amostras de farinha de mandioca Copióba originárias do Vale do Copióba (VCP), onze amostras de farinha de mandioca Copióba, originárias do entorno do Vale do Copióba (FVC), dez amostras de farinhas de mandioca Comuns originárias do Vale do Copióba (VCN), e dez amostras de farinhas de mandioca Comuns originárias de regiões distantes do Vale do Copióba (FVN).

### *2.4 Preparo das amostras*

Aproximadamente 0.2g de cada amostra de farinha de mandioca foram pesadas diretamente para vasos digestores de Teflon previamente limpos com solução de ácido nítrico. Aos vasos foram adicionados 3.0mL de ácido nítrico ultrapuro concentrado. A solução

resultante foi submetida a uma primeira digestão a frio, em repouso e a temperatura ambiente por 15 minutos na capela de exaustão. Após os vasos serem lacrados, as amostras sofreram digestão completa assistida por forno de micro-ondas seguindo 2 passos: passo 1, Potência 1030 W, tempo de rampa 20 minutos, tempo de espera 15 minutos e temperatura 200°C. passo 2, Potência 1800 W, tempo de rampa 25 minutos, tempo de espera 15 minutos e temperatura 200°C. Após resfriar, a solução residual foi volumetricamente transferida para tubo de centrífuga de polipropileno graduado e avolumado para 10mL com água ultrapura, conforme metodologia descrita por Calle et. al. (2013). Seguindo os mesmos procedimentos o MRC foi digerido e 6 brancos analíticos foram processados e analisados por TXRF e EAAFG.

### 2.5 Determinação multielementar por TXRF

Em cada amostra de farinha, MRC ou branco de reagente mineralizado foram adicionados 3.0 µL de solução 3% (m/v) do padrão interno de Gálio e na sequência foram homogeneizadas em Vortex. Os discos refletores de quartzo utilizados no equipamento TXRF (D=30mm) foram previamente limpos com acetona, Extram®, ácido nítrico ultrapuro e água ultrapura. Em uma das superfícies de cada disco, foi aplicada uma fina película de silicone ultrapuro. Posteriormente foram depositados 10µL da amostra com auxílio de micropipeta na superfície siliconada. Os discos foram secos a vácuo como auxílio de radiação infravermelha durante 30 minutos, e analisados por TXRF ao longo de 1000 s para cada disco. As amostras mineralizadas foram analisadas de forma simultânea, os LD's dos elementos lidos, a cada conjunto de leitura, foram automaticamente calculados e fornecidos pelo equipamento por meio da Equação 1.

(Equação 1)

$$LLD(\mu\text{g/l}) = 3 \cdot \frac{c(\mu\text{g/l})}{I_{\text{int}}(\text{cts})} \cdot \sqrt{2 \cdot I_{\text{bg}}(\text{cts})}$$

Onde:

$c$  = concentração em  $\mu\text{g.L}^{-1}$

$I_{\text{net}}$  = intensidade líquida (cts)

$I_{\text{bg}}$  = intensidade de fundo (cts)

## 2.6 Determinação de Pb e Cd por EAAFG

Os materiais utilizados para as determinações por EAA foram previamente descontaminados com solução a 2% (m/v) de Extran neutro (Merck, Alemanha), em seguida com ácido nítrico a 20% (m/v) e enxaguados com água ultrapura. Foram utilizadas soluções padrão de Pb e de Cd, 2% (m/v) de ácido nítrico para calibração. O comprimento de onda para a leitura do Cd foi de 228.8nm e para o Pb foi de 283.3nm. Como modificador de matriz foi utilizado o fosfato de amônio a 0.5%, em  $\text{HNO}_3$  0,2% (m/v) para o Cd, e fosfato de amônio a 1% (m/v) em  $\text{HNO}_3$  0.2%, para o Pb. A determinação elementar foi sequencial e cada amostra mineralizada foi também analisada com duas repetições. As concentrações dos elementos no branco analítico foram utilizadas para determinar os limites de detecção (LD) e os dos limites de quantificação (LQ). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados com base nas recomendações da IUPAC, de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente.

(Equação 2)

$$\text{LD} = (3s) / S$$

(Equação 3)

$$\text{LQ} = (10s) / S$$

$s$  é o desvio padrão relativo das medidas do branco reagente e  $S$  é o coeficiente angular da curva analítica utilizado para quantificação.

## 2.7 Análise estatística

As concentrações dos elementos identificados e quantificados nas amostras dos 4 tratamentos de grupos de farinhas foram descritas com média e desvio padrão. Para análise de componentes principais (ACP) foi utilizada a matriz de Covariância, em função da diferença de magnitude dos valores encontrados para os elementos. Para a análise por agrupamentos hierárquicos (HCA) foi usando o método agrupamento de vizinhos (*Neighbour joining*), que produz árvores não enraizadas, onde dois ramos com o mesmo nó interno não precisam necessariamente ter os mesmos comprimentos. As análises multivariadas foram realizadas utilizando o software PAST 2.16 (*Paleontological Statistics*)

Os gráficos polares foram produzidos utilizando o softwares *LibreOffice Writer*, a partir das médias das concentrações dos 10 elementos constantes nos três primeiros PC's, de cada grupo, com maior peso (Ba, Rb, S, K, P, Sr, Br, Zn, Cu e Ni). Para a geração dos gráficos os valores foram normalizados para evitar distorções nas parcelas, devido à magnitude relativa, ficando seus valores compreendidos entre zero e +1, conforme metodologia proposta por Haswell & Walmsley, (1998).

## 3. RESULTADO E DISCUSSÃO

### 3.1 Validação do método

Os resultados das análises do MRC farinha de arroz (NIST 1568b) obtidos por TXRF e do MRC tecido de ostra (NIST 1566b) obtido por EAAFG e os limites de detecção instrumental estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Concentrações medidas e certificadas dos materiais de referência NIST 1568b obtidas por TXRF e NIST 1566b por EAAFG para Pb e Cd e limites de detecção instrumental em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

| Método | Minerais | Valor experimental ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) | Valor Certificado NIST 1568b ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) | % Recuperação   | LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |
|--------|----------|---|---|-----------------|-----------------------------|
| TXRF   | As       | $0.36 \pm 0.03$                             | $0.29 \pm 0,014$                                      | $99 \pm 10$     | 0.7                         |
|        | Ca       | $131 \pm 6$                                 | $118 \pm 3$   | $110 \pm 5$     | 11                          |
|        | Cu       | $2.3 \pm 0.2$                               | $2,3 \pm 0.1$   | $102 \pm 8$     | 1.1                         |
|        | Fe       | $7.4 \pm 0.9$                               | $7.4 \pm 0.4$   | $100 \pm 1$     | 1.7                         |
|        | K        | $1157 \pm 212$                              | $1282 \pm 11$   | $90 \pm 16$     | 20                          |
|        | Mn       | $20 \pm 1$                                  | $19.2 \pm 1.8$  | $104 \pm 5$     | 2                           |
|        | Rb       | $5.47 \pm 0.3$                              | $6.2 \pm 0,03$  | $88 \pm 5$      | 0.8                         |
|        | S        | $1095 \pm 65$                               | $1200 \pm 10$   | $91 \pm 5$      | 110                         |
|        | Zn       | $21.2 \pm 3.7$                              | $19.4 \pm 0.3$  | $109 \pm 19$    | 1.0                         |
| EAAFG  | Cd       | $1.8 \pm 0.03$                              | $2.5 \pm 0.08$  | $73 \pm 0.0001$ | 0.015                       |
|        | Pb       | $0.32 \pm 0.03$                             | $0.31 \pm 0.01$                                       | $103 \pm 9$     | 0.5                         |

Conforme observado na Tabela 1, os menores valores dos limites de detecção (LD), para TXRF e EAAFG foram de  $0.015\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $0.7\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente. As leituras em níveis de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , possibilitam a determinação de traços de elementos, (GONZÁLVES, 2011).

Para validação de métodos estatísticos, referente a precisão, Wood (1999) estabelece erros de 16% para concentrações na faixa de  $10^{-6}\mu\text{g.g}^{-1}$  e 23% para concentrações na faixa de  $10^{-7}$ . Isto coloca a precisão dos elementos lidos dentro de uma faixa aceitável. Pode-se observar que os valores recuperados estão compatíveis com os valores certificados, variando de  $73 \pm 0.0001$  do Pb à  $110 \pm 5\%$  para o Ca.

### 3.2 Análise multielementar das amostras de farinha de mandioca

A composição mineral de uma cultivar, depende de algumas condições ideais de solo, pH e disponibilidade hídrica. Shen et. al. (2013), demonstraram a intrínseca relação entre as características minerais das cultivares com o solo da região de cultivo em um estudo sobre

indicação geográfica dos diversos tipos de amostras de arroz chineses. Zarcinas et. al., (2004) relatam a relação do acúmulo de metais pesados em plantas associadas as características dos solos de cultivos.

Os dados apresentados na Tabela 2 demonstram que as médias das concentrações das amostras de farinha de mandioca são condizentes com os valores preconizados na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011), que relaciona as seguintes concentrações em farinha de mandioca: Ca  $760\mu\text{g.g}^{-1}$ , Mn  $3.7\mu\text{g.g}^{-1}$ , P  $390\mu\text{g.g}^{-1}$ , Fe  $12\mu\text{g.g}^{-1}$ , K  $3280\mu\text{g.g}^{-1}$ , Cu  $0.08\mu\text{g.g}^{-1}$  e Zn  $4.0\mu\text{g.g}^{-1}$ . O conjunto de dados mostra que as farinhas analisadas apresentaram concentrações menores de Ca ( $349-469\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e P ( $246-360\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e maiores de Fe ( $12-29\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cu ( $0.7-1.1\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e Zn ( $5.9-7.2\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Os valores máximos e mínimos das médias dos grupos das farinhas analisadas para o As ( $0.2-0.3\mu\text{g.g}^{-1}$ ), são menores do que os encontrados por Adebayo et al. (2013) em farinhas do tipo d'água da Nigéria ( $0.5-0.7\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Os valores de Fe das farinhas analisadas ( $11.6-29.2\mu\text{g.g}^{-1}$ ) apesar das diferenças nos intervalos, foram similares as farinhas Nigerianas ( $20-22\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Os valores de Pb ( $0.7-1.10\mu\text{g.g}^{-1}$ ), na maioria das amostras de farinhas d'água foram maiores que as médias dos valores encontrados nas amostras de farinhas analisadas ( $0.33-0.83\mu\text{g.g}^{-1}$ ), (Tabela 2). Como a legislação brasileira prevê níveis máximos de Pb permitidos de  $0.1\mu\text{g.g}^{-1}$  (RDC 42/2013-ANVISA) para as raízes de mandioca, isto pode colocar algumas amostras analisadas fora do padrão de aceitabilidade, uma vez que 100 partes da raiz com casca podem fornecer cerca de 30-40 partes de farinha seca. Carneiro et. al. (2013) encontraram níveis médios de Pb de  $0.34\mu\text{g.g}^{-1}$ , em amostras de farinhas de mandioca do tipo d'água consumidas por famílias ribeirinhas no estado do Pará. Neste estudo os autores sugerem a possibilidade da migração do Pb contido na liga metálica dos fornos de torrefação para as farinhas, na etapa de secagem, processo que em sua primeira etapa dura cerca de 30 minutos, e posteriormente pode se estender por algumas horas.

**Tabela 2.** Concentrações máximas, mínimas, média e desvio padrão dos grupos de amostras de farinha de mandioca analisadas ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

| Elemento  | VCP    |        |        |        | FVC    |        |       |       | VCN    |        |        |        | FVN    |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | Máximo | Mínimo | Média  | DP     | Máximo | Mínimo | Média | DP    | Máximo | Mínimo | Média  | DP     | Máximo | Mínimo | Média  | DP     |
| <b>K</b>  | 4991   | 2048   | 3520   | 886    | 3803   | 1292   | 2650  | 819   | 5079   | 1964   | 2827   | 935    | 6084   | 2547   | 3441   | 1098   |
| <b>Ca</b> | 439    | 256    | 349    | 50     | 594    | 219    | 385   | 107   | 547    | 358    | 451    | 71     | 675    | 309    | 469    | 111    |
| <b>Mn</b> | 18     | 3      | 9      | 4      | 5      | 1      | 3     | 1     | 18     | 3      | 8      | 5      | 10     | 2      | 5      | 3      |
| <b>Fe</b> | 33     | 6      | 19     | 10     | 16     | 7      | 12    | 3     | 62     | 9      | 29     | 17     | 35     | 8      | 20     | 10     |
| <b>Ni</b> | 0.9    | 0.2    | 0.6    | 0.3    | 0.5    | 0.1    | 0.3   | 0.2   | 1.5    | 0.1    | 0.6    | 0.5    | 1.5    | 0.2    | 0.6    | 0.4    |
| <b>Cu</b> | 1.6    | 0.8    | 1.1    | 0.3    | 1.3    | 0.4    | 0.7   | 0.3   | 2      | 0.4    | 0.9    | 0.5    | 1.1    | 0.3    | 0.7    | 0.2    |
| <b>Zn</b> | 8.9    | 4.6    | 6.8    | 1.4    | 12.3   | 4.3    | 6.6   | 2.5   | 14.9   | 4.5    | 7.2    | 3.0    | 11     | 3.8    | 5.9    | 2      |
| <b>As</b> | 0.38   | 0.1    | 0.2    | 0.1    | 0.3    | 0.03   | 0.2   | 0.1   | 0.3    | 0.1    | 0.2    | 0.1    | 0.5    | 0.1    | 0.3    | 0.1    |
| <b>Br</b> | 5.8    | 0.2    | 1.6    | 1.6    | 4.2    | 1.3    | 2.6   | 0.8   | 2.8    | 0.5    | 1.3    | 0.8    | 4.4    | 0.5    | 1.8    | 1.1    |
| <b>Sr</b> | 8.5    | 3.8    | 5.9    | 1.3    | 7.8    | 4.8    | 6.0   | 1.0   | 8.6    | 3.4    | 5.7    | 1.6    | 8.2    | 3.8    | 6.2    | 1.6    |
| <b>Pb</b> | 1.7    | 0.1    | 0.7    | 0.6    | 2.6    | <LD    | 0.6   | 0.9   | 0.6    | 0.1    | 0.3    | 0.2    | 1.8    | 0.2    | 0.8    | 0.6    |
| <b>P</b>  | 356    | 88     | 271    | 94     | 471    | 59     | 246   | 123   | 487    | 152    | 286    | 113    | 661    | 239    | 360    | 135    |
| <b>S</b>  | 141    | 57     | 104    | 23     | 128    | 32     | 72    | 32    | 131    | 62     | 94     | 21     | 144    | 51     | 97     | 32     |
| <b>Cl</b> | 49     | 15     | 33     | 10     | 53     | 10     | 23    | 14    | 47     | 10     | 27     | 14     | 59     | 25     | 43     | 10     |
| <b>Ba</b> | 17     | 4      | 10     | 5      | 21     | <LD    | 7     | 7     | 24     | 0.8    | 7.1    | 7.2    | 10     | 1.7    | 5.5    | 3.7    |
| <b>Cd</b> | 0.03   | <LD    | 0.0048 | 0.0089 | 0.04   | <LD    | 0.007 | 0.012 | 0.003  | <LD    | 0.0013 | 0.0012 | 0.04   | <LD    | 0.0098 | 0.0145 |
| <b>Rb</b> | 34     | 10     | 16     | 7      | 11     | 3      | 6     | 3     | 46     | 4      | 19     | 15     | 8      | 3      | 5      | 2      |

Nota: FVC, Farinha Copióba de fora do Vale; VCP, Farinha Copióba de dentro do Vale; VCN, Farinha Comum de dentro do Vale; FVN, Farinha comum de fora do Vale; DP, Desvio Padrão. LD limite de detecção.

Audu et. al. (2012) encontraram concentrações de Mn entre 3.0 e 6.0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e de Ni entre 3.0 e 4.0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  em farinhas de mandioca tipo d'água produzidas em regiões próximas a autoestradas da Nigéria, enquanto as médias dos grupos de amostras analisadas variaram de 3 à 9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para o Mn, e 0.3 à 0.6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para o Ni.

Todas as amostras analisadas ficaram com valores de Cd abaixo do recomendado pela legislação brasileira (0.1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , para as raízes de mandioca), (Tabela 2).

### 3.3 Análise dos componentes principais ACP.

No processamento de dados foi utilizada a matriz de correlação utilizando 17 elementos (K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Pb, P, S, Cl, Ba, Cd e Rb) e foram obtidos os seguintes autovalores e variância: PC1 autovalor 8.292 e variância de 48.78 %; PC2 autovalor de 6.016 e variância de 35.39% e PC3 autovalor de 2.691 e variância de 15.80%.



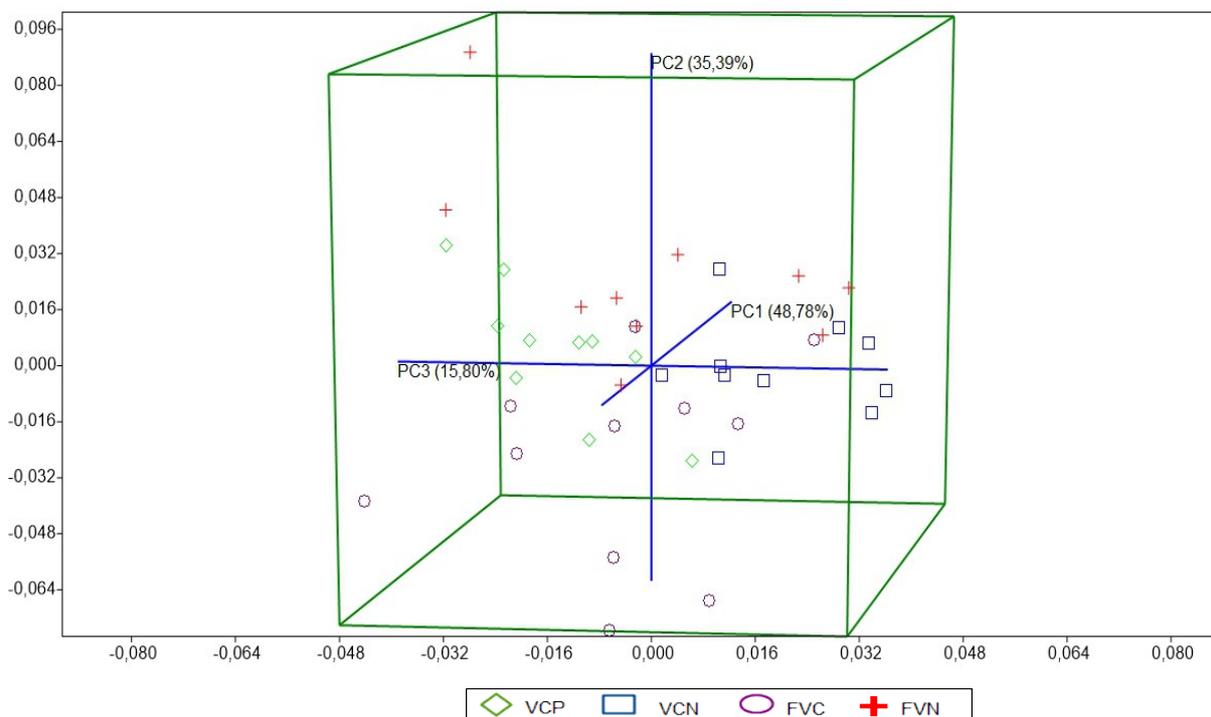
semelhança das farinhas produzidas dentro do Vale entre si.

Uma vez que as farinhas distantes do Vale são produzidas com cultivares oriundas de solos diferentes dos solos do Recôncavo, é de se esperar uma diferença maior na composição mineral entre estas amostras. Isto está bem demonstrado na forma com que ficaram dispostas as amostras nos quatro quadrantes (Figura 1). As amostras distantes do Vale predominaram no quadrante II. As amostras de farinha Copióba das regiões ao entorno do Vale, predominaram no quadrante III. As amostras originárias de dentro do Vale (Copióba e Comum), estão sobrepostas, provavelmente por serem produzidas com as mesmas cultivares e equipamentos. Estas amostras se concentram, na maioria, nos quadrantes I e IV.

As amostras expressas nos pontos mais extremos da Figura 1 são as amostras que mais diferem entre si, (VCN10, FVC5, FVN4, FVN5).

Como a representação das PC's 1 e 2 não possibilitou uma distinção entre as amostras de farinhas originárias de dentro do Vale (Copióba das Comum), o terceiro componente principal, PC3, foi utilizado para representar um gráfico em três dimensões (Figura 2a). Com a inserção deste novo componente os elementos que o compõem (K, Ca, Fe, Pb, Cu e Ba), passaram a contribuir com seus pesos para a diferenciação destas amostras.

Na Figura 2, para uma melhor visualização, o gráfico 3D foi rotacionado de modo que PC3 passa a ocupar a posição do eixo X. Esta representação mostra claramente que as farinhas Comuns do Vale, em azul, concentram-se nos valores negativos de PC3, enquanto as amostras de farinhas Copióba do Vale, em verde, encontram-se no eixo positivo de PC3. Esta disposição denota que as amostras de farinha Copióba dispostas no eixo positivo de PC3 tendem a apresentar concentrações mais altas dos elementos com pesos positivos (K, Mn, Cu, Br, Sr, Pb, S Cl, Ba e Cd), e valores mais baixos de elementos com pesos negativos (Ca, Fe, Ni, Zn, As, P e Rb), para PC3. As amostras de farinha Comum do Vale estão no eixo negativo de PC3 e tendem ao contrário. Os elementos Ca, Fe, Cu, Pb e Ba de PC3, compõem PC3, o que infere que estes elementos são os que diferenciam as farinhas Copióba do vale das farinhas Comum do Vale.



**Figura 2.** Representação de PC1, PC2 e PC3 para os 4 grupos de amostras de farinha;  
 Nota: FVC, Farinha Copióba de fora do Vale; VCP, Farinha Copióba de dentro do Vale; VCN, Farinha Comum de dentro do Vale; FVN, Farinha comum de fora do Vale.

No Brasil, para uma certificação de PDO eventualmente comunidades de regiões próximas a região de um produto certificado podem solicitar o compartilhamento de uma certificação, desde que comprovem que seus produtos são produzidos da mesma forma que os produtos certificados e que mantêm as mesmas características que estes. Em função disso, na sequência, será apresentada uma nova forma de avaliação da separação das amostras de farinha, onde o grupo da farinha Copióba será comparada com cada um dos demais grupos. A Figura 3 mostra PC1 e PC2 para as farinhas Copióba e Comum produzidas no Vale.

Considerando que na produção da farinha Comum a mandioca passa por uma prensagem mais severa, para uma retirada mais acentuada da água e do amido, é de se esperar que boa parte dos minerais sejam descartados nesta etapa, principalmente os elementos que se encontram na forma de sais mais solúveis. Esse processo parece causar significativa diferença na composição mineral dos dois produtos.

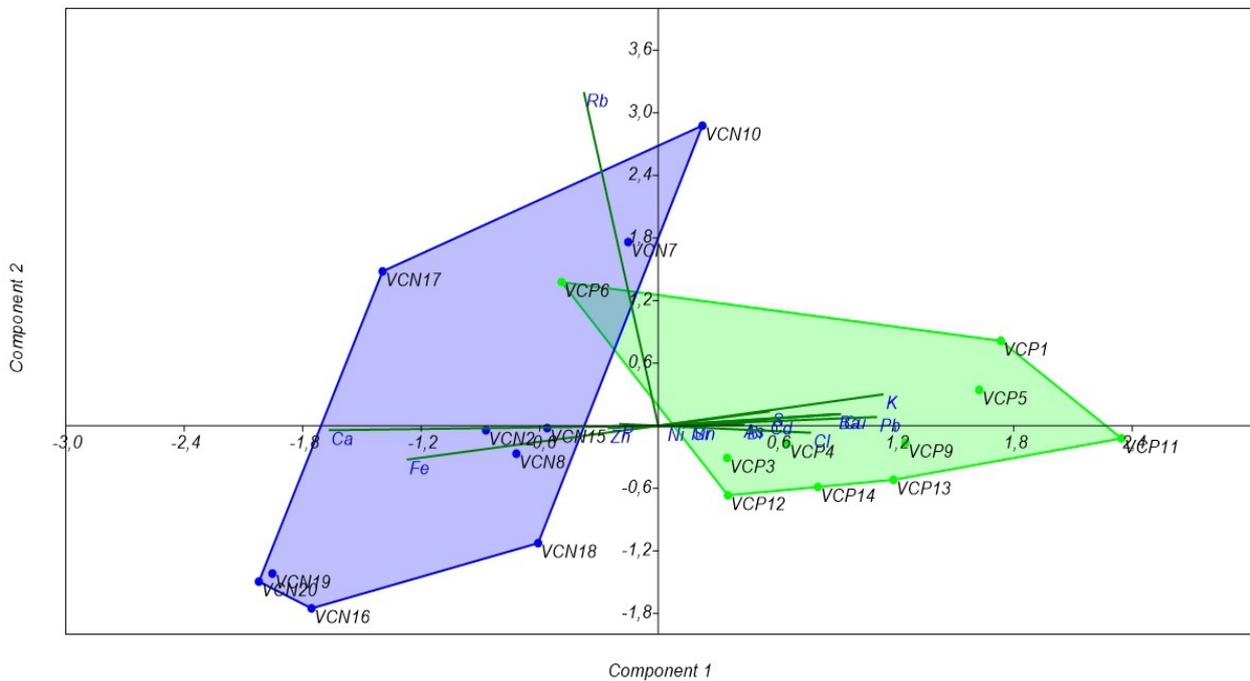


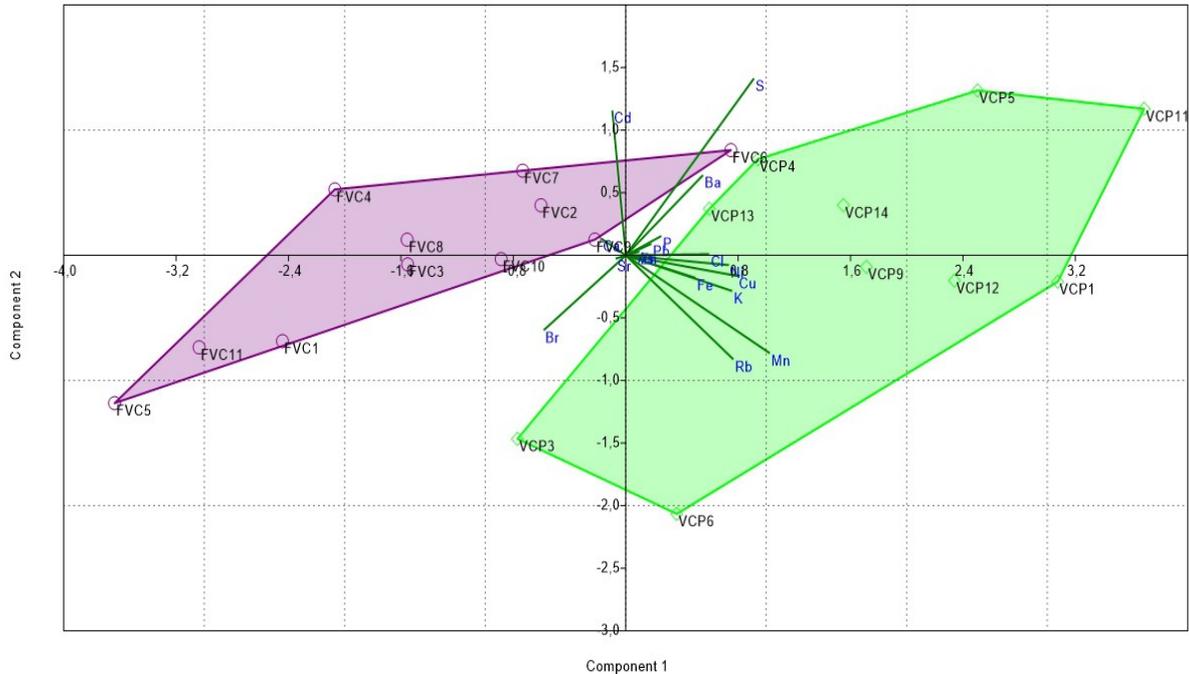
Figura 3. Representação de PC1 e PC2 na separação das amostras de farinha Copioba e Comum produzidas no Vale. VCP. Farinha Copioba de dentro do Vale (verde) - VCN. Farinha Comum de dentro do Vale (azul).

Constata-se que Rb, Fe, K e Pb fornecem as maiores contribuições para a distinção das amostras de farinhas produzidas dentro do Vale. Observa-se que existe uma homogeneidade um pouco maior na composição elementar das farinhas Copioba do Vale, o que é demonstrado pela tendência da maioria das amostras de farinha Copioba em se concentrarem próximas ao eixo de X (PC1) e seu valor zero (Figura 3).

Por outro lado, as amostras de farinhas Comum do Vale estão mais dispersas ao longo dos quadrantes II e III, talvez refletindo uma menor preocupação dos produtores com uma padronização no processo de produção, pelo fato de serem classificadas como “Comum” ou de segunda classe. Nesta comparação constata-se a contribuição do “processo” na composição mineral das farinhas do Vale (Copioba e Comum).

Na Figura 4 é comparada a composição mineral da farinha de Copioba de dentro do Vale com as amostras de farinhas Copioba produzidas fora do Vale. Percebe-se que, sob o

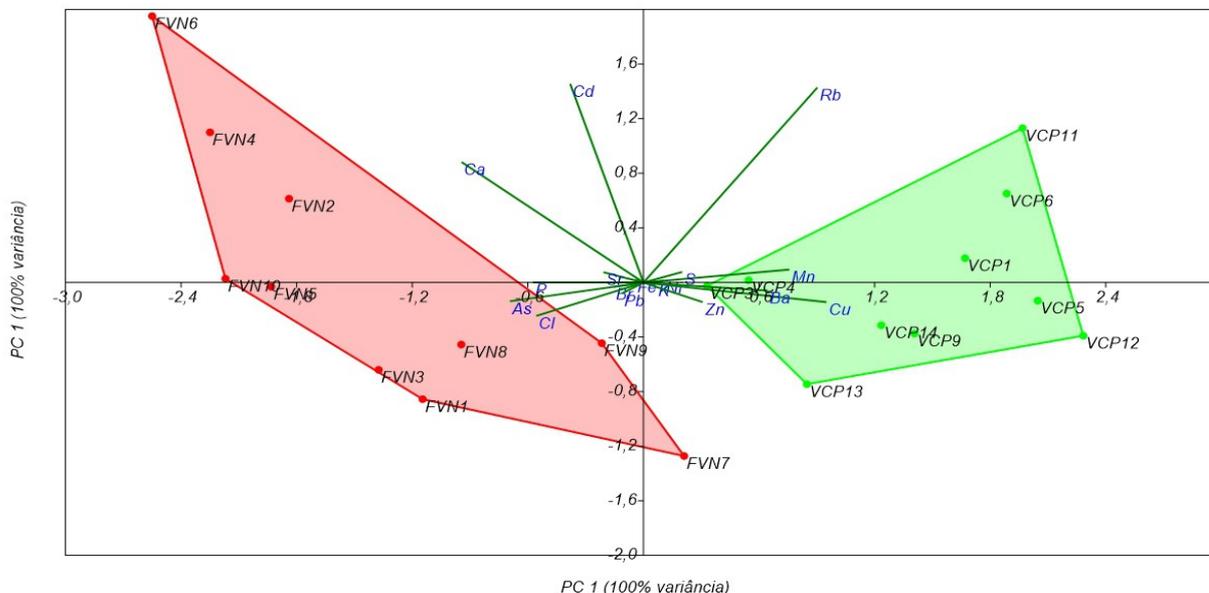
aspecto da composição elementar, as farinhas Copióba de dentro do Vale e as farinhas Copióba de fora do Vale são consideravelmente distintas. Os elementos que mais contribuíram para esta diferenciação foram, S, Mn, Cd, Rb e Br.



**Figura 4.** Representação de PC1 e PC2 na separação das amostras de farinhas Copióba produzidas no Vale e as amostras de farinha Copióba produzidas fora do Vale. - VCP. Farinha Copióba de dentro do vale (verde)- FVC. Farinha Copióba de fora do Vale (magenta).

Quando comparadas, sob o aspecto do perfil de minerais, as amostras das farinhas Copióba produzidas no Vale com as amostras de farinhas Comum produzidas distantes do Vale (Figura 5), percebe-se a diferença nítida entre ambas farinhas. Características distintas de solo, processamento, clima e matéria-prima provavelmente contribuem muito para esta distinção.

Os elementos que mais se destacaram foram o Rb, Cd, Ca, Cu e As.



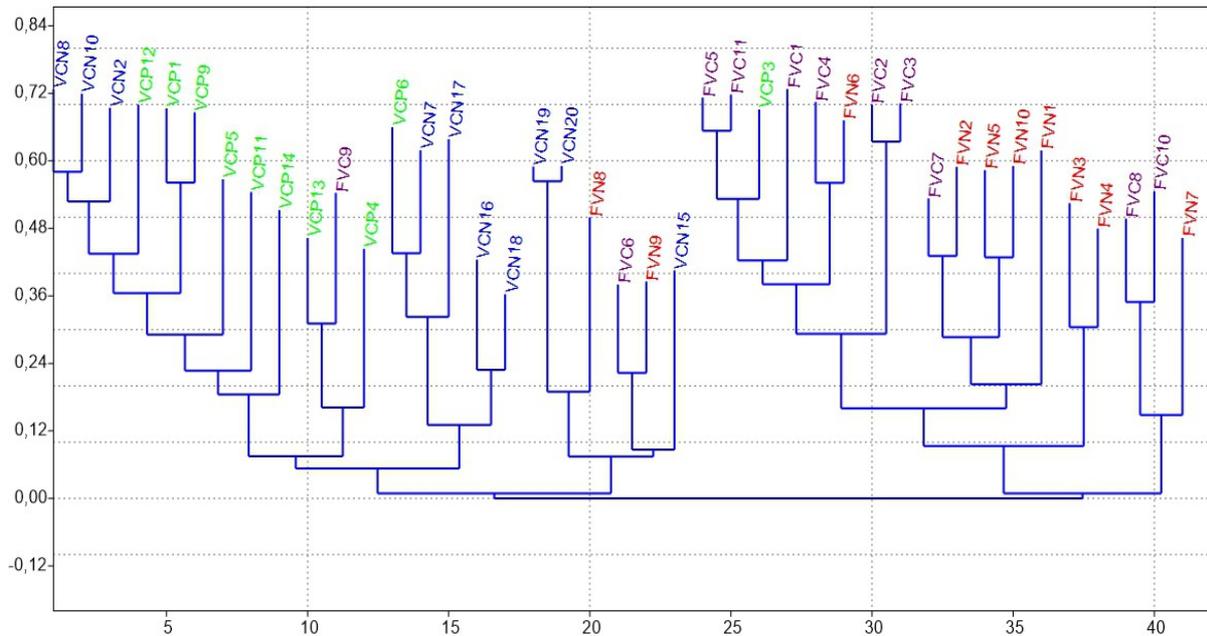
**Figura 5.** Representação de PC1 e PC2 na separação das amostras de farinhas Copióba produzidas no Vale e as amostras de farinha Comum produzidas fora do Vale, para 100% de variância e covariância.-VCN. Farinhas Copióba de dentro do vale (verde) – FVN. Farinha Comum de fora do Vale (vermelho).

### 3.4 Análise por agrupamentos hierárquicos (HCA).

A análise multivariada foi feita pelo método aglomerativo de agrupamento de vizinhos (*Neighbour joining*) utilizando 17 elementos (K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Pb, P, S, Cl, Ba, Cd e Rb) (Figura 6). O método foi preferido por ter apresentado resultados mais claros que outros métodos como; métodos de Ward, vizinhos próximos e o método de médias de pares de grupos não ponderados (UPGMA). Estes últimos métodos expressam os dois ramos de um mesmo nó interno com distâncias iguais. A representação desta forma poderia gerar uma interpretação equivocada, sugerindo que as amostras possuem um caráter mais homogêneo intragrupo, o que não condiz com a realidade.

O filograma (dendograma não enraizado) da Figura 6 corrobora com os resultados obtidos na análise estatística de PCA. Foram obtidos dois grandes grupos, um formado pelas amostras de farinha originárias de fora do Vale e outro grande grupo formado pelas amostras de farinhas originárias de dentro do Vale (Comum ou Copióba).

Pela análise de HCA percebe-se que não existe uma uniformidade na composição mineral de nenhum dos grupos de farinhas. Isso pode ser constatado pela distância muito acentuada entre as amostras, mesmo entre amostras de farinhas do mesmo grupo (região).



**Figura 6.** Filograma obtido para as amostras de farinha de mandioca pelo método de agrupamento de vizinhos próximos (*Neighbour joining*). FVC. Farinha Copióba de fora do Vale; VCP. Farinha Copióba de dentro do Vale; VCN. Farinha Comum de dentro do Vale; FVN. Farinha comum de fora do Vale.

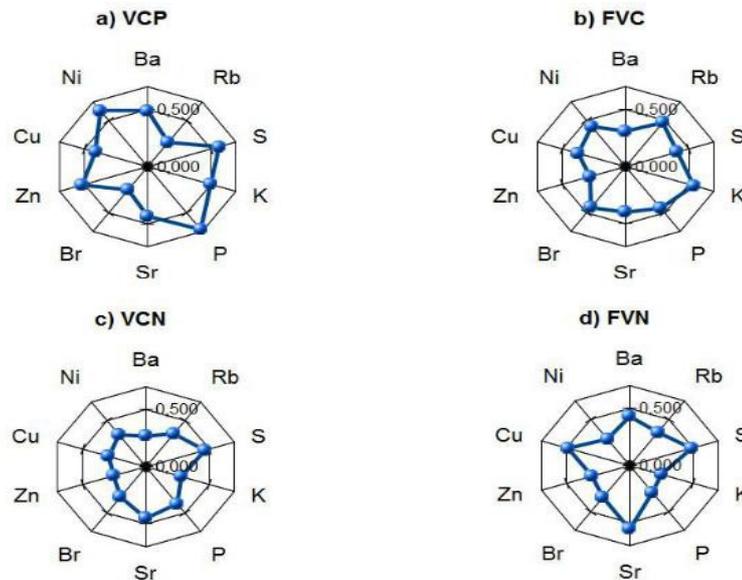
Obtida a caracterização e distinção das amostras de farinha de Copióba oriundas do Vale do Copióba, é traçada agora a sua impressão digital (*fingerprint*) de constituintes minerais.

### 3.5 'Fingerprint'.

Para representação do '*fingerprint*' da composição mineral das amostras de farinha foram escolhidos gráficos do tipo polar, que nada mais são do que gráficos radiais. Estes gráficos possibilitam uma visualização mais fácil e rápida das diferenças entre os grupos de amostras.

Apesar da dispersão nos resultados, para a elaboração dos gráficos de cada grupo, foram selecionadas as médias dos 10 elementos constituintes dos três componentes principais (Ba, Rb, S, K, P, Sr, Br, Zn, Cu, Ni) como forma de disponibilizar um parâmetro inicial para futuras padronizações da farinha Cópíoba do Vale. Iniciou-se com o primeiro PC, que ficou com o maior número de representantes, seguido por PC2 e PC3.

A disposição das concentrações dos elementos nos grupos de amostras é representada na Figura 7.



**Figura 7.** Representação radial das concentrações dos elementos nos grupos de amostras de farinhas.  
 Nota: FVC. Farinha Cópíoba de fora do Vale; VCP. Farinha Cópíoba de dentro do Vale; VCN. Farinha Comum de dentro do Vale; FVN. Farinha comum de fora do Vale.

O elemento Cd constou no primeiro componente, o Pb no terceiro e o As no segundo. Optou-se pela retirada destes elementos (nesta representação gráfica) visto que estes elementos são considerados contaminantes antropogênicos (Shigang et. al., 2013) e não oriundos das características naturais do solo. O Cl constou no segundo componente com um peso muito expressivo, mas foi retirado em função da falta de confiança nas leituras deste elemento visto sua volatilidade no processo de secagem das amostras por radiação

infravermelha.

Na Figura 7 observa-se que os grupos de amostras possuem características minerais distintas a concentração dos minerais na farinha comum do Vale é menor do que a das farinhas Copióba para todos elementos (exceto o Br). Isso mais uma vez permite supor que boa parte dos minerais é perdida no processo de fabricação da farinha Comum do Vale e mantida na farinha Copióba. As amostras de farinhas originárias de localidades distantes do Vale do Copióba (FVN) possuem concentrações de Sr e Cu mais acentuadas que as demais (Figura 4). Estas amostras também possuem concentrações de K, P e Ni menores que as dos demais grupos.

As farinhas Copióba oriundas de fora do Vale do Copióba (FVC), também possuem, talvez em função do processo semelhante a fabricação das farinhas do Vale, concentrações de Ni, Br, P, K e Rb maiores que as demais farinhas Comuns (a exceção do Sr e o Cu, para as farinhas do semiárido), mas suas concentrações médias estão mais próximas das farinhas Comum do Vale do que das farinhas Copióba do Vale.

#### **4. Conclusão**

Foi possível a diferenciação das farinhas originárias de dentro do Vale do Copióba (Comum e Copióba) das demais farinhas de fora do vale, por meio da análise das duas primeiras componentes principais.

A diferenciação das farinhas do Vale (Copióba das farinhas Comum) entre si, só foi possível mediante a análise das três primeiras componentes principais.

Foi possível distinguir as farinhas Copióba do Vale de todas as demais através da análise gráfica das duas primeiras PC's, quando esta foi comparada com cada um dos demais grupos.

A análise quimiométrica das amostras de farinha de mandioca, por meio da PCA e HCA, e o '*fingerprint*' mineral, indicam para uma possível influência das características do solo da região e do processo de fabricação na composição mineral da farinha de Copióba produzida no Vale, confirmando o potencial do Vale do Copióba para uma possível chancela de PDO.

## REFERÊNCIAS

- Adebayo-Oyetero, A. O., Oyewole, O. B., Obadina, A. O., & Omemu, M. A. (2013). Cyanide and heavy metal concentration of fermented cassava flour (*lafun*) available in the markets of Ogun and Oyo States of Nigeria. *Journal of Biological, Veterinary, Agricultural and Food Engineering*, 7, 364-367.
- Anjels, M. J., Lopes, R. T., Jesus, E. F. O., Moreira, F., Barroso, R.C. & Castro C. R. F. (2003). Trace elements determination in red and white wines using total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58, 2227–2232.
- Audu, A. A., Waziri, M. & Olasinde, T. T. (2012). Proximate analysis and levels of some heavy metals in cassava flour processed by roadside drying along Abuja-lokoja highway, Nigeria  
*Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences*, 2 (3), 55-58.
- Benincasa, C., Lewis, J., Perri, E., Sindona, G. & Tagarelli A. (2007). Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis. *Analytica Chimica Acta*, 585, 366–370.
- BR Regulation (1996). Brasilia: Ministry of Development, Industry and Foreign Trade. Law 9.279/1996.
- Calle, I. D. L., Cabaleiro, N., Romero, V., Lavilla, I. & Bendicho C. (2013). Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 90, 23–54.
- CODEX STANDARD FOR CASSAVA FLOUR (1989). CODEXSTAN 176-1989.
- Carneiro, M. F. H., Fábio, F. S. B. & Barbosa, F. Jr. (2013). Manioc flour consumption as a risk factor for lead poisoning in the Brazilian Amazon. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 76, 206-216.
- Ellis, A. T., Holmes, M., Kregsamer, P., Potts, P. J., Strelci, C., Weste, M. & Wobrauschek, P. (1998). Atomic spectrometry update-x-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 209R–232R.
- FAO (2015). Food Outlook-Biannual report on global food markets. *Food and Agriculture Organization*, 32-37.
- Gonzalvez, A., Llorens, A., Cervera, M.L., Armenta, S. & de la Guardia, M. (2009A). Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chemistry*, 112, 26-34.
- Gonzalves, A., Armenta, S. & Guardia, M.(2009). Trace-element composition and stable-

isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin. *Trends in Analytical Chemistry*, 28, (11), 1295-1311.

Gonzalves, A., Armenta, S. & Guardia, M. (2011). Geographical traceability of “Arròs de Valencia” rice grain based on mineral element composition. *Food Chemistry*, 126, 1254–1260.

Gruber, X., Kregsamer, P., Wobrauschek, P., & Strelj, C. (2006). Total-reflection X-ray fluorescence analysis of Austrian wine. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61, 1214–1218.

Haswell, S.J. & Walmsley, A.D. (1998). Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 131–134.

Kelly, S., Heaton, K. & Hoogewerff, J. (2005). Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science & Technology*, 16, 555–567.

Koplík, R., Borková, M., Bicanová, B., Polá, K. J., Mestek, O. & Komínková, J. (2006). Speciation analysis of elements in cereal flours by liquid chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food Chemistry*, 99, 158–167.

Krejčová, A., Černohorský, T. & Meixner, D. (2007). Elemental analysis of instant soups and seasoning mixtures by ICP–OES. *Food Chemistry*, 105, 242–247.

Marguí, E., Queralt, I. & Hidalgo, M. (2009). Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, (3) 362-372.

Necemer, K. M., Kump, P. & Snajder, J. (1996). Determination of trace elements in bee honey, pollen and tissue by total reflection and radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51, 499-507.

Otaka, A., Hokura, A. & Nakai, I. (2014). Determination of trace elements in soybean by X-ray fluorescence analysis and its application to identification of their production areas. *Food Chemistry*, 47, 318–326.

Padín, P. M., Peña, R. M., García, S., Iglesias, R., Barro, S. & Herrero, C. (2001). Characterization of Galician (N.W. Spain) quality brand potatoes: a comparison study of several pattern recognition techniques. *Analyst*, 126, 97–103.

Pilgrim, T. S., Watling, R. J. & Grice, K. (2010). Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples. *Food Chemistry*, 118, 921–926.

Pohl, P., Stelmach, E., Welna, M. & Szymczycha-Madeja, A. (2013). Determination of the Elemental Composition of Coffee Using Instrumental Methods. *Food Anal. Methods*, 6, 598–613.

Ruiz, S. G., Moldovan, M., Fortunato, G., Wunderli, S. & Alonso, J. I. G. (2007). Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders. *Analytica Chimica Acta*, 590, 55–66.

Shen, S., Xia, L., Na, Xiong, N., Liu, Z., & Sun, H. (2013). Determination of the geographic origin of rice by element fingerprints and correlation analyses with the soil of origin. *Analytical Methods*, 5, 6177-6185.

TACO FOR CASSAVA FLOUR (2011). Brazilian Food Composition Table, 32-33.

WIPO (World Intellectual Property Organization). Geographical Indications (2015). URL [http://www.wipo.int/geo\\_indications/en/](http://www.wipo.int/geo_indications/en/). Accessed 15.10.15.

Wood, R. (1999). How to validate analytical methods. *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 624-632.

Zarcinas, B. A., Pongsakul, P., Mclaughlin, M. J. & Cozens, G. (2004). Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia 2. *Environmental Geochemistry and Health*, 26, 359-371.

## ANEXOS

**Anexo -A** Pontos de coleta no Recôncavo Baiano de amostras de farinhas de mandioca.

| Nº | Amostra | Tipo    | Localidade      | Latitude S ° ' "        | Longitude W ° ' " | City              |
|----|---------|---------|-----------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| 1  | FVC1    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Aratuípe          |
| 2  | FVC2    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Laje              |
| 3  | FVC3    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Laje              |
| 4  | FCV4    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Maragojipe        |
| 5  | FVC5    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Jaguaripe         |
| 6  | FVC6    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Santo Antônio     |
| 7  | FVC7    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | São Felipe        |
| 8  | FVC8    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | EMBRAPA           |
| 9  | FVC9    | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Laje              |
| 10 | FVC10   | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Aratuípe          |
| 11 | FVC11   | Copioba | Entorno do vale | Adquirida mercado local | -                 | Jaguaripe         |
| 12 | VCP1    | Copioba | Dentro do vale  | 12°57'44.4"             | 039°00'05.8"      | Nazaré            |
| 13 | VCP3    | Copioba | Dentro do vale  | 12°58'08.5"             | 038°59'43.5"      | Nazaré            |
| 14 | VCP4    | Copioba | Dentro do vale  | 12°54'41.6"             | 038°58'38.4"      | Nazaré            |
| 15 | VCP5    | Copioba | Dentro do vale  | 12°56'14.2"             | 038°58'19.2"      | Nazaré            |
| 16 | VCP6    | Copioba | Dentro do vale  | 12°57'02.4"             | 038°58'36.7"      | Nazaré            |
| 17 | VCP9    | Copioba | Dentro do vale  | 12°58'47.2"             | 038°58'30.7"      | Nazaré            |
| 18 | VCP11   | Copioba | Dentro do vale  | 12°56'48.7"             | 038°59'06.1"      | Nazaré            |
| 19 | VCP12   | Copioba | Dentro do vale  | 12°56'28.3"             | 038°58'49.6"      | Nazaré            |
| 20 | VCP13   | Copioba | Dentro do vale  | 12°57'13.2"             | 038°58'12.8"      | Nazaré            |
| 21 | VCP14   | Copioba | Dentro do vale  | 12°56'25.9"             | 039°00'34.2"      | Nazaré            |
| 22 | VCN2    | Comum   | Dentro do vale  | 12°58'08.5"             | 038°59'43.5"      | Nazaré            |
| 23 | VCN7    | Comum   | Dentro do vale  | 12°57'02.4"             | 038°58'36.7"      | Nazaré            |
| 24 | VCN8    | Comum   | Dentro do vale  | 12°58'47.2"             | 038°58'30.7"      | Nazaré            |
| 25 | VCN10   | Comum   | Dentro do vale  | 12°58'57.3"             | 038°58'27.5"      | Nazaré            |
| 26 | VCN15   | Comum   | Dentro do vale  | 12°54'34.8"             | 038°58'40.9"      | Nazaré            |
| 27 | VCN16   | Comum   | Dentro do vale  | 12°58'09.9"             | 038°58'20.4"      | Nazaré            |
| 28 | VCN17   | Comum   | Dentro do vale  | 12°58'46.7"             | 038°58'14.9"      | Nazaré            |
| 29 | VCN18   | Comum   | Dentro do vale  | 12°57'15.0"             | 039°00'08.9"      | Nazaré            |
| 30 | VCN19   | Comum   | Dentro do vale  | 13°01'38.0"             | 038°58'59.8"      | Nazaré            |
| 31 | VCN20   | Comum   | Dentro do vale  | 12°58'42.2"             | 039°01'03.0"      | Nazaré            |
| 32 | FVN1    | Comum   | Semiárido       | 10°24'2.51"             | 040°06'57.13"     | Sr. do Bonfim     |
| 33 | FVN2    | Comum   | Semiárido       | 10°24'1.77"             | 040°06'55.58"     | Sr. do Bonfim     |
| 34 | FVN3    | Comum   | Semiárido       | 10°34'52.26"            | 040°11'43.06"     | Antônio Gonçalves |
| 35 | FVN4    | Comum   | Semiárido       | 10°45'2.22"             | 040°07'32.98"     | Filadélfia        |
| 36 | FVN5    | Comum   | Semiárido       | 10°28'08.9"             | 040°16'29.03"     | Campo Formoso     |
| 37 | FVN6    | Comum   | Semiárido       | 10°36'20.26"            | 040°18'05.63"     | Antônio Gonçalves |
| 38 | FVN7    | Comum   | Litoral Norte   | 12°23'45.78"            | 038°20'15.11"     | Pojuca            |

|    |       |       |               |              |              |               |
|----|-------|-------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| 39 | FVN8  | Comum | Litoral Norte | 12°15'55.01" | 038°26'08.7" | Catu          |
| 40 | FVN9  | Comum | Litoral Norte | 12°15'50.07" | 038°26'13.2" | Catu          |
| 41 | FVN10 | Comum | Semiárido     | 10°23'48.6"  | 040°11'35.2" | Sr. do Bonfim |

FVC. Farinha Copióba de fora do Vale - VCP. Farinha Copióba de dentro do Vale - VCN. Farinha Comum de dentro do Vale – FVN. Farinha Comum de fora do Vale.

FONTE: Acervo pessoal do autor

**Anexo -B** Tabela original das concentrações para 17 elementos (K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Pb, P, S, Cl, Ba, Cd e Rb) em amostras de farinha de mandioca. Concentrações em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .  
 Nota: FVC. Farinha Copiôba de fora do Vale - VCP. Farinha Copiôba de dentro do Vale - VCN. Farinha Comum de dentro do Vale – FVN. Farinha comum de fora do Vale - <LD abaixo do limite de detecção..

| Variável |        |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |       |      |
|----------|--------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|
| Amostra  | K      | Ca    | Mn   | Fe   | Ni   | Cu   | Zn   | As   | Br   | Sr   | Pb   | P     | S     | Cl   | Ba   | Cd    | Rb   |
| VCP1     | 4004,8 | 364,9 | 9,53 | 21,4 | 0,91 | 1,53 | 4,56 | 0,38 | 0,60 | 3,84 | 1,56 | 254,3 | 115,0 | 30,3 | 7,98 | 0,002 | 23,6 |
| VCP3     | 2914,2 | 402,9 | 8,81 | 8,19 | 0,43 | 0,92 | 5,59 | 0,15 | 5,82 | 5,87 | 0,28 | 349,7 | 79,6  | 26,7 | 5,01 | 0,002 | 13,7 |
| VCP4     | 4356,0 | 438,5 | 4,80 | 5,68 | 0,25 | 0,79 | 6,67 | 0,13 | 0,20 | 4,25 | 0,25 | 150,0 | 115,6 | 48,7 | 7,82 | 0,003 | 13,7 |
| VCP5     | 3385,2 | 345,5 | 6,54 | 13,0 | 0,61 | 1,34 | 8,92 | 0,19 | 0,47 | 6,74 | 0,99 | 352,4 | 140,6 | 29,4 | 16,7 | 0,002 | 18,3 |
| VCP6     | 2904,3 | 256,1 | 6,03 | 33,5 | 0,64 | 0,77 | 5,85 | 0,16 | 2,35 | 5,65 | 0,23 | 88,2  | 56,8  | 30,0 | 4,02 | 0,002 | 34,1 |
| VCP9     | 3139,4 | 348,1 | 8,96 | 11,5 | 0,85 | 1,39 | 6,81 | 0,21 | 1,30 | 4,85 | 1,35 | 355,5 | 104,8 | 27,2 | 5,76 | 0,002 | 14,0 |
| VCP11    | 4362,2 | 312,9 | 13,7 | 30,7 | 0,69 | 1,63 | 7,65 | 0,20 | 0,90 | 6,43 | 0,65 | 326,4 | 116,2 | 46,3 | 14,2 | 0,03  | 14,0 |
| VCP12    | 2047,6 | 367,0 | 17,7 | 31,7 | 0,87 | 0,98 | 8,65 | 0,16 | 1,50 | 6,07 | 1,74 | 329,1 | 109,7 | 15,1 | 15,0 | <LID  | 11,0 |
| VCP13    | 4991,0 | 311,3 | 3,32 | 18,3 | 0,20 | 0,76 | 7,71 | 0,13 | 1,70 | 6,43 | 0,35 | 208,6 | 107,5 | 35,0 | 10,6 | 0,001 | 10,0 |
| VCP14    | 3093,8 | 347,5 | 7,05 | 20,2 | 0,88 | 1,10 | 5,84 | 0,08 | 1,20 | 8,51 | 0,08 | 297,5 | 95,8  | 44,1 | 15,8 | 0,004 | 11,0 |
| FVC1     | 1446,4 | 240,2 | 1,94 | 8,71 | 0,30 | 0,92 | 6,16 | 0,24 | 1,88 | 5,95 | 0,15 | 84,5  | 47,8  | 15,8 | 0,70 | <LID  | 2,68 |
| FVC2     | 2516,7 | 386,8 | 2,81 | 13,5 | 0,23 | 0,88 | 8,83 | 0,32 | 2,63 | 5,53 | 1,75 | 284,9 | 77,3  | 23,9 | 15,3 | <LID  | 6,68 |
| FVC3     | 2481,8 | 290,9 | 2,06 | 6,95 | 0,10 | 0,57 | 5,68 | 0,32 | 2,71 | 4,82 | 2,60 | 106,4 | 42,7  | 12,4 | 21,4 | <LID  | 9,65 |
| FVC4     | 3382,7 | 368,7 | 4,03 | 12,1 | 0,38 | 0,66 | 6,39 | 0,27 | 3,63 | 5,55 | 0,81 | 210,6 | 32,2  | 10,6 | 7,29 | 0,04  | 5,47 |
| FVC5     | 1336,5 | 218,9 | 1,85 | 10,2 | 0,19 | 0,52 | 4,40 | 0,12 | 4,17 | 5,40 | 0,00 | 59,3  | 33,3  | 14,0 | 2,33 | 0,004 | 3,16 |
| FVC6     | 3147,5 | 450,3 | 5,27 | 11,9 | 0,51 | 1,30 | 4,42 | 0,03 | 1,28 | 6,12 | 0,06 | 255,9 | 128,2 | 52,9 | 0,00 | 0,006 | 4,62 |
| FVC7     | 3103,4 | 594,4 | 4,40 | 14,2 | 0,49 | 0,39 | 4,33 | 0,11 | 1,77 | 7,23 | 0,27 | 351,5 | 100,2 | 28,6 | 6,51 | 0,004 | 6,90 |
| FVC8     | 2939,2 | 422,6 | 1,20 | 7,94 | 0,11 | 0,50 | 8,39 | 0,13 | 2,20 | 7,09 | 0,46 | 336,3 | 83,2  | 37,9 | 1,84 | <LID  | 6,22 |
| FVC9     | 3802,7 | 372,1 | 4,44 | 15,8 | 0,38 | 0,80 | 5,69 | 0,11 | 2,23 | 5,56 | 0,32 | 233,6 | 96,9  | 19,2 | 7,24 | 0,005 | 10,9 |
| FVC10    | 2500,7 | 467,5 | 4,48 | 11,5 | 0,24 | 1,10 | 12,3 | 0,14 | 2,61 | 7,76 | 0,11 | 470,9 | 75,7  | 22,2 | 3,27 | 0,008 | 8,88 |
| FVC11    | 1292,4 | 281,4 | 2,47 | 12,0 | 0,15 | 0,60 | 5,38 | 0,07 | 2,37 | 4,88 | 0,11 | 146,1 | 45,6  | 10,0 | 1,43 | <LID  | 2,52 |
| VCN2     | 2429,6 | 404,2 | 10,9 | 23,7 | 1,53 | 1,21 | 8,45 | 0,17 | 0,54 | 6,95 | 0,41 | 248,7 | 61,7  | 19,1 | 4,75 | <LID  | 18,4 |
| VCN7     | 5079,1 | 444,7 | 7,90 | 35,8 | 0,95 | 1,03 | 8,35 | 0,27 | 0,59 | 5,88 | 0,51 | 152,1 | 99,5  | 42,4 | 3,57 | <LID  | 35,7 |
| VCN8     | 2092,5 | 357,8 | 12,8 | 12,5 | 0,65 | 1,10 | 6,18 | 0,15 | 0,54 | 4,63 | 0,34 | 215,8 | 66,8  | 13,5 | 0,83 | 0,003 | 15,5 |
| VCN10    | 3170,6 | 502,5 | 18,3 | 22,8 | 1,30 | 2,04 | 14,9 | 0,23 | 2,84 | 5,02 | 0,63 | 207,3 | 111,6 | 12,3 | 15,2 | 0,002 | 45,9 |
| VCN15    | 2404,5 | 402,7 | 4,01 | 9,22 | 0,21 | 0,45 | 4,51 | 0,11 | 1,20 | 6,49 | 0,10 | 366,5 | 130,8 | 38,4 | 2,84 | 0,002 | 17,5 |
| VCN16    | 2649,7 | 436,3 | 2,97 | 62,0 | 0,14 | 0,52 | 5,18 | 0,12 | 2,00 | 8,56 | 0,08 | 226,0 | 85,0  | 46,9 | 8,22 | 0,002 | 4,09 |
| VCN17    | 3162,1 | 547,2 | 5,18 | 54,1 | 0,80 | 0,72 | 6,29 | 0,19 | 2,43 | 7,04 | 0,41 | 253,8 | 79,0  | 31,8 | 24,0 | 0,001 | 35,4 |
| VCN18    | 3313,2 | 363,5 | 4,01 | 32,6 | 0,21 | 0,72 | 4,81 | 0,08 | 0,98 | 5,90 | 0,21 | 239,0 | 108,3 | 36,6 | 1,83 | 0,003 | 7,13 |
| VCN19    | 1964,4 | 543,1 | 8,64 | 14,6 | 0,20 | 0,76 | 6,93 | 0,09 | 0,67 | 3,43 | 0,35 | 487,1 | 96,8  | 10,0 | 5,25 | <LID  | 3,62 |
| VCN20    | 2005,4 | 512,2 | 7,88 | 24,2 | 0,26 | 0,62 | 6,15 | 0,12 | 1,10 | 3,41 | 0,31 | 463,4 | 100,9 | 15,7 | 4,25 | <LID  | 3,73 |
| FVN1     | 3174,7 | 446,0 | 1,80 | 8,67 | 1,54 | 0,61 | 4,77 | 0,30 | 2,73 | 5,02 | 0,23 | 241,5 | 79,0  | 47,4 | 10,4 | <LID  | 3,25 |
| FVN2     | 2630,3 | 675,4 | 4,35 | 9,95 | 0,65 | 0,76 | 5,96 | 0,21 | 2,13 | 6,80 | 0,24 | 365,7 | 66,4  | 31,1 | 8,19 | 0,007 | 2,70 |
| FVN3     | 4444,2 | 322,9 | 4,16 | 17,8 | 0,21 | 0,79 | 3,81 | 0,46 | 1,63 | 3,75 | 1,21 | 314,1 | 138,8 | 52,0 | 1,72 | 0,01  | 6,03 |
| FVN4     | 6083,8 | 402,2 | 1,64 | 29,5 | 0,93 | 0,53 | 4,96 | 0,29 | 0,51 | 4,63 | 1,79 | 661,3 | 144,1 | 52,8 | 10,5 | 0,033 | 5,03 |
| FVN5     | 2546,8 | 481,1 | 3,93 | 7,77 | 0,20 | 0,31 | 4,01 | 0,39 | 1,43 | 8,04 | 1,61 | 239,4 | 110,8 | 25,5 | 2,96 | 0,002 | 8,06 |
| FVN6     | 3664,8 | 508,0 | 5,50 | 14,6 | 0,29 | 0,67 | 6,37 | 0,27 | 4,37 | 7,87 | 0,56 | 315,5 | 51,2  | 47,0 | 2,08 | 0,04  | 4,37 |
| FVN7     | 3411,7 | 308,8 | 2,01 | 28,5 | 0,28 | 0,77 | 11,0 | 0,11 | 1,28 | 5,37 | 1,27 | 241,2 | 94,3  | 41,1 | 2,05 | <LID  | 5,56 |
| FVN8     | 2811,4 | 486,1 | 10,2 | 35,0 | 0,52 | 0,86 | 6,06 | 0,13 | 0,85 | 8,18 | 0,29 | 519,4 | 70,7  | 41,3 | 2,33 | <LID  | 2,66 |
| FVN9     | 3054,2 | 477,1 | 8,78 | 33,2 | 0,61 | 1,08 | 6,03 | 0,12 | 2,43 | 5,66 | 0,47 | 371,8 | 124,9 | 58,6 | 8,85 | 0,004 | 3,22 |
| FVN10    | 2586,9 | 586,3 | 4,59 | 16,3 | 0,61 | 0,48 | 6,55 | 0,40 | 1,00 | 6,86 | 0,68 | 334,7 | 86,5  | 34,9 | 6,10 | 0,002 | 5,17 |

