

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EMPREGO DE ESTRATÉGIAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A
DIFERENCIAÇÃO DE ALIMENTOS DE ACORDO COM AS
FORMAS DE PRODUÇÃO**

ANDRÉA PIRES FERNANDES*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS (área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA).

Orientador: Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega

Co-orientadora: Profa. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira (IQ/Unicamp)

* Bolsista: CNPq

SÃO CARLOS – SP

2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

F363ee

Fernandes, Andréa Pires.

Emprego de estratégias quimiométricas para a diferenciação de alimentos de acordo com as formas de produção / Andréa Pires Fernandes. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

205 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Preparação de amostra (Química analítica). 2. Quimiometria. 3. ICP OES. 4. Microondas. 5. Alimentos. I. Título.

CDD: 543.02 (20^a)

Dedico esse trabalho a minha mãe **NEUSA**,
aos meus irmãos **ANDERSON** e **ISABELA**
e a minha avó **HONÓRIA**.

Obrigada pelo incentivo, amor e
apoio em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos membros da Comissão Examinadora pelas sugestões e discussões.

Ao Prof. Dr. Joaquim, pela orientação, apoio, incentivo, conversas e conhecimentos transmitidos, anos de aprendizagem e amizade.

À Profa. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira, pela co-orientação, apoio e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Ana Rita A. Nogueira, pela colaboração, sugestões e amizade durante a execução deste trabalho.

Aos Professores Eduardo Fausto de Almeida Neves, Orlando Fatibello Filho e Ronaldo Censi Faria pelas valiosas sugestões nos seminários de qualificação apresentados.

Ao Prof. Dr. Antônio Gilberto Ferreira e a Doutoranda Leila A. Tavares pela parceria na obtenção e discussão dos espectros de RMN de ^1H .

À Embrapa pela disponibilidade de equipamentos e infra-estrutura para a execução de algumas etapas do trabalho experimental.

Ao M Sc. Gilberto B. de Souza por todo o auxílio durante a utilização dos equipamentos na Embrapa Pecuária Sudeste.

À Dra. Elma N. V. Carrillo pela parceria nas análises de combustão por Dumas, pela amizade e sugestões.

Ao Dr. Sherlan G. Lemos pela importante ajuda, amizade e discussões na execução deste trabalho.

Aos amigos do GAIA: Adriana, Alexandra, Allen, Andrea, Caio, Carlinha, Cláudia, Dani, Edivan, Eveline, Fabiana, Fernanda, Guto, Lílian, Marcos, Mário, Rodolfo, Silvéria, Sílvia, Telma, Simone e Wladiana obrigada pelo companheirismo nos momentos de trabalho e principalmente de diversão.

Aos amigos, carinhosamente chamados de ex-GAIA: Barrinha, Bia, Camila, Carla, Clésia, Dani, Edilene, Fernando, Flávia, George, Geórgia, Gian, Kelly, Letícia, Marcos, Mariele, Mirian e Poliana.

Às minhas amigas de república, Taísa, Taís, Maria Clara, Cíntia, Kátia, Marli e Sabrina. Obrigada por dividirem histórias, sorrisos e segredos.

Ao Mário Z. Nogueira por todo apoio e incentivo dedicados à minha família e a mim durante o tempo em que estive em São Carlos.

Aos meus familiares, pelo incentivo, compreensão na ausência e amor demonstrados em todos os momentos.

Aos amigos dos outros laboratórios de Química.

Aos professores da área de Química Analítica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao CCDM pelo apoio técnico e aos meus amigos do CCDM/UFSCar Telma, Rose, Fernando e Débora.

Às secretárias da Pós-Graduação, Ariane, Cristina e Luciane.

Aos funcionários do Departamento de Química.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

- **BEC**: concentração equivalente ao fundo (do inglês: background equivalent concentration).
- **CV AAS**: espectrometria de absorção atômica por vapor frio (do inglês: cold vapor atomic absorption spectrometry)
- **Dp**: desvio padrão
- **ET AAS**: espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês: electrothermal atomic absorption spectrometry)
- **FAAS**: espectrometria de absorção atômica em chama (do inglês: flame atomic absorption spectrometry)
- **FAES**: espectrometria de emissão atômica por chama (do inglês: flame atomic emission spectrometry)
- **FTIR**: do inglês: Fourier transform infrared
- **GF AAS**:espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês: graphite furnace atomic absorption spectrometry)
- **HCA**: análise hierárquica por agrupamentos (do inglês: hierarchical cluster analysis)
- **HPICE**: do inglês high-performance ion chromatography exclusion
- **ICP OES**: espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês: inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
- **ICP-MS**: espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (do inglês: inductively coupled plasma mass spectrometry)
- **KNN**: k-ésimo vizinho mais próximo (do inglês: k-Nearest Neighbor)
- **LDA**: análise linear discriminante (do inglês: linear discriminant analysis)
- **LOD**: limite de detecção (do inglês: limit of detection).
- **PCA**: análise por componentes principais (do inglês: principal component analysis).
- **PLS**: regressão por quadrados mínimos parciais (do inglês: partial least squares)
- **RMN de ¹H**: ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- **SBR**: razão sinal / fundo (do inglês: signal-to-background ratio).
- **SIMCA**: do inglês soft independent modelling of class analogy

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.	Parâmetros operacionais para determinação de constituintes inorgânicos por ICP OES.....	40
Tabela 4.2.	Programa de aquecimento em forno de microondas com recipientes fechados (programa para 8 frascos).....	46
Tabela 4.3.	Programa de aquecimento em forno de microondas Multiwave (Anton Paar) com recipientes fechados (programa para 6 frascos).....	46
Tabela 4.4.	Programa de aquecimento em forno de microondas com recipientes fechados (programa para 8 frascos).....	48
Tabela 4.5.	Quadro resumo das determinações de nitrogênio e modos de cálculo.....	51
Tabela 4.6.	Programa de aquecimento em forno de microondas Multiwave com recipientes fechados (programa para 6 frascos).....	53
Tabela 4.7.	Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para as determinações de Cr em suspensões de açúcar..	54
Tabela 4.8.	Programa de aquecimento em forno de microondas para digestão de 8 amostras em recipientes fechados (ETHOS 1600, Milestone).....	57
Tabela 4.9.	Matriz de dados para os conjuntos de amostra.....	59
Tabela 5.1.	Peso das variáveis na diferenciação entre cafés torrado e solúvel e instantâneo.....	66
Tabela 5.2.	Peso das variáveis na diferenciação entre cafés torrados produzidos organicamente e convencionalmente.....	69
Tabela 5.3.	Peso das variáveis na diferenciação entre cafés torrados produzidos organicamente e convencionalmente empregando digestão com ácido diluído.....	73
Tabela 5.4.	Peso das variáveis na diferenciação entre cafés verdes produzidos organicamente e convencionalmente.....	80
Tabela 5.5.	Resultado da previsão de classe obtido a partir do método de KNN para os dados obtidos de concentração de constituintes inorgânicos.....	82

Tabela 5.6.	Resultado da previsão de classe obtido a partir do método de KNN para os espectros de RMN de ^1H	95
Tabela 5.7.	Peso das variáveis na diferenciação entre alface produzida organicamente e convencionalmente e por produtor.....	99
Tabela 5.8	Resultado da previsão de classe obtido a partir do método de KNN para os dados de alface.....	103
Tabela 5.9.	Peso das variáveis na diferenciação entre açúcar mascavo e cristal/refinado.....	111
Tabela 5.10.	Peso das variáveis na diferenciação entre leite produzido organicamente e convencionalmente.....	120
Tabela 5.11.	Peso das variáveis na diferenciação entre cachaças de produção industrial e artesanal.....	125
Tabela 5.12.	Peso das variáveis na diferenciação das cachaças de acordo com a origem geográfica.....	129
Tabela 5.13.	Peso das variáveis na diferenciação entre arroz de produção orgânica e convencional e artesanal.....	133
Tabela 5.14.	Peso das variáveis na diferenciação entre feijão produzido organicamente e convencionalmente.....	138
Tabela 5.15.	Resultado da previsão de classe obtido a partir do método de KNN para os espectros de RMN de ^1H	145
Tabela 6.1.	Resumo das informações obtidas para o grupo de amostras.....	147

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1.	Representação das formas de visualização dos resultados de análise exploratória dos dados por análise de agrupamentos hierárquico (A) e análise por componentes principais (B). Sendo X e Y resultados de análise de amostras.....	20
FIGURA 2.2.	Representação de um gráfico de escores e seu respectivo gráfico de loadings.....	23
FIGURA 4.1.	ETHOS 1600 Milestone equipado com 10 frascos de Teflon PFA. Potência máxima: 1000 W e Pressão máxima: 110 atm.....	38
FIGURA 4.2.	Espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial (Vista AX, Varian) e tocha na configuração axial..	39
FIGURA 4.3.	(a) Corte transversal de um recipiente calorimétrico: B, balde oval calorimétrico; T, termômetro; J, jaqueta de água e (b) bomba calorimétrica de 340 mL de oxigênio: H, entrada do gás ; V, válvula de liberação; E, eletrodos; W, fusível de ignição; C, cápsula da amostra.....	44
FIGURA 4.4.	Diagrama de fluxos para a determinação de $N-NH_4^+$. A, amostra, T, fluxo transportador, B_1 e B_2 , bobinas de reação, C, célula de difusão gasosa, Rec, fluxo receptor, R_1 , R_2 e R_3 , reagentes, λ , cubeta de fluxo, Δ , banho termostatizado, D, descarte.....	50
FIGURA 4.5.	Diagrama de fluxos para a determinação de N total, $N-NO_3^-$ e $N-NO_2^-$. A, amostra, T, fluxo transportador, Zn, coluna redutora de zinco metálico, B_1 e B_2 , bobinas de reação, C, célula de difusão gasosa, Rec, fluxo receptor, R_1 , R_2 , R_3 , reagentes, λ , cubeta em fluxo, Δ , banho termostatizado, D, descarte.....	51
FIGURA 4.6.	Esquema de preparo de amostras para a técnica HR-MAS.....	58

FIGURA 5.1.	HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café torrado e solúvel e instantâneo. Os pontos abaixo mostram o grupo com café solúvel e instantâneo.....	64
FIGURA 5.2.	Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de café mostrando a diferenciação entre torrado e solúvel e instantâneo. Legenda: (1) solúvel e instantâneo (2) torrado e (3) outliers.....	65
FIGURA 5.3.	Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de café mostrando a diferenciação entre torrado e solúvel e instantâneo. Legenda: (1) solúvel e instantâneo (2) torrado.....	67
FIGURA 5.4.	Gráficos de PC1 versus PC3, (a) scores e (b) loadings para amostras de café torrado mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (1) produzido organicamente (2) produzido convencionalmente.....	68
FIGURA 5.5.	Gráfico de linhas correspondente aos teores de constituintes inorgânicos em amostras de café torrado determinados por ICP OES. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.....	71
FIGURA 5.6.	HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de cafés torrado orgânico e convencional. Os pontos em vermelho mostram o grupo com cafés produzidos organicamente. Dados obtidos para digeridos de café em ácido diluído.....	71
FIGURA 5.7.	Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de café torrado mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (1) produzido organicamente (2) produzido convencionalmente.....	72

FIGURA 5.8.	Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras de café torrado para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).....	75
FIGURA 5.9.	Gráfico de linhas correspondente à concentração de constituintes inorgânicos determinados por ICP OES em amostras de cafés verde. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.....	77
FIGURA 5.10.	HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de cafés verde convencional e orgânico (região em vermelho). Dados obtidos para digeridos de café verde em ácido diluído.	77
FIGURA 5.11.	Ampliação do dendograma mostrando a discriminação entre café verde (a) produzido convencionalmente e (b) produzido organicamente.....	78
FIGURA 5.12.	Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de café verde mostrando diferenciação entre modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente). Legenda: (1) produzido organicamente (2) produzido convencionalmente.....	79
FIGURA 5.13.	Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras de café verde para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).....	81
FIGURA 5.14.	Gráfico de linhas correspondente aos espectros de RMN de ^1H dos cafés verdes, a região em destaque representa as variáveis que foram excluídas. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.....	83
FIGURA 5.15.	Espectros de RMN de ^1H dos cafés verdes, Legenda: (A) produzidos organicamente (B) produzidos convencionalmente.....	84

FIGURA 5.16.	Ampliação das regiões de 1350 a 1750 (A) e de 1810 a 1970 (B) no gráfico de linhas, mostrando as diferenças nos espectros de ^1H dos cafés cultivados do orgânicamente e convencionalmente. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos orgânicamente.....	85
FIGURA 5.17.	HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas orgânicamente e convencionalmente. Dados obtidos por RMN de ^1H	86
FIGURA 5.18.	Ampliação do agrupamento A do dendograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas orgânicamente e convencionalmente.....	87
FIGURA 5.19.	Ampliação do agrupamento B do dendograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas orgânicamente e convencionalmente.....	87
FIGURA 5.20.	Ampliação do agrupamento C do dendograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas orgânicamente e convencionalmente.....	88
FIGURA 5.21.	Ampliação do agrupamento situado na parte inferior do dendograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas orgânicamente e convencionalmente.....	88
FIGURA 5.22.	Ampliação do agrupamento E do dendograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas orgânicamente e convencionalmente.....	89

FIGURA 5.23.	Gráfico de linhas da matriz mostrando a região espectral aromática, onde se destacam as diferenças de intensidade e deslocamento dos sinais de ^1H da amostra Sprat (16). Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.....	90
FIGURA 5.24.	Gráficos de scores de PC1 versus PC3, para amostras de café verde mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em vermelho) produzido organicamente (em azul) produzido convencionalmente.....	91
FIGURA 5.25.	Gráficos tridimensional de scores, para amostras de café verde mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em vermelho) produzido organicamente (em azul) produzido convencionalmente.....	91
FIGURA 5.26.	Espectro de RMN de ^1H de café verde produzido organicamente e convencionalmente. Legenda: (A) Bourbon Orgânico e (B) Bourbon Convencional.....	92
FIGURA 5.27.	Região de δ 6,0 - 9,3 ppm dos espectros de RMN de ^1H de cafés verdes produzidos organicamente e convencionalmente.....	93
FIGURA 5.28.	Região de δ 3,1 - 5,5 ppm dos espectros de RMN de ^1H de cafés verdes produzidos organicamente e convencionalmente.....	93
FIGURA 5.29.	Região de δ 0,6 - 3,0 ppm dos espectros de RMN de ^1H de cafés verdes produzidos organicamente e convencionalmente.....	94
FIGURA 5.30.	Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras de café verde para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).....	95

FIGURA 5.31.	Gráfico de linhas correspondente à concentração de constituintes inorgânicos determinados por ICP OES em amostras de alface. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.....	96
FIGURA 5.32.	HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de alface produzido organicamente e convencionalmente. Os pontos assinalados abaixo e no centro mostram o grupo com alface produzido convencionalmente.....	97
FIGURA 5.33.	Gráficos de PC1 versus PC3, (a) scores e (b) loadings para amostras de alface mostrando a diferenciação entre os modos de produção. Legenda: (1) produzido organicamente e (2) produzido convencionalmente.....	98
FIGURA 5.34.	Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de alface mostrando diferenciação entre produtores. Legenda: (1) Araraquara, (2) São Carlos, (3) Campinas e (4) São Paulo.....	101
FIGURA 5.35.	Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras alface para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).....	103
FIGURA 5.36.	Gráfico de linhas correspondente à concentração de constituintes inorgânicos determinados por ICP OES em amostras de verduras e legumes. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.....	104
FIGURA 5.37.	Gráficos de PC7 versus PC8, (a) scores e (b) loadings para amostras de verduras e legumes mostrando a diferenciação entre os modos de produção. Legenda: (em vermelho) produzido organicamente e (em azul) produzido convencionalmente.....	105

FIGURA 5.38.	Gráfico de PC4 versus PC7, (a) scores e (b) loadings de amostras de verduras e legumes mostrando a diferenciação entre produtores.....	107
FIGURA 5.39.	Gráfico de linhas correspondente à concentração de constituintes inorgânicos determinados por ICP OES em amostras de açúcar. Legenda: (em azul) cristal e refinado (em vermelho) mascavo.....	108
FIGURA 5.40.	HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de açúcar por refino. A região destacada em vermelho mostra o grupo com açúcar mascavo.....	109
FIGURA 5.41.	Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de açúcar mostrando a diferenciação entre os tipos de refino. Legenda: (1) cristal, refinado e demerara e (2) mascavo.....	110
FIGURA 5.42.	Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de açúcar mostrando a diferenciação entre o refino. Legenda: (em azul) refinado e (em vermelho) cristal.....	113
FIGURA 5.43.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização em GFAAS para 10 ng mL^{-1} Cr em suspensão de açúcar. Volume injetado de $30 \mu\text{L}$	114
FIGURA 5.44.	Determinação de Cr em amostras de açúcar por GFAAS. Legenda: C: produzido convencionalmente, O: produzido organicamente e M: mascavo (produção orgânica e convencional).....	115
FIGURA 5.45.	Determinação de energia bruta em amostras de açúcar produzidas convencionalmente e organicamente.....	116

- FIGURA 5.46.** Gráfico de linhas correspondente aos teores de constituintes inorgânicos em amostras de leite determinados por ICP OES. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente..... 117
- FIGURA 5.47.** HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de leite produzido organicamente e convencionalmente. Os pontos assinalados mostram o grupo com leite produzido organicamente..... 118
- FIGURA 5.48.** Gráfico de PC1 versus PC5, (a) scores e (b) loadings mostrando a diferenciação de amostras de leite entre modos de produção. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente..... 119
- FIGURA 5.49.** Gráfico de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings mostrando a diferenciação entre tipos de leite. Legenda: (em azul) integral (em vermelho) desnatado e (em verde) semi-desnatado..... 121
- FIGURA 5.50.** HCA aplicada à diferenciação entre cachaça artesanal e industrializada. Os pontos no topo e no centro indicam o grupo de cachaças industrializadas..... 122
- FIGURA 5.51.** Gráfico de PC2 versus PC3, (a) scores e (b) loadings mostrando a diferenciação entre tipos de produção (artesanal ou industrializada). Legenda: (1) industrializada, (2) artesanal..... 124
- FIGURA 5.52.** Gráfico de PC2 versus PC3, (a) scores e (b) loadings mostrando a diferenciação entre tipos de produção (artesanal ou industrializada). Legenda: (em azul) industrializada, (em vermelho) artesanal..... 126

FIGURA 5.53.	Gráficos de PC1 <i>versus</i> PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de cachaça mostrando a diferenciação por origem (nordeste, central e sul). Legenda: (1) nordeste, (2) central, e (3) sul.....	128
FIGURA 5.54.	HCA aplicada à diferenciação de amostras de cachaça por origem (nordeste, central e sul). Os pontos assinalados no centro indicam o grupo da região nordeste.....	130
FIGURA 5.55.	Gráfico de linhas correspondente aos teores de constituintes inorgânicos em amostras de arroz determinados por ICP OES. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.....	131
FIGURA 5.56.	HCA aplicada à diferenciação entre arroz produzido organicamente e convencionalmente. Os pontos em azul indicam o grupo de arroz produzido organicamente.....	132
FIGURA 5.57.	Gráfico de PC2 <i>versus</i> PC3, (a) scores e (b) loadings para amostras de arroz mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em azul) produzido convencionalmente e (em vermelho) produzido organicamente.....	134
FIGURA 5.58.	Gráfico de linhas correspondente aos teores de constituintes inorgânicos em amostras de feijão determinados por ICP OES. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.....	136
FIGURA 5.59.	HCA aplicada à diferenciação entre feijão produzido organicamente e convencionalmente. Os pontos assinalados em azul na parte inferior do dendograma indicam o grupo de arroz produzido organicamente.....	136

FIGURA 5.60.	Gráfico de PC4 versus PC5, (a) scores e (b) loadings para amostras de feijão mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em azul) produzido convencionalmente e (em vermelho) produzido organicamente.....	137
FIGURA 5.61.	Gráfico de linhas correspondente aos espectros de RMN HR-MAS de ^1H dos feijões, já com variáveis excluídas. Legenda: (em azul) produzido convencionalmente e (em vermelho) produzido organicamente.....	139
FIGURA 5.62.	HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de feijão produzidas organicamente e convencionalmente. Dados obtidos por RMN HR-MAS de ^1H	140
FIGURA 5.63.	Gráficos de scores de PC1 versus PC3, para amostras de feijão mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em azul) produzido convencionalmente e (em vermelho) produzido organicamente.....	141
FIGURA 5.64.	Espectro de RMN de ^1H de feijão produzido organicamente e convencionalmente. Legenda: (A) Convencional, (B) Orgânico (C) ampliação de região entre δ 6,5 e 9,5 ppm em A e (D) ampliação de região entre δ 6,5 e 9,5 ppm em B.....	142
FIGURA 5.65.	Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras de feijão para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).....	144

RESUMO

EMPREGO DE ESTRATÉGIAS QUIMIOMÉTRICAS PARA A DIFERENCIAÇÃO DE ALIMENTOS DE ACORDO COM AS FORMAS DE PRODUÇÃO. O presente trabalho avalia o emprego de métodos de reconhecimento de padrões não supervisionados, tais como análise de componentes principais e análise hierárquica de agrupamentos, para a classificação de alimentos de acordo com modo de produção, refino, processo de industrialização ou procedência. As principais variáveis empregadas foram os teores de constituintes minerais em amostras de café, verduras, legumes, açúcar, leite, cachaça, feijão e arroz. A concentração dos constituintes minerais nos diferentes grupos de amostra foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente ou por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite após digestão assistida por radiação microondas ou diluição. Outras variáveis como concentração de nitrato e percentual de proteína bruta, foram determinadas para as amostras de verduras e legumes. Para as amostras de café verde e feijão foram utilizados espectros de RMN de ^1H na tentativa de classificação por modo de produção. Constatou-se diferenciação entre os modos de produção para as amostras de café verde e torrado e entre cafés solúveis e torrados. Tentativas de correlacionar a concentração de metais com a origem geográfica dos cafés torrados e modo de produção (orgânica ou convencional) de açúcar, verduras e legumes, leite, cachaça e arroz não foram bem sucedidas. Obtiveram-se diferenciações por refino para as amostras de açúcar e por origem geográfica para as amostras de alface e cachaça. No caso das amostras de alface há uma tendência de diferenciação por modo de produção, sendo a variável teor de nitrato a maior responsável. Há uma tendência de diferenciação também para as amostras de feijão, considerando os dados obtidos por RMN, contudo é necessário identificar quais compostos são responsáveis pela diferenciação. De acordo com os resultados, a análise por reconhecimento de padrões foi capaz de diferenciar importantes características nas diferentes amostras com base nos teores de constituintes inorgânicos. Constatou-se que, em geral, alimentos produzidos organicamente não apresentaram diferenças apreciáveis quando comparados à produção convencional.

ABSTRACT

CHEMOMETRICS STRATEGIES APPLIED TO THE DIFFERENTIATION OF FOODS ACCORDING TO THEIR PRODUCTION MODE. The application of pattern recognition techniques such as principal component analysis and cluster analysis was evaluated for classification of foods according to their production mode (industrial or homemade and organically or conventionally produced), refine mode or geographical source. The main variables were the mineral contents of samples of coffee (roasted and green), vegetables, legumes, sugar, milk, sugar-cane spirit, beans, and rice. The concentrations of metals were determined by ICP OES or by GF AAS after microwave-assisted digestion or dilution. Other variables, such as nitrate and crude protein contents, were determined in vegetables and legumes samples. Nuclear magnetic resonance of ^1H was applied to green coffee and beans to attempt to correlate chemical classes with production mode. Separations were obtained for differentiation between organic and conventional green coffees, and between instant soluble and roasted coffees. Attempts to correlate metals contents with geographical sources for coffee and sugar samples, and metals contents and production mode for vegetables, legumes, milks, sugar cane spirits, and rices were not successful. However, differentiation was observed for lettuces and cachaças based on geographical source, and for sugar samples based on the refine mode. Additionally, differentiation was also observed for lettuce samples based on the production mode, and nitrate was the main variable for differentiation. It was observed a trend towards the classification of beans according to the production mode based on NMR data set, however it is necessary to identify the chemical compounds that led to differentiation. According to these results, pattern recognition analyses were able to differentiate some important features in different samples based on their metals contents. Additionally, taking into account metals contents there was no appreciable difference between organically and conventionally produced foods.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	2
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 AGRICULTURA ORGÂNICA	7
2.1.1 <i>Certificação</i>	8
2.2 AGRICULTURA ORGÂNICA E AGRICULTURA CONVENCIONAL.....	9
2.3 QUIMIOMETRIA	16
2.3.1 <i>Análise exploratória dos dados</i>	17
2.3.1.1 <i>Análise de agrupamentos por métodos hierárquicos (HCA)</i>	19
2.3.1.2 <i>Análise por componentes principais (PCA)</i>	21
2.3.1.2.1 <i>Análise dos gráficos de influências (loadings)</i>	22
2.3.2 <i>Classificação de amostras ou reconhecimento de padrões</i>	23
3- OBJETIVOS.....	34
4- PARTE EXPERIMENTAL.....	36
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	36
4.2 AMOSTRAS	37
4.3 INSTRUMENTAÇÃO E EQUIPAMENTOS	37
4.3.1 <i>Secagem e moagem das amostras</i>	37
4.3.2 <i>Forno de Microondas</i>	38
4.3.3 <i>Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente</i> ..	39
PARÂMETROS OPERACIONAIS	40
4.3.4 <i>Espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite</i>	41
4.3.5 <i>Sistema de análise em fluxo para a determinação de nitrogênio inorgânico total em amostras de verduras e legumes</i>	42
4.3.6 <i>Determinação da proteína bruta (PB)</i>	42
4.3.7 <i>Determinação da energia bruta</i>	43
4.3.8 <i>Identificação dos compostos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H)</i>	44
4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA PREPARO DAS AMOSTRAS DE CAFÉ	45
4.4.1 <i>Procedimento de digestão assistido por radiação microondas</i>	45
4.4.2 <i>Preparo de amostra de café para aquisição dos espectros de RMN</i>	47

4.5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA PREPARO DAS AMOSTRAS DE VERDURAS E LEGUMES	48
4.5.1 <i>Procedimento de digestão assistido por radiação microondas</i>	48
4.5.2 <i>Sistema de Análise em Fluxo para a Determinação de Nitrogênio</i>	49
4.5.2.1 Determinação de N-NH ₄ ⁺	49
4.5.2.2 Determinação de nitrato e nitrito	50
4.5.3 <i>Determinação de proteína bruta</i>	51
4.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA PREPARO DAS AMOSTRAS DE AÇÚCAR	52
4.6.1 <i>Procedimento de digestão assistido por radiação microondas</i>	52
4.6.2 <i>Determinação de Cr em amostras de açúcar por GFAAS</i>	53
4.6.3 <i>Energia Bruta</i>	54
4.7 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA PREPARO DE AMOSTRAS DE LEITE	55
4.7.1 <i>Diluição com aminas terciárias (CFA-C)</i>	55
4.8 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA PREPARO DE AMOSTRAS DE CACHAÇA	56
4.8.1 <i>Diluição</i>	56
4.9 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA PREPARO DE AMOSTRAS DE ARROZ E FEIJÃO	56
4.9.1 <i>Procedimento de digestão assistido por radiação microondas</i>	56
4.9.2 <i>Preparo de amostra de feijão para aquisição dos espectros de RMN</i>	57
4.10 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA	58
4.10.1 <i>Pré-processamentos</i>	60
4.10.2 <i>Ferramentas para o reconhecimento de padrões</i>	61
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DOS DADOS PARA AMOSTRAS DE CAFÉ	63
5.1.1 <i>Conjunto de dados para amostras de café torrado</i>	63
5.1.1.1 <i>Café torrado digerido com ácido concentrado</i>	63
5.1.1.2 <i>Café torrado digeridos com ácido diluído</i>	70
5.1.2 <i>Conjunto de dados para amostras de café verde</i>	75
5.1.2.1 <i>Conjunto de dados para amostras de café verde obtido por ICP OES e GF AAS</i>	76
5.1.2.2 <i>Conjunto de dados para amostras de café verde obtido por RMN</i>	82
5.2 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DOS DADOS PARA AMOSTRAS DE VERDURAS E LEGUMES ...	96
5.2.1 <i>Conjunto de dados para amostras de alface</i>	96
5.2.2 <i>Conjunto de dados para amostras de verduras e legumes</i>	103

5.3 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DOS DADOS PARA AMOSTRAS DE AÇÚCAR	107
5.3.1 <i>Conjunto de dados para amostras de açúcar obtido por ICP OES</i>	107
5.3.2 <i>Conjunto de dados para as amostras de açúcar obtido por GF AAS</i>	113
5.3.3 <i>Conjunto de dados para amostras de açúcar obtidos por determinação de energia bruta</i>	115
5.4 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DOS DADOS PARA AMOSTRAS DE LEITE	116
5.5 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DOS DADOS PARA AMOSTRAS DE CACHAÇA	121
5.6 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DOS DADOS PARA AMOSTRAS DE ARROZ	131
5.7 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DOS DADOS PARA AMOSTRAS DE FEIJÃO	135
5.7.1 <i>Conjunto de dados para amostras de feijão obtido por ICP OES</i>	135
5.7.2 <i>Conjunto de dados para amostras de feijão obtido por RMN de ¹H</i>	138
6- CONSIDERAÇÕES FINAIS	147
7- CONCLUSÕES	150
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154
ANEXOS	160

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1- INTRODUÇÃO

A agricultura orgânica é definida como sistema de manejo sustentável da unidade de produção com enfoque sistêmico que privilegia a preservação ambiental, a agrobiodiversidade, os ciclos biológicos e a qualidade de vida do homem. Dentre os princípios da agricultura orgânica pode-se destacar o melhor aproveitamento dos recursos naturais renováveis, conservação dos recursos não renováveis, minimização da dependência de energias não renováveis, além da não utilização de fertilizantes de alta solubilidade, agrotóxicos, antibióticos, hormônios, aditivos artificiais, organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes. Essa conceituação contrapõe-se com algumas visões simplistas, que distinguem a agricultura orgânica somente como uma forma de manejo que dispensa o uso de insumos tecnológicos, tais como os pesticidas e fertilizantes sinteticamente produzidos. Essa definição pode ser considerada pouco adequada, uma vez que confunde a agricultura orgânica com uma mera substituição de insumos¹.

Mais de 31,8 milhões de hectares são manejados organicamente no mundo, sendo que o Brasil está na casa dos 0,84 milhões de ha e a Austrália em 12,1 milhões de ha². No Brasil há uma enorme variedade de produtos orgânicos sendo comercializados, principalmente hortifrutigranjeiros, e uma série de experiências de produção baseada em sistemas sustentáveis, visando o emergente “mercado verde” internacional. Entre elas, pode-se destacar a comercialização de café, soja, açúcar (mascavo e branco) e algodão orgânicos, além de produtos eminentemente florestais como a erva-mate, o cupuaçu, a castanha do Pará, o óleo de babaçu etc.

Mundialmente existem mais de 100 diferentes sistemas de certificadores orgânicos, os quais se preocupam inicialmente com a proteção do consumidor e pretendem fornecer garantias inequívocas aos consumidores que se dispõem a pagar um preço maior para os produtos orgânicos, mas também servem para facilitar o comércio nacional e internacional e são úteis aos governos que desejam desenvolver legislação nesta área. No Brasil a produção orgânica é regulamentada pela Instrução Normativa número 07 de 17 de maio de 1999, do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (DOU Seção I 19/05/99, páginas 11 a 14)¹.

Uma vez obtido o produto orgânico, o consumidor acredita que o mesmo apresente características diferenciadas em relação ao produto convencional, mas é necessário avaliar se essa diferenciação realmente existe, sendo perceptível ou mensurável. O desenvolvimento deste projeto possibilitará uma avaliação preliminar se os alimentos orgânicos apresentam vantagens qualitativas mensuráveis em relação aos similares convencionais quando se consideram os constituintes inorgânicos.

Por outro lado, o binômio saúde-alimentação vem despertando a atenção do consumidor na busca de alimentos mais saudáveis, o que tem caracterizado o aumento da demanda por produtos de origem orgânica. Como a oferta tem sido menor do que a demanda, as hortaliças orgânicas atingem cotações atrativas, incorporando algumas vezes valores acima de 30 % comparativamente aos preços obtidos pelas similares produzidas convencionalmente. Além disso, uma vez denominado como produto orgânico, o consumidor acredita que o mesmo apresente características diferenciadas em relação ao produto convencional, mas é necessário avaliar se essa diferenciação realmente existe, sendo perceptível ou mensurável.

Apesar da grande variedade de alimentos já disponíveis comercialmente, a cada dia são lançados no mercado novos produtos para o consumo humano. Entretanto, estudos têm demonstrado existir deficiência de minerais essenciais à saúde humana, em função de maus hábitos alimentares e da forma como os alimentos são produzidos³. Isso tem gerado quadros clínicos críticos de carência nutricional⁴. Esse estado de carência nutricional pode ser reduzido, ou mesmo eliminado, com o consumo de alimentos funcionais. Neste contexto, as gôndolas dos supermercados tendem a ser tão importantes na saúde humana quanto o balcão das farmácias. O monitoramento de contaminantes inorgânicos e elementos essenciais em alimentos é, sem dúvida, relevante e o desenvolvimento de métodos ou procedimentos analíticos empregando espectrometria de emissão óptica com plasma induzido, visando aplicações em amostras alimentícias mostra-se promissor.

A ICP OES é uma excelente técnica para a determinação de macro, micro e elementos-traço em amostras de alimentos devido aos baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, elevada sensibilidade, amplo intervalo de linearidade, adequado controle de interferências espectrais, químicas e de ionização, boa precisão, rapidez e versatilidade em termos do número de elementos

simultaneamente determinado. Desse modo, ICP OES oferece vantagens consideráveis para a análise quantitativa de alimentos.

Existe um número limitado de trabalhos relacionados à comparação entre os alimentos produzidos organicamente e convencionalmente. WOESE *et al.*⁵ comentaram que existem pouco mais de 150 trabalhos comparando esses alimentos e a maioria dos estudos envolve investigações físico-químicas da concentração de ingredientes desejáveis e indesejáveis, resíduos de pesticidas, contaminantes, análises sensoriais e experimentos de alimentação de animais. Como diferentes métodos de amostragem foram usados nas investigações, um sumário de resultados individuais é extremamente difícil⁵.

A quimiometria é uma ferramenta matemática e estatística freqüentemente utilizada para maximizar as informações que podem ser extraídas de um conjunto de dados. Usando seus recursos, os métodos de desenvolvimento de produtos alimentícios e análise de alimentos em geral são simplificados. Como exemplo de aplicações, pode-se citar: controle e monitoramento de processos, classificação de alimentos e determinação da origem geográfica, avaliação sensorial e determinação de fraude em alimentos, entre outras. Nesses casos o uso da quimiometria ajuda a decidir quais determinações são importantes e, assim, algumas delas podem ser suprimidas. Isso pode ser facilmente visualizado em gráficos bidimensionais, contendo grande parte das informações estatísticas pelo uso da técnica de análise por componentes principais. Pode-se também agrupar as amostras por similaridade e representar essa informação na forma de um diagrama bidimensional denominado dendograma (análise por agrupamento hierárquico)⁶.

Devido ao grande destaque que esses métodos têm recebido e visando encontrar similaridades ou diferenças químicas entre alimentos produzidos organicamente e convencionalmente, neste trabalho foram empregados métodos de reconhecimento de padrões não supervisionados (análise de componentes principais e análise hierárquica de agrupamentos) nas análises de amostras de açúcar, cachaça, verduras e legumes, feijão, leite, arroz e café. Para tais amostras as variáveis utilizadas foram as concentrações dos constituintes inorgânicos determinados por ICP OES após digestão assistida por radiação microondas ou diluição. A técnica de ressonância magnética nuclear de ¹H foi aplicada para algumas amostras para auxiliar na elucidação das diferenças entre os dois modos de produção buscando identificar diferenças em algumas regiões de compostos característicos. Os dados obtidos

através da RMN, independente do tipo de experimento, são atrativos para as análises quimiométricas, devido a grande quantidade de informações que fornecem, por exemplo, em um único espectro de RMN de ^1H . Pretende-se com esses dados contribuir para a avaliação se os alimentos produzidos organicamente realmente apresentam características que justifiquem o maior valor econômico e a reputação desses produtos no mercado consumidor.

Os métodos de reconhecimento de padrões não supervisionados também foram empregados na discriminação de amostras de açúcar quanto ao tipo de refino. Para as amostras de cachaça, verduras e legumes o método foi aplicado visando caracterizar os grupos de acordo com a procedência. Ainda considerando as amostras de cachaça, estas foram discriminadas em relação ao processo de fabricação.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agricultura orgânica

Diferentes movimentos de agriculturas “não convencionais” são conhecidos hoje. O nome agricultura orgânica ou produto orgânico é atualmente o mais difundido no Brasil. Em outros países, são usados além do termo “organic”, os termos “bio”, “eco”, “green” e outros, para se referenciar aos produtos cultivados de acordo com os princípios da agricultura orgânica. O termo orgânico pode não ser o melhor para definir esse tipo de agricultura, pois é difícil considerar que o modo de produção agrícola convencional não utiliza produtos orgânicos, uma vez que o solo apresenta matéria orgânica em sua constituição. Porém, devido à dificuldade de se encontrar um termo adequado esse vem sendo utilizado para definir o modo de produção em questão.

Em 1920 surgiram movimentos contrários à adubação química, valorizando o uso da matéria orgânica e de outras práticas culturais regenerativas. Na Europa, surgiu a agricultura biodinâmica, iniciada por Rudolf Steiner em 1924; a agricultura orgânica, cujos princípios foram estabelecidos entre os anos de 1925 e 1930 pelo pesquisador inglês Albert Howard; a agricultura biológica, difundida na França por Claude Aubert, e, no Japão, a agricultura natural, a partir de 1935, que se baseava nas idéias de Mokiti Okada. O ponto comum entre as diferentes correntes que formam a base da agricultura orgânica é a busca de um sistema de produção sustentável no tempo e no espaço, mediante o manejo e a proteção dos recursos naturais, sem a utilização de produtos químicos agressivos à saúde humana e ao meio ambiente, mantendo a fertilidade e a vida dos solos, favorecendo a diversidade biológica e respeitando a integridade cultural dos agricultores⁷.

Nos últimos anos a agricultura orgânica vem se apresentando como alternativa para a produção de alimentos e a demanda por produtos orgânicos aumenta mundialmente. O Brasil já é o segundo país com maior área desse tipo de manejo, atrás apenas da Austrália. O mercado de orgânicos cresce 20% ao ano no mundo todo. Entretanto, o maior desafio é garantir a segurança alimentar alcançando aumentos sustentáveis na produção de alimentos. A agricultura orgânica vem respondendo positivamente a tais demandas. No entanto o benefício desses

alimentos tem sido questionado sob diversos aspectos, principalmente em relação à segurança dos produtos oriundos dessa prática.

2.1.1 Certificação

Há centenas de agências de certificação orgânica no mundo que estabelecem seus próprios padrões de produção e processos de certificação. Um pequeno número dessas agências tem adquirido credibilidade pela International Federation of Organic Agricultural (IFOAM), baseado na verificação de que essas agências operam de acordo com os padrões básicos de não uso de agroquímicos e adubos químicos solúveis.

No Brasil, a certificação teve origem informal, mediante o trabalho desenvolvido por organizações não governamentais, que estabeleceram padrões e normas internas para produção e comercialização e criaram selos de certificação para seus produtos, direcionados principalmente ao mercado interno. Visando atingir o comércio exterior e para atender a necessidade de exportação de produtos orgânicos foi criada a primeira norma de produção orgânica oficial, a Instrução Normativa nº 007, de 17 de maio de 1999 (Apêndice 1, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), que também instituiu o Órgão Colegiado Nacional e os Órgãos Colegiados Estaduais. Esses órgãos, compostos por entidades representativas do setor orgânico, são responsáveis pela sistematização e implantação das normas da produção orgânica nos estados e pela acreditação de entidades certificadoras. As certificadoras nacionais mais conhecidas são: IBD (Associação de Certificação Instituto Biodinâmico), AAOcert (Associação de Agricultura Orgânica) e MOA (Fundação Mokiti Okada). Entre as certificadoras nacionais apenas o IBD é credenciado internacionalmente¹.

As certificadoras verificam todos os procedimentos adotados no sistema de produção, tais como preparo do solo, adubação e controle biológico ou cultural das principais doenças. Todos os insumos utilizados devem ser permitidos pela Instrução Normativa e pela certificadora. A verificação é realizada por meio de auditorias externas periódicas e visitas para monitorar a implantação e a efetividade do sistema certificado. Com a conquista do selo o produtor tem maior facilidade para vender seus produtos tanto no mercado interno quanto no externo¹.

2.2 Agricultura orgânica e Agricultura convencional

Dado o significativo aumento dos consumidores interessados em alimentos produzidos organicamente há a necessidade de determinar as bases científicas que sustentam esse modo de produção. Em uma extensa revisão da literatura WOESE *et al.*⁵ apresentaram mais de 150 estudos comparativos, publicados entre 1926 e 1994, sobre a qualidade de alimentos de produção orgânica e convencional ou alimentos produzidos com diferentes sistemas de fertilização. Os autores ressaltaram que a confiabilidade dos resultados é reduzida devido ao número de amostras freqüentemente pequeno, não possibilitando generalização. O grupo de amostras consistiu de cereais, tomates, vegetais em geral, frutas, vinho, cerveja, pães, bolos e folhados, leite, ovos e mel, assim como produtos feitos a partir desses. Os parâmetros avaliados foram determinações das concentrações de ingredientes desejáveis e indesejáveis, teores de macro e micro nutrientes, resíduos de pesticidas, contaminantes ambientais, testes sensoriais e experimentos de alimentação com animais. Apesar das dificuldades na compilação e generalização dos resultados, tal revisão não revelou nenhuma diferença na qualidade entre os alimentos nos diferentes modos de produção. No caso das amostras de tomate cultivadas organicamente uma maior concentração de nitrato foi observada, mas em apenas um caso isolado. Os demais parâmetros, i.e. resíduos de pesticidas, cloretos, valores nutricionais, matéria seca e testes sensoriais não apresentaram maiores diferenças entre os modos de produção. Em experimentos de alimentação de animais foi observado que esses preferem os alimentos orgânicos, mas não encontraram uma razão para esse fato.

BOURN & PRESCOTT⁸ revisaram trabalhos publicados entre 1990 e 2002 considerando parâmetros nutricionais, qualidade sensorial e segurança nos alimentos produzidos convencionalmente e organicamente. Destacaram que para esse tipo de avaliação existem poucos estudos bem controlados capazes de tornar a comparação válida. Um grande número de trabalhos foi dedicado a avaliação de diferenças no valor nutricional. Dentre esses podem-se destacar análises químicas de alimentos orgânicos e convencionais adquiridos no varejo, o efeito do tratamento de diferentes fertilizantes na qualidade nutricional de produtos agrícolas e o efeito da alimentação orgânica e convencional em animais e na saúde humana. Entretanto, constataram a dificuldade em obter uma conclusão mais geral considerando

variações nos estudos desenvolvidos. Além disso, os estudos que avaliaram o efeito do tipo de fertilizante sobre o valor nutricional e aqueles que envolveram a análise de alimentos adquiridos no varejo não resultaram em conclusões claras sobre o impacto de sistemas de produção orgânicos e convencionais. Destacaram ainda que com possível exceção da quantidade de nitrato, não há fortes evidências que os alimentos orgânicos e convencionais difiram na concentração de vários nutrientes. Ressaltaram também que considerações do impacto de sistemas de cultivo orgânico na biodisponibilidade de nutrientes e componentes não nutrientes têm recebido pouca atenção e são importantes direções para futuras pesquisas. Embora existam trabalhos indicando que frutas e vegetais possam diferir na variedade e qualidade sensorial, os dados encontrados são inconsistentes. Também não há evidências que alimentos orgânicos possam ser mais suscetíveis a contaminação microbiológica do que os alimentos convencionais. Mesmo sendo provável que o cultivo de alimentos orgânicos apresente menores resíduos de pesticidas, existe limitada documentação sobre os níveis de resíduos⁸.

RASMUSSEN *et al.*⁹ investigaram variações na quantidade de iodo presente em diversos tipos de bebidas empregando a técnica de espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). O objetivo principal foi investigar a variação geográfica do iodo na Dinamarca para amostras de água, chá, café, leite orgânico e não orgânico, cerveja, suco de laranja e vinhos tinto e branco. Na tentativa de diferenciar o leite orgânico do não orgânico as amostras foram coletadas simultaneamente em diferentes regiões e épocas (duas vezes no verão e duas vezes no inverno) e mantidas em frascos de vidro a -20°C até a determinação. A concentração de iodo observada em amostras de leite orgânico ($16,7 \pm 4,6 \mu\text{g}/100\text{g}$) foi menor que a observada em leite não orgânico ($26,8 \pm 6,4 \mu\text{g}/100\text{g}$) sendo explicada pelo maior uso de ração a base de semente de *Brassica campestris* (variedade de couve) na alimentação das vacas orgânicas. A quantidade de substâncias que afetam a glândula tireóide e de glucosinolatos nesse tipo de ração resultou em um decréscimo da absorção de iodo pela glândula tireóide. O mesmo mecanismo é observado nas glândulas mamárias, resultando em menores quantidades de iodo no leite. Uma outra explicação para a diferença observada pode ser o uso de compostos contendo iodo para limpeza antes da ordenha e, eventualmente, o menor uso de misturas minerais que contenham iodo para vacas

com alimentação orgânica, embora o mesmo tipo de mistura mineral tenha sido usado para vacas com alimentação convencional.

LINDÉN *et al.*¹⁰ avaliaram a concentração de cádmio em fígados e rins de porcos de criação orgânica e convencional e nos alimentos fornecidos aos animais por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Foram avaliados 40 porcos com alimentação orgânica (mantidos “*outdoors*”) e 40 porcos com alimentação convencional (mantidos “*indoors*”). Embora os alimentos convencionais apresentassem maior concentração de Cd ($51,8 \mu\text{g kg}^{-1}$) comparativamente aos orgânicos ($39,9 \mu\text{g kg}^{-1}$) não houve diferença significativa nos teores de Cd no fígado de ambos os modos de alimentação (orgânica: $15,8 \pm 3,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ e convencional: $15,0 \pm 2,6 \mu\text{g kg}^{-1}$). Por outro lado, quando comparados os teores de Cd nos rins, os porcos alimentados organicamente apresentaram maiores valores que os alimentados convencionalmente, $96,1 \pm 19,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $84,0 \pm 17,6 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Os porcos alimentados organicamente também apresentaram maiores níveis de Cd nas fezes, indicando uma alta exposição de Cd no ambiente, como por exemplo, ingestão de Cd do solo. Os autores ressaltaram ainda que as diferenças na composição e biodisponibilidade de Cd nos alimentos pode explicar os teores distintos de Cd nos rins.

Pesquisadores na área agrícola reconhecem a importância da sustentabilidade de um sistema de produção e a necessidade de desenvolvimento de métodos para garantir essa sustentabilidade. Assim, PACINI *et al.*¹¹ avaliaram os aspectos financeiros e ambientais para a sustentabilidade de sistemas orgânicos, integrados e convencionais no nível de fazenda e em uma escala espacial mais detalhada. De modo geral os sistemas orgânicos apresentaram melhores resultados com respeito à perda de nitrogênio, riscos de pesticidas, biodiversidade de plantas nativas e muitos outros indicadores ambientais. Contudo, em solos montanhosos, a erosão foi mais pronunciada nos sistemas orgânicos que nos sistemas convencionais. Os indicadores de concentração de nitrogênio e pesticidas mostraram impacto ambiental similar aos causados por sistemas convencionais. O fato dos sistemas orgânicos, em muitos casos, apresentarem melhores aspectos ambientais não significa que são sustentáveis quando comparados à capacidade intrínseca de um dado ecossistema suportar e rapidamente se recuperar.

Um outro fator importante que não está bem esclarecido é a comparação da quantidade e o efeito do nitrato presente no solo de manejo orgânico e convencional. Sabe-se que o nitrato é uma forma de suprir o N do solo retirado pelas plantas durante o crescimento e sua concentração em alimentos tem sido historicamente ambígua. Entre alguns efeitos prejudiciais da alta concentração de nitrato no suco gástrico estão a metahemoglobinemia em crianças e bebês e a formação de compostos cancerígenos N-nitrosos. O nitrato por si só não tem mostrado efeito cancerígeno em animais, mas pode ser convertido a nitrito por bactérias presentes na saliva e no intestino, que por sua vez pode reagir com certas aminas e amidas, normalmente presentes no corpo, produzindo nitrosaminas. Diversos trabalhos concluíram que os vegetais com alto potencial para acumular nitrato cultivados organicamente, especialmente vegetais folhosos, tais como espinafre e alface e algumas raízes e tubérculos, têm menor concentração de nitrato comparado aos cultivados convencionalmente^{5,8}.

Estima-se que os alimentos cultivados organicamente apresentem teor de nitrato três vezes menor que os cultivados convencionalmente. Todavia permanece um alto nível de incerteza a respeito das conclusões acima mencionadas, considerando-se o grande número de fatores que são relevantes ao sistema agrícola e podem afetar a quantidade de nitrato na plantação (por exemplo, cultivar, tipo de solo, datas de plantio e colheita, nitrato na irrigação, localização geográfica, clima, armazenamento pós colheita e doenças da planta). Por exemplo, um recente estudo¹² reportou maiores concentrações de nitrato em tomates convencionais que em orgânicos (19 mg kg⁻¹ vs. 1 mg kg⁻¹ respectivamente), espinafre (1,59 mg kg⁻¹ vs. 1,13 mg kg⁻¹, respectivamente), mas maiores níveis em cenouras orgânicas que em convencionais (394 mg kg⁻¹ vs. 113 mg kg⁻¹, respectivamente) e em alface (804,5 mg kg⁻¹ vs. 1,221 mg kg⁻¹, respectivamente)¹².

DE MARTIN & RESTANI¹³ encontraram maiores concentrações de nitrato em chicória orgânica do que em convencionais (4,39 mg kg⁻¹ vs. 3,35 mg kg⁻¹, respectivamente, $P < 0,05$) e folhas verdes (3,07 mg kg⁻¹ vs. 1,34 mg kg⁻¹, respectivamente, $P < 0,05$) e uma tendência similar para alface (3,4 mg kg⁻¹ vs. 3,14 mg kg⁻¹, $P = 0,07$).

STOPES *et al.*¹⁴ apresentaram um trabalho comparando a perda de nitrato por lixiviação em solos de manejo orgânico e convencional empregando

fertilizantes e condições climáticas similares. A perda de nitrato por lixiviação em regiões agrícolas é a maior causa de elevação da quantidade de nitrato em águas. A aplicação de nitrogênio em culturas orgânicas é restrita e a adição de fertilizantes inorgânicos é proibida. Nas culturas convencionais esses fertilizantes não são restritos, mas seguem recomendações específicas. Em consequência de culturas convencionais operarem com grandes níveis de aplicação de nitrogênio pode-se esperar como resultado grandes perdas de nitrato por lixiviação. Porém, os autores constataram que sob condições similares as perdas por lixiviação em sistemas orgânicos foram similares ou ligeiramente menores que as por sistema convencional.

Entretanto KNUDSEN *et al.*¹⁵ comentaram que há certa discrepância entre conclusões a respeito de sistemas orgânicos e perdas de nitrogênio por lixiviação. Alguns grupos afirmaram que não há evidências que a perda de nitrogênio por lixiviação seja reduzida pela introdução de práticas de manejo orgânico; outros grupos apontaram que essas práticas podem aumentar a lixiviação do nitrato e ainda outros concluíram que o manejo orgânico resulta em taxas de lixiviação de nitrato menores ou semelhantes ao manejo convencional. Dessa forma, buscaram discutir o impacto da agricultura orgânica comparado à convencional em relação à lixiviação de N em solos aráveis dinamarqueses, com um simples balanço de N. Em solos orgânicos a perda de N por lixiviação foi menor que em solos convencionais, principalmente devido a diferenças no aporte de N. Fazendas orgânicas aráveis aumentaram o N no solo, mas a perda por lixiviação foi comparável às fazendas convencionais aráveis.

De acordo com o conhecimento atual a idéia de que os sistemas orgânicos reduzem a absorção diária de nitrato na dieta parece ser uma simplificação grosseira.

STOCKDALE *et al.*¹⁶ avaliaram solos de manejo orgânico e convencional com a finalidade de compará-los em termos de fertilidade do solo. O termo fertilidade foi definido como a capacidade de um solo de proporcionar as condições necessárias para o crescimento das plantas. Os autores concluíram que embora o manejo de nutrientes nos solos tratados organicamente seja fundamentalmente diferente dos solos tratados convencionalmente, os processos básicos de suporte da fertilidade do solo são similares. Acrescentaram ainda que a literatura não evidencia que os processos cíclicos de nutrientes em solos orgânicos difiram significativamente daqueles convencionais, embora devido a suas diferenças

nas práticas de manejo suas importâncias relativas possam diferir. Contudo, pesquisas posteriores são necessárias para entender melhor os processos envolvidos, assim como aperfeiçoar o uso dessas técnicas. Posterior entendimento dos processos de transferência de nutrientes (do solo para a planta) e a taxa desses processos são particularmente importantes, sendo uma lacuna na compreensão sobre como os processos biológicos e químicos interagem na regulação da disponibilidade de nutrientes (particularmente o P). Entendendo melhor esse processo, poderemos melhorar nosso conhecimento sobre os solos manejados organicamente.

Nesse contexto, GOSLING & SHEPHERD¹⁷ concluíram que não há diferenças na quantidade de matéria orgânica no solo, no nitrogênio total ou na razão C:N entre os solos com manejo orgânico e convencional. Porém, as concentrações de potássio e fósforo extraíveis foram significativamente menores no solo de manejo orgânico considerando-se que os sistemas orgânicos possuem reservas mínimas desses nutrientes e requerem constantes adições para evitar que, em longo prazo, a fertilidade do solo diminua. PARFITT *et al.*¹⁸ não encontraram evidências convincentes que a disponibilidade de fósforo e nitrogênio, crescimento do pasto ou diversidade biológica do solo aumente sob condições de sistema orgânico.

AUDE *et al.*¹⁹ avaliaram sistemas orgânicos e convencionais e constataram que não há diferenças na textura do solo, mas os sistemas orgânicos apresentaram maiores valores de pH, maior concentração de nitrato e menor condutividade. Os menores valores de pH nos sistemas convencionais podem ser causados pela adição de fertilizantes artificiais resultando em nitrificação seguido por acidificação. A condutividade foi explicada pela adição de nutrientes químicos nos sistemas convencionais e o alto teor de nitrato nos sistemas orgânicos foi atribuído à alta concentração de matéria orgânica presente no solo.

VAN DIEPENINGEN *et al.*²⁰ constataram que os solos de sistema orgânico têm maior diversidade biológica em nematóides e eubactérias e também maior atividade biológica. Concentrações mais baixas de nitrato e nitrogênio solúvel foram verificadas em solo de sistema orgânico. Embora o sistema orgânico tenha uma tendência em aplicar maior quantidade de carbono orgânico no campo para manter a matéria orgânica no solo, isso não resulta em maior quantidade de carbono

orgânico no solo. Os níveis de amônio, nitrogênio orgânico, fosfato e fósforo total não diferiram apreciavelmente entre os solos sob diferentes manejos.

TREWAVAS²¹ apresentou uma revisão crítica comparando os dois sistemas de manejo. Em termos de fertilidade e estrutura do solo, presença de nitrato e preservação ambiental concluiu que não há diferenças significativas. Ressaltou ainda que alguns pesticidas naturais são mais tóxicos à saúde humana que os sintéticos, como exemplo o pesticida natural *rotetone*, recentemente associado à doença de Parkinson e o *Bt spores*, associado a diversos problemas respiratórios. Destacou ainda que com relação a utilização de fertilizantes compostos de minerais solúveis não há prejuízos ao solo em que é empregado o sistema de rotação de culturas e apresenta rendimentos idênticos ao sistema orgânico que emprega grandes quantidades de esterco como adubo. Porém, a consequência foi que o sistema orgânico apresentou quantidade de nitrato maior que o sistema convencional. Um fator interessante foi que a análise do esterco orgânico indicou a presença de grandes quantidades de minerais solúveis (como K) os quais são proibidos sob a regulamentação dos orgânicos, e que esses minerais são apenas drenados ao solo e facilmente perdidos sem serem utilizados no crescimento da planta. Cloreto de potássio ou os sais de sulfato, fosfato ou nitrato não são menos solúveis no esterco do que na forma em que estão nos fertilizantes solúveis. No caso de sistemas orgânicos a variação de macros (N, P e K) e micro nutrientes foi de 10 a 30 vezes em diferentes estercos e essa variação é preocupante quando utilizam-se apenas legumes como fonte de nitrogênio. Como conclusão geral dos trabalhos avaliados afirmou-se que não há diferenças significativas que comprovem a superioridade do sistema orgânico em comparação ao sistema convencional, ressaltando ainda sua inferioridade em algumas variáveis como pesticidas naturais e sustentabilidade.

MAGKOS *et al.*²² também apresentaram uma revisão recente abordando alguns pontos críticos na comparação entre os sistemas de produção em questão. Sumarizando alguns pontos chave, destacaram que certos tipos de alimentos orgânicos podem não ser totalmente livres de pesticidas, plantações em sistema orgânico podem conter resíduos agroquímicos em menor frequência e em níveis menores que os convencionais. Evidências indicaram ainda que a maior parte dos vegetais nitrofilicos cultivados organicamente, tais como folhosos, raízes e tubérculos possuem menores quantidades de nitrato que os respectivos

convencionais e outros tipos de alimentos com menor potencial de acúmulo de nitrato não mostraram diferenciação. Presume-se ainda que os alimentos orgânicos de origem animal contenham menores quantidades de drogas veterinárias e resíduos químicos comparados aos convencionais, porém faltam pesquisas adequadas para garantir essa suposição. Contaminantes ambientais (por exemplo, Cd e outros metais pesados), por outro lado, são encontrados em ambos os sistemas de produção e os resultados variaram consideravelmente. Considerando as toxinas naturais das plantas e pesticidas biológicos, os resultados são inconclusivos devido a ausência de dados comparativos, sendo hipotética a afirmação de que os alimentos orgânicos possuam elevados níveis de tais compostos. Não há evidências que suporte a idéia de que as plantações orgânicas são mais ou menos suscetíveis a contaminação microbiológica. Doenças por fungos e subsequente produção de micotoxinas são consideradas, porém permanece um alto grau de incerteza para a elucidação da divergência existente nos dados. Concluiu-se que ainda há riscos e dificuldades na comparação, considerando uma lacuna no conhecimento científico a respeito da avaliação da presença isolada e/ou combinada de produtos químicos sintéticos, nitrato, micróbios patogênicos, toxinas naturais, poluentes ambientais e micotoxinas em alimentos.

Em face aos trabalhos descritos na literatura, fica evidente o número reduzido de trabalhos empregando métodos multivariados de análise nos conjuntos de dados. Os métodos univariados são apropriados apenas quando uma variável é medida sistematicamente para diferentes amostras. Para um melhor entendimento dos processos que ocorrem no solo-ecossistema há necessidade de avaliação de várias propriedades em conjunto. Dessa forma, destaca-se a importância da aplicação de quimiometria, que emprega ferramentas analíticas multivariadas, nos conjuntos de dados obtidos em diversos métodos de análise.

2.3 Quimiometria

Quando se pretende caracterizar amostras com alto grau de semelhança, a consideração isolada de uma única informação não possibilita obter resultados satisfatórios. No entanto, se todas as informações obtidas a respeito de uma amostra, ou seja, se todas as variáveis forem consideradas simultaneamente

provavelmente será possível caracterizar conjuntos de amostras²³. Para dados gerados por ICP OES obtidos a partir de amostras com alto grau de semelhança a simples análise visual não possibilita extrair informações relevantes, uma vez que as diferenças são sutis. Sendo assim, são necessárias estratégias adequadas que viabilizem uma análise abrangente das informações químicas.

A quimiometria é uma área interdisciplinar da química que emprega métodos matemáticos estatísticos de análise para planejar ou selecionar procedimentos ótimos de medidas e experimentos químicos, bem como para extrair o máximo de informações químicas relevantes analisando dados químicos^{23,24}. Dessa forma a quimiometria é uma ferramenta que vem atuando nas interfaces da ciência fazendo uma ligação entre a química e outras áreas como a estatística e a matemática.

A grande vantagem da união entre a quimiometria e a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente deve-se ao fato de que a primeira é uma ferramenta poderosa de análise de dados complexos, enquanto que a segunda possibilita a obtenção de um grande número de informações (variáveis) em uma única medida, de forma rápida e simples, o que torna a união das técnicas atrativa.

A primeira etapa das análises quimiométricas é a definição do problema, o qual tem por objetivo determinar a escolha do método a ser empregado, e garantir que as informações desejadas sejam coletadas. Neste trabalho serão empregados, a análise exploratória dos dados e a classificação de amostras.

2.3.1 Análise exploratória dos dados

A finalidade preliminar de técnicas de agrupamento é apresentar os dados em uma aproximação que demonstre o agrupamento em um espaço multidimensional de tal maneira que todos os objetos de um simples grupo tenham alguma relação natural entre si, e os objetos de diferentes grupos sejam diferentes de cada outro²⁵. Nessas, também é possível verificar a presença de amostras atípicas, ou que não seguem o mesmo padrão das demais.

Para proceder às análises exploratórias multivariadas, todos os dados obtidos sobre as amostras em questão são organizados em uma única planilha, ou seja, em uma única matriz, a qual é constituída por n amostras e i variáveis,

resultando em uma matriz $n \times i$. Assim, em um conjunto de dados obtidos por determinação de constituintes inorgânicos por ICP OES e determinações de proteína bruta e nitrato, as entradas das matrizes são as concentrações dos elementos determinados e as variáveis são os elementos determinados. Já para os dados obtidos de espectros de RMN de ^1H as amostras são representadas pelos próprios espectros e as variáveis são os deslocamentos químicos dos sinais dos espectros.

Com os dados organizados em uma matriz é possível fazer a visualização dos dados originais. Isso é importante uma vez que pode revelar alguma anormalidade, como uma medida com problema, como, por exemplo, erro na determinação de um constituinte inorgânico ou um espectro em que o ajuste do deslocamento químico não foi bem realizado.

Os métodos estatísticos de análise também requerem amostragem em replicatas com o objetivo de aumentar a representatividade das amostras e diminuir erros que são gerados aleatoriamente²³.

Uma importante questão que deve ser observada na análise quimiométrica exploratória de dados de ICP OES e RMN é a influência que cada variável exerce. Dessa forma, é atribuída a mesma importância a todos os sinais (variáveis) tanto nos dados de ICP OES e determinação de nitrogênio, quanto nos espectros de RMN, uma vez que os sinais mais intensos não são necessariamente mais influentes que os sinais menos intensos, e, portanto, devem ser igualmente considerados. Sendo assim, os dados são auto-escalados previamente à análise exploratória^{23, 24}. Porém, uma desvantagem do auto escalamento é que os ruídos passam a ter influência nas análises e também por esse motivo as medidas devem ser realizadas em duplicatas ou triplicatas.

Os métodos quimiométricos usados para identificar as semelhanças e diferenças em diferentes tipos de amostras, agrupá-las e classificá-las, estão divididos em dois grupos: dos métodos “supervisionados” e dos métodos “não supervisionados” de reconhecimento de padrões. Ambos se fundamentam nas seguintes suposições: amostras de mesmo tipo são semelhantes; existem diferenças entre diferentes tipos de amostras; e as semelhanças e diferenças estão refletidas nas medidas utilizadas para caracterizar as amostras^{23, 24}.

Nos métodos supervisionados, cada amostra analisada provém de uma classe pré-estabelecida e esta informação é utilizada durante a construção dos modelos. Os métodos não supervisionados não fazem uso desta informação e,

portanto, não requerem nenhum conhecimento prévio a respeito da classificação das amostras. Elas são agrupadas naturalmente com base nos dados experimentais em questão²³.

As análises exploratórias empregando métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões podem ser realizadas por agrupamento hierárquico (HCA: Hierarchical Cluster Analysis) ou por análise de componentes principais (PCA: Principal Component Analysis) ou ambas. Ambas as técnicas são baseadas na suposição de que quanto mais semelhantes forem as amostras entre si, mais próximas essas estarão em um espaço multidimensional²³.

2.3.1.1 Análise de agrupamentos por métodos hierárquicos (HCA)

A análise de agrupamentos por métodos hierárquicos é um método de reconhecimento de padrões usado para formar agrupamentos em um conjunto de dados, relacionando amostras ou variáveis de tal modo que os membros de cada grupo tenham atributos semelhantes. Como dito anteriormente é um método não supervisionado, isto é, que não faz uso do conhecimento *a priori* sobre a classificação ou de informações sobre a existência de agrupamentos entre as amostras ou variáveis. Este tipo de análise pode ser especialmente adequado para descobrir “padrões” de comportamento^{23, 24}.

Na análise de agrupamentos por métodos hierárquicos os dados são apresentados de forma que se enfatize o agrupamento natural em espaço bidimensional, o qual pode ser obtido considerando-se as amostras ou as variáveis. A HCA calcula a distância entre as amostras, sendo que para distâncias menores as amostras são mais semelhantes. O agrupamento de amostras revela as similaridades existentes entre as mesmas, enquanto que o agrupamento das variáveis dá uma idéia da correlação entre essas^{23, 24}.

Os resultados são apresentados sob a forma de uma árvore hierárquica, também conhecida como dendograma, um gráfico que representa a estrutura hierárquica dos dados onde os comprimentos dos ramos das árvores representam graus de similaridade entre os objetos. Admitindo que amostras próximas entre si no espaço multidimensional são semelhantes em relação às variáveis consideradas definimos um índice numérico para medir a proximidade entre pares de amostras, isto é, a distância entre elas. O passo seguinte é identificar

e agrupar amostras que estão mais próximas. Depois que as amostras foram todas agrupadas, o índice de similaridade entre os grupos é calculado. Para dois grupos A e B o índice de similaridade, $S_{A,B}$, é definido como:

$$S_{A,B} = 1,0 - (d_{A,B} / d_{máx})$$

onde $d_{A,B}$ é a distância entre grupos que será definida logo a seguir e $d_{máx}$ é a distância máxima entre dois grupos do conjunto de dados. Com esta escala, ao invés da distância, normalizamos sua medida entre zero e 1,0. Isto quer dizer que quando $d_{A,B}$ é igual a $d_{máx}$, a similaridade entre A e B é zero. Por outro lado, quando se tem duas amostras idênticas, isto é, quando $d_{A,B} = \text{zero}$, a similaridade é 1,0. Finalmente os resultados são representados na forma de um dendograma. Os comprimentos dos ramos variam de zero a 1,0 e correspondem ao grau de similaridade entre os grupos, isto é, dois ramos distintos da árvore se unem para obter um único grupo no valor correspondente ao índice de similaridade entre dois respectivos grupos²³.

O dendograma resultante possibilita a visualização das distâncias entre as amostras em que pode ser observado o grau de similaridade existente, facilitando o reconhecimento de grupos em que vários métodos de conexão podem ser utilizados (Figura 2.1)²⁶.

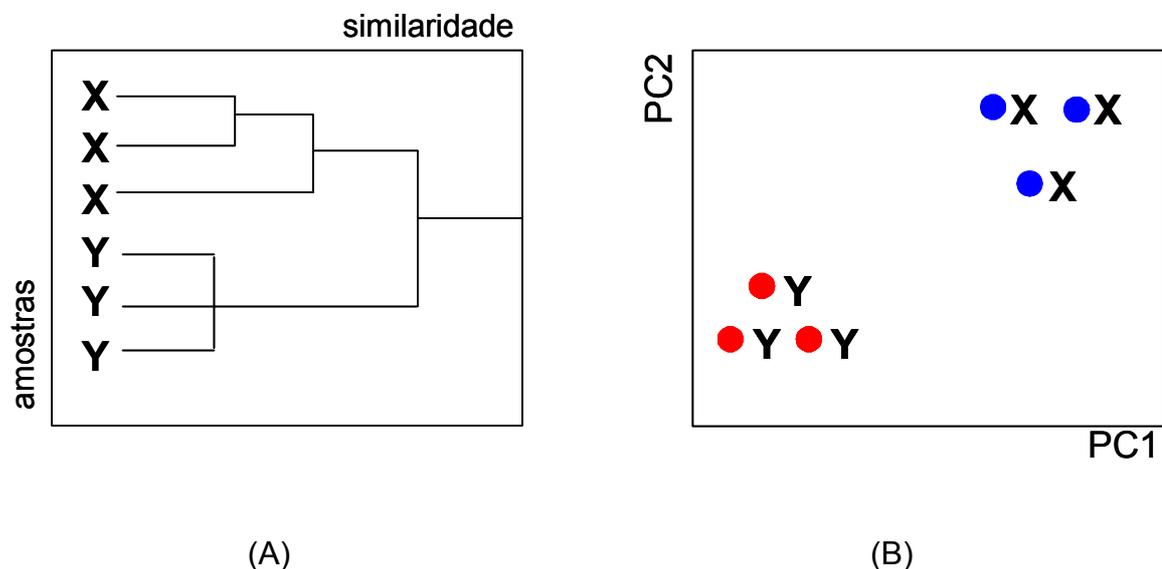


FIGURA 2.1. Representação das formas de visualização dos resultados de uma análise exploratória dos dados pela análise de agrupamentos hierárquico (A) e análise por componentes principais (B). Sendo X e Y duas categorias de amostras.

2.3.1.2 Análise por componentes principais (PCA)

A análise por componentes principais consiste em um método não supervisionado de análise multivariada dos dados, freqüentemente empregada na análise de dados espectroscópicos para auxiliar na observação de tendências ou fenômenos não perceptíveis por simples observações^{27,28}.

A análise por componentes principais resulta da construção de um conjunto de novos vetores, ortogonais entre si, chamados de componentes principais. Esses novos componentes, são combinações lineares das variáveis originais, construídos em ordem decrescente de variância, e, portanto, de quantidade de informação, resultantes do agrupamento das variáveis altamente correlacionadas. Sendo assim, as análises por componentes principais reduzem a dimensionalidade do conjunto de dados original de forma que as informações mais relevantes ficam concentradas nas primeiras componentes e as de menor importância nos últimos. Dessa forma, as primeiras componentes principais são suficientes para descrever o sistema, possibilitando que seja facilmente interpretado^{22, 23, 24,29}.

A análise por PCA, assim como por HCA, é uma poderosa ferramenta de visualização, em que os resultados são mostrados na forma de gráficos bidimensionais ou tridimensionais, conhecidos como gráficos de scores em que as amostras são projetadas nos novos eixos, vetores, sendo possível verificar o agrupamento das que são semelhantes entre si e ainda a discriminação em classes^{23,24} (Figura 2.1). Como não é possível obter informações analisando gráficos multidimensionais de uma só vez, as informações contidas nas componentes principais são visualizadas em gráficos bidimensionais e às vezes tridimensionais. Em um gráfico de scores da primeira componente principal *versus* a segunda, por exemplo, todas as amostras são alojadas no gráfico na forma de pontos de acordo com suas coordenadas nessas componentes. Além disso, a análise dos gráficos construídos pelas primeiras componentes principais é suficiente para se extrair as informações sobre o sistema em estudo. Isto se deve ao fato de que as primeiras componentes concentram a maior percentagem de informações relevantes^{23,24}.

As análises quimiométricas exploratórias utilizando dados obtidos pelas técnicas de ICP OES e/ou RMN têm sido amplamente empregadas, havendo muitas publicações na literatura, sobre os mais variados temas. Há um grande número de

exemplos sobre a utilização dessa ferramenta para a discriminação entre as variedades de produtos agrícolas e também pela origem geográfica e tipos. Neste contexto, foi possível discriminar amostras de cafés³⁰⁻³⁵; chás^{36, 37}, vinhos³⁸⁻⁴⁰, azeites de oliva⁴¹⁻⁴⁶, sucos⁴⁷, farinha de trigo^{48, 49} de acordo com a origem geográfica e variedade ou ambas. Outros exemplos ressaltaram a discriminação entre tipos de cervejas^{50,51} pela análise quimiométrica de dados de ICP OES ou de RMN de ¹H.

Mediante o exposto fica claro que tanto a técnica de ICP OES quanto a de RMN combinadas com a quimiometria são ferramentas importantes no controle de qualidade e autenticação desses produtos. Essa combinação de estratégias para obtenção e tratamento de dados também pode possibilitar inferências sobre o modo de produção.

2.3.1.2.1 Análise dos gráficos de influências (loadings)

Quando é observada a distinção entre conjuntos de amostras nas análises por componentes principais, é possível verificar quais foram as variáveis ou fatores que mais contribuíram para que ocorresse a discriminação. Essa informação é obtida pela análise dos gráficos de *loadings* (pesos ou influências), o qual é obtido em conjunto com os gráficos de *scores* e tem por objetivo explicar o resultado desse (Figura 2.2). Quando uma matriz de dados originais é decomposta pela análise por PCA, resultam duas outras matrizes, a matriz de *scores* e a matriz de *loadings* (pesos ou influência), sendo que a matriz original é o produto da matriz de *scores* pela transposta da matriz de *loadings*^{23,24}.

$$X = T \times P^T, \text{ onde}$$

T = matriz de *scores* e

P^T = matriz de *loadings*

Os vetores de *scores* descrevem a relação entre as amostras no subespaço do modelo e os vetores de *loadings* descrevem a importância de cada descritor dentro do modelo. Ele pode representar graficamente a relação inter-amostras e inter-variáveis e fornecer uma maneira de reduzir a dimensionalidade dos dados. A correlação de amostras com valores positivos em uma determinada componente principal no gráfico de *scores*, com variáveis também de valores

positivos no gráfico de loadings referente à mesma componente principal, significa que tais amostras possuem maiores teores dos compostos representados por essas variáveis. Da mesma forma, as amostras com valores negativos apresentam baixa concentração dos mesmos compostos ^{23,24}.

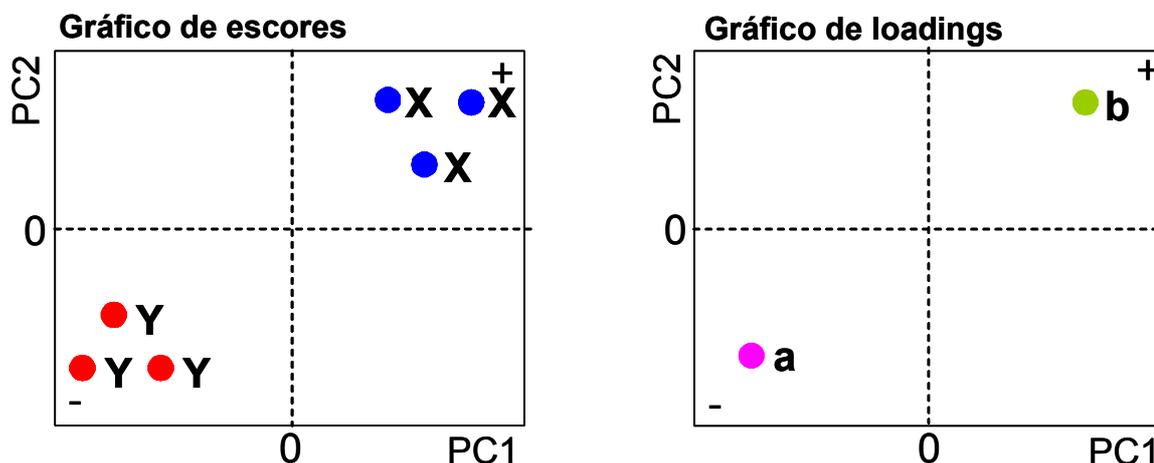


FIGURA 2.2. Representação de um gráfico de scores e seu respectivo gráfico de loadings.

Para dados obtidos por ICP OES, as variáveis são os constituintes inorgânicos determinados. Assim a análise dos gráficos de loadings possibilita verificar quais os elementos que mais contribuíram para que ocorresse uma determinada discriminação. Para dados provenientes de espectros de RMN, as variáveis são os deslocamentos químicos dos espectros e, portanto, os sinais contidos nesses. A análise dos gráficos de loadings possibilita detectar quais foram os sinais de ressonância nos espectros que mais contribuíram para que ocorresse uma determinada discriminação e, conseqüentemente, inferir as substâncias que caracterizam um ou outro conjunto de amostras, considerando-se variações na concentração ou pela presença de outros compostos ²⁸.

2.3.2 Classificação de amostras ou reconhecimento de padrões

Uma vez realizada uma análise exploratória, o resultado obtido pode então ser utilizado para a construção de modelos de classificação, os quais poderão ser empregados para previsão de amostras de origem desconhecida ^{23, 24}.

Existem diversos tipos de métodos de classificação sendo que os mais comumente utilizados são os métodos SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogy) e o método KNN (K-Nearest Neighbor). Estes métodos são baseados na suposição de que o quanto mais as amostras se assemelham entre si em relação às variáveis medidas, mais próximas elas estarão no espaço no espaço multidimensional gerado por tais variáveis. O método KNN é bastante simples do ponto de vista matemático enquanto que o método SIMCA é bem mais elaborado e sofisticado, embora ambos sejam capazes de apresentar bons desempenhos.

No método SIMCA, cada classe do conjunto de dados de propriedades conhecidas (conjunto de treinamento) é submetida a uma análise por componentes principais. O número de componentes principais necessário para descrever cada classe é determinado e finalmente, constrói-se uma hipercaixa envolvendo as amostras de cada classe, onde os limites das mesmas são definidos com um dado nível de confiança.

A atribuição da amostra de classe desconhecida é realizada pela projeção desta no espaço dos scores e a verificação do alojamento desta dentro dos limites das hipercaixas. Por outro lado, se a amostra desconhecida não for referente a nenhuma das classes do modelo, esta não será classificada em nenhuma das classes, o que pode ser uma vantagem, quando pouco se conhece sobre a amostra. No entanto, se o modelo não tiver poder de discriminação suficiente a amostra poderá ser classificada como pertencente a mais de uma classe. O poder discriminatório é dado pela distância entre as classes ²³. Esse método assume que as amostras de uma dada classe tenderão para a distribuição normal. Com o aumento do número de amostras, a distribuição deverá ficar cada vez mais uniforme e, com isso, resultando em um melhor modelo.

Quando se utiliza o método KNN, a classificação da amostra problema em uma determinada classe é feita pela atribuição de votos, comparando-se a distância desta em relação a cada uma das amostras de uma determinada classe que estiver mais próxima. São usadas as distâncias de Mahalanobis e a Euclidiana. A classe que obtiver o maior número de votos é então determinada como sendo a classe da amostra desconhecida ^{23,24}. O método pode ser empregado, utilizando como modelo os dados originais ou o resultado de uma análise por PCA. Esse método, portanto, obrigatoriamente classifica as amostras desconhecidas como pertencentes a uma ou a outra classe. O método KNN apresenta uma série de

vantagens sobre os outros métodos (LDA, SIMCA). Primeiramente, ele é interessante por ser computacionalmente muito simples. Ao contrário do método LDA, ele funciona muito bem com qualquer número de variáveis e, ao contrário de outros métodos, funciona bem quando o número de amostras numa classe é pequeno. Outra vantagem deste método, é que ele é praticamente o único dos três que funciona bem quando as classes no conjunto de treinamento estão fortemente sub-agrupadas ou parcialmente superpostas como, por exemplo, nos casos assimétricos. O método também apresenta algumas desvantagens. O método KNN não é capaz de detectar amostras com comportamento atípico, inclusive no conjunto de treinamento, no entanto este problema pode ser contornado se recorrermos à análise por componentes principais. Outras deficiências do método são que, pela sua estrutura, não é possível estimar o nível de confiança no resultado da classificação e não fornece informação a respeito da estrutura interna das classes nem informação a respeito da relevância de cada variável no modelo²³.

A análise exploratória e métodos de reconhecimento de padrão têm sido amplamente empregados com a finalidade de classificar e discriminar os mais diferentes tipos de amostras.

O café é um dos mais importantes produtos agrícolas no mercado internacional, havendo grande interesse comercial na sua qualificação. Entre as atribuições de sua qualidade estão a procedência, variedade, aroma, presença de contaminantes químicos entre outros. MARTÍN *et al.*³⁰ empregaram com sucesso a técnica de ICP OES na discriminação de cafés verdes do tipo *arábica* e *robusta*. Foram determinados 11 elementos sendo que Cu, Mn e P mais contribuíram para a discriminação. Os cafés tipo *robusta* apresentaram maiores teores de Cu e P enquanto os cafés do tipo *arábica* se caracterizaram por possuir um maior teor de Mn. Baseados nesse trabalho efetuaram um estudo utilizando as mesmas variáveis na tentativa de discriminar cafés torrados comerciais do tipo *arábica* e *robusta* sendo que as variáveis responsáveis pela distinção dos tipos de café foram as mesmas identificadas no trabalho anterior³². Ainda nesse contexto, empregaram outras variáveis como polifenóis, aminoácidos livres, extrato aquoso, 5-(hidroximetil) furfural, cafeína, Mn, Mg, Fe, Ca, Na e K na discriminação de cafés torrados comerciais naturais, com adição de açúcar durante a torrefação e a mistura comercial dos dois. O emprego de métodos de reconhecimento de padrões possibilitou a discriminação sendo que as variáveis responsáveis foram Mg em maior

porcentagem nos cafés naturais e 5-(hidroximetil) furfural em maior quantidade nos cafés com adição de açúcar. O grupo de amostras com a mistura dos dois tipos se agrupou mais próximo ao grupo de cafés com adição de açúcar no processo de torrefação³¹.

ANDERSON *et al.*³⁴ diferenciaram grãos de café de três regiões distintas (Indonésia, África e América Central e Sul) pela análise de 18 elementos (K, Mg, Ca, Na, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, S, Cd, Pb e P) usando ICP OES. A análise por componentes principais demonstrou que apenas um pequeno número de variáveis foi responsável pela pequena variabilidade total dos dados. Apenas um discreto agrupamento surgiu quando os dados foram dispostos nas duas primeiras componentes e uma melhor visualização na origem de sub-regiões foi obtida por análise canônica discriminante e uso de redes neurais (70 – 86% de acerto na classificação).

FERNANDES *et al.*⁵² discriminaram cafés verdes em sistema de produção orgânica, convencional e em transição empregando a análise de constituintes minerais determinados por análise por ativação neutrônica instrumental (INAA). Entre 17 elementos analisados, os responsáveis pela discriminação foram Br, Ca, Cs, Co, Mn e Rb. As amostras cultivadas em áreas orgânicas se caracterizaram por apresentarem maior concentração de Ca e menor concentração de Mn, Br e Rb; enquanto as cultivadas na área em transição apresentaram menor concentração de Cs. Cobalto foi o maior responsável pela separação das três categorias avaliadas. Césio e K auxiliaram a discriminação de cafés convencionais enquanto Fe discriminou as amostras em transição. Entretanto foi ressaltado que como os dados usados incluíram cafés de apenas uma região de plantio e colheita as conclusões não puderam ser extrapoladas para um contexto mais geral.

SANTOS e OLIVEIRA³³ determinaram a concentração de constituintes minerais e elementos tóxicos por ICP OES em cafés brasileiros solúveis visando verificar a qualidade desses em regiões específicas do país. Foi observado que a maioria das amostras tem composição mineral diferente, resultando em uma dispersão no plano das componentes PC1 *versus* PC2. Contudo, foram identificados 3 agrupamentos. O primeiro constituiu um grupo de amostras caracterizado por maiores teores de Ca, Cu e S; o segundo, envolvendo o maior número de amostras, representando as marcas mais vendidas no Brasil (Paraná, São Paulo e Minas Gerais) caracterizado por maior teor de Na e o terceiro caracterizado por altos teores

de Fe e Al. Entre os agrupamentos foi observado que tratavam-se de amostras do mesmo fabricante.

MARCOS *et al.*³⁶ utilizaram as técnicas quimiométricas HCA e PCA para avaliar a relação entre constituintes minerais e origem geográfica de diferentes tipos de chás. Os analitos mais concentrados foram determinados por ICP OES e aqueles presentes em concentrações mais baixas foram determinados por ICP-MS. O tratamento dos dados possibilitou a discriminação entre as regiões África e Ásia e entre China e Ásia. FERNÁNDEZ-CÁCERES *et al.*³⁷ tentaram distinguir chás (*Camellia sinensis*) de diferentes regiões (China, Japão, Índia, Quênia e Sri Lanka) e diferentes processamentos (verde e preto) pela sua constituição mineral. Análise por componentes principais, análise linear discriminante (LDA) e análise por redes neurais (ANN) foram aplicadas para 12 elementos quantitativamente determinados por ICP OES. Não foi possível a diferenciação entre os chás verde e preto. Quanto à origem geográfica, a melhor diferenciação foi obtida com a utilização de análise linear discriminante e análise por redes neurais.

A cachaça tem conquistado grande destaque no mercado internacional, sendo o Brasil o maior produtor, consumidor e exportador. Devido a sua internacionalização há um grande interesse na determinação de sua origem geográfica visando garantir sua autenticidade e identificar fraudes. NASCIMENTO *et al.*⁵³ empregaram espectrometria de absorção e emissão atômica (FAAS e FAES) para a determinação de Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e Hg em 74 amostras de cachaça brasileiras e 26 importadas. A determinação dos metais foi realizada pela aspiração direta das amostras (exceto para Al, Hg, Pb e Cd para os quais as amostras foram pré-concentradas), sem tratamento prévio. Contudo, não foi possível a classificação das cachaças de acordo com a origem geográfica aplicando as técnicas de reconhecimento de padrões no conjunto de dados. Nenhuma correlação clara foi obtida com a aplicação de modelos SIMCA e o método KNN. Os resultados obtidos não possibilitaram a determinação da procedência das cachaças devido a efeitos sazonais, mudanças de fornecedores de cachaça para engarrafamento e similaridades no processo de produção. CARDOSO *et al.*⁵⁴ empregaram métodos de reconhecimento de padrões em um conjunto de dados referentes a álcoois (metanol, propanol, isobutanol e isopentanol), acetaldeídos, acetato de etila, ácidos orgânicos (ácidos octanóico, decanóico e dodecanóico), constituintes minerais (Al, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Na e Zn) e polifenóis para

diferenciação entre cachaça e rum. Os resultados de PCA, HCA, PLS e KNN foram apropriados para a diferenciação e o método foi recomendado como de rotina para aplicações forenses. Com o mesmo objetivo LACHENMEIER *et al.*⁵⁵ aplicaram análise multivariada em dados de FTIR e cromatografia iônica para garantir a qualidade e autenticidade da tequila mexicana. Os dados de cromatografia iônica não possibilitaram a discriminação entre as categorias de tequila analisadas. Empregando PCA nos compostos voláteis (metanol e isobutanol) determinados por FTIR foi possível a discriminação entre a tequila mexicana denominada “100% agave” (maior concentração de metanol e isobutanol), e de outras tequilas misturadas.

Encontram-se muitos trabalhos utilizando os constituintes minerais e métodos de reconhecimento de padrões e métodos de classificação a partir de modelos construídos com dados das mais variadas técnicas para a caracterização de vinhos de diferentes origens geográficas e diferentes tipos. A determinação da origem geográfica está diretamente ligada à qualidade dos vinhos em função de seu valor comercial. SPERKOVÁ e SUCHÁNEK³⁸ obtiveram sucesso na classificação de vinhos brancos e tintos de diferentes regiões da Boêmia empregando análise por componentes principais e análise discriminante (DA) em dados obtidos por ICP OES e ICP-MS. Dos 27 parâmetros avaliados, os responsáveis pela identificação da origem das amostras foram as concentrações de Al, Ba, Ca, Co, K, Li, Mg, Mn, Mo, Rb, Sr e V e as razões dos elementos Sr/Ba, Sr/Ca e Sr/Mg. Com esses parâmetros 94,7% dos vinhos brancos e 100% dos vinhos tintos foram corretamente classificados.

FRÍAS *et al.*³⁹ utilizaram dados obtidos por FAAS (K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn e Sr) e FAES (Li e Rb) na diferenciação de vinhos suave e seco das regiões de El Hierro, La Palma e Lanzarote empregando técnicas quimiométricas. A análise hierárquica de agrupamentos e a análise por componentes principais mostraram diferenças entre os vinhos de acordo com a região de origem e o estado de maturidade das uvas. A análise linear discriminante utilizando Rb, Na, Mn e Sr (as melhores discriminantes) forneceu 100% de reconhecimento e 95,6% de capacidade de previsão.

TAYLOR *et al.*⁴⁰ diferenciaram vinhos de duas regiões no Canadá (Okanagan e Niagara) utilizando como variáveis a determinação de 34 elementos traço por ICP-MS empregando análise estatística multivariada. As duas regiões

foram discriminadas com 100% de confiança utilizando 10 variáveis. A diferenciação foi atribuída a diferenças na química do solo. O elemento Sr foi revelado como um bom indicador da procedência e foi utilizado como “*fingerprinting*” na investigação de outras regiões.

BRESCIA *et al.*²⁸ associaram o emprego de RMN de ^1H a técnicas quimiométricas e discriminaram vinhos de acordo com a origem geográfica e utilizando o gráfico de loadings relacionaram os sinais em δ 2,37 e 2,03 ppm às amostras da região norte e o sinal em 2,37 ppm distinguiu as amostras originárias da região central das demais regiões. Em outro estudo de determinação da origem geográfica de vinhos, além das medidas por ressonância magnética nuclear utilizaram dados obtidos por cromatografia iônica de exclusão de alta eficiência (HPICE) e por ICP OES⁵⁶. A fim de comparar o potencial de discriminação de diferentes técnicas analíticas combinadas a métodos quimiométricos na classificação de vinhos da Eslovênia e Apulia os dados foram tratados separadamente. Os métodos quimiométricos aplicados foram PCA, HCA e análise discriminante regularizada (RDA). Boa separação foi obtida entre os vinhos dos dois países usando os métodos propostos em combinação com HCA e PCA. Os metais Al, B, Ba, Cu, Fe, Mn e Zn foram os mais responsáveis pela discriminação de vinhos no conjunto de dados utilizado por ICP OES, enquanto no caso de RMN os aminoácidos foram os maiores discriminantes. Os modelos obtidos pela aplicação de RDA mostraram-se mais eficientes no conjunto de dados obtidos por RMN em comparação às outras técnicas (88% para HPICE e ICP OES e 97% para RMN)⁵⁶.

DUARTE *et al.*⁵⁰ analisaram os espectros de RMN de ^1H e identificaram diferenças na composição aromática em cervejas do tipo Ale e Lager, mostrando que os sinais responsáveis pela distinção mais influentes provavelmente foram referentes a compostos poliaromáticos, como por exemplo, polifenóis.

Alguns exemplos enfocaram a determinação de adulterações em azeites de oliva pela mistura com óleos de menor valor comercial empregando RMN⁵⁷ e espectroscopia no infravermelho próximo⁵⁸ e outros a determinação da origem geográfica pela determinação de elementos traço por ICP OES e ETA-AAS⁴¹, entre muitas outras publicações.

TZOUROS E ARVANITTOYANNIS⁵⁹ apresentaram uma revisão com 110 trabalhos aplicando métodos quimiométricos a diversas técnicas instrumentais para a identificação, autenticação ou determinação da qualidade de produtos

agrícolas e processados. Cabe ressaltar que a maioria dos trabalhos trata da classificação por variedade e origem geográfica dos alimentos, sendo que o óleo de oliva recebe grande destaque em relação à identificação de adulteração. Os produtos reportados nessa revisão são vegetais, frutas, sucos, geléias, vinhos, cereais, produtos de padaria, óleos, chás, cafés, mel, molhos de salada entre outros. É demonstrada uma perspectiva da estatística multivariada como uma promissora ferramenta para classificar e autenticar esses produtos de acordo com sua origem geográfica ou variedade.

Existem ainda inúmeros trabalhos relatando estudos de determinação de origem geográfica empregando dados de concentração de constituintes minerais nos mais variados alimentos. *ARIYAMA et al.*⁶⁰ empregaram técnicas quimiométricas em dados obtidos por ICP OES (Na, P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr e Ba) e ICP-MS (Al, Co, Ni, Rb, Mo, Cd, Cs, La, Ce, Tl e Pb) para a diferenciação de cebolas em regiões do Japão e da China. Para a determinação da procedência das cebolas foram realizados análise linear discriminante e SIMCA, excluindo as variáveis Al e Pb. A discriminação empregando LDA e SIMCA classificou todas as amostras do Japão corretamente e apenas 8 amostras de 111 produzidas na China foram incorretamente classificadas.

*ANDERSON et al.*⁶¹ desenvolveram um método para confirmar a autenticidade geográfica de tomates baseado na determinação de 18 elementos (K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, S, Cd, Pb e P) empregando ICP OES em 608 amostras de origem conhecida nas regiões dos EUA e Canadá. Utilizando PCA apenas um agrupamento discreto foi observado quando os dados foram dispostos em relação às duas primeiras componentes, enquanto uma melhor visualização foi obtida utilizando análise canônica discriminante. O emprego de redes neurais foi determinante para o desenvolvimento de um modelo eficiente de classificação de acordo com a origem geográfica baseado em pequenas variações na constituição mineral de macro e micro-elementos.

*ŠKRBIĆ et al.*⁴⁸ determinaram a origem geográfica de trigo em diferentes regiões da Sérvia por métodos de reconhecimento de padrões (PCA e HCA) com base na quantidade dos microelementos Cu, Fe, Pb, Hg, Cd, As, Mn e Zn determinados por FAAS, CV-AAS ou GFAAS dependendo da concentração desses. Foi possível determinar a origem do trigo e também a presença de amostras anômalas ao conjunto de dados.

SMITH⁶² apresentou um método para a determinação da origem geográfica de amostras de alho de diferentes países (Argentina, Canadá, Chile, China, Coréia do Sul, México, Peru, Filipinas, Espanha, Tailândia e Vietnã) pela comparação do perfil de constituintes inorgânicos determinados por ICP-MS e emprego de métodos analíticos multivariados. O método desenvolvido seria implementado para a prevenção de fraudes na importação do produto devido às disputas econômicas geradas por restrições e aumento de tarifas. Foi observada uma natureza discriminatória nos dados.

Tem sido possível determinar também diferenças entre sistemas agrícolas convencionais (com uso intensivo de pesticidas e fertilizantes químicos), em transição para orgânicos e floresta nativa. SENA *et al.*⁶³ avaliaram os efeitos desses diferentes sistemas de manejo na qualidade do solo empregando métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões. A aplicação de HCA e PCA nos conjuntos de dados nos anos de 1996 e 1997 possibilitou a diferenciação dos sistemas agrícolas em questão pela avaliação integrada de oito parâmetros (pH, fermentação, actinomicetos, colônias de microorganismos celulolíticos, microorganismos solúveis em fosfato, atividade enzimática, quantidade de carbono em polissacarídeos e em biomassa microbiana) considerados relevantes. Na PC1 ocorreu a diferenciação entre floresta nativa (maior biomassa microbiana e menor quantidade de colônias de microorganismos celulolíticos) dos demais sistemas agrícolas. Na PC2 ocorreu a diferenciação entre sistemas em transição para orgânico (maior biomassa microbiana e polissacarídeos) e sistemas convencionais (maior quantidade de colônias de microorganismos celulolíticos e microorganismos solúveis). Os altos níveis de biomassa microbial e quantidade de microorganismos no sistema em transição foram atribuídos aos efeitos de reparação do solo, como emprego de microorganismos efetivos e fertilizantes orgânicos e ausência de pesticidas e fertilizantes químicos.

LETERME *et al.*⁶⁴ analisaram a porção comestível de 68 espécies entre frutas, vegetais folhosos e tubérculos da região dos Andes colombianos e da costa do pacífico da Colômbia em relação aos constituintes minerais determinados por FAAS. Os autores aplicaram apenas uma análise estatística pelo teste de correlação de Pearson na tentativa de correlacionar os constituintes minerais em relação às espécies. Potássio foi o elemento presente em maior concentração em todas as espécies e Na e Cl presentes em menores concentrações. Cada espécie foi

caracterizada por possuir diferentes concentrações de alguns elementos. Cabe ressaltar que se fossem aplicados métodos de reconhecimentos de padrões as espécies seriam agrupadas por similaridades, possibilitando uma análise visual mais clara.

Esses múltiplos estudos demonstram que tanto as análises por ICP OES quanto por RMN aliadas à quimiometria podem com sucesso detectar pequenas diferenças entre produtos e, portanto, representam uma ferramenta de grande potencial para detectar os efeitos em culturas orgânicas e a avaliação das conseqüências resultantes das modificações de cultura em termos de composição química. Além disso, é provável que essas estratégias também possibilitem discriminar diferentes modos de produção.

Capítulo 3

OBJETIVOS

3- OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o emprego de técnicas quimiométricas (métodos de reconhecimentos de padrões não supervisionados) para avaliação de similaridades e distinções entre as amostras de alimentos produzidas organicamente e convencionalmente considerando-se principalmente a composição química inorgânica. Além disso, busca-se verificar quais são os elementos químicos responsáveis pelas diferenças entre os conjuntos de amostras.

Pretende-se com esses dados contribuir para a avaliação se os alimentos produzidos organicamente realmente apresentam teores de macronutrientes e micronutrientes que justifiquem o maior valor econômico e a reputação desses produtos no mercado consumidor.

Busca-se verificar também as diferenças quanto ao processo de produção e processo de refino, considerando principalmente a composição química inorgânica. Pretende-se ainda, empregando técnicas quimiométricas, avaliar a procedência de algumas amostras.

Capítulo 4

PARTE EXPERIMENTAL

4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de grau analítico e água purificada e desionizada por sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Todos os frascos e vidrarias utilizados foram previamente descontaminados em banho ácido contendo HNO_3 10 % v v⁻¹, por no mínimo, 24 h. Posteriormente, esses materiais foram lavados abundantemente com água desionizada (Milli-Q) e secos em capela de fluxo laminar.

Para o preparo das soluções ácidas empregadas na digestão em forno de microondas com cavidade foi utilizado ácido nítrico concentrado (Carlo Erba ou Merck) associado ao peróxido de hidrogênio 30 % v v⁻¹ (Mallinckrodt, Alemanha).

As soluções analíticas multielementares de referência foram preparadas em meio 0,1% (v v⁻¹) HNO_3 a partir da diluição adequada das soluções estoque individuais contendo 1000 mg L⁻¹ de cada elemento (Spex Sample Preparation, Metuchen, NJ, EUA).

A aquisição dos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H das amostras de café e feijão foi efetuada empregando-se D₂O (solvente deuterado) e TMS-P 2,2,3,3-d₄ (trimetilsililpropionato de sódio) como referência interna para a integração dos espectros.

Para as diluições de amostras de leite empregou-se solução de aminas terciárias (reagente comercial que contém trietanolamina e trietilenotetraamina) solúveis em água (CFA-C, Spectrasol, Warwick, NY, EUA).

Para a determinação de nitrogênio, nas formas de NO_3^- e NH_4^+ usando sistema por injeção em fluxo todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico, exceto o hipoclorito (produto comercial). Água desionizada foi empregada no preparo das soluções dos reagentes e soluções de calibração. Soluções: hidróxido de sódio 1,5 mol L⁻¹ (R₁); hidróxido de sódio 0,75 mol L⁻¹ (Rec); solução de ácido salicílico/nitroprussiato, preparada em meio de NaOH 0,35 mol L⁻¹ e citrato de sódio 5 % (m v⁻¹) (para evitar hidrólise), nitroprussiato 0,50 % (m v⁻¹) (como agente estabilizante, oxidante e que catalisa a reação de formação do cromóforo) e 0,2 mol L⁻¹ de ácido salicílico (R₂); solução comercial de hipoclorito de sódio, contendo 2,0 - 2,5 % v v⁻¹ de cloro ativo (R₃); sulfato de cobre (CuSO_4) 0,1% (m v⁻¹), empregada como solução ativadora da coluna redutora. Solução

analítica estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de N: 2,857 g NH₄NO₃ dissolvidos em 1000 mL de água. Solução utilizada para o preparo das soluções de referência de calibração para a determinação de nitrogênio em amostras de tecido vegetal.

Para a determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl foram utilizados H₂SO₄ concentrado 95 – 97% (v v⁻¹) e mistura catalisadora (100 g de K₂SO₄ e 10 g de CuSO₄) na etapa de digestão. Hidróxido de sódio concentrado e ácido bórico (solução de coleta) foram empregados na etapa de titulação com ácido sulfúrico (titulante).

4.2 Amostras

A maior parte das amostras foi adquirida no comércio local e também na região metropolitana de São Paulo: as amostras de açúcar, café, verduras, legumes, leite, feijão e arroz foram adquiridas em Araraquara, São Carlos, São Paulo e EUA. As amostras de cachaça foram adquiridas no comércio local, São Carlos, Mineiros do Tietê, Catanduva e a maior parte delas em uma feira internacional da cachaça realizada em São Paulo contendo cachaças de todos os estados brasileiros. As amostras de café verde produzidas convencionalmente foram adquiridas de uma cooperativa de produtores de café na região de Andradas e as de café verde produzidas organicamente foram cedidas por produtores na região de Machado ambas do estado de Minas Gerais.

4.3 Instrumentação e Equipamentos

4.3.1 Secagem e moagem das amostras

Na secagem das amostras de verduras, legumes e tubérculos foi empregada estufa mantida a 60° C. Para a cominuição destas foi utilizado moinho de facas TE 048 (Marconi, Brasil) e para a cominuição das amostras de café verde em grãos foi empregado moinho criogênico 6750 Freezer/Mill (Spex Certiprep, EUA).

4.3.2 Forno de Microondas

Os procedimentos de digestão em fornos de microondas com cavidade foram conduzidos em um sistema ETHOS 1600 (Milestone, Sorisole, BG, Itália). Esse sistema opera sob altas pressões e temperaturas e possui rotor com capacidade para 10 frascos fechados de Teflon modificado PFA (perfluoralcóxi) com mecanismo de alívio de pressão e autofechamento quando essa atinge 110 atm. Sensores de temperatura e pressão foram utilizados para acompanhamento do processo de digestão. Porém, também podem-se executar programas de aquecimento sem os sensores, empregando-se o do controle externo de temperatura. Neste trabalho, utilizaram-se os dois modos de operação do equipamento, o monitoramento da temperatura pelo sensor de infravermelho (T_{interna}) e o monitoramento externo usando sensores de infravermelho localizados na cavidade do forno (T_{externa}). A Figura 4.1 representa o equipamento utilizado.



FIGURA 4.1. ETHOS 1600 Milestone equipado com 10 frascos de Teflon PFA. Potência máxima: 1000 W e Pressão máxima: 110 atm⁶⁵.

Forno de microondas Multiwave (Anton Paar/Perkin Elmer, Áustria), equipado com frascos de alta pressão (75 atm) de TFM (PTFE quimicamente modificado da Hoechst) e frascos de quartzo, ambos com volume de 50 mL foi empregado em substituição ao equipamento ETHOS 1600 por questões de disponibilidade de uso. O sistema possui potência variável de 0 a 1000 W e permite a decomposição de até seis amostras por programa de aquecimento. Esse forno é equipado com sensores de temperatura e pressão, que permitem medir as temperaturas de cada frasco e a pressão média do conjunto de frascos.

4.3.3 Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

Para a determinação dos constituintes inorgânicos foi utilizado o espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial (Vista AX, Varian, Melbourne, Austrália), com tocha de quartzo de corpo único (Figura 4.2) equipado com arranjo óptico Littrow, rede Echelle e detector de estado sólido com arranjo CCD (Charge Coupled Device). O sistema de introdução de amostras é constituído por uma câmara de nebulização do tipo Sturman-Masters de politetrafluoretileno (PTFE) e um nebulizador com ranhura em V.

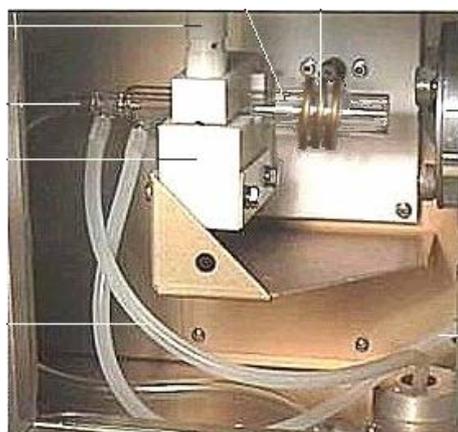


FIGURA 4.2. Espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial (Vista AX, Varian) e tocha na configuração axial⁶⁶.

O espectrômetro utilizado possibilitou medidas em ampla faixa espectral (167 a 785 nm), possui sistema ótico purgado com argônio que possibilita a leitura em regiões abaixo de 190 nm e policromador termostaticado a 34°C. Nesse equipamento com configuração axial, a região fria do plasma foi removida do caminho óptico por um fluxo contracorrente de argônio (end-on gas) utilizado para purgar a interface entre o plasma e o espectrômetro. Os parâmetros operacionais utilizados estão listados na Tabela 4.1 para condições robustas (alta potência aplicada e baixa vazão do gás de nebulização). O controle das condições robustas foi realizado medindo-se a razão Mg II/Mg I. Se a razão fosse menor que 8, o plasma

estava sendo operado em condições não robustas e se a razão fosse maior que 8 o plasma estava sendo operado em condições robustas. A seleção das linhas de emissão foi baseada no critério das maiores razões sinal/ruído.

Tabela 4.1 Parâmetros operacionais para determinação de constituintes inorgânicos por ICP OES.

Parâmetros Operacionais

Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Potência (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (l min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (l min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (l min ⁻¹)	0,9
Replicatas	3
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V
Linhas espectrais (nm) para amostras de café torrado	
Al I 396,152, Ca II 393,366, Cu II 213,598, Fe II 238,204, K I 766,491, Mg II 285,213, Mn II 257,610, Na I 589,592, S I 180,669, Se I 196,026, Si I 251,611, Sr II 407,771, Zn II 202,548.	
Linhas espectrais (nm) para amostras de café verde	
Al II 167,019, Ba II 455,405, Ca I 317,933, Cu I 324,752, Fe II 238,204, K I 766,491, Mg I 285,213, Mn II 257,610, Na I 588,995, P I 213,618, Rb I 780,026, S I 180,669, Si I 251,611, Sr II 421,552, Zn 213,857.	
Linhas espectrais (nm) para amostras de verduras e legumes	
Al I 394,401, Ca II 370,602, Cu I 327,395, Fe II 238,204, K I 766,491, Mg I 285,213, Mn II 260,568, Na I 588,995, P I 178,222, Rb I 780,026, S I 180,669, Si I 212,412, Sn II 189,927, Sr II 407,771, Zn II 202,548.	

Continuação da Tabela 4.1

Linhas espectrais (nm) para amostras de açúcar

Al I 396,152, Ba II 455,403 Ca II 396,847, Cu I 324,754, Fe II 238,204,
K I 766,491, Mg II 279,553, Mn II 257,610, Mo I 202,032, Na I 589,592,
P I 177,434, Rb II 421,552, S I 180,669, Si I 251,611, Sr II 407,771, Zn II
213,857.

Linhas espectrais (nm) para amostras de leite

Al II 237,312, Ba II 455,405, Ca I 317,933, Cu I 324,752, Fe II 238,204,
K I 769,897, Mg I 280,270, Mn II 257,610, Na I 330,237, P I 213,618,
Rb I 780,026, Si I 251,611, Sr II 421,552, Zn 213,857.

Linhas espectrais (nm) para amostras de cachaça

Al I 396,152, Ca II 396,847, Cu II 213,598, Fe II 238,204, K 769,897,
Mg II 280,270, Na I 588,995, Pb II 220,353, S I 180,669, Se I 206,279,
Si I 251,611, Sn II 235,485, Zn II 202,548.

Linhas espectrais (nm) para amostras de feijão

Al II 167,019, Ba II 455,405, Ca I 422,673, Cu I 324,754, Fe II 238,204,
K I 769,897, Mg I 285,213, Mn II 257,610, Mo II 202,032, Na I 589,592,
P I 213,618, Rb I 780,026, S I 181,972, Si I 251,611, Sr II 421,552, Zn II
213,857.

Linhas espectrais (nm) para amostras de arroz

Al I 396,152, Ca I 422,673, Cu I 324,752, Fe II 238,204, K I 766,491,
Mg I 285,213, Mn II 257,610, Na I 589,592, P I 177,434, Rb I 780,026,
S I 181,972, Si I 251,611, Sn II 189,927, Zn I 202,548.

* I: linha atômica; II: linha iônica.

4.3.4 Espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite

Para a determinação dos constituintes inorgânicos presentes em baixas concentrações foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (Varian, modelo 800) equipado com amostrador automático, com corretor de fundo por efeito Zeeman transversal, tubo de grafite recoberto piroliticamente com aquecimento longitudinal (LHGA Varian) e

sistema de aquisição de dados em plataforma Windows (OS\2). Como fonte de radiação para determinação de cromo em amostras de açúcar foi usada uma lâmpada de catodo oco (HCL) operada a 7 mA no comprimento de onda de 357,9 nm. A resolução espectral foi de 0,2 nm e uma vazão de 3,0 L min⁻¹ de argônio foi empregada como gás de purga. Todas as medidas foram feitas em absorbância integrada (integração do sinal transiente de absorbância em função do tempo).

4.3.5 Sistema de análise em fluxo para a determinação de nitrogênio inorgânico total em amostras de verduras e legumes

Para a determinação de nitrogênio foi necessária a utilização dos seguintes materiais.

- Papel de filtro qualitativo;
- Bomba peristáltica com 8 canais;
- Tubos de Tygon[®] para bombeamento das soluções;
- Injetor/comutador de acrílico do tipo 2:3:2;
- Espectrofotômetro FEMTO, modelo 432, com célula de fluxo com caminho óptico de 1 cm;
- Unidade de difusão gasosa (ALLTECH, modelo 370) com 25,4 cm de comprimento por 11,4 cm de altura e 18,5 cm de largura;
- Banho termostaticado (FANEM, modelo 100);
- Tubos de polietileno (0,8 mm d. i.);
- Coluna redutora de zinco: confeccionada a partir de um tubo Tygon[®] (2 mm d. i.) preenchido com zinco metálico (20 mesh) e espuma de poliuretano nas extremidades.

4.3.6 Determinação da proteína bruta (PB)⁶⁷

Para a determinação da proteína bruta empregou-se o método clássico proposto por Kjeldahl que tem sido amplamente adotado para a determinação de proteína em alimentos. O método baseia-se na decomposição da matéria orgânica pelo ácido sulfúrico concentrado em bloco digestor, empregando K₂SO₄ para elevar o ponto de ebulição do ácido e CuSO₄ como catalisador. O sulfato de amônio

resultante será transferido para sistema de destilação por arraste a vapor e, na presença de solução concentrada de hidróxido de sódio, libera amônia, que é coletada em solução de ácido bórico, a qual é titulada com solução padronizada de ácido sulfúrico. Geralmente assume-se que misturas de proteínas contêm 16% de nitrogênio. Assim, através da determinação do nitrogênio seria possível a determinação do teor de proteína (empregando o fator de conversão 6,25)⁶⁷.

4.3.7 Determinação da energia bruta

A energia bruta refere-se à quantidade de calor liberada de determinada amostra (kcal kg^{-1} ou kcal g^{-1}), quando a mesma é completamente oxidada em ambiente rico em oxigênio (25 a 30 atm de $\text{O}_{2(\text{g})}$).

O aparelho usado na determinação da energia bruta dos alimentos é a bomba calorimétrica (Figura 4.3) que consiste basicamente em um cilindro metálico hermeticamente fechado, no qual a amostra é colocada em recipiente próprio com 25 a 30 atm de oxigênio. A combustão é feita através de um circuito elétrico que determina a queima de um filamento, que está em contato com a amostra, liberando uma faísca elétrica para início da combustão. Visto que a bomba calorimétrica é mergulhada em um recipiente contendo 2000 g de água destilada em condições adiabáticas, a combustão da amostra provoca a elevação da temperatura da água na qual a bomba se acha imersa.

Medindo a elevação da temperatura da água em condições adiabáticas e conhecendo o equivalente hidrotérmico da bomba (fazendo-se as correções para a energia liberada pela oxidação do filamento e produção de gases), calcula-se a energia bruta da amostra.

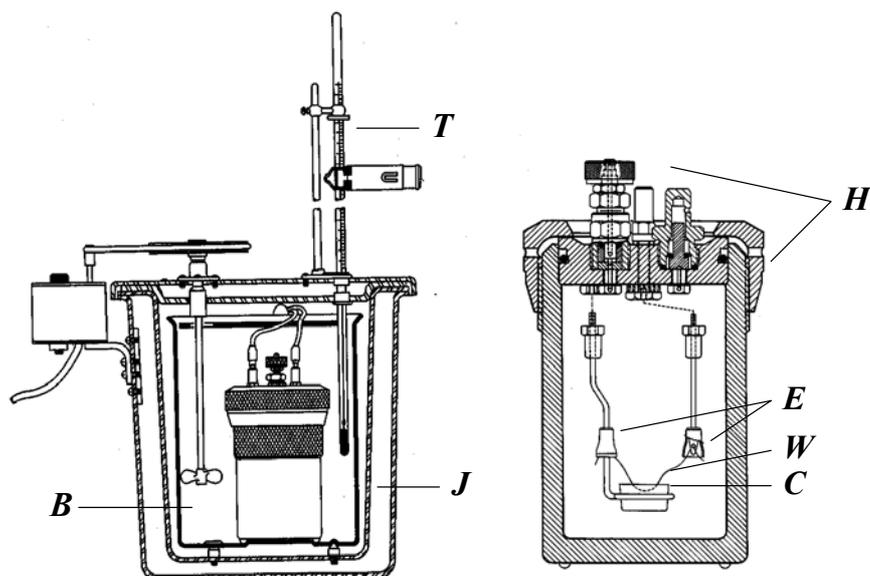


FIGURA 4.3. (a) Corte transversal de um recipiente calorimétrico: B, balde oval calorimétrico; T, termômetro; J, jaqueta de água e (b) bomba calorimétrica de 340 mL de oxigênio: H, entrada do gás; V, válvula de liberação; E, eletrodos; W, fusível de ignição; C, cápsula da amostra⁶⁸.

4.3.8 Identificação dos compostos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

Foi efetuada a identificação de possíveis compostos responsáveis pela classificação de amostras de grãos de café verde e feijões produzidos organicamente e convencionalmente.

Todos os espectros foram obtidos em um equipamento Bruker, modelo Avance DRX 400, operado a 9,4 Tesla, observando ^1H a 400,13 MHz equipado com as seguintes sondas:

- sonda BBI inversa de 5 mm a 298 K.
- sonda de alta resolução com giro no ângulo mágico (HR-MAS) com rotores de 4 mm com gradiente de campo na direção do ângulo mágico. Como porta amostras foi utilizado um rotor de zircônio de volume esférico com capacidade de 12 μL .

A seqüência de pulsos utilizada na aquisição dos espectros de RMN de ^1H com supressão do sinal do solvente foi zgcprr. Os espectros foram adquiridos com 80 scans (ns), largura de pulso 8,5 μs (p1), janela espectral de 8116,85 Hz

(SWH), tempo de aquisição de 4,0 s (aq), intervalo de relaxação 1,5 s (d1), ganho do receptor de 102 (rg), potência para supressão do sinal da água de 55 dB (p19)⁶⁹.

4.4 Procedimentos experimentais para preparo das amostras de café

Apresentam-se a seguir os procedimentos de digestão empregados para amostras de café anteriormente às determinações dos elementos inorgânicos por ICP-OES com visão axial. Além disso, é apresentado o procedimento de preparo de amostras para a aquisição dos espectros de RMN de ¹H.

4.4.1 Procedimento de digestão assistido por radiação microondas

Nas digestões de cafés torrados pesaram-se diretamente nos frascos reacionais de teflon-PFA massas aproximadas de 0,250 g de diferentes amostras de café verde e torrado de produção orgânica e convencional. Adicionou-se 3 mL de HNO₃ conc. + 1 mL H₂O₂ conc. Fecharam-se os frascos e executou-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.2. Após a digestão, os digeridos e o branco analítico foram quantitativamente transferidos para frascos volumétricos e os volumes ajustados a 25 mL com água desionizada.

Visando a determinação de elementos presentes em baixas concentrações por meio de menor diluição do digerido realizou-se um procedimento de digestão empregando ácidos diluídos nas amostras de café torrado e verde. As vantagens do emprego de ácidos diluídos são a diminuição de volume de reagentes e minimização de resíduos, redução de custos, diminuição de valores de branco e geração de soluções digeridas mais adequadas, minimizando o ataque químico em componentes do equipamento, tais como nebulizador, câmara de nebulização e tocha no ICP-OES.

Tabela 4.2 Programa de aquecimento em forno de microondas com recipientes fechados (programa para 8 frascos).

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura externa máxima (°C)*
1	2,0	250	40
2	2,0	0	-
3	5,0	350	60
4	5,0	500	80
5	5,0	700	80
ventilação	5,0	0	-

* A temperatura interna do frasco corresponde aproximadamente ao triplo da temperatura externa.

Para o conjunto de amostras de cafés verdes pesaram-se diretamente nos frascos reacionais de Teflon - PFA massas aproximadas de 0,250 g de diferentes amostras de produção orgânica e convencional. Adicionou-se 3 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1} + 1 mL H_2O_2 conc. Fecharam-se os frascos e executou-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.3. Após a digestão, os digeridos e o branco analítico foram quantitativamente transferidos para frascos volumétricos e os volumes ajustados a 10 mL com água desionizada.

Tabela 4.3 Programa de aquecimento em forno de microondas Multiwave (Anton Paar) com recipientes fechados (programa para 6 frascos).

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Intensidade de Ventilação
1	2,0	291	1
2	3,0	0	1
3	4,0	640	2
4	5,0	872	2
5	5,0	1000	3
ventilação	15,0	0	3

As curvas analíticas empregadas para quantificação dos digeridos por ICP OES foram obtidas com soluções analíticas de referência preparadas a partir do

branco da digestão. Para estabelecer quais elementos seriam determinados nas amostras, fez-se uma análise qualitativa inicial. A partir de uma solução estoque multielementar contendo 1000 mg L⁻¹ dos analitos foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 25,0, 50,0 100 e 200 mg L⁻¹ (K), 12,5, 25,0, 50,0 e 100 mg L⁻¹ (Ca e P), 7,25, 15,0, 30,0 e 60,0 mg L⁻¹ (Mg), 1,25, 2,50, 5,00 e 10,0 mg L⁻¹ (Al, Fe, Na e Rb), 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ (Ba, Cu, Mn, Si, Sn, Sr e Zn) e 0,012, 0,025, 0,050 e 0,100 mg L⁻¹ (Cr) para as amostras de café torrado. Para as amostras de café verde as soluções de referência foram preparadas nas concentrações de 25,0, 50,0 100 e 200 mg L⁻¹ (K), 12,5, 25,0, 50,0 e 100 mg L⁻¹ (S), 7,25, 15,0, 30,0 e 60,0 mg L⁻¹ (Ca, Mg e P), 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mg L⁻¹ (Fe, Na e Rb), 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ (Al, Cu, Mn, Si, Sn, Sr e Zn) 0,125, 0,250, 0,500 e 1,00 mg L⁻¹ (Ba) e 0,012, 0,025, 0,050 e 0,100 mg L⁻¹ (Cr).

4.4.2 Preparo de amostra de café para aquisição dos espectros de RMN

Para a aquisição dos espectros de RMN das amostras, utilizou-se o método proposto por TAVARES⁶⁹. Há necessidade de pulverização das amostras. Dessa forma, as amostras foram moídas em moinho de facas e passadas em uma peneira para obter uma mesma granulometria. Para as amostras cruas foi utilizada uma peneira de 100 mesh e para as torradas uma peneira de cozinha com granulometria equivalente a 20 mesh. As amostras foram preparadas em uma cafeteira própria para café expresso (Marca Oster) passando 36,0 mL de água sob pressão através de 5,00 g de pó de café. A partir de uma amostra preparada foram obtidos três espectros.

Para a obtenção de cada espectro das amostras de café foram adicionadas três gotas de D₂O em 0,6 mL da solução de “cafezinho”, e 1 gota de TMSP 2,2,3,3d₄ (trimetilsililpropionato de sódio) para referência interna. O sinal fornecido pela substância TMSPd₄ foi utilizado para a calibração do espectro e para avaliar a qualidade da medida espectral, sendo a resolução espectral medida utilizando a sua largura a meia altura. O solvente deuterado, D₂O, foi empregado para ajustar a homogeneidade do campo magnético principal.

4.5 Procedimentos experimentais para preparo das amostras de verduras e legumes

As amostras de verduras consistem de mostarda almeirão, chicória, rúcula, salsa, espinafre, couve, cebolinha, escarola, repolho e acelga e as amostras de legumes consistem de cenoura, rabanete, beterraba, berinjela, vagem, tomate, pepino e pimentão (Anexo 6).

4.5.1 Procedimento de digestão assistido por radiação microondas

Pesaram-se diretamente nos frascos reacionais de Teflon-PFA massas aproximadas de 0,250 g de diferentes amostras de produção orgânica e convencional. Adicionou-se 3 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1} + 1 mL H_2O_2 conc. Fecharam-se os frascos e executou-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.4. Após a digestão, os digeridos e o branco analítico foram quantitativamente transferidos para frascos volumétricos e os volumes ajustados a 15 mL com água desionizada.

Tabela 4.4 Programa de aquecimento em forno de microondas com recipientes fechados (programa para 8 frascos).

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura externa máxima ($^{\circ}\text{C}$)*
1	1,0	250	40
2	1,0	0	-
3	5,0	250	60
4	5,0	350	80
5	5,0	600	80
ventilação	5,0	0	-

* A temperatura interna do frasco corresponde aproximadamente ao triplo da temperatura externa.

As curvas analíticas empregadas para quantificação dos digeridos por ICP OES foram obtidas com soluções analíticas de referência preparadas a partir do branco da digestão. A partir de uma solução estoque multielementar contendo 1000 mg L^{-1} dos analitos foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 12,5, 25,0, 50 e 100 mg L^{-1} (Ca, K, Mg, P e S), 6,25, 12,5, 25,0 e 50,0 mg L^{-1} (Na),

2,50, 5,00, 10,0 e 20,0 mg L⁻¹ (Al e Si), 1,25, 2,50, 5,00 e 10,0 mg L⁻¹ (Fe), 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mg L⁻¹ (Cu, Mn, Rb e Zn), 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ (Sn e Sr).

4.5.2 Sistema de Análise em Fluxo para a Determinação de Nitrogênio

As determinações de nitrato, nitrito e amônio foram realizadas na Embrapa Pecuária Sudeste, utilizando-se sistemas de análise em fluxo propostos por LEMOS⁷¹ detalhado a seguir.

4.5.2.1 Determinação de N-NH₄⁺⁷¹

O diagrama de fluxos utilizado está apresentado na Figura 4.4. A amostra (A) foi obtida a partir da extração de 10 g de amostra com 25 mL solução KCl 1 mol L⁻¹ por 30 min. Após a decantação da amostra por 1 h, a mesma foi filtrada e o filtrado foi analisado no sistema de análise em fluxo. A amostra é aspirada para preencher a alça de amostragem (L = 100 cm, 500 μL), que estabelece o volume exato a ser introduzido no sistema, sendo o excesso descartado (D). A porção selecionada é introduzida no fluxo transportador (T, água a 1,7 mL min⁻¹), recebe uma solução de base forte (R₁, NaOH 1,5 mol L⁻¹ a 4,0 mL min⁻¹) atravessa a bobina B₁ (30 cm) para conversão do NH₄⁺ em NH_{3(g)} pelo aumento do pH.

O fluxo contendo a NH_{3(g)} é transportado através de uma câmara de difusão gasosa (C) contendo uma membrana semipermeável seletiva a gases através da qual a NH_{3(g)} é difundida e recebida em um outro fluxo contendo solução básica (Rec, NaOH 0,75 mol L⁻¹ a 1,7 mL min⁻¹) existente na parte superior da câmara; a NH_{3(g)} difundida recebe os reagentes ácido salicílico/nitroprussiato (R₂, 0,6 mL min⁻¹), hipoclorito (R₃, 0,4 mL min⁻¹) e, após passar pela bobina de reação (B₂, 300 cm, 37°C), a amostra processada atinge a célula de fluxo do espectrofotômetro (λ = 660 nm), gerando um sinal transiente proporcional ao conteúdo total de nitrogênio na amostra. Os teores de NH₄⁺ nas amostras são obtidos a partir da relação entre os valores de absorbância e concentrações.

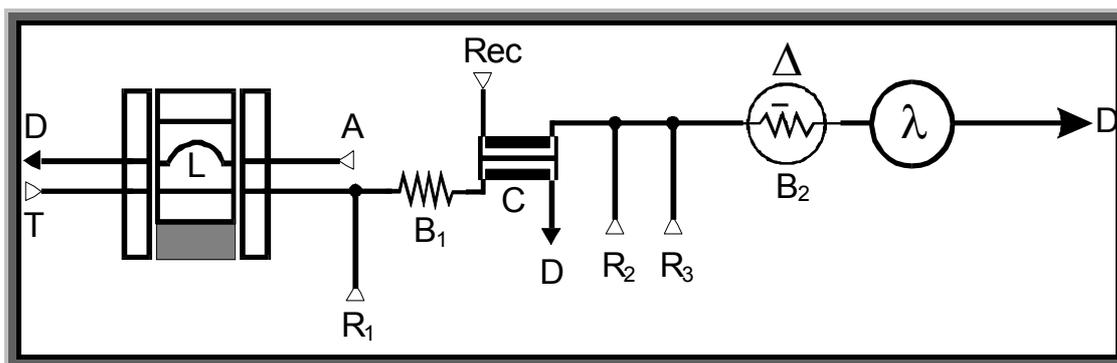


FIGURA 4.4. Diagrama de fluxos para a determinação de N-NH_4^+ . A, amostra, T, fluxo transportador, B_1 e B_2 , bobinas de reação, C, célula de difusão gasosa, Rec, fluxo receptor, R_1 , R_2 e R_3 , reagentes, λ , cubeta de fluxo, Δ , banho termostatizado, D, descarte.

A correção de efeitos matriciais foi efetuada preparando-se as soluções de referência no meio de uma amostra digerida. Considerou-se que esses digerido sem adição de amônio seria o branco analítico e o sinal gerado por essa solução, que reflete o teor original de amônio nessa amostra, foi descontado de cada um dos sinais medidos para as soluções de referência. A faixa de concentração adicionada $0,5 - 40 \text{ mg L}^{-1}$ e todas as diluições foram efetuadas a partir de uma solução estoque contendo 1000 mg L^{-1} .

4.5.2.2 Determinação de nitrato e nitrito

A determinação de nitrogênio total é realizada pela inserção de uma coluna de zinco metálico, capaz de reduzir N-NO_3^- e N-NO_2^- a $\text{NH}_{3(g)}$. Para a determinação de N-NO_3^- (na forma de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$) a contribuição do N-NO_2^- deve ser eliminada. Isso foi feito com a adição de $1,0 \text{ mL}$ de uma solução 1% de ácido sulfanílico (v v^{-1}) em 30% de ácido acético (v v^{-1}); o valor de N-NO_3^- é obtido pela subtração do N-NH_4^+ obtido da forma demonstrada no item anterior. Já para a determinação de N-NO_2^- , obtém-se o N total contido na amostra e subtrai-se do valor determinado $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$. Na Tabela 4.5 tem-se um quadro resumo das determinações e modos de cálculo.

O diagrama de fluxos utilizado está descrito na Figura 4.5. A amostra (A), obtida a partir da decomposição com um ácido forte (para o caso de tecidos vegetais) é aspirada para preencher a alça de amostragem ($L = 100 \text{ cm}$, $500 \mu\text{L}$). A porção selecionada é introduzida no fluxo transportador (T, água a $1,7 \text{ mL min}^{-1}$),

recebe uma solução básica (R_1 , NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \text{ mL min}^{-1}$), atravessa a coluna redutora onde o nitrato é reduzido de acordo com a reação:



passando pela bobina B_1 (30 cm), para uma perfeita homogeneização. Dessa etapa em diante, a $\text{NH}_{3(g)}$ é determinada como descrito no item anterior. Os teores de N total nas amostras são obtidos a partir da relação entre valor de absorbância x concentração.

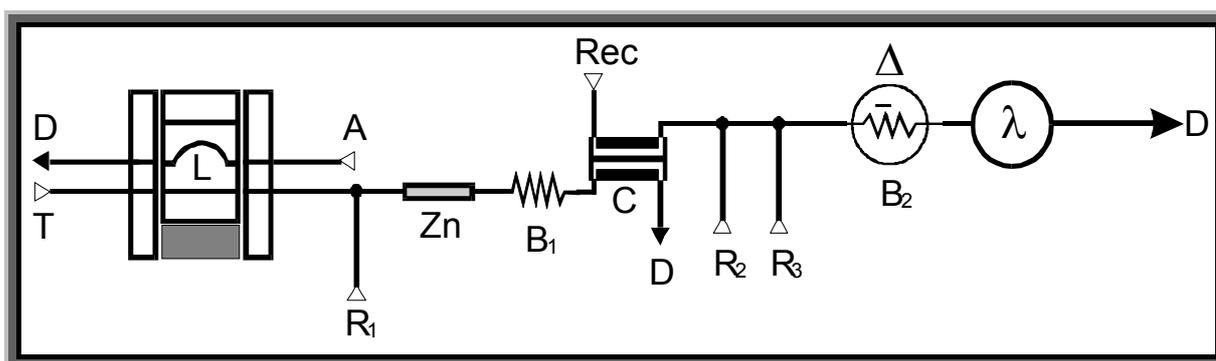


FIGURA 4.5. Diagrama de fluxos para a determinação de N total, N-NO_3^- e N-NO_2^- . A, amostra, T, fluxo transportador, Zn, coluna redutora de zinco metálico, B_1 e B_2 , bobinas de reação, C, célula de difusão gasosa, Rec, fluxo receptor, R_1 , R_2 , R_3 , reagentes, λ , cubeta em fluxo, Δ , banho termostatizado, D, descarte.

Tabela 4.5 Quadro resumo das determinações de nitrogênio e modos de cálculo.

Método empregado	Forma Determinada	Cálculo
Com coluna de redução de Zn	N total	N total
Sem coluna de redução de Zn	N-NH_4^+	N-NH_4^+
Com coluna de redução de Zn e adição de ácido sulfanílico	N-NO_3^- $(\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-)$	$(\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-) - (\text{N-NH}_4^+)$
Com coluna de redução de Zn (indiretamente)	N-NO_2^-	$\text{N Total} - (\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-)$

4.5.3 Determinação de proteína bruta

Para a decomposição da matéria orgânica, 0,100 g de amostra seca e moída foram transferidas para tubo de digestão de 250 mL, sendo a seguir

adicionados 0,4 g de mistura catalítica e 2,5 mL de H₂SO₄ concentrado (item 4.3.6). O material foi decomposto em bloco digestor operando, inicialmente, a 250°C por 1 h e, em seguida, a 400°C (temperatura programada no bloco digestor), até obtenção de solução límpida. Após o clareamento, as amostras foram mantidas durante mais 1 h no bloco digestor, até o surgimento de uma coloração verde claro na solução. Após o resfriamento, a solução de sulfato de amônio resultante foi transferida para sistema de destilação por arraste a vapor e, na presença de solução concentrada de hidróxido de sódio, liberou amônia, que foi coletada em solução de ácido bórico (10 mL) e titulada com solução padronizada de H₂SO₄ 0,510 mol L⁻¹. O valor médio do branco obtido da titulação foi subtraído do valor obtido pelas amostras e então multiplicado pelo fator de conversão 6,25 para a determinação do teor de proteína bruta (item 4.3.6).

4.6 Procedimentos experimentais para preparo das amostras de açúcar

4.6.1 Procedimento de digestão assistido por radiação microondas

Pesaram-se diretamente nos frascos reacionais de Teflon - PFA massas aproximadas de 0,250 g de diferentes amostras de produção orgânica e convencional. Adicionou-se 3 mL de HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ + 1 mL H₂O₂ conc. Fecharam-se os frascos e executou-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.6. Após a digestão, os digeridos e o branco analítico foram quantitativamente transferidos para frascos volumétricos e os volumes ajustados a 10 mL com água desionizada.

Tabela 4.6 Programa de aquecimento em forno de microondas Multiwave (Anton Paar) com recipientes fechados (programa para 6 frascos).

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Intensidade de Ventilação
1	2,0	291	1
2	3,0	0	1
3	4,0	640	2
4	5,0	872	2
5	5,0	1000	3
ventilação	15,0	0	3

As curvas analíticas empregadas para a determinação dos metais nas amostras por ICP OES foram obtidas usando soluções analíticas de referência preparadas a partir do branco da digestão. A partir de uma solução estoque multielementar contendo 1000 mg L^{-1} dos analitos foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 6,25, 12,5, 25,0 e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ (K e S), 1,25, 2,50, 5,00 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Ca, Mg, Na e Si), 0,62, 1,50, 2,50 e $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ (Fe), 0,25, 0,50, 1,00 e $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ (Al, Ba, Cu, Mn, Mo, Rb, Sr e Zn) para as amostras de açúcar.

4.6.2 Determinação de Cr em amostras de açúcar por GFAAS

Utilizou-se um método desenvolvido por QUINÁIA & NÓBREGA ⁷² para a determinação direta de Cr em amostras de açúcar provenientes de diferentes regiões do Brasil. No preparo da suspensão, aproximadamente 1,0 g de amostra foi suspenso em 25 mL de água deionizada. O açúcar foi completamente dissolvido após agitação em agitador por efeito vórtex. As amostras foram preparadas em duplicata. O volume de amostra injetado no tubo de grafite foi de $30 \mu\text{L}$. Para a determinação de Cr nas suspensões foi obtida curva analítica usando soluções de referência contendo de 2,50 a $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr em água deionizada.

Tabela 4.7 Programa de aquecimento do forno de grafite utilizado para as determinações de Cr em suspensões de açúcar.

Etapa	T /°C	Tempo /s	Vazão do gás de purga /L min ⁻¹	Tipo de gás	Leitura
1	85	5,0	3,0	Ar	Não
2	95	40	3,0	Ar	Não
3	120	10	3,0	Ar	Não
4	1000	5,0	3,0	Ar	Não
5	1000	1,0	3,0	Ar	Não
6	1000	2,0	0	Ar	Não
7	2500	1,2	0	Ar	Sim
8	2500	2,0	0	Ar	Sim
9	2600	2,0	3,0	Ar	Não

4.6.3 Energia Bruta

Pesou-se aproximadamente 0,5 g de amostra em cápsula de metal e essa foi colocada no eletrodo apropriado de forma que o fio metálico de níquel ficasse em contato com a amostra. Fechou-se a bomba e adicionou-se lentamente oxigênio até 27 atm. A bomba foi então inserida no calorímetro adiabático e esperou-se o equilíbrio das temperaturas (5 min), anotando a temperatura inicial. Em seguida acionou-se a ignição dando início à combustão e aguardou-se aproximadamente 15 min para a estabilização da temperatura final e registro. Retirou-se então a bomba do calorímetro e mediram-se os pedaços do filamento metálico que sobraram da combustão. As calorias do filamento são determinadas sabendo-se que 1 cm do filamento queimado produz 2,3 cal.

CÁLCULO:

$$E.B._{(cal/g)} = \frac{\left(\frac{temp. \text{ final} - temp. \text{ inicial}}{final - inicial} \right) \times E - (Filamento_{(sobra \text{ em cm})} \times 2,3)}{m}$$

em que:

temp. final = temperatura final em °C.

temp. inicial = temperatura inicial em °C.

E = equivalente hidrotérmico da bomba (fator de correção do Ácido Benzóico (2401,93))*.

m = massa de amostra, em gramas.

4.7 Procedimentos experimentais para preparo de amostras de leite

4.7.1 Diluição com aminas terciárias (CFA-C)

Amostras comerciais de leite integral, semi-desnatado e desnatado de produção orgânica e convencional foram diluídas com as soluções contendo 20% v v⁻¹ CFA-C na proporção de 1 + 1 v v⁻¹ (5,0 mL leite + 5,0 mL solução de CFA-C). Utilizou-se essa concentração de CFA-C para que a concentração final da solução diluída fosse 10% v v⁻¹. Anteriormente à diluição das amostras de leite ajustou-se o pH das soluções de CFA-C para 8 com HNO₃ concentrado^{73,74}. O procedimento de diluição das amostras de leite com o reagente CFA-C é simples, rápido e todo o tratamento da amostra até a medida pode ser realizado em um mesmo frasco. Segundo NÓBREGA⁷³ *et al.* esse reagente dissociaria parcial ou totalmente as micelas da caseína e estabilizaria os cátions em fase líquida, pois após a diluição foram obtidas soluções límpidas e incolores para amostras de leite desnatado.

Para a definição de quais elementos seriam determinados nas amostras, fez-se uma análise semi quantitativa preliminar. A partir de uma solução estoque multielementar contendo 1000 mg L⁻¹ dos analitos foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 62,5, 125, 250 e 500 mg L⁻¹ (Ca, K, Na e P), 6,25, 12,5, 25,0 e 50,0 mg L⁻¹ (Mg), 1,25, 2,50, 5,00 e 10,0 mg L⁻¹ (Rb) e 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ (Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Se, Si, Sr e Zn).

4.8 Procedimentos experimentais para preparo de amostras de cachaça

4.8.1 Diluição

As amostras de cachaça foram diluídas (1:5 v v⁻¹), acidificadas até 0,014 mol L⁻¹ com HNO₃ e os analitos foram determinados por ICP OES. Essa diluição foi adotada para evitar problemas com a estabilidade do plasma. Para a definição de quais elementos seriam determinados nas amostras, fez-se uma análise semi quantitativa preliminar. A partir de uma solução estoque multielementar contendo 1000 mg L⁻¹ dos analitos foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 2,5, 5,0 10 e 20 mg L⁻¹ (Cu), 1,25, 2,50, 5,0 e 10 mg L⁻¹ (Ca, Na, S, Si e Zn), 0,75, 1,5, 3,0 e 6,0 mg L⁻¹ (Fe, K e Mg) e 0,25, 0,50, 1,0 e 2,0 mg L⁻¹ (Al, Cd, Co, Cr, Pb, Se e Sn) em meio de etanol a 8% v v⁻¹.

4.9 Procedimentos experimentais para preparo de amostras de arroz e feijão

4.9.1 Procedimento de digestão assistido por radiação microondas

Pesaram-se diretamente nos frascos reacionais de Teflon-PFA massas aproximadas de 0,250 g de diferentes amostras de arroz e feijão de produção orgânica e convencional. Adicionou-se 3 mL de HNO₃ conc. + 1 mL H₂O₂ conc.. Fecharam-se os frascos e executou-se o programa de aquecimento apresentado na Tabela 4.8. Após a digestão, os digeridos e o branco analítico foram transferidos para frascos volumétricos e os volumes ajustados a 15,0 mL com água desionizada.

Tabela 4.8 Programa de aquecimento em forno de microondas para digestão de 8 amostras em recipientes fechados (ETHOS 1600, Milestone).

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura externa máxima (°C)*
1	2,0	250	40
2	2,0	0	40
3	5,0	400	60
4	5,0	550	70
5	5,0	650	70
ventilação	5,0	0	-

* A temperatura interna do frasco corresponde aproximadamente ao triplo da temperatura externa.

As curvas analíticas empregadas para quantificação dos digeridos por ICP OES foram obtidas usando soluções analíticas de referência preparadas a partir do branco da digestão. A partir de uma solução estoque multielementar contendo 1000 mg L⁻¹ dos analitos foram preparadas soluções de referência nas concentrações de 25,0, 50,0 100 e 200 mg L⁻¹ (K e P) 12,5, 25,0, 50,0 e 100 mg L⁻¹ (Ca, Mg, Na e S), 1,25, 2,50, 5,00 e 10,0 mg L⁻¹ (Fe, Rb, Si e Zn), e 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ (Al, Ba, Cu, Mn, Mo, Sn e Sr) para as amostras de feijão. Para as amostras de arroz as soluções multielementares de referência foram 25,0, 50,0, 100 e 200 mg L⁻¹(P), 12,5, 25,0, 50,0 e 100 mg L⁻¹ (K, Mg, Na e S) 1,25, 2,50, 5,00 e 10,0 mg L⁻¹ (Ca, Cu, Fe e Si), 0,625, 1,25, 2,50 e 5,00 mg L⁻¹ (Rb e Zn) e 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ (Al, Cu, Fe, Mn e Sn).

4.9.2 Preparo de amostra de feijão para aquisição dos espectros de RMN

Para a aquisição dos espectros de RMN das amostras foi necessário a pulverização das amostras, seguindo-se o mesmo procedimento do item 4.4.3.

Uma vez obtido o pó, introduziu-se uma pequena quantidade no rotor (porta amostras da sonda de HR-MAS) juntamente com algumas gotas de D₂O e a suspensão foi homogeneizada dentro do próprio rotor. Em seguida introduziu-se o espaçador semi esférico no rotor, o qual confere a amostra um volume esférico dentro do rotor. Este mesmo espaçador também permite que o excesso de amostra seja eliminado através de um pequeno orifício, o qual é então selado com um

parafuso. Finalmente colocou-se a turbina que é responsável pelo giro do rotor. O sistema de empacotamento de amostra pode ser entendido pela visualização da Figura 4.6.

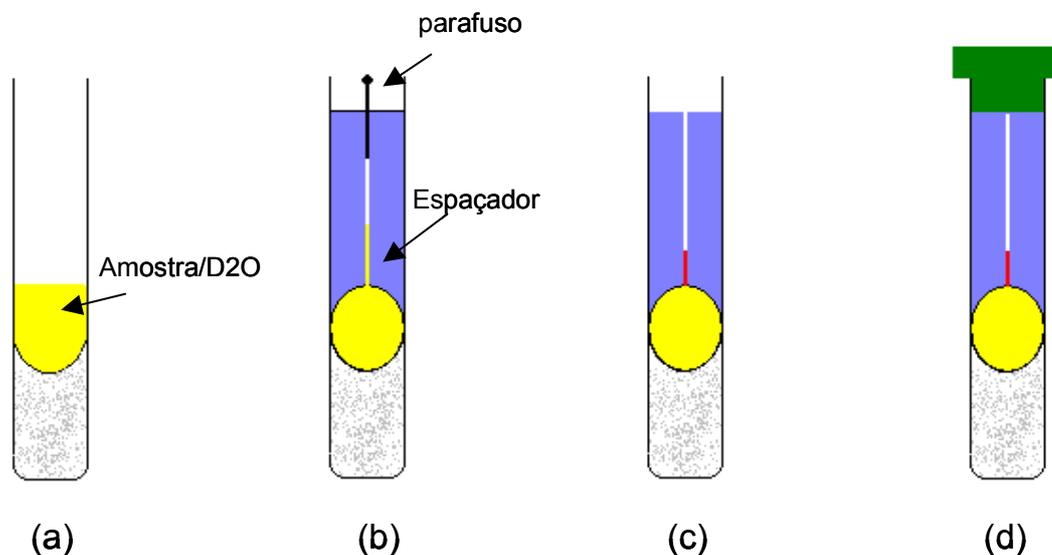


FIGURA 4.6. Esquema de preparo de amostras para a técnica HR-MAS.

- (a) Inserção da amostra/D₂O
- (b) Inserção do espaçador semi esférico
- (c) Eliminação do excesso de amostra
- (d) Sistema empacotado

4.10 Análise Quimiométrica

A aplicação de ferramentas estatísticas como, por exemplo, a análise por componentes principais e a análise hierárquica de agrupamentos é de fundamental importância para melhor explorar e entender a grande quantidade de dados numéricos que vêm sendo gerados com o aperfeiçoamento das técnicas instrumentais.

Neste trabalho, cada amostra foi caracterizada por um conjunto de variáveis: concentração dos metais analisados, nitrato e proteína bruta ou espectros de RMN de ¹H. Esses constituem seus descritores químicos. A matriz de dados para cada conjunto de amostras está descrita na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Matriz de dados para os conjuntos de amostra.

Grupo de amostras	Número de amostras (linhas)	Variáveis (colunas)	Anexo
Café torrado e solúvel 1 (ác. concentrado)	96	14 (Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Se, Si, Sr, Zn)	3
Café torrado 2 (ác diluído)	98	19 (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Rb, S, Si, Sn, Sr, Zn)	4
Café verde	52	17 (Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Si, Sn, Sr, Zn)	5
Café verde (dados de RMN)	78	4383	-
Apenas alface	42	17 (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Zn, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , % proteína bruta)	7
Verduras e legumes	80	17 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Si, Sr, Zn, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , % proteína bruta)	8
Apenas Verduras	52	17 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Si, Sr, Zn, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , % proteína bruta)	8
Apenas Legumes	28	17 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Si, Sn, Sr, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , % proteína bruta)	8
Açúcar	44	15 (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Si, Sr, Zn)	9
Leite	66	12 (Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Rb, Si, Sr, Zn)	10
Cachaça	156	14 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, S, Se, Si, Sn, Zn)	11
Arroz	36	14 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Si, Sn, Zn)	12
Feijão	60	16 (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Rb, S, Si, Sr, Zn)	13
Feijão (dados deRMN)	39	6471	-

A definição de quais elementos seriam determinados nas amostras foi feita através de uma análise semi quantitativa preliminar utilizando uma planilha denominada “Rapid Quant for Axial” presente no ICP Expert versão 1.2. Essa

planilha contém resultados para calibração de 42 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr) sendo obtida utilizando-se uma única solução de referência com 5,0 mg l⁻¹ de cada elemento. As linhas de emissão são selecionadas baseando-se nas respectivas sensibilidade e grau de interferências espectrais. Os resultados da calibração são armazenados na planilha pelo fabricante do equipamento e podem ser utilizados em análises subseqüentes, tornando desnecessário o preparo e uso de curvas de calibração.

Para os conjuntos de amostras de café torrado, café verde, verduras e legumes, açúcar, leite, feijão, arroz e cachaça cada duplicata foi considerada como amostra a fim de aumentar a representatividade das amostras e diminuir erros que são gerados aleatoriamente. Para as matrizes de café verde e feijão, construída com dados obtidos por RMN, cada triplicata foi considerada uma amostra. Para a matriz de dados das amostras de alface, cada triplicata foi considerada como uma amostra. O conjunto de amostras de verduras e legumes foi inicialmente analisado em conjunto e posteriormente analisou-se separadamente o grupo das verduras e o grupo dos legumes. Essas matrizes foram usadas nos cálculos quimiométricos. A análise de dados foi executada usando o software Pirouette 2.02 (Infometrix, Seattle, WA)⁷⁵. Os métodos de reconhecimento de padrões foram aplicados para os conjuntos de dados de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

4.10.1 Pré-processamentos

Para garantir o sucesso da análise multivariada é necessário um tratamento dos dados originais. Frequentemente é necessário um ajuste do conjunto de dados antes de utilizar o método multivariado. Quando uma variável tem uma magnitude acentuadamente maior que as outras, essa variável isolada pode dominar os dados subseqüentes baseado na variância ou na distância. Em outras palavras, os elementos que estão em maiores concentrações podem ser mais significativos para o modelo. O pré-processamento dos dados usado neste estudo foi o autoescalamento, em que cada variável (cada coluna da matriz de dados) é centrado na média e então dividido pelo seu desvio padrão.

Os espectros de RMN de ¹H foram calibrados em relação a um sinal de referência presente em todos os espectros. Após a obtenção dos espectros e antes

da análise quimiométrica foi feito um pré-tratamento desses para ajustar a fase e a linha de base o mais uniformemente possível para todos os espectros. Esse tratamento dos espectros anterior à análise quimiométrica é feito para minimizar o efeito discriminante devido às diferenças no processamento dos mesmos. Quando há diferenças entre os espectros, seja ela devido às diferenças nas composições das amostras ou no processamento dos espectros a análise quimiométrica fará distinção entre elas, classificando-as em grupos diferentes.

4.10.2 Ferramentas para o reconhecimento de padrões

As ferramentas de reconhecimento de padrões aplicadas aos conjuntos de dados incluem análise por componentes principais e análise por agrupamentos hierárquicos. Ambas são classificadas como métodos não supervisionados de reconhecimento. A finalidade preliminar de técnicas de agrupamento é apresentar os dados em uma aproximação que demonstre o agrupamento em um espaço multidimensional de tal maneira que todos os objetos de um simples grupo tenham alguma relação natural entre si, e os objetos de diferentes grupos sejam diferentes de cada outro⁷⁶.

As medidas de similaridade foram calculadas utilizando a distância Euclidiana. O método de agrupamento usado foi o Método de Ward, que considera em cada etapa a heterogeneidade ou desvio (soma dos quadrados da distância de um objeto do baricentro do agrupamento)⁷⁶. Os resultados das análises de componentes principais foram validados usando o método de validação cruzada. Como os métodos usados são não paramétricos, eles não fazem suposições a respeito da distribuição estatística do conjunto de dados, sendo então necessária uma avaliação da distribuição normal dos dados (Gaussiana)⁷⁷.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise quimiométrica dos dados para amostras de café

5.1.1 Conjunto de dados para amostras de café torrado

Na primeira fase do trabalho, as amostras de café torrado foram digeridas empregando ácido concentrado, necessitando uma maior diluição nos digeridos com a finalidade de evitar danos na tocha de quartzo do ICP OES. Na fase seguinte as amostras foram digeridas com ácidos diluídos por apresentarem vantagens como, minimização de resíduos, redução de custos, diminuição de valores de branco, menor diluição da amostra e geração de soluções digeridas mais adequadas para medidas usando técnicas espectroanalíticas. Outra vantagem do emprego de ácidos diluídos é a minimização do ataque químico em componentes do equipamento, tais como nebulizador, câmara de nebulização e tocha no ICP-OES⁷⁸. Os resultados serão descritos a seguir.

5.1.1.1 Café torrado digerido com ácido concentrado

Embora a classe das amostras seja *a priori* conhecida, um estudo preliminar baseado em métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões foi realizado para observar a estrutura do conjunto de dados. Assim, inicialmente foi aplicado um HCA no conjunto de dados de amostras de café digeridas para observar alguma característica natural de agrupamento. O dendograma resultante pode ser observado na Figura 5.1. Com índice de similaridade de 0,6 são observados dois agrupamentos separados, um maior contendo amostras de café torrado e moído e um menor contendo seis amostras de café solúvel e instantâneo.

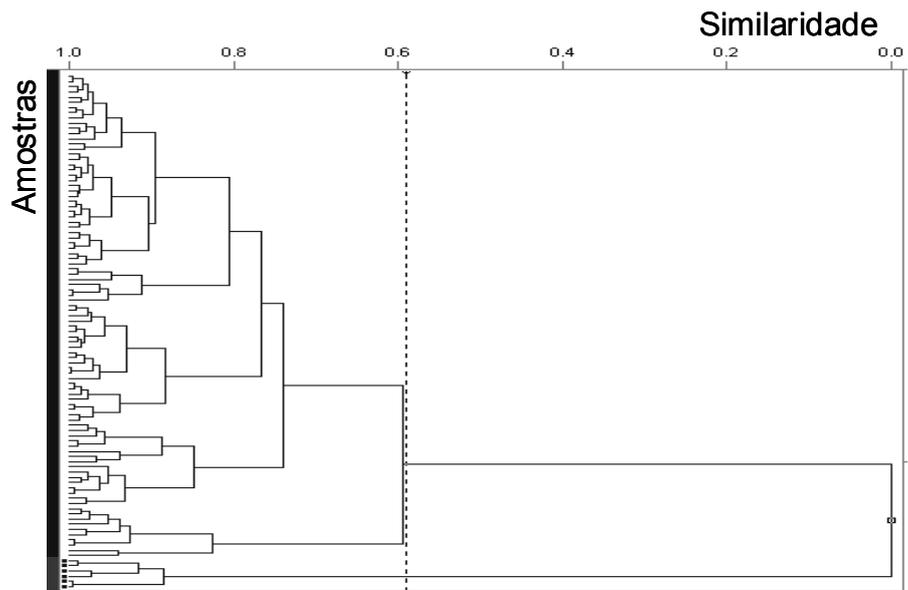


FIGURA 5.1. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café torrado e solúvel e instantâneo. Os pontos assinalados abaixo no dendrograma mostram o grupo com café solúvel e instantâneo.

A fim de avaliar este comportamento e visualizar a estrutura dos dados, uma análise por componentes principais foi feita e os resultados estão descritos na Figura 5.2.

A análise por componentes principais demonstrou que um pequeno número de variáveis explica a variabilidade total dos dados, i.e. as 3 primeiras componentes principais explicam 76% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 37%, a segunda por 30% e a terceira explica 9% da informação total. Um agrupamento visual apareceu quando os dados foram expostos com relação às duas primeiras componentes principais, o que não surpreendeu uma vez que a primeira componente principal explica a máxima projeção unidimensional do total de variação dos dados individuais.

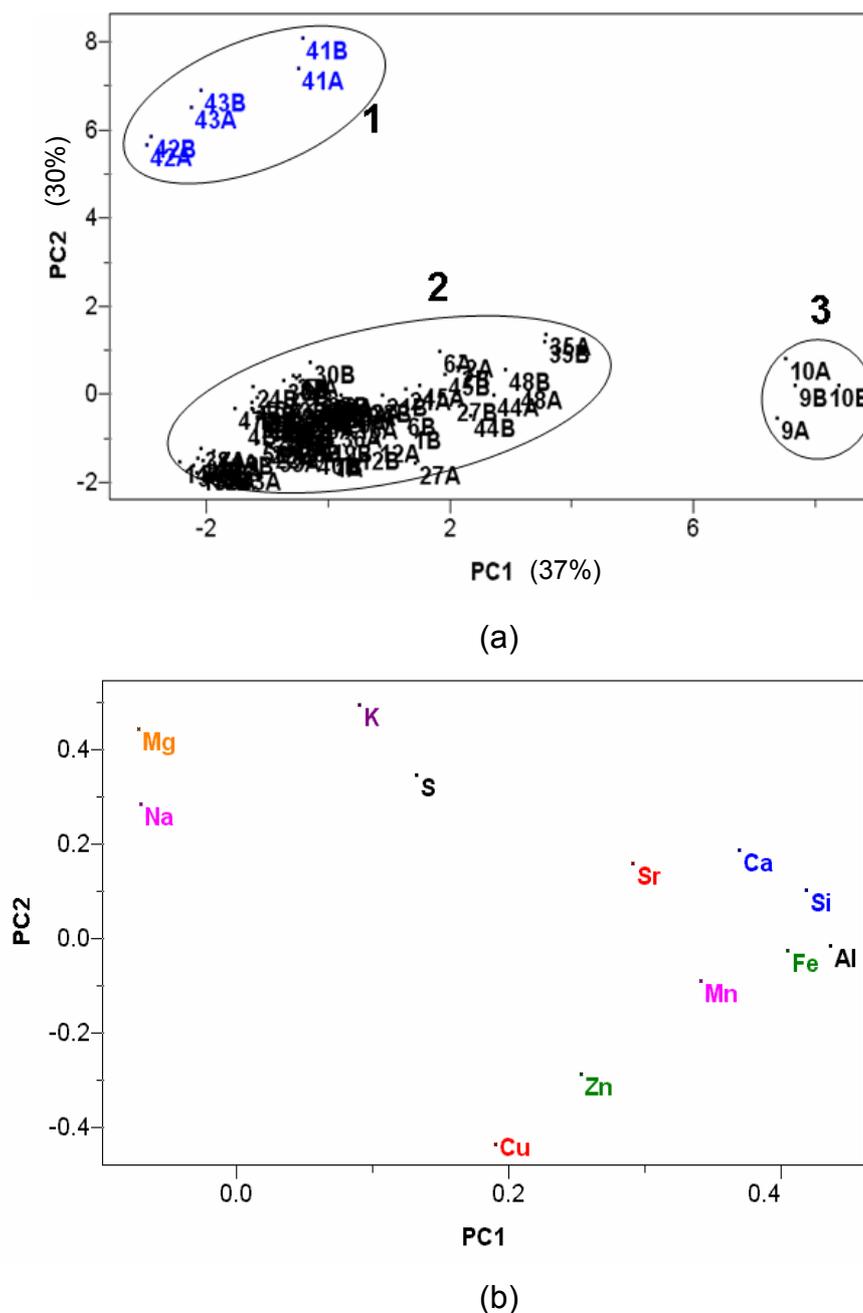


FIGURA 5.2. Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de café mostrando a diferenciação entre torrado e solúvel e instantâneo. Legenda: (1) solúvel e instantâneo (2) torrado e (3) outliers.

As amostras de café solúvel e instantâneo (grupo 1, Figura 5.2) estão situadas nos scores positivos de PC2, bem separadas das amostras de café torrado (grupo 2, Figura 5.2) com scores nulos e/ou negativos em PC2. As variáveis K, Mg, Na e S foram as variáveis com loadings mais positivos em PC2, enquanto Cu e Zn os loadings mais negativos nessa PC. Assim, os cafés solúveis e instantâneos são geralmente bem caracterizados por valores relativamente altos de K, Mg, Na e S e

baixos valores de Cu e Zn. A recíproca é verdadeira para o grupo de cafés torrados. Ambos os tipos de cafés apresentam quantidades médias dos elementos com loadings nulos em PC2, isto é, possuem quantidades similares dos elementos Al, Ca, Fe, Mn, Si e Sr. De acordo com sua proximidade K, Mg, Na e S fornecem o mesmo tipo de informação. O mesmo pode ser mencionado sobre as variáveis Cu e Zn. De acordo com a Tabela 5.1, as três variáveis mais discriminantes foram K, Mg e Cu. Os resultados indicam que utilizando apenas as variáveis K, Mg e Cu, as amostras de café podem ser classificadas pelo tipo de industrialização, torrado ou solúvel e instantâneo.

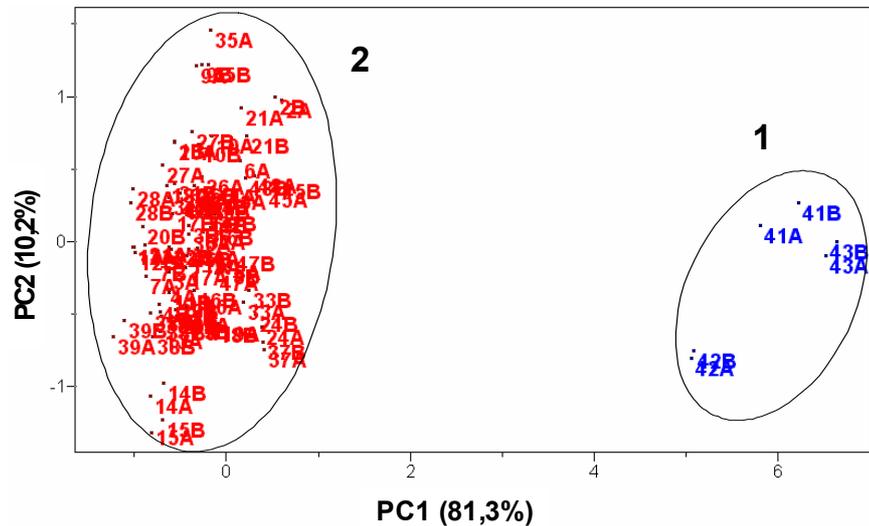
Em PC1, pode ser visualizado um terceiro grupo (grupo 3, Figura 5.2) que consiste de duas amostras de café torrado (amostras 9 e 10), que foram consideradas *outliers* (amostras anômalas). Essas amostras foram identificadas como produtos de baixa qualidade, as quais continham grande quantidade de cascas, milho e outros materiais estranhos. Essas amostras continham alta quantidade dos elementos Al, Fe e Si e, portanto, scores altamente positivos em PC1.

Tabela 5.1 Peso das variáveis na diferenciação entre cafés torrado e solúvel e instantâneo.

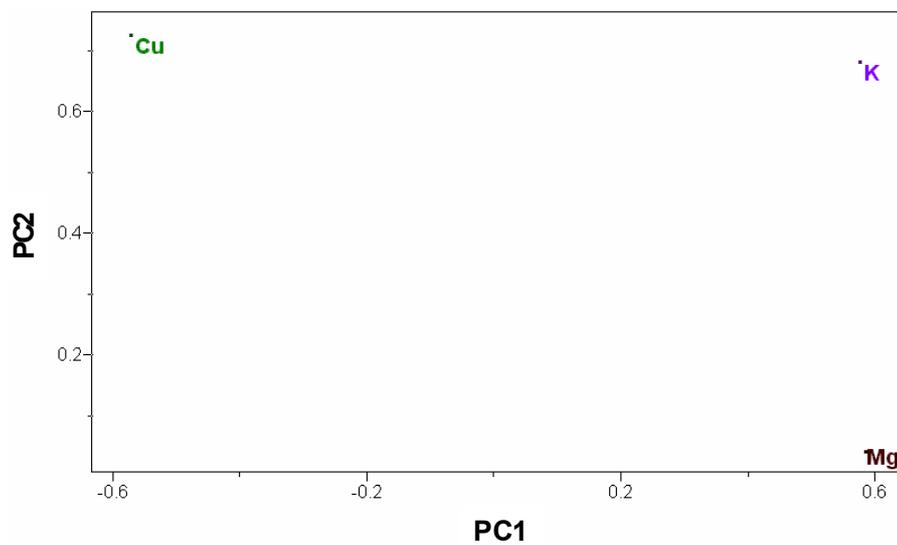
Variável	PC1	PC2
Al	0,43613	-0,01353
Ca	0,36870	0,19024
Cu	0,18940	-0,43295
Fe	0,40428	-0,02418
K	0,08938	0,49721
Mg	-0,07227	0,44596
Mn	0,34065	-0,08726
Na	-0,07097	0,28676
S	0,13122	0,34876
Si	0,41810	0,10603
Sr	0,29048	0,16190
Zn	0,25267	-0,28385

A Figura 5.3 mostra os gráficos de scores e loadings de PC1 *versus* PC2 contendo apenas as variáveis que possibilitaram a diferenciação entre cafés torrado e solúvel e instantâneo. Com duas componentes principais temos 91,5% da

variabilidade total, sendo a primeira componente responsável por 81,3% e a segunda por 10,2% da informação total. De acordo com a Figura 5.3 as amostras de café torrado podem ser diferenciadas das amostras de café solúvel e instantâneo apenas pela avaliação dos minerais Cu, K e Mg.



(a)



(b)

FIGURA 5.3. Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de café mostrando a diferenciação entre torrado e solúvel e instantâneo. Legenda: (1) solúvel e instantâneo (2) torrado.

Uma nova classificação para as amostras de café foi avaliada por PCA (Figura 5.4). Agora, o objetivo foi a avaliação dos perfis minerais dos produtos

originados dos modos de produção convencional e orgânico. Nesse caso as amostras consideradas *outliers* foram desconsideradas a fim de não prejudicar a classificação.

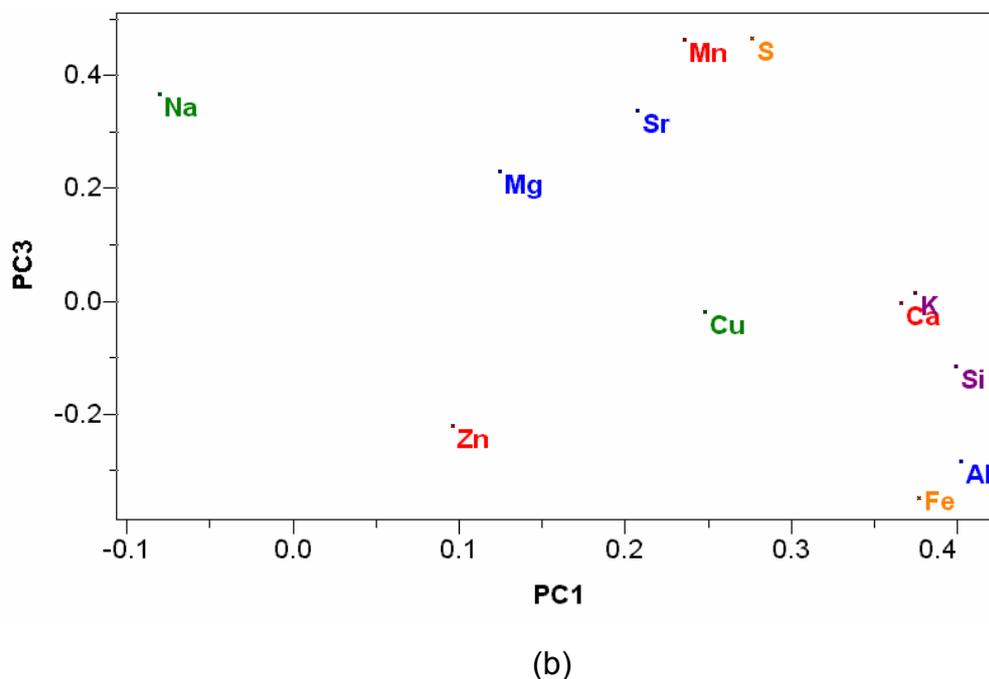
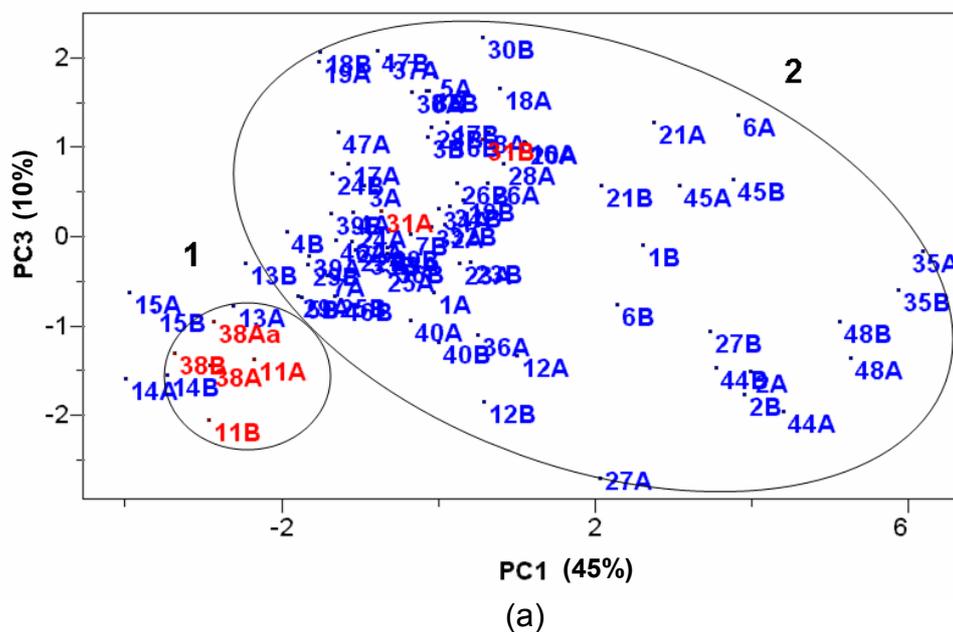


FIGURA 5.4. Gráficos de PC1 versus PC3, (a) scores e (b) loadings para amostras de café torrado mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (1 – em vermelho) produzido organicamente (2 – em azul) produzido convencionalmente.

A Figura 5.4 mostra os gráficos de scores e loadings de PC1 *versus* PC3, os quais fornecem a melhor visualização da separação entre os dois grupos de amostras. As três primeiras componentes principais explicam 70% da variabilidade total dos dados. Dois grupos podem ser sugeridos baseados na distribuição das amostras ao longo de PC1, que explica a maioria da variabilidade, ao redor de 45%. A segunda componente contém 15% e a terceira 10% do total de informação. Um grupo, denominado (1), com scores negativos em PC1, composto por cafés produzidos organicamente e um outro grupo (2) com scores nulos e positivos em PC1, caracterizado por cafés produzidos convencionalmente.

O perfil dos loadings em PC1 mostra valores negativos para a variável Na, indicando que maiores quantidades desse elemento podem caracterizar amostras produzidas organicamente. As variáveis Mg e Zn também contribuem para essa separação, como pode ser visualizado na Figura 5.4. Em PC3 não existe uma clara separação entre os grupos. Contudo, pode-se indicar que os cafés produzidos organicamente podem ser caracterizados devido a maiores quantidades de Al e Fe, indicado por seus scores negativos. Apenas utilizando a variável Na, as amostras de café podem ser classificadas nos seus correspondentes modos de produção: orgânica ou convencional como pode ser observado na Tabela 5.2. Contudo, seria necessário um maior número de amostras produzidas organicamente para verificar se realmente há uma separação clara entre tais grupos de amostras.

Tabela 5.2 Peso das variáveis na diferenciação entre cafés torrados produzidos organicamente e convencionalmente.

Variável	PC1
Al	0,38545
Ca	0,36163
Cu	0,27572
Fe	0,35834
K	0,37547
Mg	0,14927
Mn	0,21913
Na	-0,02474
S	0,30196
Si	0,38364
Sr	0,21880
Zn	0,13456

Tentativas para relacionar a quantidade de metais com a origem geográfica foram mal sucedidas. Isso pode ser relacionado ao fato de que os cafés brasileiros industrializados são uma mistura de cafés de diferentes regiões, devido a efeitos sazonais, que mudam de fornecedores no país durante o ano.

Cabe ressaltar que os mesmos resultados quimiométricos foram obtidos para o conjunto de dados no qual se empregou o preparo dos cafés por extração. Isso significa que estudos posteriores, com um grande número de amostras, podem ser realizados pelo emprego de extração e, conseqüentemente, a digestão assistida por radiação microondas não é necessária. Isso é vantajoso, pois diminui os custos e aumenta a frequência analítica.

5.1.1.2 Café torrado digeridos com ácido diluído

Com a finalidade de reduzir a diluição da amostra, reduzir custos, diminuir valores de branco e gerar soluções digeridas mais adequadas para medidas usando técnicas espectroanalíticas empregou-se ácidos diluídos na decomposição de amostras de café torrado e o mesmo conjunto de amostras foi avaliado por análise exploratória. Cabe ressaltar que foram acrescentadas mais amostras de café produzido organicamente e excluídas as amostras de café solúvel e instantâneo a fim se confirmar a existência de discriminação entre os modos de produção observada em estudos anteriores.

Ressalta-se ainda que as variáveis Cd (determinada por GF AAS), Cr, Mo, Na, Rb e S foram excluídas após uma análise exploratória inicial por não contribuírem para a classificação das amostras quanto ao modo de produção. Tais variáveis apresentaram concentrações semelhantes para ambos os modos de produção.

Uma observação inicial da estrutura do conjunto de dados mostra que algumas variáveis indicam diferenças entre os dois modos de produção (Figura 5.5). Assim, inicialmente aplicou-se um HCA no conjunto de dados de amostras de café digeridas para observar alguma característica de agrupamento natural. O dendograma resultante pode ser observado na Figura 5.6. Um discreto agrupamento contendo a maioria das amostras de café produzido organicamente (marcados em vermelho) aparece na parte superior do dendograma. Contudo, o restante das amostras apresenta-se disperso ao longo do dendograma.

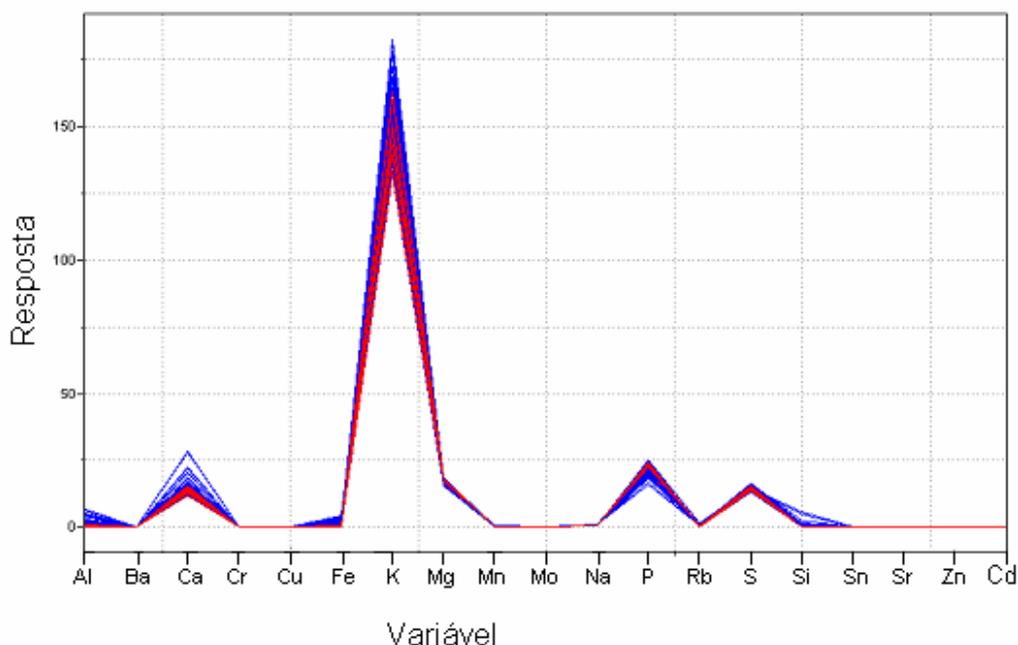


FIGURA 5.5. Gráfico de linhas correspondente aos teores de constituintes inorgânicos em amostras de café torrado determinados por ICP OES. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

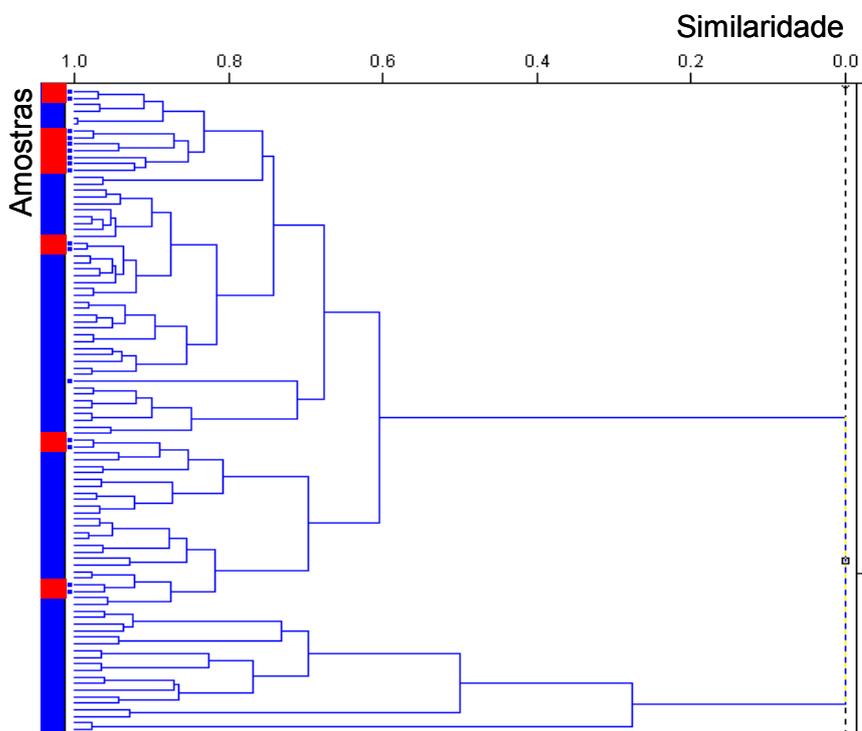
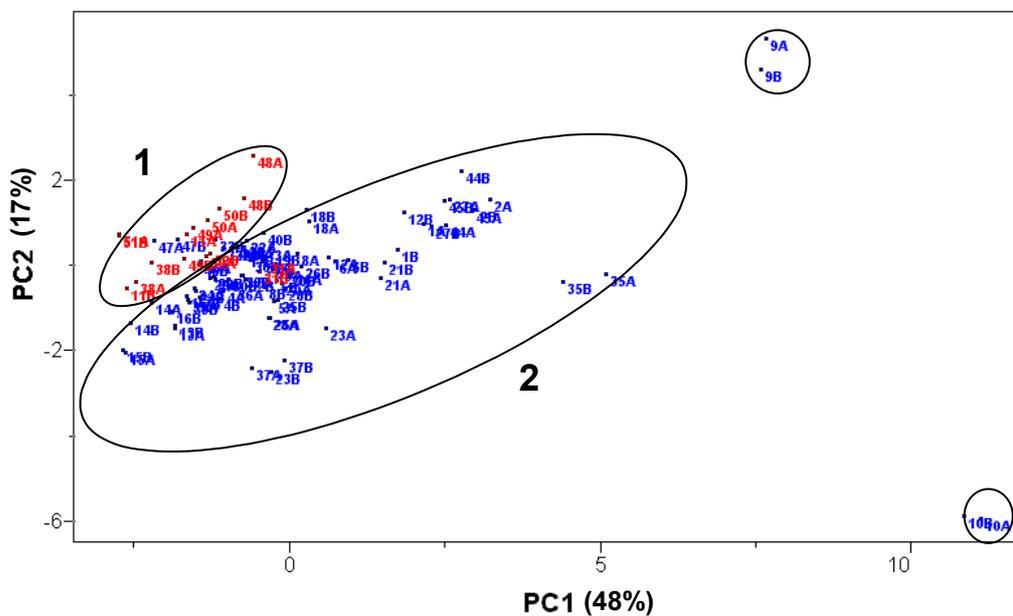
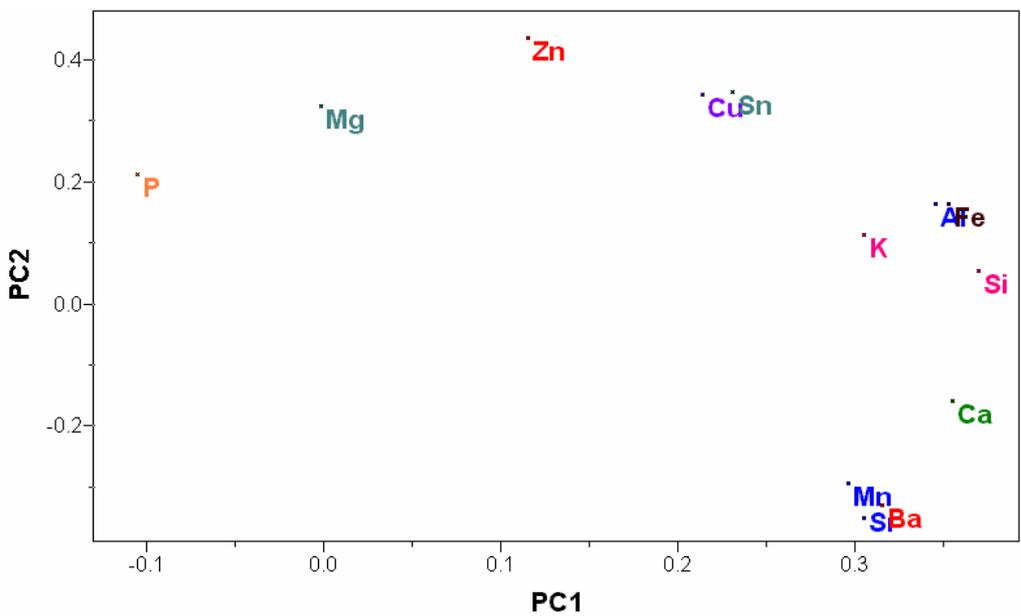


FIGURA 5.6. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de cafés torrado orgânico e convencional. Os pontos em vermelho mostram o grupo com cafés produzidos organicamente. Dados obtidos para digeridos de café em ácido diluído.

Na visualização da estrutura dos dados uma classificação para as amostras de café foi avaliada por PCA. Os resultados descritos na Figura 5.7 mostram a avaliação dos perfis minerais dos produtos originados dos modos de produção convencional e orgânico empregando ácidos diluídos na digestão das amostras.



(a)



(b)

FIGURA 5.7. Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de café torrado mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (1) produzido organicamente (2) produzido convencionalmente.

É importante observar que embora as variáveis utilizadas neste conjunto de dados sejam um pouco diferentes do conjunto de dados anterior o perfil de separação foi semelhante. Entretanto, algumas variáveis responsáveis pela separação no caso anterior, aqui parecem não ter uma importância significativa, como por exemplo, o Na que foi determinante para a separação entre os modos de produção e neste novo conjunto de dados mostrou-se insignificante quando aumentou-se o número de amostras de produção orgânica.

A Tabela 5.3 contém os pesos das variáveis que contribuíram para a diferenciação entre os modos de produção.

Tabela 5.3 Peso das variáveis na diferenciação entre cafés torrados produzidos organicamente e convencionalmente empregando digestão com ácido diluído.

Variável	PC1	PC2
Al	0,34485	0,16610
Ba	0,31449	-0,32925
Ca	0,35462	-0,15788
Cu	0,21336	0,34564
Fe	0,35252	0,16489
K	0,30440	0,11561
Mg	-0,00225	0,32728
Mn	0,29591	-0,29214
P	-0,10558	0,21382
Si	0,36906	0,05584
Sn	0,23050	0,35008
Sr	0,30461	-0,35008
Zn	0,11457	0,43892

A análise por componentes principais demonstrou que as 3 primeiras componentes principais explicam 74% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 48%, a segunda por 17% e a terceira explica 9% da informação total. Dois agrupamentos podem ser sugeridos quando os dados são expostos com relação às duas primeiras componentes principais. As amostras de café produzido organicamente (grupo 1, Figura 5.7) estão situadas nos scores negativos de PC1, pouco separadas das amostras de café produzido convencionalmente (grupo 2, Figura 5.7) com scores nulos em PC2 e positivos em PC1. As variáveis Al, Fe e Si foram as variáveis com loadings mais positivos em PC1, enquanto Mg e P apresentaram os loadings mais negativos nessa componente principal. Assim, os

cafés produzidos organicamente podem ser caracterizados por valores relativamente altos de Mg e P e baixos valores de Al, Fe, K e Si. A recíproca é verdadeira para o grupo de cafés produzidos convencionalmente. Em PC2 não existe uma clara separação entre os grupos, pois ambos os tipos de cafés apresentam loadings nulos em PC2, isto é, quantidades similares dos elementos Ba, Ca, Cu, Mn, Sn e Sr. Contudo, pode-se indicar que os cafés produzidos organicamente podem ser caracterizados devido a maiores quantidades de Cu, Mg, Sn e Zn, indicado por seus scores positivos. De acordo com sua proximidade Al, Fe e Si fornecem o mesmo tipo de informação. O mesmo pode ser mencionado sobre as variáveis Ba, Mn e Sr. As variáveis mais discriminantes foram Mg, P e Zn. Os resultados indicam que utilizando apenas as variáveis Mg, P e Zn, as amostras de café podem ser classificadas pela forma de produção, orgânica ou convencional.

Semelhante ao observado no conjunto de dados anterior, em PC1, pode ser visualizado que duas amostras de café torrado (amostras 9 e 10) ficam distantes dos dois grupos, consideradas como *outliers* (amostras anômalas), uma apresentando alta quantidade dos elementos Al, Fe e Si e outra dos elementos Ba, Mn e Sr.

Aqui novamente fica claro que seria necessário um número maior de amostras produzidas organicamente e quais as variáveis são determinantes para verificar se realmente há uma separação clara entre tais grupos de amostras.

Outra observação importante é que a tentativa de relacionar a quantidade de metais com a origem geográfica também foi mal sucedida, como no caso anterior.

A análise de componentes principais e HCA foram utilizadas principalmente para explorar os dados e visualizar as tendências nas amostras baseadas nas variáveis selecionadas. Não foram utilizadas para fazer modelos e previsões (métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões). Após ter mostrado que as variáveis selecionadas podem discriminar razoavelmente os cafés torrados de acordo com seu modo de produção, o método supervisionado de reconhecimento de padrões KNN (k-ésimo vizinho mais próximo) foi utilizado para se construir um modelo de classificação⁷⁷. Usando dois vizinhos mais próximos, as classes previstas foram comparadas com a classe a que realmente pertencem resultando em erros na classificação das amostras produzidas organicamente. Observando a Figura 5.8 a seguir, pode-se afirmar que o modelo utilizado nas

previsões não foi eficiente, pois até com 1 vizinho mais próximo ele gera maus resultados. Isso pode ser explicado devido a distância entre as classes ser menor que a distância entre amostras de uma mesma classe.

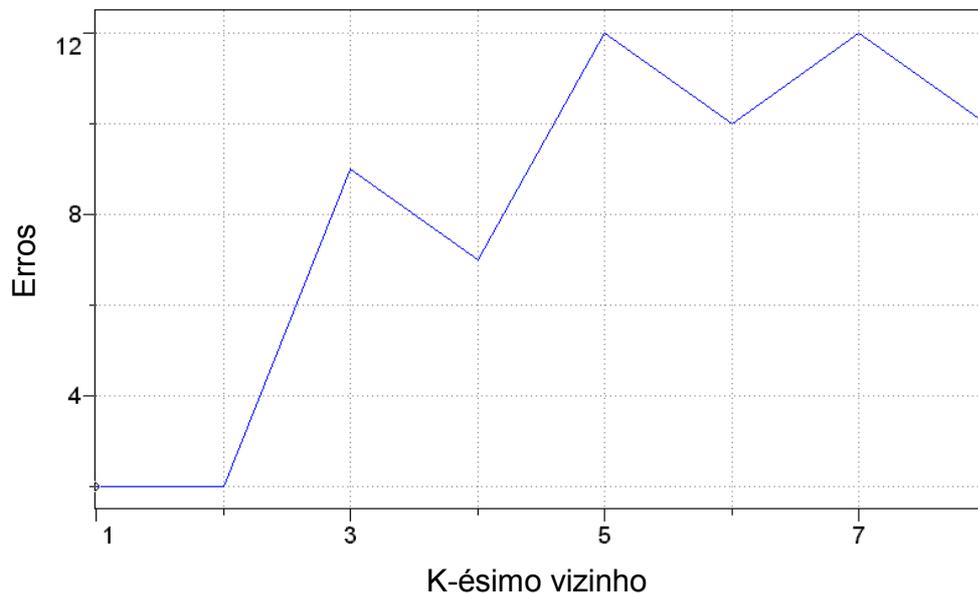


FIGURA 5.8. Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras de café torrado para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).

Espera-se que o modelo de classificação não conseguisse prever corretamente as classes a que as amostras realmente pertenciam pois o número de amostras orgânicas é insuficiente para a construção de um modelo de classificação. Em geral, é necessário um número grande de amostras para a construção de modelos de classificação eficientes.

5.1.2 Conjunto de dados para amostras de café verde

De acordo com o que foi exposto no item anterior, considerando que os cafés brasileiros industrializados são misturas de cafés de diferentes regiões, buscou-se melhorar a classificação para as amostras de café pela análise dos cafés verdes, antes de sofrer processos de industrialização.

Novamente, o objetivo foi a avaliação dos perfis minerais dos produtos originados dos modos de produção convencional e orgânico. Nesse estudo foram usadas 26 amostras de cafés crus, sendo 14 de cafés produzidos

convencionalmente e 12 organicamente. Os cafés foram cultivados em diferentes sítios das cidades de Andradas, Poços de Caldas, Águas da Prata e Machado, em Minas Gerais. As amostras utilizadas no conjunto de dados foram provenientes de uma mesma região a fim de evitar que a origem geográfica pudesse influenciar a classificação por modos de produção. A região de procedência das amostras é conhecida como uma das maiores produtoras e exportadoras de café de boa qualidade no país. É interessante destacar que os cafeicultores do município de Machado, na região Sul de Minas Gerais, apostam no café orgânico para aumentar a renda ao produtor e exportaram 75% da produção de café orgânico para o Japão no ano passado. Os preços obtidos pelos cafeicultores com o produto orgânico são o equivalente ao dobro do convencional. Segundo a Unicom (União dos Cafeicultores de Machado) a saca de 60 kg no mercado internacional é de aproximadamente de US\$ 160.00, enquanto o grão não-orgânico é comercializado a US\$ 70.00⁷⁹.

5.1.2.1 Conjunto de dados para amostras de café verde obtido por ICP OES e GF AAS

Uma observação inicial da estrutura do conjunto de dados na Figura 5.9 mostra que a maior parte das variáveis indica diferenças claras entre os dois modos de produção. Assim, inicialmente aplicou-se um HCA no conjunto de dados de amostras de café verde para observar alguma característica de agrupamento natural. O dendograma resultante pode ser observado na Figura 5.10.

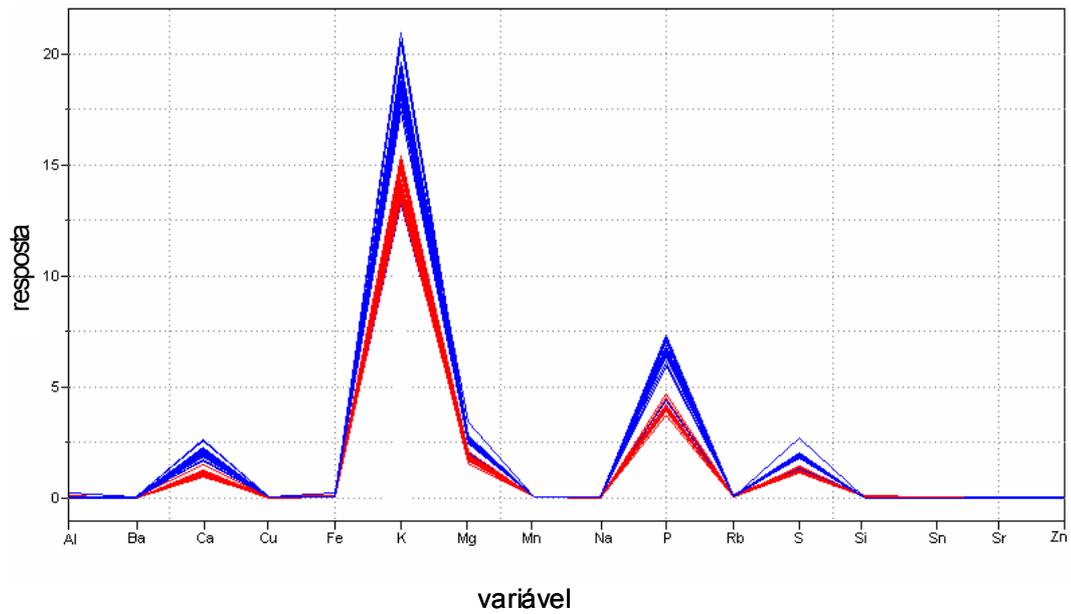


FIGURA 5.9. Gráfico de linhas correspondente à concentração de constituintes inorgânicos determinados por ICP OES em amostras de cafés verde. Legenda: (em azul) produzidos organicamente (em vermelho) produzidos convencionalmente.

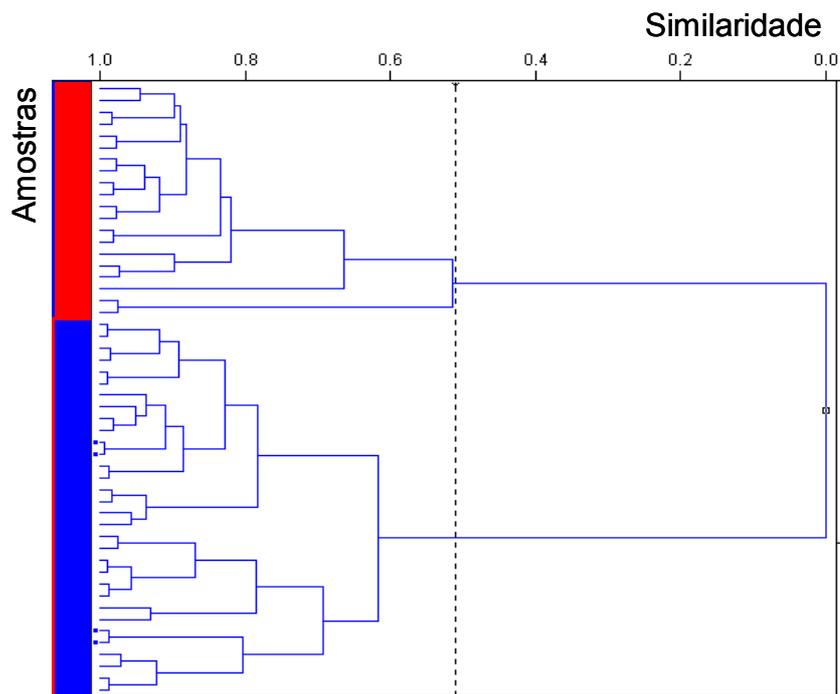


FIGURA 5.10. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de cafés verde convencional e orgânico (região em vermelho). Dados obtidos para digeridos de café verde em ácido diluído.

Dois agrupamentos separados aparecem, um superior contendo a maior parte das amostras de café produzido organicamente e um inferior, contendo as amostras de café produzido convencionalmente. Isso pode ser melhor visualizado na expansão do dendograma na Figura 5.11. A região do agrupamento de amostras produzidas convencionalmente marcada com pontos no fundo corresponde às amostras produzidas organicamente, o que pode ser verificado também na matriz do gráfico de linhas.

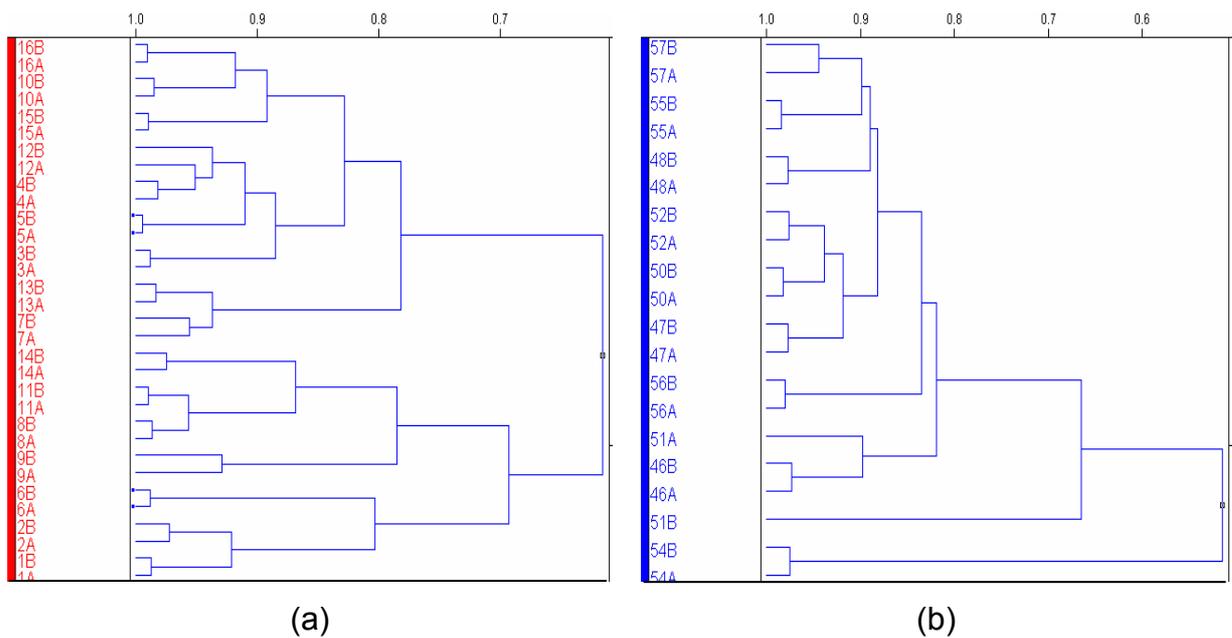
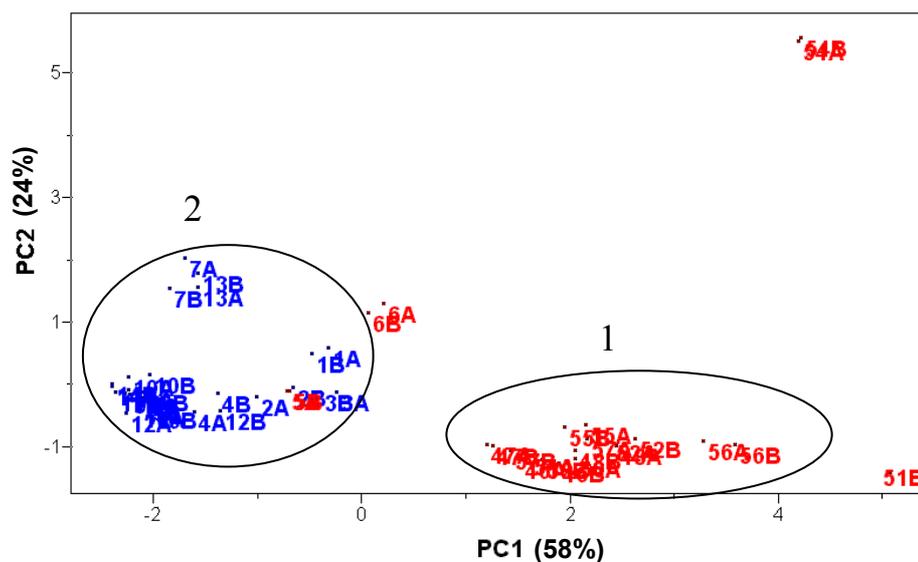
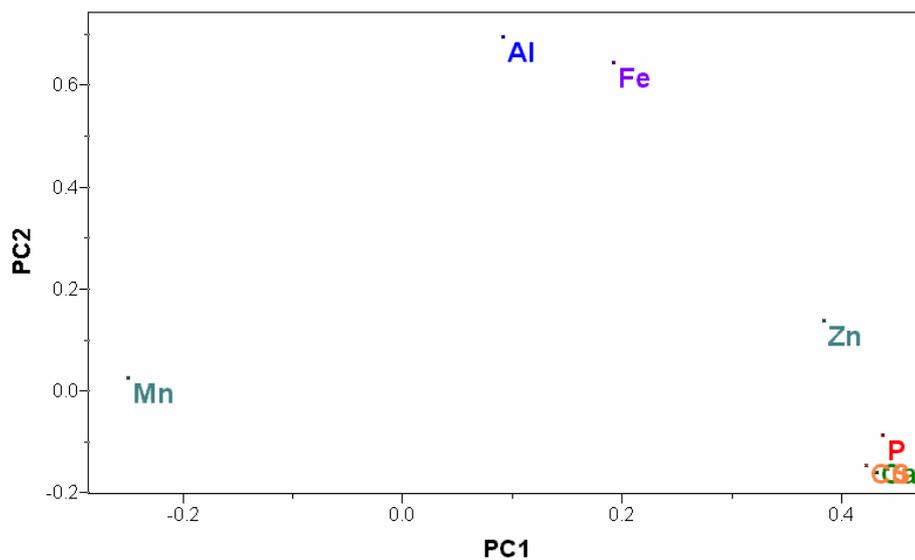


FIGURA 5.11. Ampliação do dendograma mostrando a discriminação entre café verde (a) produzido convencionalmente e (b) produzido organicamente.

Para avaliar este comportamento e visualizar a estrutura dos dados, uma análise por componentes principais foi feita e os resultados estão descritos na Figura 5.12. A análise por componentes principais demonstrou que um pequeno número de variáveis explica a variabilidade total dos dados, i.e. as 3 primeiras componentes principais explicam 92% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 58%, a segunda por 24% e a terceira explica 10% da informação total. Um agrupamento visual distinto apareceu quando os dados foram expostos com relação às duas primeiras componentes principais.



(a)



(b)

FIGURA 5.12. Gráficos de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de café verde mostrando diferenciação entre modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente). Legenda: (1) produzido organicamente (2) produzido convencionalmente.

As amostras de café produzido organicamente (1) estão situadas nos scores positivos de PC1, bem separadas das amostras de café produzido convencionalmente (2) com scores negativos em PC1. As variáveis Ca, Cu, P e S

foram as variáveis com loadings mais positivos em PC1, enquanto Mn apresentou o loading mais negativo nessa PC, como pode ser verificado na Tabela 5.4. Assim, os cafés produzidos organicamente são geralmente bem caracterizados por valores relativamente altos de Ca, Cu, P e S e baixos valores de Mn. A recíproca é verdadeira para o grupo de cafés produzidos convencionalmente situados à esquerda no gráfico. De acordo com sua proximidade Ca, Cu, P e S são altamente correlacionadas e, portanto, fornecem o mesmo tipo de informação. As variáveis mais discriminantes foram Mn, Ca, Cu, P e S e os resultados indicam que utilizando apenas tais variáveis as amostras de café podem ser classificadas pelo modo de produção. Em PC2 não existe separação entre os grupos. Contudo, pode-se verificar que uma amostra de café verde de produção orgânica é caracterizada devido à maior quantidade de Al e Fe em relação aos demais cafés produzidos organicamente.

Comparando os resultados das análises exploratórias do conjunto de dados dos cafés torrados comerciais com o conjunto de dados dos cafés verdes verifica-se que há uma maior discriminação neste último, demonstrando que durante o processo de industrialização visando obter cafés com maior valor comercial as diferenças entre os modos de produção são minimizadas. Adicionalmente ao comentário sobre misturas de diferentes cafés na fase de industrialização, isso pode ser um indicativo de que durante o processo de torrefação do café possa ocorrer alteração quanto aos constituintes minerais presentes, o que prejudica a diferenciação.

Tabela 5.4 Peso das variáveis na diferenciação entre cafés verdes produzidos organicamente e convencionalmente.

Variável	PC1	PC2
Al	0,09012	0,69764
Ca	0,43097	-0,15847
Cu	0,42075	-0,14394
Fe	0,19081	0,64603
Mn	-0,25063	0,02775
P	0,43583	-0,08521
S	0,44004	-0,15083
Zn	0,38250	0,13903

A análise de componentes principais e HCA foram utilizadas principalmente para explorar os dados e visualizar as tendências nas amostras baseadas nas variáveis selecionadas. Não foram utilizadas para fazer modelos e previsões (métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões). A análise por componentes principais mostrou que as variáveis selecionadas podem discriminar os cafés verdes de acordo com seu modo de produção, sendo assim o método supervisionado de reconhecimento de padrões KNN foi utilizado para se construir um modelo de classificação. Usando dois vizinhos mais próximos, as classes previstas foram comparadas com a classe a que realmente pertencem resultando em acerto de 87,5% (87,5% das amostras de café verde foram classificadas corretamente considerando-se o modo de produção). Observando a Figura 5.13, podemos afirmar que o modelo utilizado nas previsões foi eficiente, pois na construção de um modelo de classificação apenas com um pequeno número de amostras ele errou apenas para uma amostra que estava situada próxima a uma amostra de outra classe utilizada na construção do modelo (Tabela 5.5). É esperado que com um maior número de amostra de ambos os modos de produção poderá ser construído um modelo com maior eficiência de previsão.

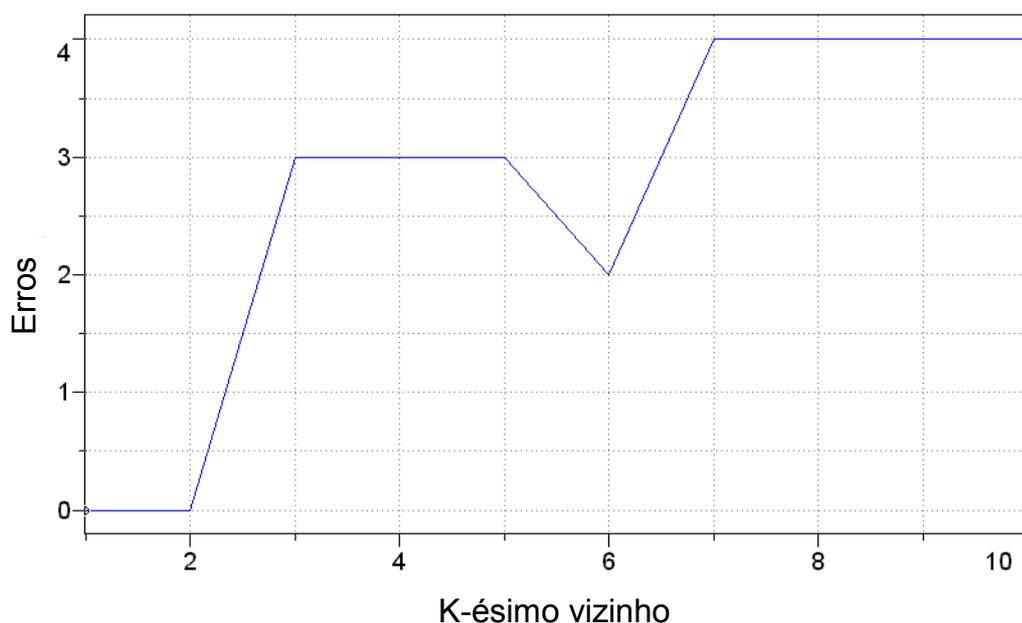


FIGURA 5.13. Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras de café verde para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).

Tabela 5.5 Resultado da previsão de classe obtido a partir do método de KNN para os dados obtidos de concentração de constituintes inorgânicos.

Amostra	Real	Prevista
3A	1	2
3B	1	2
8A	1	1
8B	1	1
9A	1	1
9B	1	1
11A	1	1
11B	1	1
46A	2	2
46B	2	2
47A	2	2
47B	2	2
55A	2	2
55B	2	2
56A	2	2
56B	2	2

É importante ressaltar que quando o modelo de classificação foi construído com todas as variáveis (incluindo as que pouco influenciaram na discriminação por PCA e HCA) e usando dois vizinhos mais próximos ele foi mais eficiente que o anterior e as classes previstas foram comparadas com a classe a que realmente pertencem resultando em acerto de 100% (100% das amostras de café verde foram classificadas corretamente considerando-se o modo de produção). Adicionalmente ao que foi apresentado até o momento podemos verificar que neste caso um maior número de variáveis resulta em melhores modelos de classificação.

5.1.2.2 Conjunto de dados para amostras de café verde obtido por RMN

Cientificamente, o café é considerado um alimento nutracêutico (nutricional e farmacêutico). Além da cafeína (1 a 2,5%), a bebida contém sais minerais (3 a 5%), açúcares (35 a 55%), lipídios (10 a 20%), aminoácidos (2%), vitamina PP (0,5%) e ácidos clorogênicos (7 a 9%). Nesse caso investigou-se diferenças em relação a composição do café para os dois modos de produção.

Observando a estrutura do conjunto de dados contendo o gráfico de linhas de todos os espectros de RMN de ^1H sobrepostos (Figura 5.14) verificam-se algumas das diferenças entre os dois modos de produção. A escala representa os números das variáveis (pontos processados do espectro) e não o valor em ppm, normalmente observada no espectro. Assim, inicialmente procurou-se verificar as regiões em que a discriminação é mais acentuada e excluir as regiões que não fornecem informações a respeito da discriminação entre os modos de produção. As regiões excluídas podem ser visualizadas na Figura 5.14. Na região de 1900 a 2200 o pico A é referente ao sinal residual de água em δ 4,83 ppm, que não foi usado na análise quimiométrica por se tratar de uma variável originada pelo procedimento experimental. Dessa forma, sua exclusão não afetou os resultados. A região entre 4000 e 4383 apresenta um pico referente ao padrão TMS e, portanto, foi excluída uma vez que todos os espectros foram ajustados a partir dele. As demais regiões assinaladas no gráfico também foram excluídas por não apresentarem sinais de discriminação entre os modos de produção.

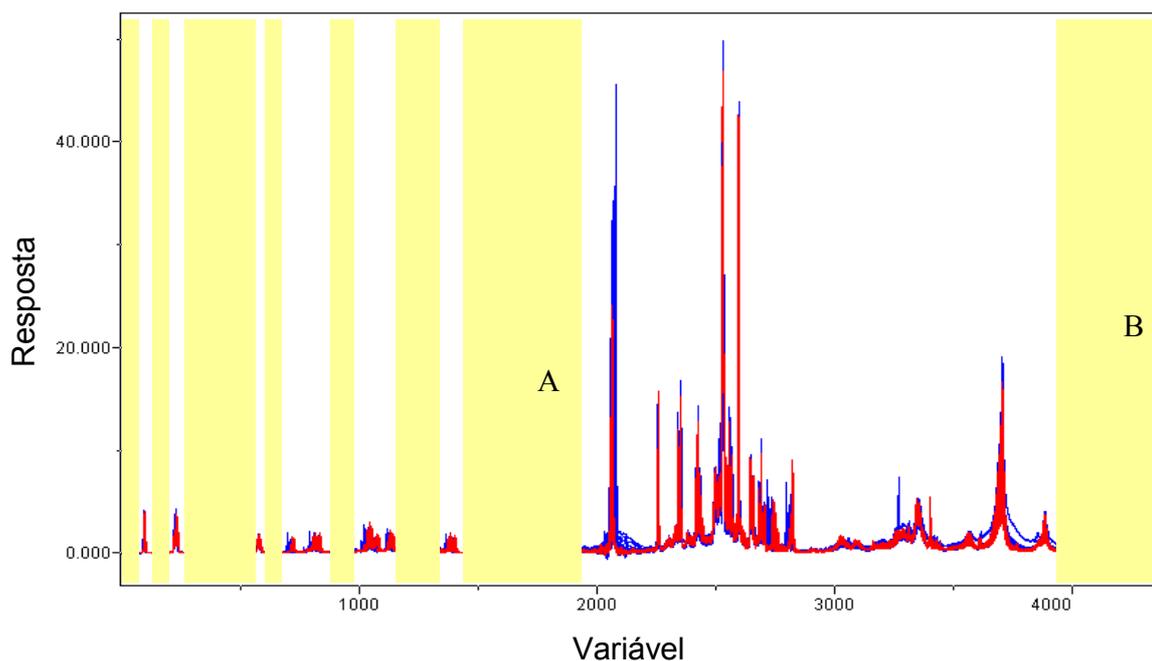


FIGURA 5.14. Gráfico de linhas correspondente aos espectros de RMN de ^1H dos cafés verdes, a região em destaque representa as variáveis que foram excluídas. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

A Figura 5.15 é referente a dois espectros de RMN de ^1H obtido para os dois modos de produção de cafés e embora os espectros se mostrem muito similares eles apresentam diferenças na região entre δ 1,8 e 3,0 ppm, que podem ser melhor visualizadas principalmente nas regiões ampliadas Figura 5.16, as quais contém os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos (A) e aos metílicos da cafeína (B). Entretanto, ainda há dúvidas na atribuição do pico quanto ao composto presente, pois o sinal nessa região pode ser referente tanto ao ácido láctico quanto ao ácido acético. Os os sinais na região de δ 3,0 a 4,6 ppm referem-se a região dos açúcares⁶⁹, os quais não indicam separação entre os modos de produção. A região de δ 5,3 a 5,5 ppm apresenta um sinal que foi atribuído à sacarose e na região entre δ 6,3 e 7,8 ppm os sinais foram atribuídos à região de ácidos clorogênicos⁶⁹. Os sinais na região de δ 8,1 a 9,1 foram identificados como sendo da trigonelina⁶⁹.

A análise visual dos espectros de RMN de ^1H de café de diferentes modos de produção nas Figuras 5.15 e 5.16 já permite notar pequenas diferenças entre os espectros (Figuras com os dados originais).

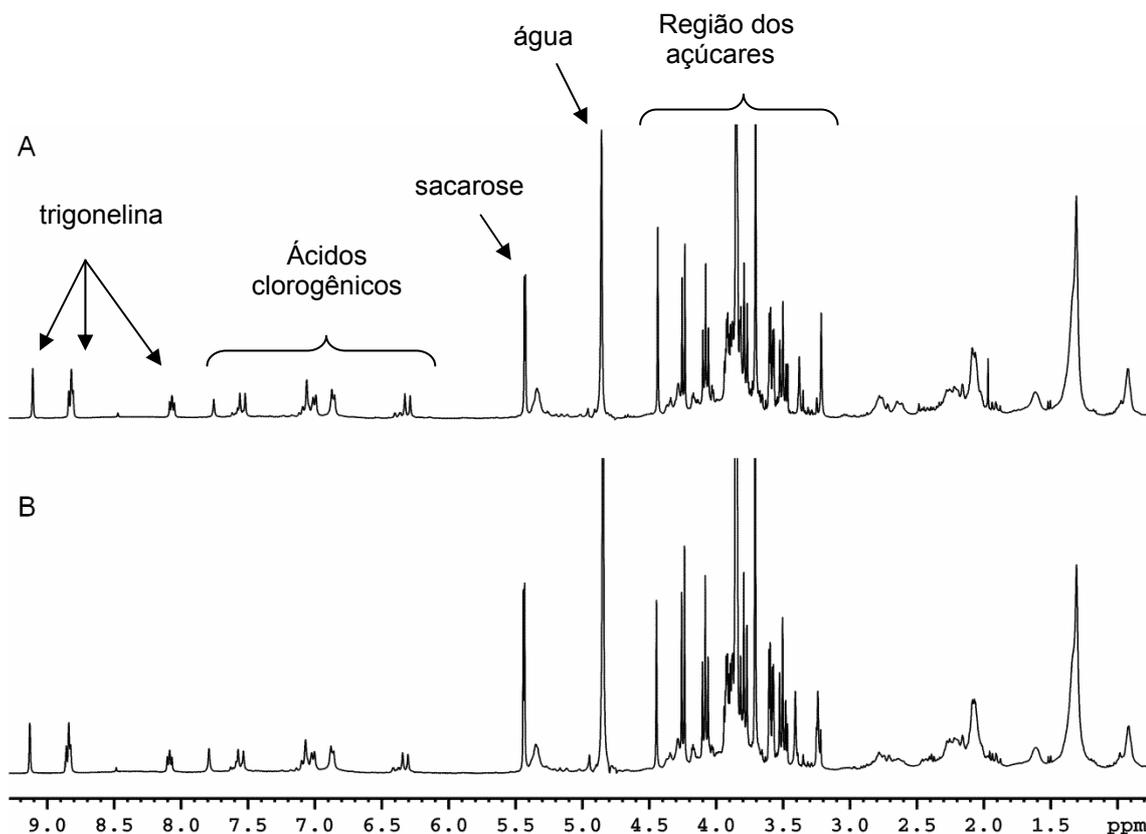


FIGURA 5.15. Espectros de RMN de ^1H dos cafés verdes, Legenda: (A) produzidos organicamente (B) produzidos convencionalmente.

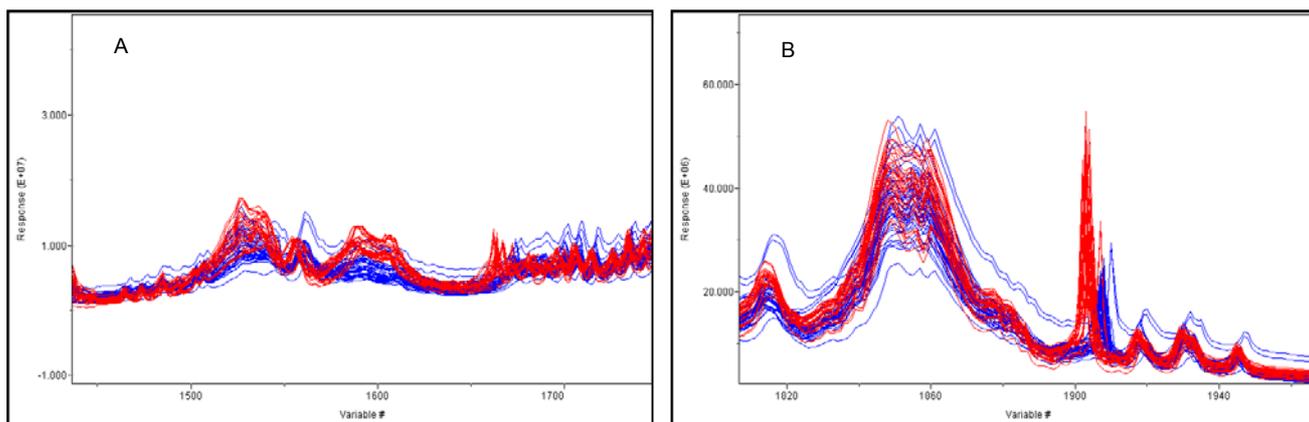


FIGURA 5.16. Ampliação das regiões de 1350 a 1750 (A) e de 1810 a 1970 (B) no gráfico de linhas, mostrando as diferenças nos espectros de ^1H dos cafés cultivados do orgânicamente e convencionalmente. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos orgânicamente.

Na tentativa de obtenção de uma discriminação entre as amostras dos dois modos de produção de café, orgânico e convencional, foram aplicados os métodos PCA e HCA. A análise de componentes principais, realizada nos espectros de ^1H foi feita utilizando-se várias formas de pré-processamentos e transformações matemáticas. Para a análise por componentes principais os dados foram então autoescalados normalizando para um valor máximo de 100, e fazendo-se a primeira derivada a cada 15 pontos do conjunto de dados dos espectros inteiros. Os ruídos foram excluídos.

A análise hierárquica de agrupamentos no conjunto de dados de amostras de café verde para observar alguma característica de agrupamento natural, mostrou uma separação em duas classes e o dendograma resultante pode ser observado na Figura 5.17.

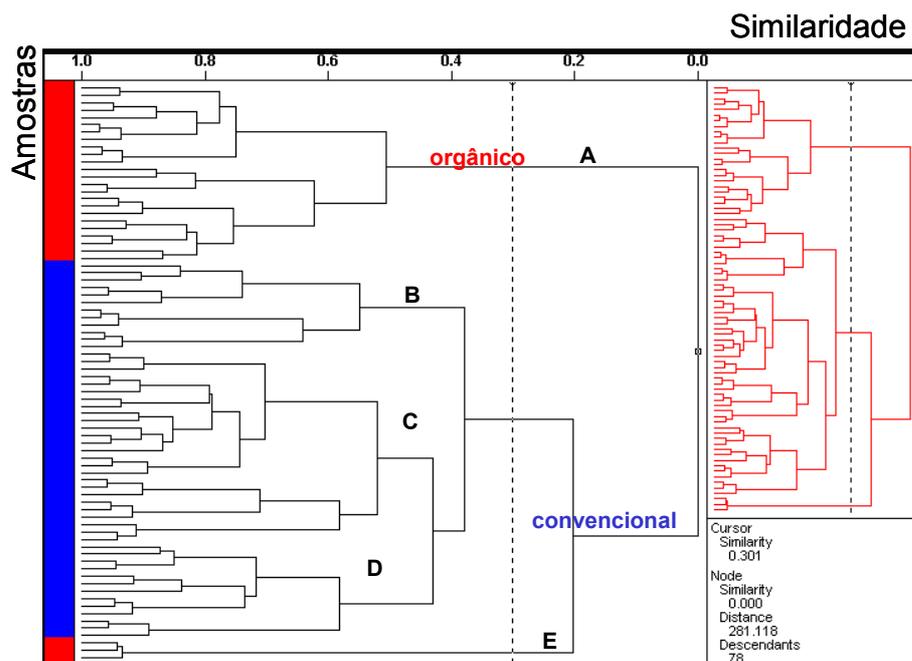


FIGURA 5.17. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas organicamente e convencionalmente. Legenda: A, B, C, D e E – agrupamentos no dendrograma. Dados obtidos por RMN de ^1H .

A classe situada na parte superior do dendrograma contém apenas cafés produzidos organicamente, enquanto que a classe situada na parte inferior do dendrograma contém um pequeno grupo de amostras produzidas organicamente agrupada às demais de produção convencional. A identificação do agrupamento das amostras no dendrograma pode ser melhor visualizada a partir da expansão deste. As Figuras 5.18 5.19 5.20, 5.21 e 5.22 representam as ampliações de agrupamentos indicada pela Figura 5.17.

Com um índice de similaridade em torno de 0,3, observou-se a formação de um grupo para as amostras de café orgânico, um grupo contendo a maioria das amostras convencionais e outro contendo uma amostra, provavelmente com características diferentes, mas que ainda assim é agrupada, com um menor índice de similaridade, de forma correta às amostras convencionais.

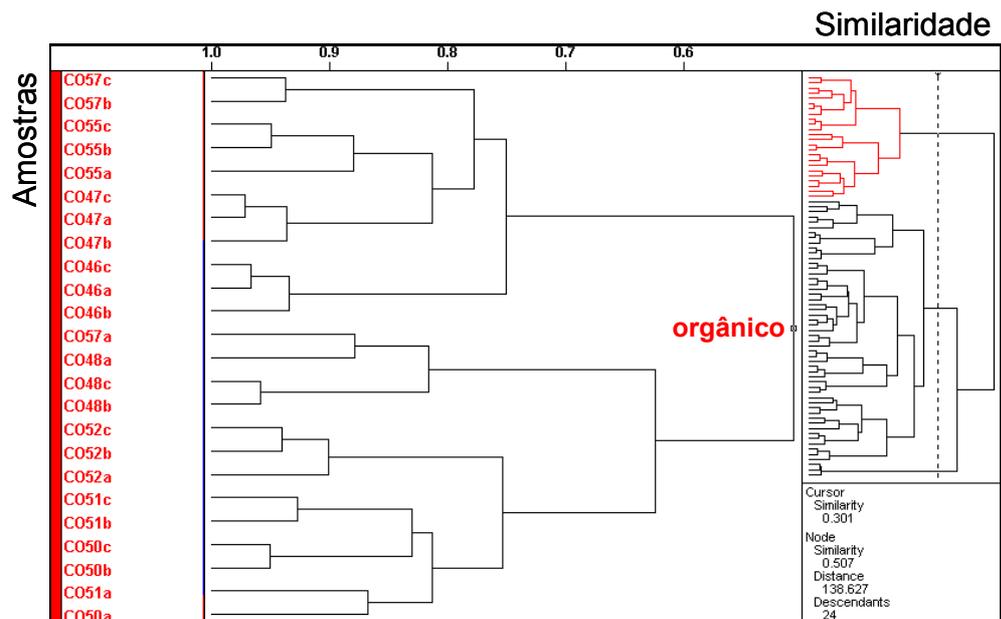


FIGURA 5.18. Ampliação do agrupamento A do dendrograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas organicamente e convencionalmente.

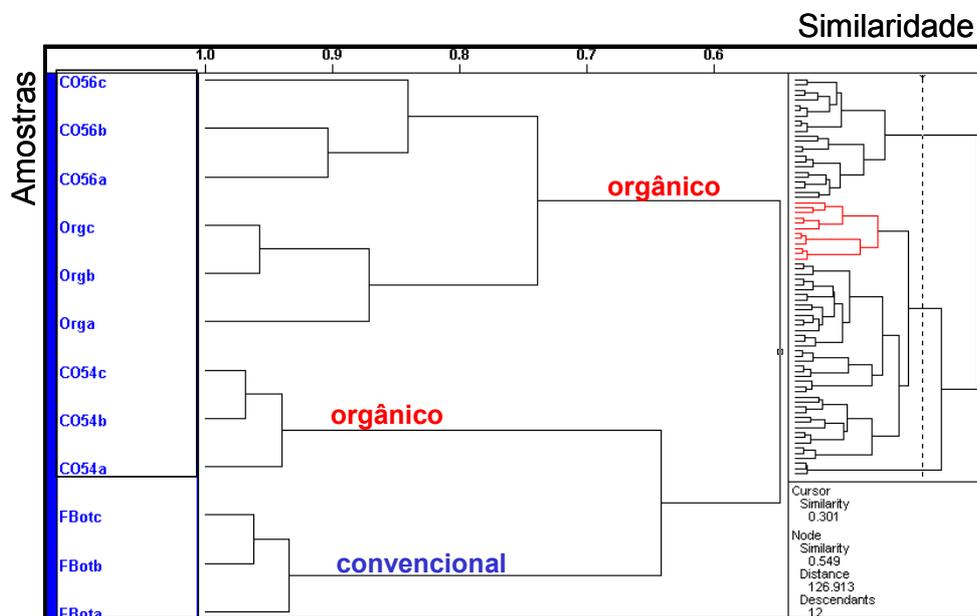


FIGURA 5.19. Ampliação do agrupamento B do dendrograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas organicamente e convencionalmente.

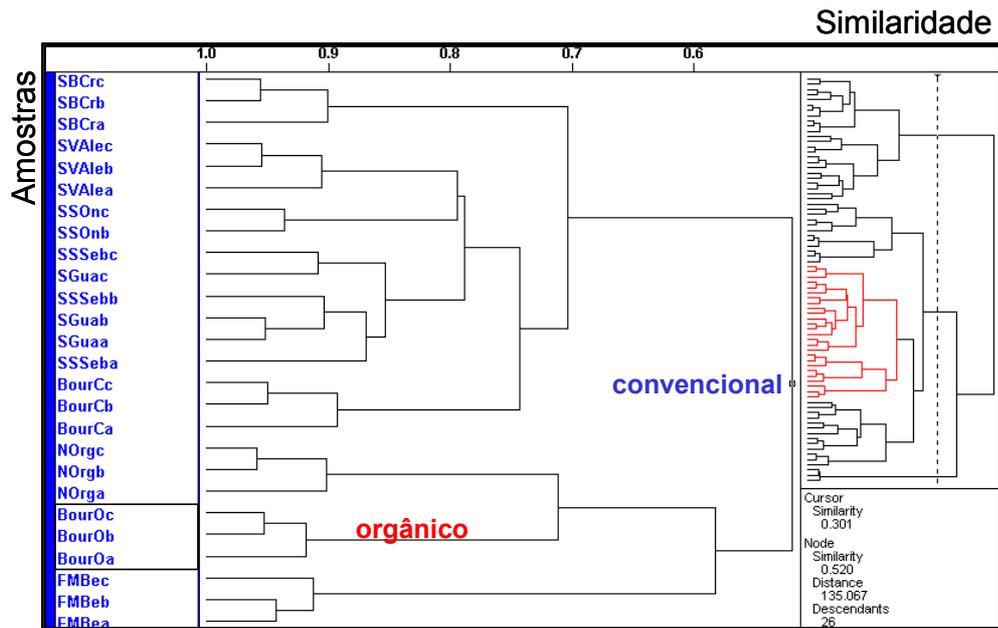


FIGURA 5.20. Ampliação do agrupamento C do dendrograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas organicamente e convencionalmente.

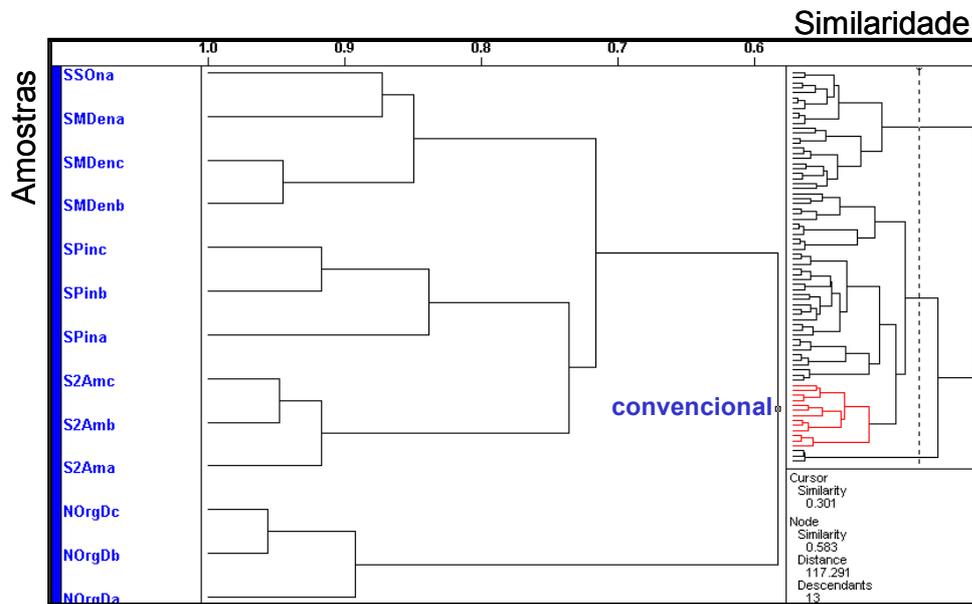


FIGURA 5.21. Ampliação do agrupamento situado na parte inferior do dendrograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas organicamente e convencionalmente.

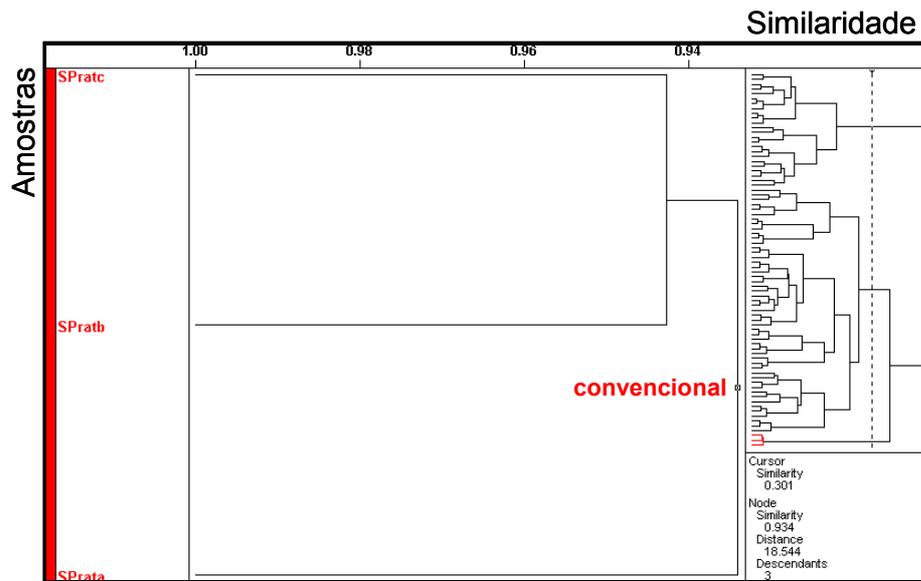


FIGURA 5.22. Ampliação do agrupamento E do dendrograma aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de café verde produzidas organicamente e convencionalmente.

A amostra de café convencional SPrat (16) que foi agrupada às demais com um menor índice de similaridade, indicando maiores diferenças em suas características, apresentou esse comportamento provavelmente devido a uma maior intensidade nos sinais referentes a trigonelina e por alguns sinais de hidrogênio estarem deslocados, como mostra a Figura 5.23. Esse deslocamento de sinais pode ser devido a vários fatores, como por exemplo o pH, concentração e temperatura.

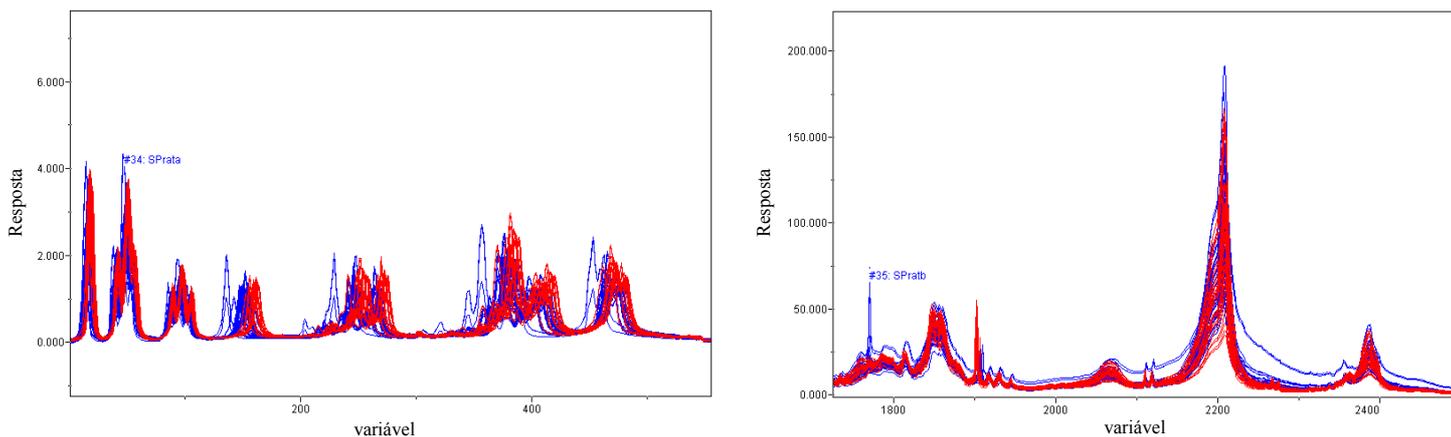


FIGURA 5.23. Gráfico de linhas da matriz mostrando a região espectral aromática, onde se destacam as diferenças de intensidade e deslocamento dos sinais de ^1H da amostra Sprat (16). Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

Uma análise por componentes principais possibilitou a avaliação desse comportamento e facilitou a visualização da estrutura dos dados. Os resultados estão descritos na Figura 5.24. O número ótimo de fatores selecionados foi seis, acumulando 76,6% de variabilidade dos dados e as três primeiras componentes principais explicam 58% da variabilidade total dos dados. A primeira componente é responsável por 28%, a segunda por 18% e a terceira explica 12% da informação total. Dois grupos distintos foram identificados quando os dados foram expostos com relação a primeira e terceira componentes principais.

As amostras de café produzido organicamente estão situadas nos scores negativos de PC1, bem separadas das amostras de café produzido convencionalmente com scores positivos em PC1. Em PC3 a separação entre os grupos é caracterizada com as amostras de café produzido organicamente possuindo scores negativos enquanto que as amostras de café produzido convencionalmente possuem scores positivos nesta PC. Contudo, pode-se verificar que uma amostra de café verde de produção orgânica está situada na mesma região das amostras de produção convencional (Figuras 5.24 e 5.25). Posteriormente será comparado o espectro de RMN de ^1H dessa amostra com o espectro de outra amostra de produção convencional para tentar relacionar as semelhanças e diferenças entre essas.

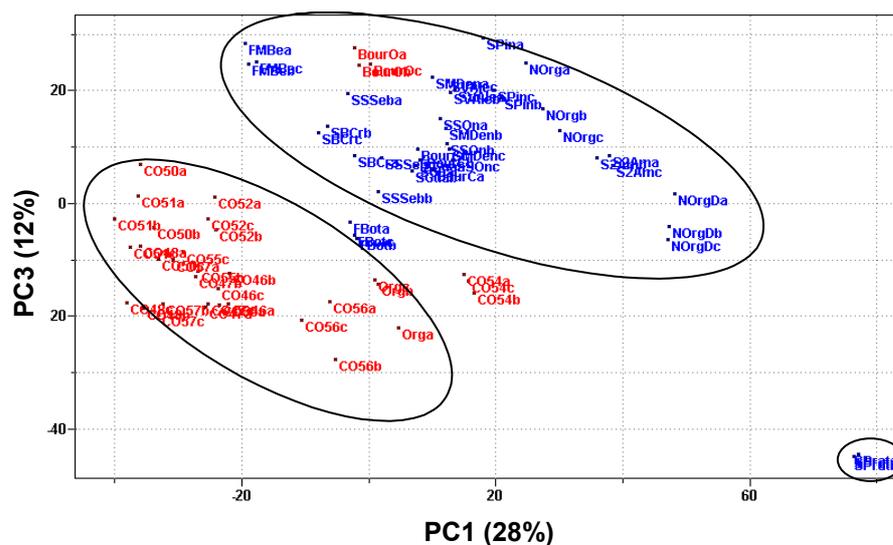


FIGURA 5.24. Gráficos de scores de PC1 versus PC3, para amostras de café verde mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em vermelho) produzido organicamente (em azul) produzido convencionalmente.

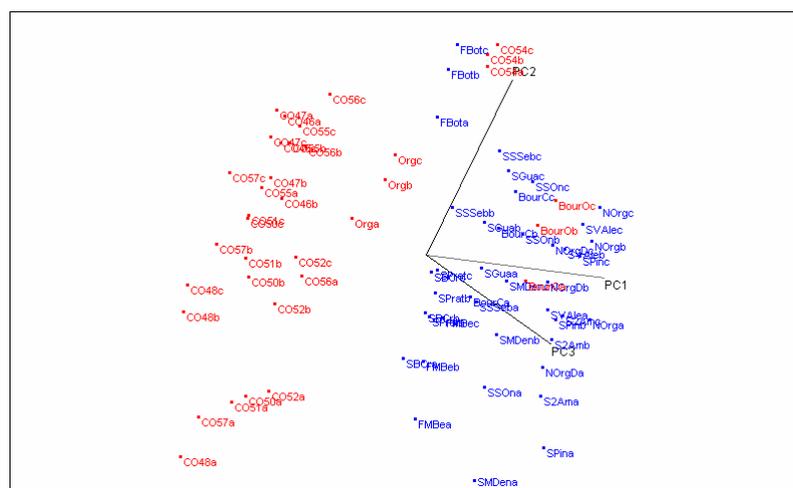


FIGURA 5.25. Gráficos tridimensional de scores, para amostras de café verde mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em vermelho) produzido organicamente (em azul) produzido convencionalmente.

Observando as Figuras 5.24 e 5.25 pode-se verificar que os resultados obtidos por RMN de ^1H são concordantes com os obtidos por ICP OES. A amostra 54 (CO54) apresentou característica semelhante tanto na PCA por ICP OES quanto na PCA por RMN de ^1H .

Em PC1 versus PC3, a amostra de café orgânico Bourbon foi agrupada incorretamente a classe das amostras convencionais. Isso pode ser explicado comparando-se o espectro de RMN de ^1H dessa amostra com o de uma convencional. O espectro dos dois cafés (Figura 5.26) foi ampliado em várias regiões (Figuras 5.27, 5.28 e 5.29), as quais mostram claramente a semelhança entre as amostras. E por apresentarem espectros tão similares, é esperado que fiquem agrupadas no gráfico de scores, explicando seu agrupamento. A comparação dos espectros de RMN de ^1H e os dados de concentração de constituintes inorgânicos por ICP OES para os cafés de produção orgânica e convencional de um mesmo produtor permitem afirmar que não há diferenças entre essas duas amostras, possuindo uma composição química similar. Na Figura 5.26 e 5.28 observa-se que a maior diferença entre os cafés orgânico e convencional ocorre no sinal residual de água em δ 4,83 ppm, que não foi usado na análise quimiométrica por se tratar de uma variável originada pelo procedimento experimental e, portanto, não afetou os resultados.

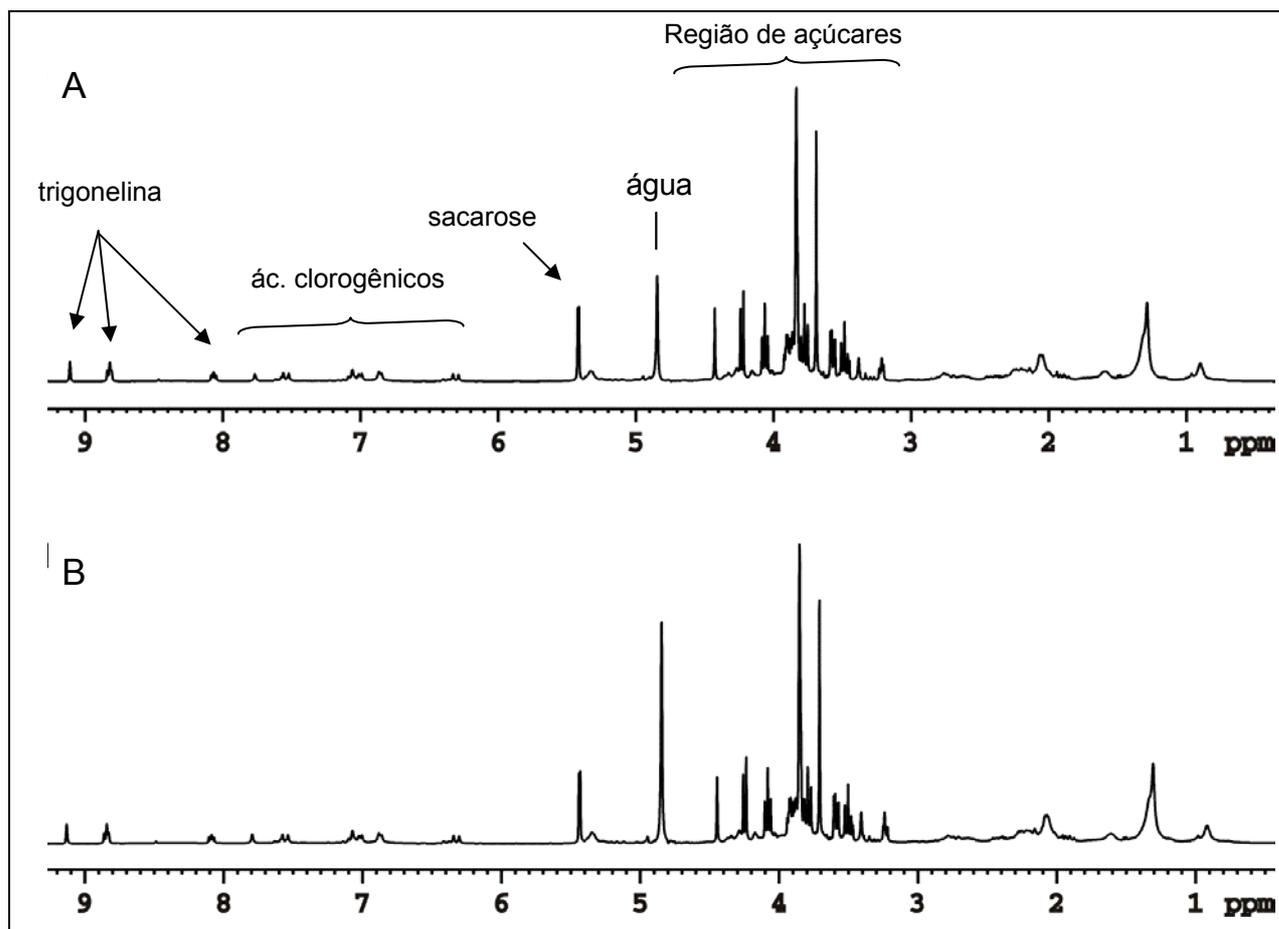


FIGURA 5.26. Espectro de RMN de ^1H de café verde produzido organicamente e convencionalmente. Legenda: (A) Bourbon Orgânico e (B) Bourbon Convencional.

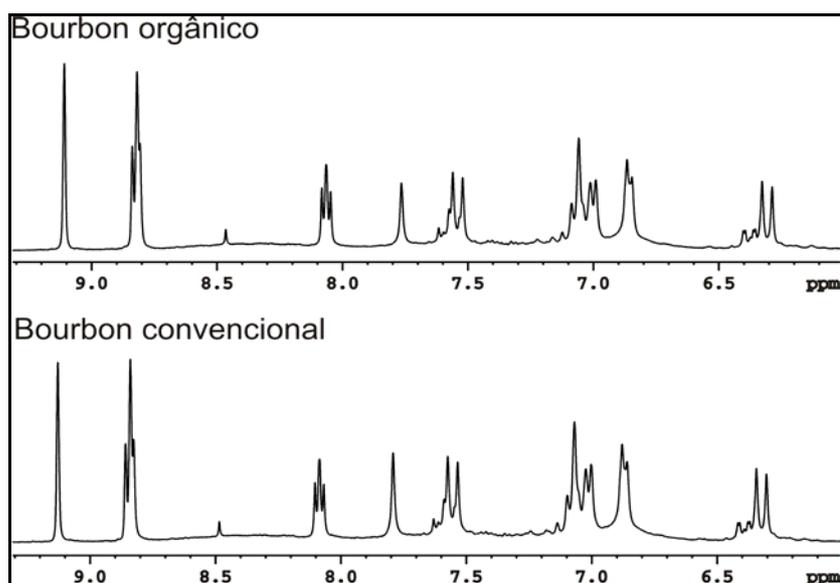


FIGURA 5.27. Região de δ 6,0 - 9,3 ppm dos espectros de RMN de ^1H de cafés verdes produzidos organicamente e convencionalmente.

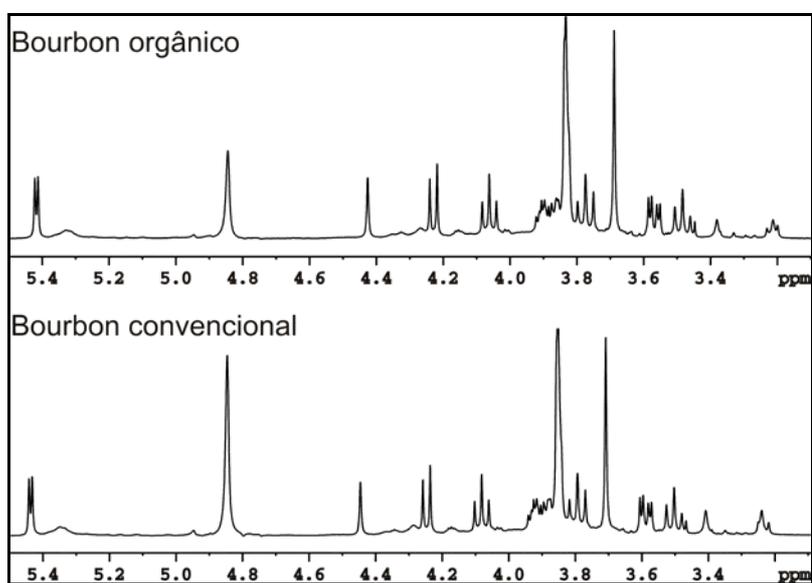


FIGURA 5.28. Região de δ 3,1 - 5,5 ppm dos espectros de RMN de ^1H de cafés verdes produzidos organicamente e convencionalmente.

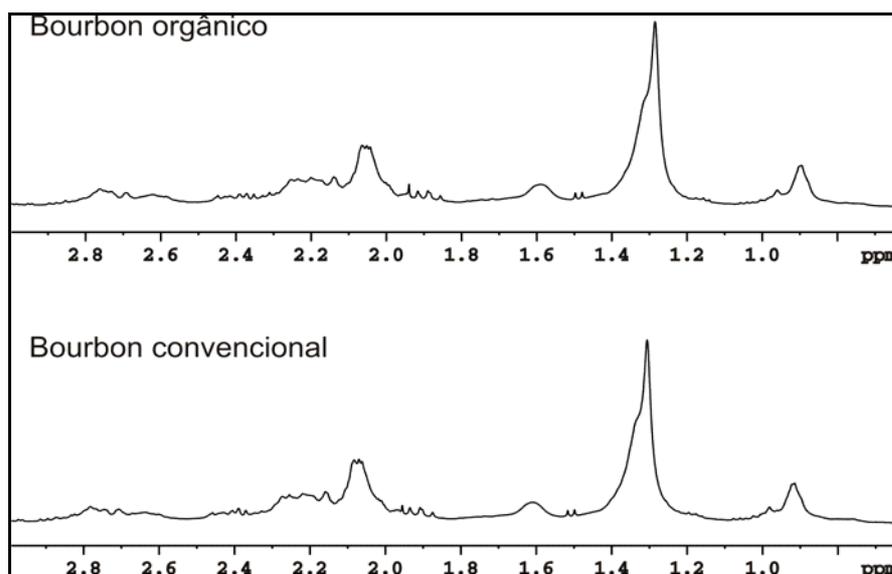


FIGURA 5.29. Região de δ 0,6 - 3,0 ppm dos espectros de RMN de ^1H de cafés verdes produzidos organicamente e convencionalmente.

Os métodos de classificação (KNN e SIMCA) foram usados na mesma matriz de dados utilizada na análise exploratória. Das 26 amostras estudadas, 20 foram utilizadas em triplicata para a construção do modelo e 6 também em triplicata, para a validação externa. Em seguida, a classe ou grupo pertencente a cada amostra foi prevista pelos modelos, dos quais o método KNN apresentou melhor resultado. Entre os modelos de classificação usados para a previsão de amostras teste, o KNN obteve resultados de previsão mais próximos dos valores experimentais do que o SIMCA, demonstrando ser um método de análise mais adequado para o sistema de dados em questão. A Tabela 5.6 mostra os resultados de previsão de classe para as amostras “amostras teste” obtidos pelo método de classificação KNN.

Usando três vizinhos mais próximos (Figura 5.30), as classes previstas foram comparadas com a classe a que realmente pertencem resultando em acerto de 100% (100% das amostras de café verde foram classificadas corretamente considerando-se a procedência) conforme pode ser observado na tabela 5.6.

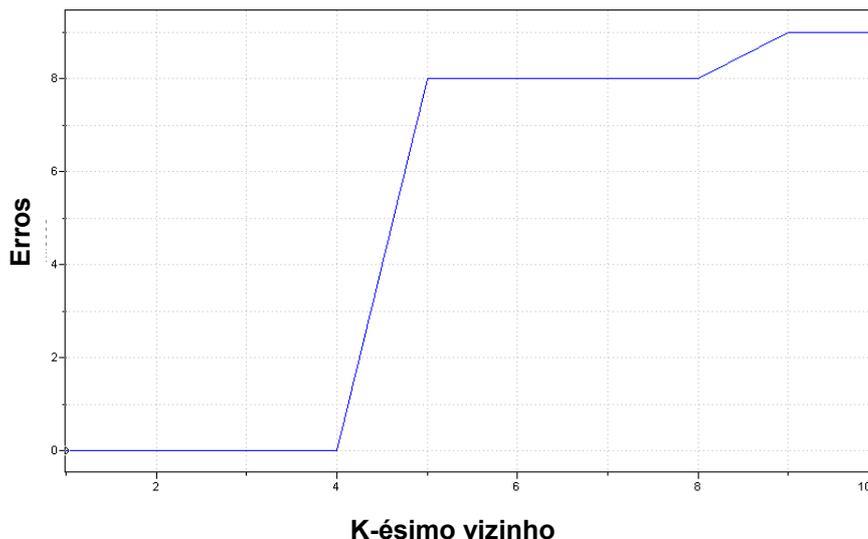


FIGURA 5.30. Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras de café verde para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).

Tabela 5.6 Resultado da previsão de classe obtido a partir do método de KNN para os espectros de RMN de ^1H .

Amostra	Real	Prevista
NOrgDa	1	1
NOrgDb	1	1
NOrgDc	1	1
S2Ama	1	1
S2Amb	1	1
S2Amc	1	1
SMDena	1	1
SMDenb	1	1
SMDenc	1	1
CO48a	2	2
CO48b	2	2
CO48c	2	2
CO50a	2	2
CO50b	2	2
CO50c	2	2
CO55a	2	2
CO55b	2	2
CO55c	2	2

5.2 Análise quimiométrica dos dados para amostras de verduras e legumes

5.2.1 Conjunto de dados para amostras de alface

Uma observação inicial da estrutura do conjunto de dados na Figura 5.31 mostra que a maior parte das variáveis indica diferenças claras entre os dois modos de produção. Assim, inicialmente aplicou-se um HCA no conjunto de dados de amostras de alface para observar alguma característica de agrupamento natural. O dendograma resultante pode ser observado na Figura 5.32.

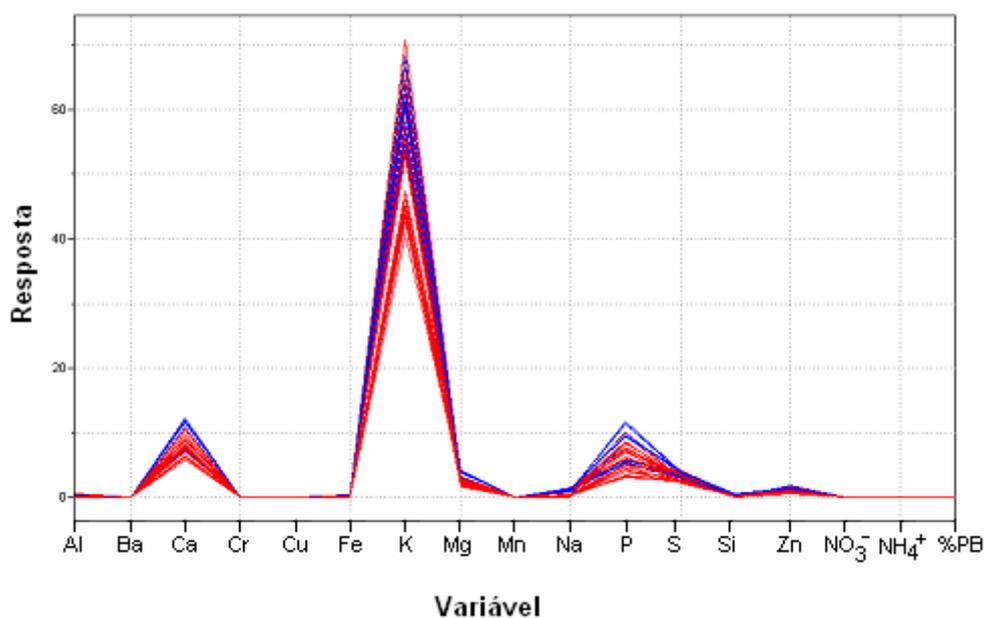


FIGURA 5.31. Gráfico de linhas correspondente à concentração de constituintes inorgânicos determinados por ICP OES em amostras de alface. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

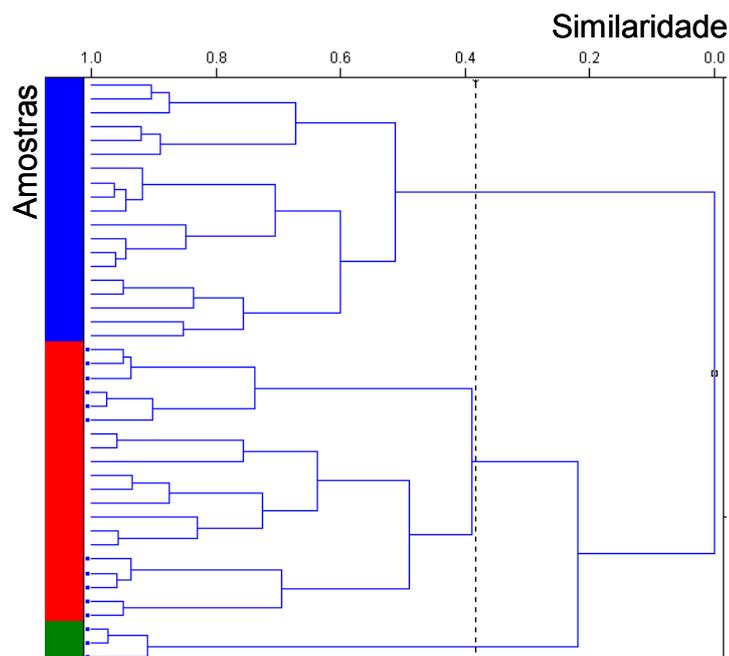


FIGURA 5.32. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de alface produzido organicamente e convencionalmente. Os pontos assinalados abaixo e no centro mostram o grupo com alface produzido convencionalmente.

Dois agrupamentos separados aparecem com similaridade de 0,2, um superior contendo amostras de alface produzido organicamente e um na parte inferior, marcado com pontos no fundo, contendo amostras de alface produzido convencionalmente. No centro do agrupamento inferior observa-se um pequeno agrupamento contendo amostras de alface produzido organicamente agrupadas incorretamente. Desta forma, a tentativa de agrupar as amostras pelo modo de produção foi mal sucedida por essa técnica.

A fim de avaliar esse comportamento e visualizar a estrutura dos dados, uma análise por componentes principais foi feita e os resultados estão descritos na Figura 5.33.

A análise por componentes principais demonstrou que um pequeno número de variáveis explica a variabilidade total dos dados, i.e. as 3 primeiras componentes principais explicam 73% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 39%, a segunda por 20% e a terceira explica 14% da informação total. Dois grupos são identificados quando os dados foram expostos com relação à primeira e terceira componentes principais.

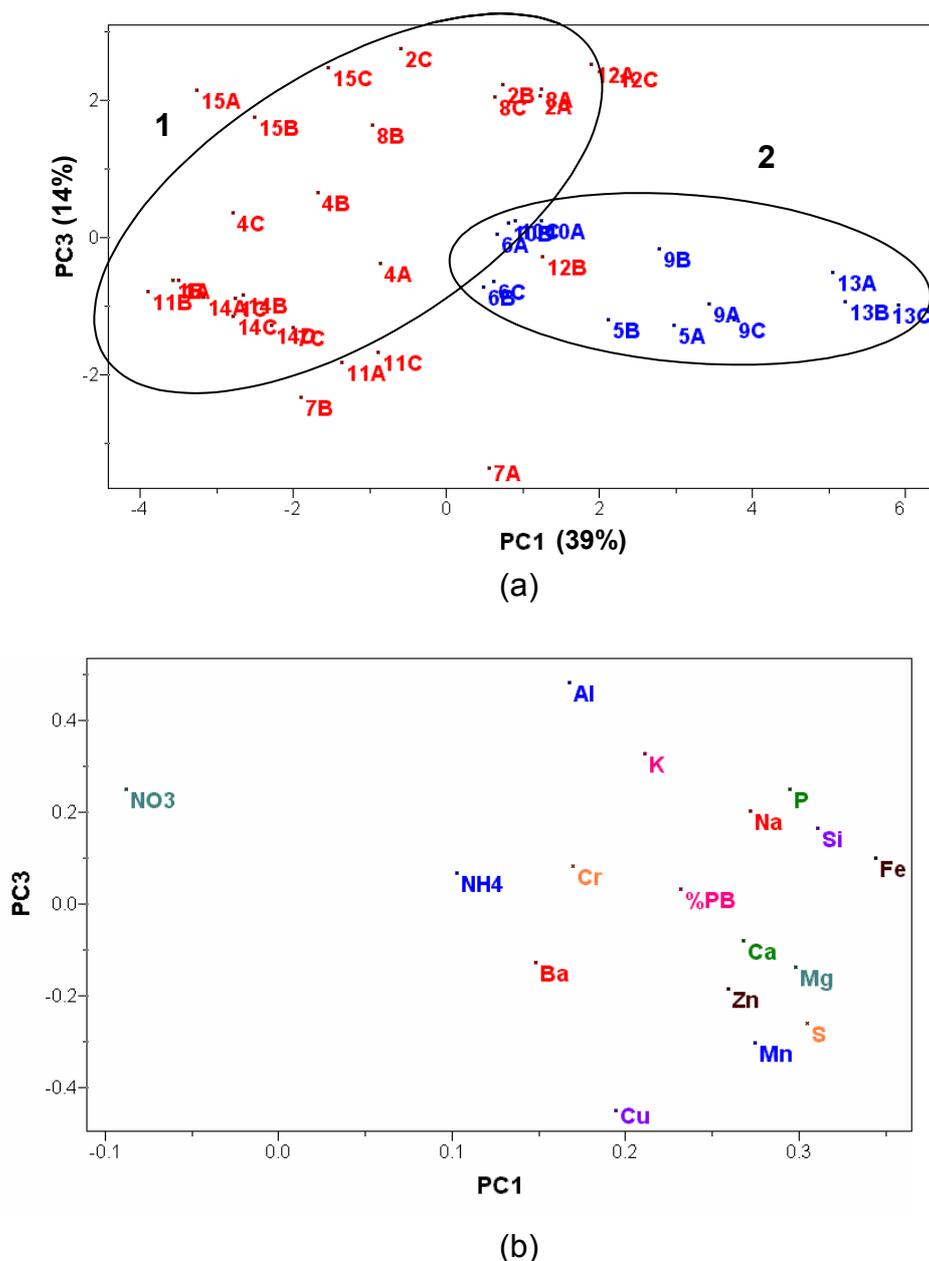


FIGURA 5.33. Gráficos de PC1 *versus* PC3, (a) scores e (b) loadings para amostras de alface mostrando a diferenciação entre os modos de produção. Legenda: (1) produzido organicamente e (2) produzido convencionalmente.

As amostras de alface produzidas organicamente (1) estão situadas nos scores negativos de PC1, bem separadas das amostras de alface produzidas convencionalmente (2) com scores positivos em PC1. As variáveis Ca, Fe, Mg, Na e S foram as variáveis com loadings mais positivos em PC1, enquanto NO_3^- possui os loadings mais negativos nesta PC. Assim, as amostras de alface produzidas organicamente são geralmente bem caracterizados por valores relativamente altos

de NO_3^- e baixos valores de Ca, Fe, Mg, Na e S. A recíproca é verdadeira para o grupo de alfaces produzidos convencionalmente. Ambos os tipos de alface apresentam quantidades médias dos elementos com loadings nulos em PC1, isto é, possuem quantidades similares dos elementos Ba, Cr, %PB (percentual de proteína bruta) e NH_4^+ . De acordo com sua proximidade Ca, Mg e S fornecem o mesmo tipo de informação. O mesmo pode ser mencionado sobre as variáveis Na, P e Si. As quatro variáveis mais discriminantes foram NO_3^- , Fe, S e Si. Os resultados mostrados na Tabela 5.7 indicam que utilizando apenas estas variáveis, as amostras de alface podem ser classificadas pelo modo de produção.

Tabela 5.7 Peso das variáveis na diferenciação entre alface produzida organicamente e convencionalmente e por produtor.

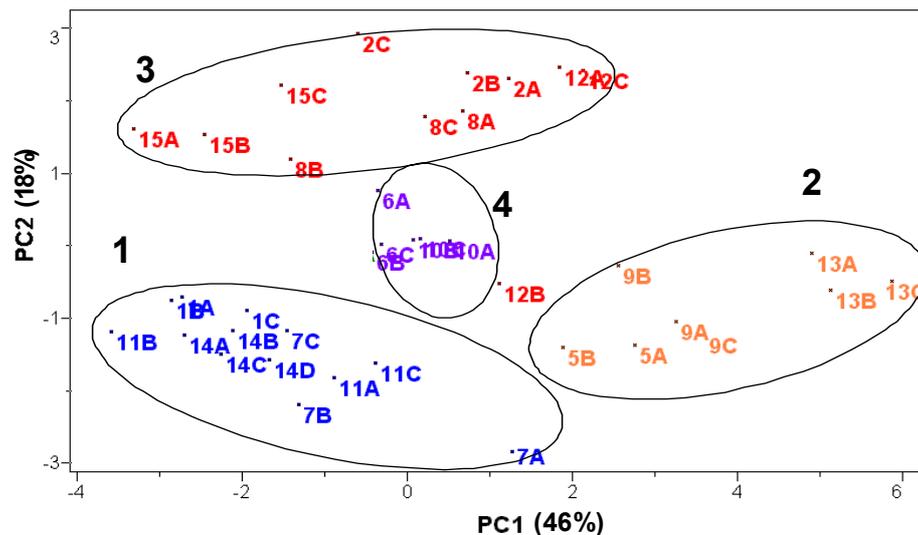
Variável	PC1	PC3
Al	0,16687	0,48639
Ba	0,14769	-0,12562
Ca	0,26702	-0,07743
Cr	0,16897	0,08505
Cu	0,19403	-0,44915
Fe	0,34334	0,10144
K	0,21022	0,32985
Mg	0,29740	-0,13467
Mn	0,27430	-0,30187
Na	0,27130	0,20621
P	0,29370	0,25264
S	0,30395	-0,25930
Si	0,30976	-0,16791
Zn	0,25886	-0,18178
%PB	0,23150	0,03607
NO_3^-	-0,08833	0,25172
NH_4^+	0,10235	0,06960

Uma nova classificação para as amostras de alface foi avaliada por PCA. Nesse caso, o objetivo foi a avaliação dos perfis minerais dos produtos provenientes de diferentes produtores da região de São Carlos, Araraquara, Campinas e São Paulo.

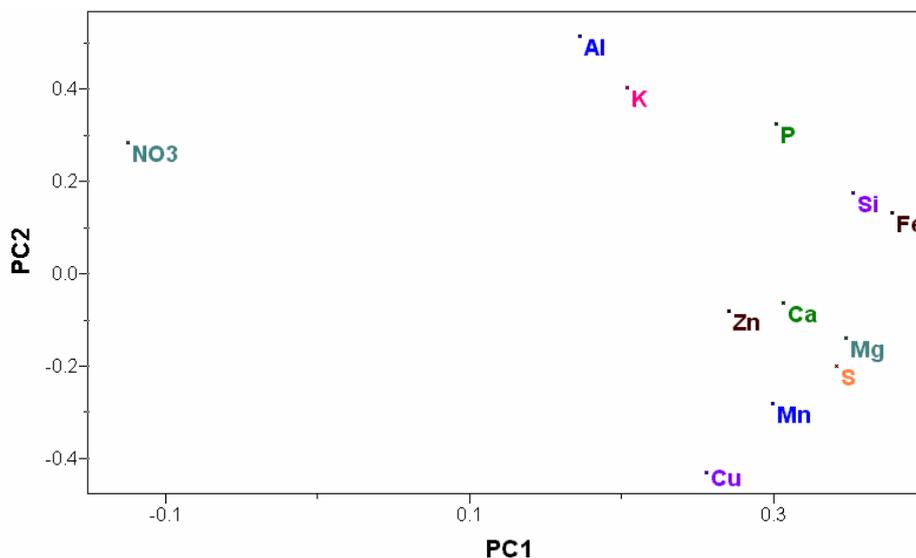
A Figura 5.34 mostra os gráficos de scores e loadings de PC1 *versus* PC2, os quais fornecem a melhor visualização da separação entre os quatro grupos de amostras.

As três primeiras componentes principais explicam 76% da variabilidade total dos dados. Quatro grupos podem ser sugeridos baseados na distribuição das amostras ao longo de PC1, que explica a maioria da variabilidade, ao redor de 46%. A segunda componente contém 18% e a terceira 11% do total de informação. Um grupo, denominado como (1), com scores negativos em PC1, composto por alface produzido organicamente na região de Araraquara; outro denominado como (2) com scores positivos na PC1 composto por alface produzido convencionalmente na região de São Carlos e um outro com scores nulos em PC1 e em PC2 denominado como (4) composto por alface produzido convencionalmente na região de São Paulo. Um terceiro grupo é sugerido baseado na distribuição das amostras ao longo da PC2 denominado com (3) com scores positivos na PC2 em relação aos demais grupos, composto por alface produzido organicamente na região de Campinas.

Dessa forma pode-se afirmar que para o conjunto de dados estudado o agrupamento de amostras denominado por (1) se caracteriza por menor concentração de todas variáveis e altas concentrações de nitrato, a recíproca é verdadeira para o agrupamento de amostras denominado por (2). O agrupamento denominado por (3) é caracterizado por possuir a maior concentração de nitrato, Al e K em relação às demais e o agrupamento denominado por (4) é caracterizado por possuir concentração média de todas as variáveis. Portanto, a quantidade de metais pode estar relacionada tanto com a origem geográfica das amostras como com o modo de produção.



(a)



(b)

FIGURA 5.34. Gráficos de PC1 *versus* PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de alface mostrando diferenciação entre produtores. Legenda: (1) Araraquara, (2) São Carlos, (3) Campinas e (4) São Paulo.

Os maiores teores de nitrato encontrados nos alimentos organicamente produzidos são concordantes com os resultados obtidos por MALMALRET¹² e colaboradores e De MARTIN & RESTANI¹³. Entretanto, os teores encontrados em todas as amostras estão dentro do limite permitido pela Organização Mundial de Saúde. Outros elementos que contribuem para o acúmulo de nitrato estão relacionados ao ambiente, fatores genéticos e ao manejo utilizado. Sabe-se, por

exemplo, que o nitrato acumula mais intensamente sob baixa luminosidade (dias nublados e curtos, no período de inverno, em locais sombreados e pela manhã). Os fatores genéticos são responsáveis pelas variações entre espécies e cultivares expostas à mesma condição de cultivo. Além disso, o sistema de manejo (orgânico, convencional e hidropônico) pode causar alterações nos teores de nitrato na planta devido ao uso excessivo de adubos orgânicos de animais (fezes por exemplo). O nitrato ingerido passa à corrente sanguínea podendo, então, reduzir-se a nitritos. Esses sim são nocivos e tornam-se ainda mais perigosos quando combinados com aminas, formando as nitrosaminas, substâncias potencialmente carcinogênicas. Tal reação pode realizar-se especialmente em meio ácido do suco gástrico, ou seja, no estômago. Dessa forma, o monitoramento dessas substâncias é essencial para garantir a qualidade dos alimentos consumidos pela população. Esses resultados indicam que é preciso orientação mais adequada aos produtores sobre o manejo do nitrogênio, sobretudo, em sistemas orgânicos, além de informação aos consumidores de como os alimentos são produzidos em cada sistema, permitindo uma escolha de produtos mais saudáveis.

Considerando os constituintes minerais observou-se que os alimentos convencionalmente produzidos apresentaram teores mais elevados. Os minerais K e P foram significativamente menores no solo de manejo orgânico sendo explicado de acordo com GOSLING & SHEPHERD¹⁷ que os sistemas orgânicos possuem reservas mínimas desses nutrientes e requerem constantes adições para evitar que, em longo prazo, a fertilidade do solo diminua. Em verdade, os parâmetros para determinação da qualidade nutricional são multifatoriais, por isso condições de solo, clima, variabilidade genética mesmo dentro de uma mesma variedade, poderiam mostrar diferenças significativas entre os modos de produção convencional e o orgânico.

Constatado que as variáveis selecionadas podem discriminar razoavelmente as amostras de alface de acordo com o modo de produção, o método supervisionado de reconhecimento de padrões KNN foi utilizado para se construir um modelo de classificação (Figura 5.35). Usando três vizinhos mais próximos, as classes previstas foram comparadas com a classe a que realmente pertencem resultando em acerto de 100% (100% das amostras de alface foram classificadas corretamente considerando-se o modo de produção, Tabela 5.8).

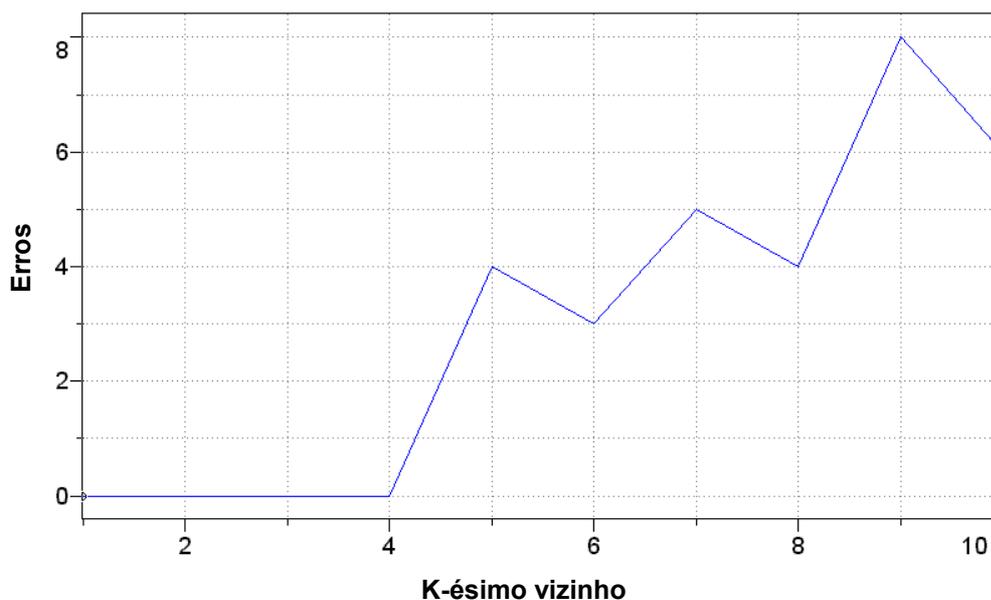


FIGURA 5.35. Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras alface para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).

Tabela 5.8 Resultado da previsão de classe obtido a partir do método de KNN para os dados de alface.

Amostra	Real	Prevista
13A	1	1
13B	1	1
13C	1	1
14A	2	2
14B	2	2
14C	2	2
14D	2	2

5.2.2 Conjunto de dados para amostras de verduras e legumes

Uma observação inicial da estrutura do conjunto de dados na Figura 5.36 mostra que a maior parte das variáveis não indica diferenças claras entre os dois modos de produção. Assim, inicialmente aplicou-se um HCA no conjunto de

dados de amostras de verduras e legumes para observar alguma característica de agrupamento natural.

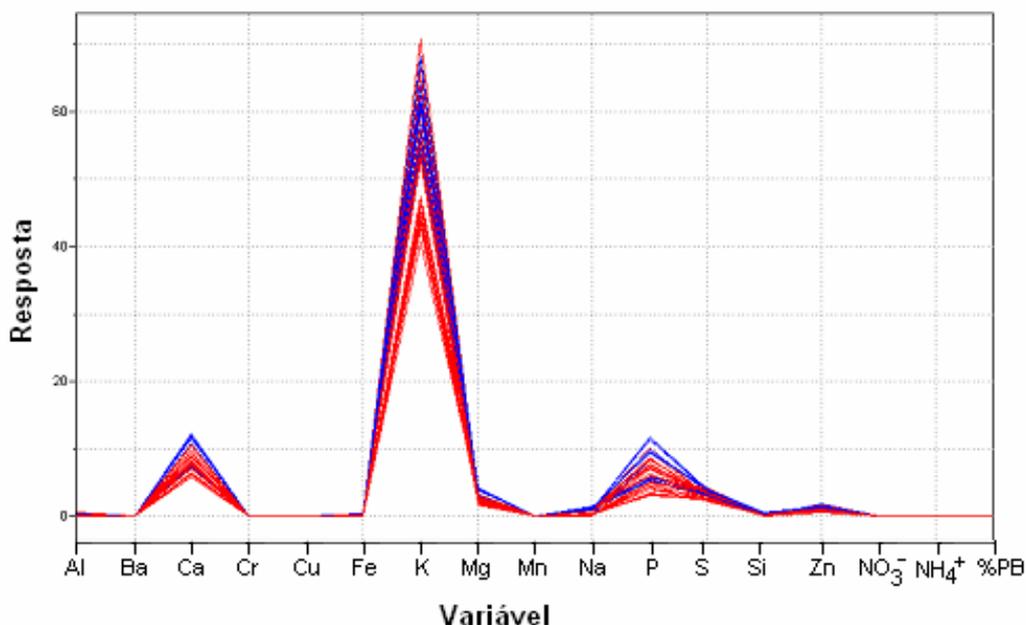
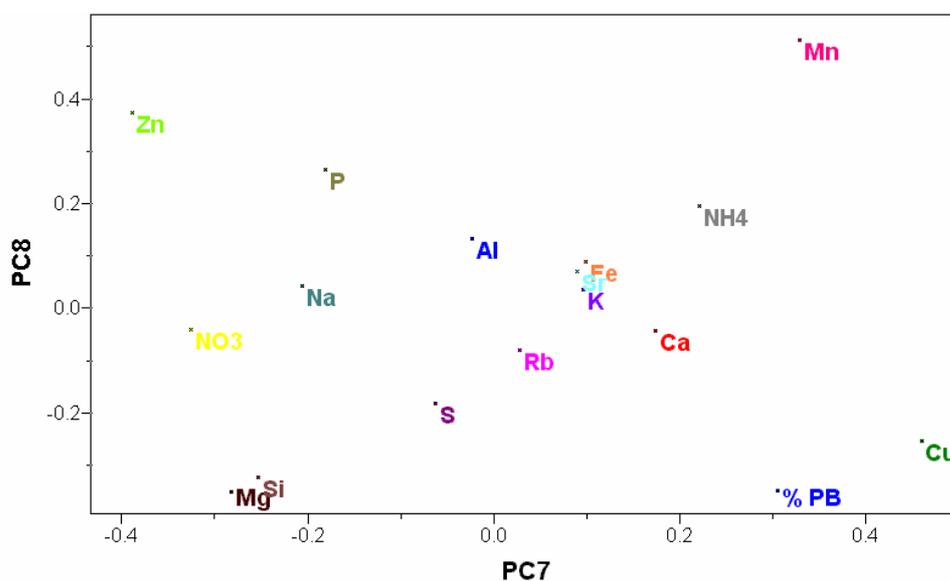
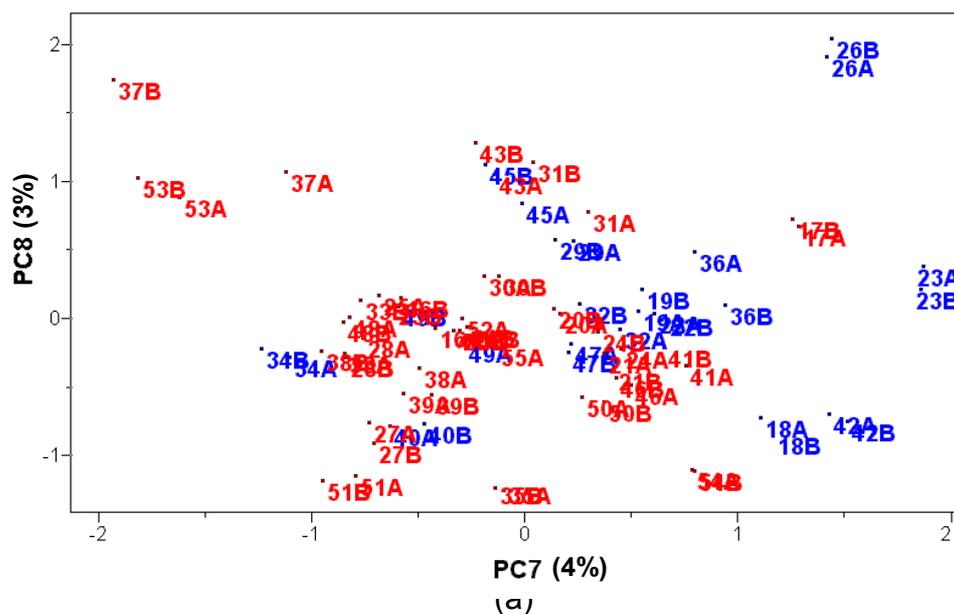


FIGURA 5.36. Gráfico de linhas correspondente à concentração de constituintes inorgânicos determinados por ICP OES em amostras de verduras e legumes. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

A análise hierárquica de agrupamentos aplicada no conjunto de dados de amostras de verduras e legumes digeridas não foi bem sucedida indicando que não há similaridades entre grupos de amostras e, portanto, foi omitida.

Para uma avaliação dos perfis minerais dos produtos originados dos modos de produção orgânico (1) e convencional (2) e visualizar a estrutura dos dados, realizou-se uma análise por componentes principais e os resultados estão descritos na Figura 5.37.



(b)

FIGURA 5.37. Gráficos de PC7 versus PC8, (a) scores e (b) loadings para amostras de verduras e legumes mostrando a diferenciação entre os modos de produção. Legenda: (em vermelho) produzido organicamente e (em azul) produzido convencionalmente.

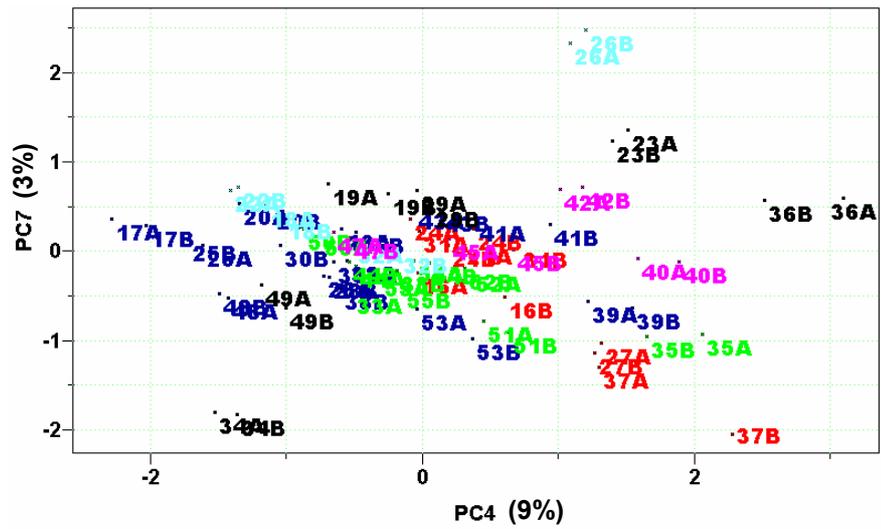
A análise por componentes principais demonstrou que é necessário um grande número de variáveis para explicar a variabilidade total dos dados, as 8 primeiras componentes principais explicam cerca de 90% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 37%, a segunda por 15%, a terceira por

10% e a quarta explica 9% da informação total. A sétima e oitava componentes principais, que apresentaram melhor discriminação, explicam apenas 4 e 3% da variabilidade total, respectivamente. Nenhum agrupamento visual distinto aparece quando os dados foram expostos com relação à PC7 *versus* PC8. Portanto, não podemos afirmar que haja separação entre os modos de produção para o conjunto de dados avaliado. Contudo trata-se um grupo muito diversificado de amostras, possuindo constituições minerais distintas.

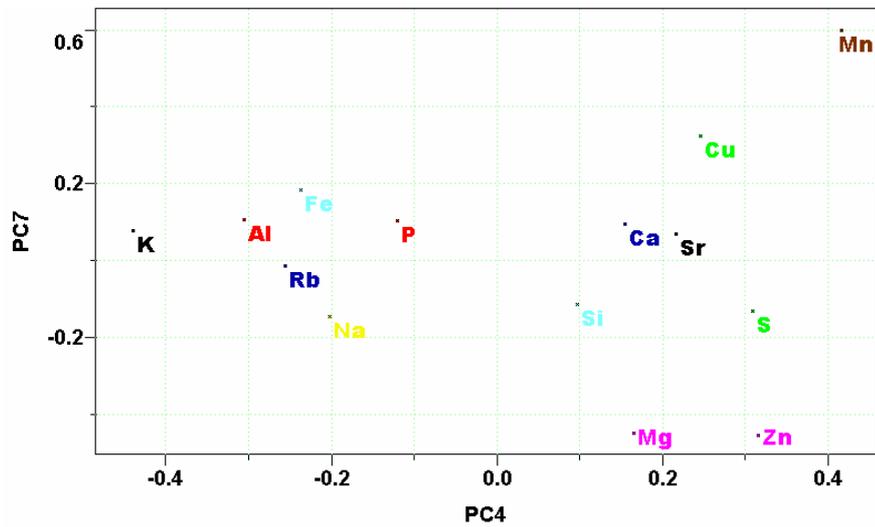
Entretanto podemos fazer algumas considerações a respeito dos dados contidos na Figura 5.37, por exemplo, o perfil dos *loadings* em PC7 mostra valores negativos para a variável Mg, Na, NO_3^- e Zn, indicando que maiores quantidades deste elemento pode caracterizar algumas amostras produzidas organicamente. Em PC8 não existe separação entre os grupos. Assim, as amostras produzidas organicamente sugerem uma tendência de valores relativamente altos de Mg, Na, NO_3^- , S e Zn e baixos valores de Cu e Mn.

Tentativas de diferenciação por produtor foram mal sucedidas como pode ser visualizado na Figura 5.38. Isso pode ser relacionado ao fato de que todas as amostras foram adquiridas em pequeno número em regiões próximas e, portanto, provenientes de solos com características semelhantes. Além disso, trata-se de um conjunto de dados com diferentes tipos de amostras, como por exemplo, cenoura e almeirão, o que pode prejudicar tal diferenciação. Porém, os dados indicam que o tipo de solo tem grande influência nos teores de constituintes inorgânicos encontrados nas amostras e apenas com as variáveis empregadas não foi possível a diferenciação por produtor.

Outras análises foram feitas, uma considerando apenas as verduras e outra considerando apenas os legumes. Entretanto as tentativas para relacionar a quantidade de metais com o modo de produção (produzidos organicamente e convencionalmente) foram mal sucedidas tanto para o grupo de dados de legumes quanto para o de verduras. Como apresentaram gráficos com perfis semelhantes aos gráficos mostrados anteriormente julgou-se desnecessária a apresentação destes. A dificuldade de separação pode ser devido às características do solo onde tais amostras foram produzidas serem semelhantes dificultando a diferenciação, como mencionado anteriormente. Tal dificuldade pode ainda estar relacionada ao grupo de cada conjunto de dados possuir um número de amostras insuficiente para a discriminação.



(a)



(b)

FIGURA 5.38. Gráfico de PC4 versus PC7, (a) scores e (b) loadings de amostras de verduras e legumes mostrando a diferenciação entre produtores.

5.3 Análise quimiométrica dos dados para amostras de açúcar

5.3.1 Conjunto de dados para amostras de açúcar obtido por ICP OES

Dentro do universo de produtos orgânicos, o açúcar é o terceiro mais importante do país, perdendo apenas para as hortaliças e o café. Uma observação inicial da estrutura do conjunto de dados na Figura 5.39 mostra que a maior parte das variáveis indica diferenças claras apenas entre o refino. Nessa figura pode-se observar que as amostras de açúcar mascavo possuem altos valores de todas as variáveis. Assim, inicialmente aplicou-se um HCA (Figura 5.40) no conjunto de dados de amostras de açúcar para observar alguma característica natural de agrupamento. A análise hierárquica de agrupamentos aplicada no conjunto de dados de amostras açúcar bem sucedida considerando o refino, entretanto foi mal sucedida com relação ao modo de produção indicando que não há similaridades entre grupos de amostras.

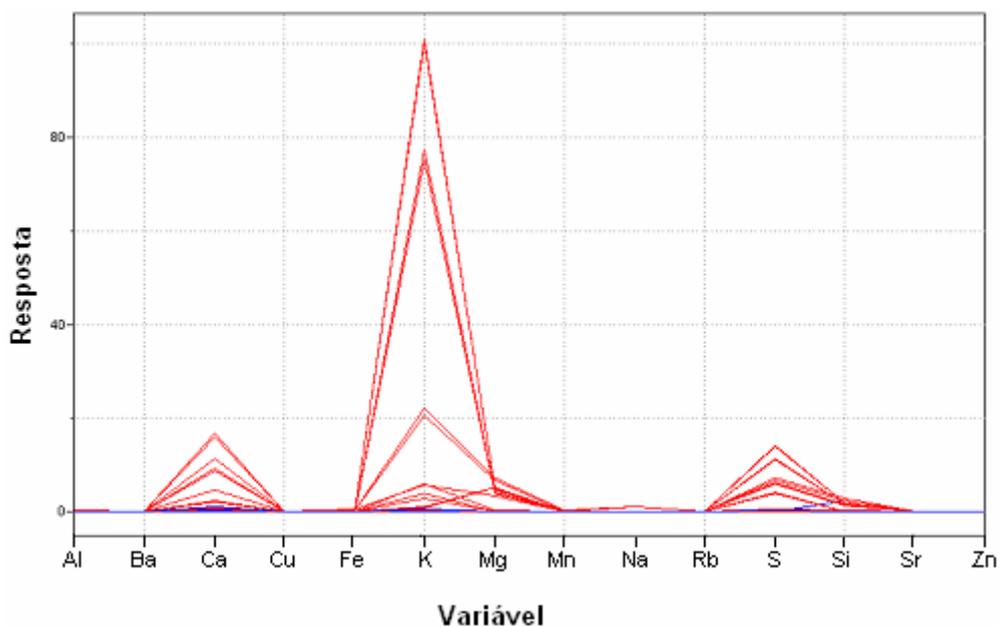


FIGURA 5.39. Gráfico de linhas correspondente à concentração de constituintes inorgânicos determinados por ICP OES em amostras de açúcar. Legenda: (em azul) cristal e refinado (em vermelho) mascavo.

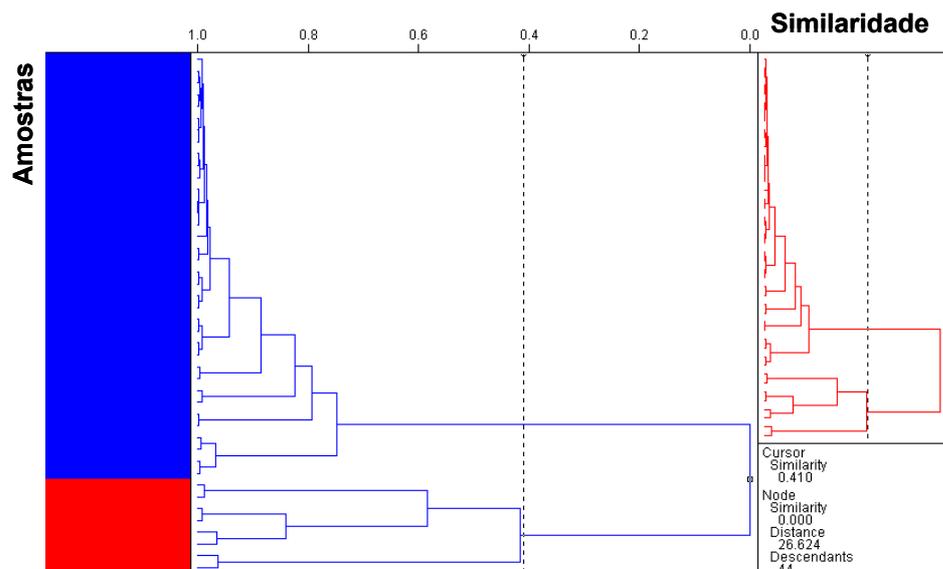
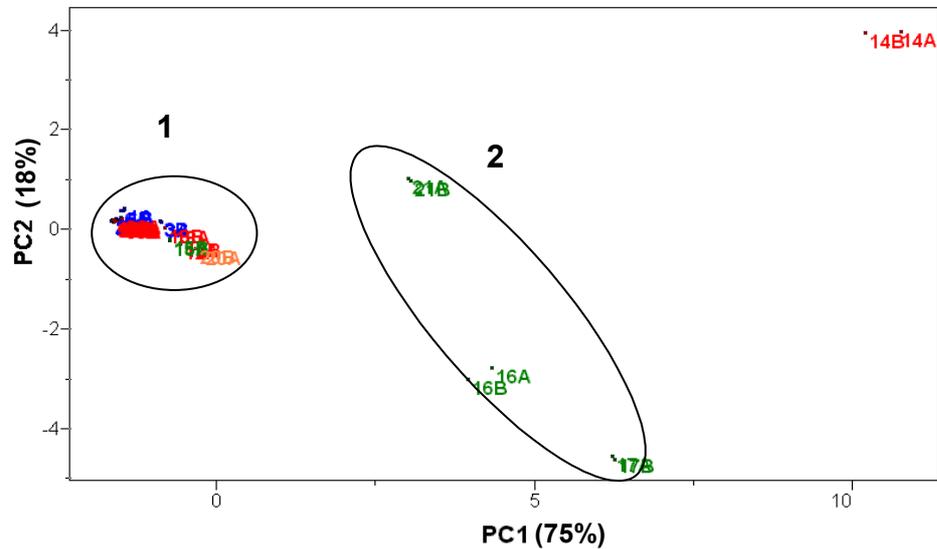


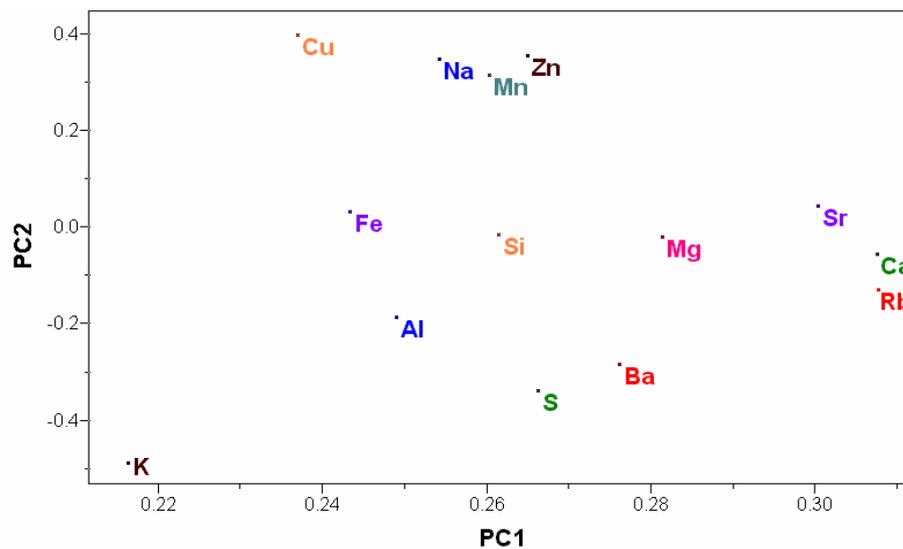
FIGURA 5.40. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de açúcar por refino. A região destacada em vermelho mostra o grupo com açúcar mascavo.

Uma análise por componentes principais objetivando a separação por refino é descrita na Figura 5.41. A PCA demonstrou que um pequeno número de variáveis explica a variabilidade total dos dados, i.e. as 3 primeiras componentes principais explicam 98% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 75%, a segunda por 18% e a terceira explica 5% da informação total. Dois agrupamentos visuais distintos apareceram quando os dados foram expostos com relação às duas primeiras componentes principais. As amostras de açúcar refinado, cristal e demerara (1) estão situadas nos scores nulos de PC1, bem separadas das amostras de açúcar mascavo (2) com scores altamente positivos em PC1. A variável K, foi a variável com loadings mais próximo de zero na PC1, enquanto Ca, Mg, Rb e Sr possuem loadings altamente positivos nesta PC. Assim, os açúcares mascavos são bem caracterizados por valores altos de todas as variáveis e médios de K. A recíproca é verdadeira para o grupo de açúcares cristal, refinado e demerara situados no lado esquerdo no gráfico. As amostras de açúcar mascavo apresentam concentrações mais altas em relação aos outros tipos de açúcar. De acordo com sua proximidade Mn, Na e Zn fornecem o mesmo tipo de informação. O mesmo pode ser mencionado sobre as variáveis Ca, Rb e Sr. Observando a Tabela 5.9 verifica-se

que as variáveis mais discriminantes foram K, Ca, Rb e S. Os resultados indicam que utilizando apenas as variáveis K, Ca, Rb e S as amostras de açúcar podem ser classificadas pelo refino.



(a)



(b)

FIGURA 5.41. Gráficos de PC1 *versus* PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de açúcar mostrando a diferenciação entre o refino. Legenda: (1) cristal, refinado e demerara e (2) mascavo.

Em PC1, pode ser visualizado um terceiro grupo (3) que consiste de uma amostra de açúcar cristal proveniente dos Estados Unidos (amostras 14), que

foi considerada *outlier* (amostras anômalas). Essa amostra continha alta quantidade dos elementos Ca, Rb, Sr e Zn e, portanto, scores altamente positivos em PC1.

Tabela 5.9 Peso das variáveis na diferenciação entre açúcar mascavo e cristal/refinado.

Variável	PC1	PC3
Al	0,24887	-0,18482
Ba	0,27607	-0,28236
Ca	0,30736	-0,05391
Cu	0,23681	0,40071
Fe	0,24321	0,03342
K	0,21627	-0,48723
Mg	0,28121	-0,01846
Mn	0,26018	0,31776
Na	0,25411	0,34976
Rb	0,30753	-0,12733
S	0,26616	-0,33757
Si	0,26134	-0,01262
Sr	0,30022	0,04676
Zn	0,26493	0,35774

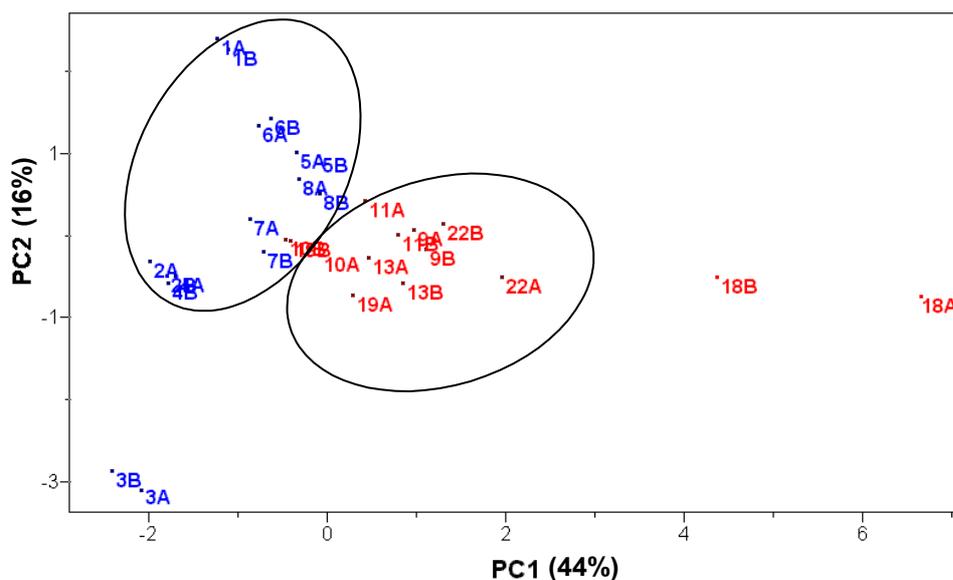
Uma nova classificação para as amostras de açúcar foi avaliada por PCA. Para tanto foi realizada a exclusão das amostras de açúcar mascavo e da amostra 14 que podem estar atrapalhando a separação entre os açúcares de produção orgânica e convencional. O objetivo foi a avaliação dos perfis minerais dos produtos originados dos modos de produção convencional e orgânico ou o refino: cristal e refinado. A Figura 5.42 mostra os gráficos de scores e loadings de PC1 *versus* PC2, os quais fornecem a melhor visualização da separação entre os dois grupos de amostras.

As três primeiras componentes principais explicam 72% da variabilidade total dos dados. Dois grupos podem ser sugeridos baseados na distribuição das amostras ao longo de PC1, que explica a maioria da variabilidade, ao redor de 44%. A segunda componente contém 16% e a terceira 12% do total de informação. Um grupo, denominado como (1), com scores negativos em PC1, composto por açúcar refinado (2) e outro com scores localizados no lado positivo de PC1, caracterizado por amostras de açúcar cristal.

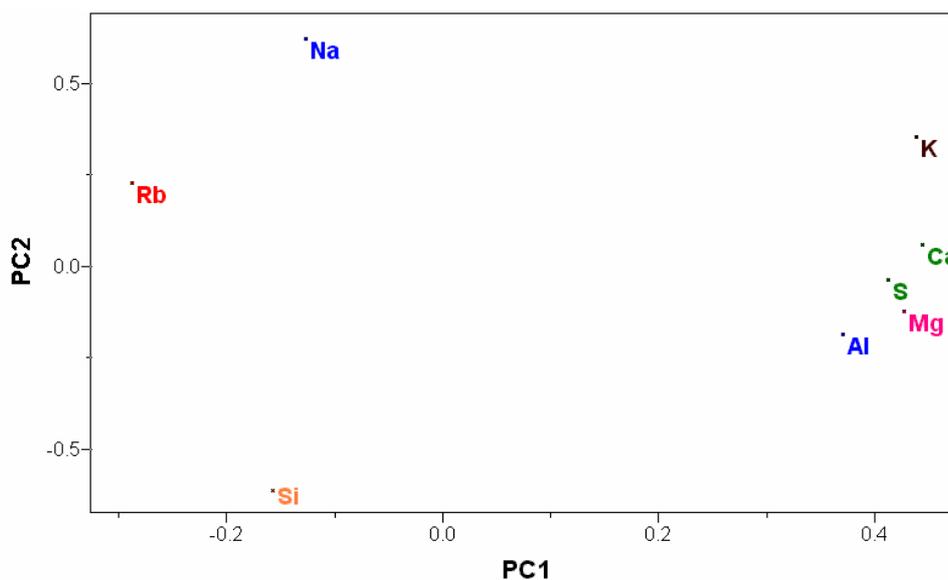
O perfil dos loadings em PC1 mostra valores negativos para a variável Na, Rb e Si indicando que maiores quantidades desse elemento podem caracterizar amostras de açúcar refinado. As variáveis Al, Ca, K, Mg e S foram as variáveis com loadings mais positivos em PC1. Assim, as amostras açúcar cristal são geralmente bem caracterizados por valores relativamente altos de Al, Ca, K, Mg e S. A recíproca é verdadeira para o grupo de açúcares refinados situados na parte esquerda no gráfico. Os resultados indicam que com as variáveis utilizadas, a separação entre as amostras de açúcar ocorre devido aos processos de refino e não devido ao modo de produção.

No processo de obtenção do açúcar, o caldo de cana passa por várias etapas de cristalização e logo no início é que se obtém o açúcar mascavo. O açúcar mascavo é extraído da cana-de-açúcar, não passa por processo de refinamento, mantendo assim as vitaminas e sais minerais do caldo da cana. Após várias etapas de cristalizações e purificações, obtém-se o açúcar cristal. Já o açúcar refinado é o mesmo que o açúcar cristal, só que mais finamente triturado e branqueado, possuindo aditivos para evitar o seu endurecimento em forma de blocos. O açúcar refinado é processado a partir do melado de cana ou do açúcar mascavo. O produto, que inicialmente é marrom, recebe adição de sulfeto de hidrogênio e outras substâncias químicas para clarificação. Nesse processo, o açúcar refinado perde vitaminas e sais minerais.

De acordo com os produtores de açúcar orgânico, a diferença entre os modos de produção está no processamento do açúcar. O produto convencional é branqueado através da adição de enxofre (em produtos à base de sulfato), rejeitado pelos países importadores, que somente compram do Brasil o açúcar "demerara", que não sofreu esse processo. Já o consumidor do açúcar orgânico consome um produto não-clarificado (portanto isento de enxofre) como ocorre com o açúcar mascavo, que ainda traz o benefício dos minerais (como cálcio e ferro) que enriquecem seu valor nutricional. Porém não foi observada diferença na concentração de enxofre entre os modos de produção



(a)



(b)

FIGURA 5.42. Gráficos de PC1 *versus* PC2, (a) scores e (b) loadings para amostras de açúcar mostrando a diferenciação entre o refino. Legenda: (em azul) refinado e (em vermelho) cristal.

5.3.2 Conjunto de dados para as amostras de açúcar obtido por GF AAS

A partir da Figura 5.43, que indica as curvas de pirólise e de atomização nas amostras de açúcar, foi definido o programa de aquecimento a ser

utilizado nas determinações de Cr (Tabela 4.10). Verificou-se que a máxima temperatura de pirólise obtida sem perda de Cr por volatilização foi de 1500 °C para a amostra suspensa em água e comportamento semelhante para a amostra suspensa em HNO₃ 0,014 mol L⁻¹. Acima de 1500 °C o Cr foi volatilizado. No entanto, preferiu-se utilizar a temperatura de pirólise de 1100 °C, pois a mesma apresentou baixo sinal de fundo e, a vida útil do tubo de grafite seria maior. A temperatura de atomização estabelecida é de 2400 °C⁷².

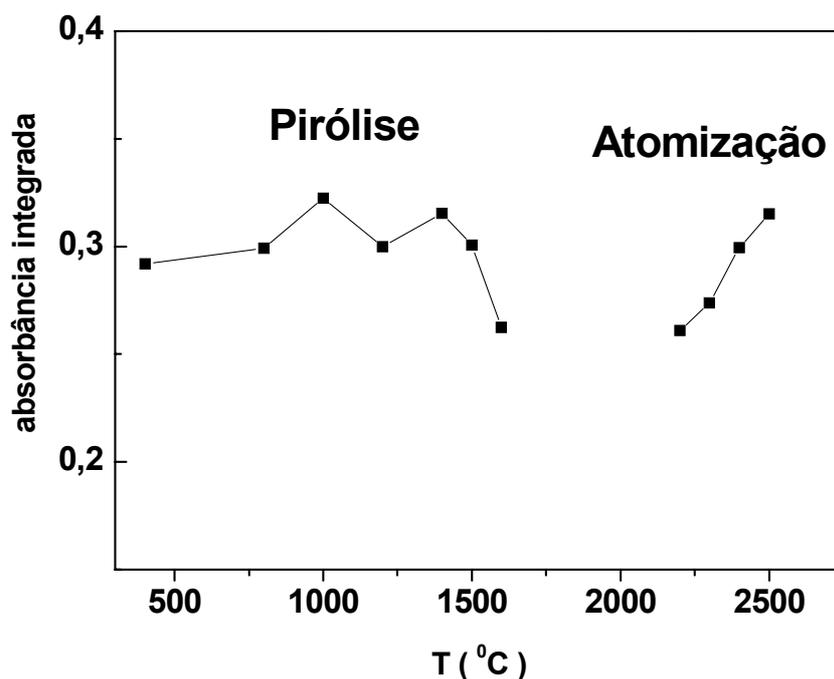


FIGURA 5.43. Curvas de temperatura de pirólise e atomização em GFAAS para 10 ng mL⁻¹ Cr em suspensão de açúcar. Volume injetado de 30 µL.

Depois de estabelecidas as condições para determinação de Cr nas amostras de açúcar por GFAAS, o próximo passo foi a quantificação de Cr nessas amostras. A quantificação foi efetuada para amostras de açúcar mascavo, cristal (claro e escuro) e refinado de produção orgânica e convencional.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.44. O limite de detecção obtido pelo procedimento foi de 0,11 µg Cr/L. Foram detectados maiores teores de Cr nas amostras de açúcar não refinado. A maior concentração de Cr foi obtida no açúcar mascavo, independentemente do modo de produção. As amostras de açúcar cristal e refinado, de produção orgânica e convencional, apresentaram concentração semelhante de Cr, sendo que uma amostra de açúcar cristal escuro

(produção orgânica) apresentou uma concentração ligeiramente maior em relação às demais. Tais resultados estão concordantes com a literatura que indica perdas apreciáveis de Cr durante processos de refinamento de certos alimentos⁷².

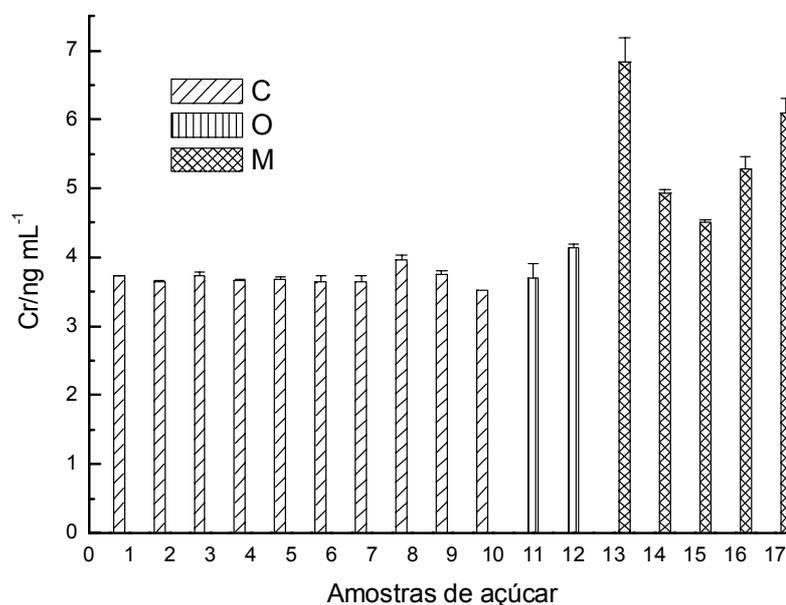


FIGURA 5.44. Determinação de Cr em amostras de açúcar por GFAAS. Legenda: C: produzido convencionalmente, O: produzido organicamente e M: mascavo (produção orgânica e convencional).

Os resultados obtidos para Cr em açúcar por GFAAS indicados na Figura 5.44 são concordantes com os obtidos para outros elementos por ICP OES, no sentido de que a diferenciação das amostras está relacionada ao processo de refino e não ao modo de produção.

5.3.3 Conjunto de dados para amostras de açúcar obtidos por determinação de energia bruta

A Figura 5.45 mostra os valores de energia bruta determinados nas amostras de açúcar organicamente e convencionalmente produzidos.

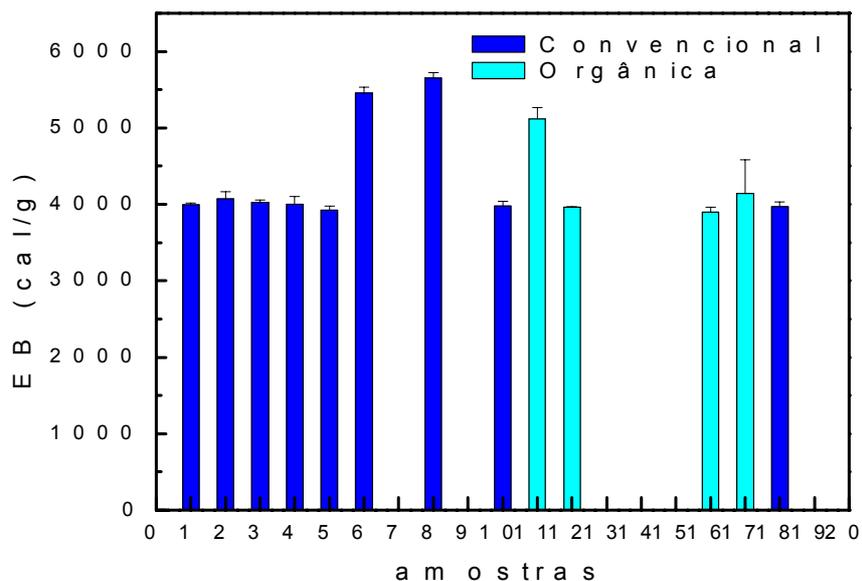


FIGURA 5.45. Determinação de energia bruta em amostras de açúcar produzidas convencionalmente e organicamente.

Tais valores evidenciam que em relação à energia bruta não há diferenças significativas entre as duas classes de açúcar investigadas, com exceção de duas amostras convencionalmente produzidas que apresentaram uma maior energia bruta em relação à média.

5.4 Análise quimiométrica dos dados para amostras de leite

A análise visual dos dados originais obtidos por ICP OES indica uma possível separação entre os dois modos de produção. A Figura 5.46 permite identificar sinais que caracterizem um ou outro determinado conjunto de amostras. Pode-se visualizar que as amostras de leite produzidas organicamente possuem maior teor de Ca e P enquanto as amostras de leite produzidas convencionalmente apresentam teores mais elevados de K e Na.

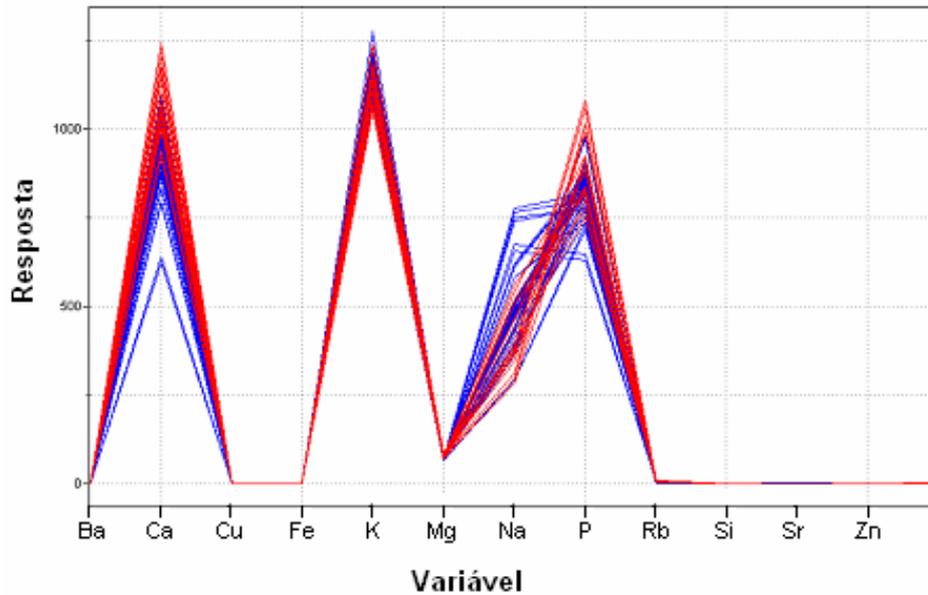


FIGURA 5.46. Gráfico de linhas correspondente aos teores de constituintes inorgânicos em amostras de leite determinados por ICP OES. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

Dessa forma, um estudo preliminar baseado em métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões foi aplicado para observar a estrutura da matriz de dados e destacar características naturais de agrupamento. O dendograma resultante não indicou similaridades entre grupos de amostras, mostrando-se insuficiente para a classificação desejada como pode-se observar na Figura 5.47.

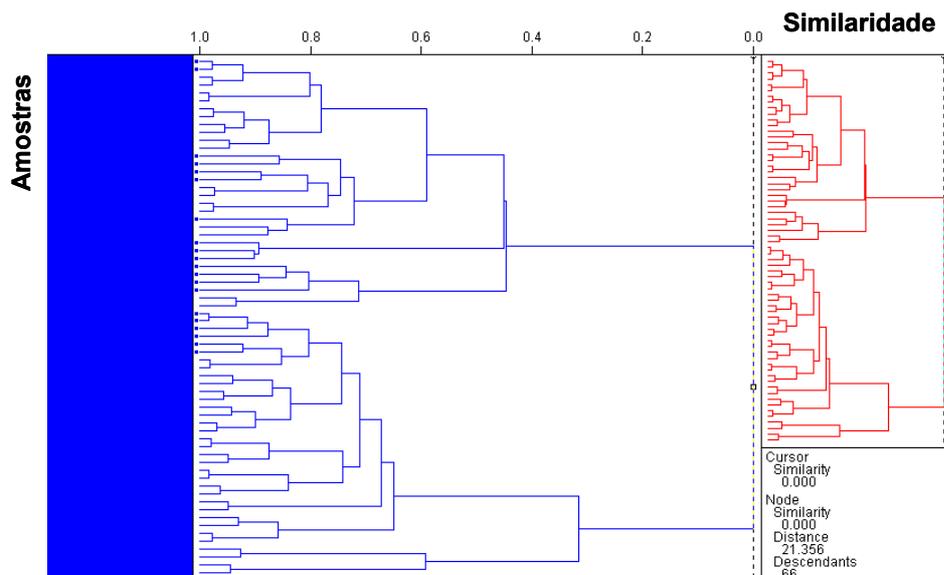
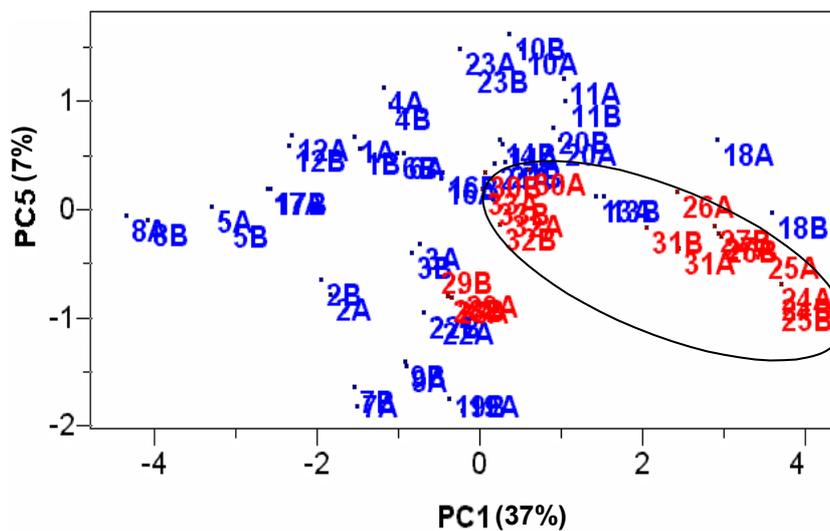


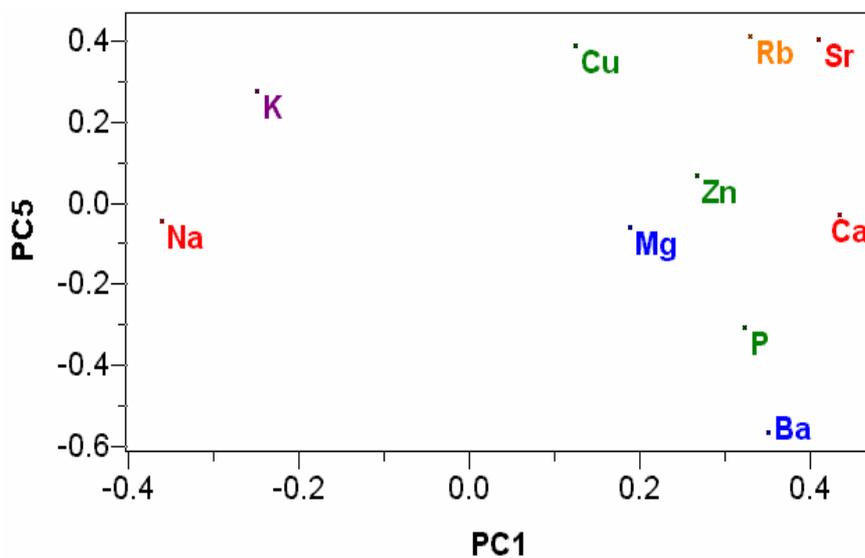
FIGURA 5.47. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de leite produzido organicamente e convencionalmente. Os pontos assinalados mostram o grupo com leite produzido organicamente.

Na Figura 5.48 é mostrada a análise por componentes principais avaliando os perfis minerais dos produtos originados dos modos de produção convencional e orgânico para visualizar a estrutura dos dados. Os gráficos de *scores* e *loadings* de PC1 versus PC5 não fornecem visualização clara de separação entre os dois grupos de amostras embora as seis primeiras componentes principais expliquem 89% da variabilidade total dos dados. Podemos sugerir formação de grupos baseados na distribuição das amostras ao longo da PC1. A PC1 explica uma variabilidade ao redor de 37% e a PC5 contém 7% do total de informação. Uma tendência de agrupamento aparece quando os dados foram dispostos com relação à primeira e quinta componentes principais. As amostras de leite organicamente produzidas estão localizadas com scores positivos em PC1, enquanto uma grande parte das amostras convencionais estão localizadas com scores nulos e negativos nesta PC. As variáveis Ca, P, Mg e Zn apresentaram loadings mais positivos em PC1, enquanto Na e K apresentaram os loadings mais negativos nessa PC (Tabela 5.10). Verifica-se uma tendência para os leites produzidos organicamente serem caracterizados por valores relativamente altos de Ca, P, Mg e Zn e baixos valores de Na e K. A recíproca é verdadeira para um grupo dos leites convencionalmente produzidos, com exceção de duas amostras presentes entre as orgânicas. Ainda

podemos constatar que um grupo de amostras de leite convencionalmente produzido apresenta maior teor de Cu.



(a)



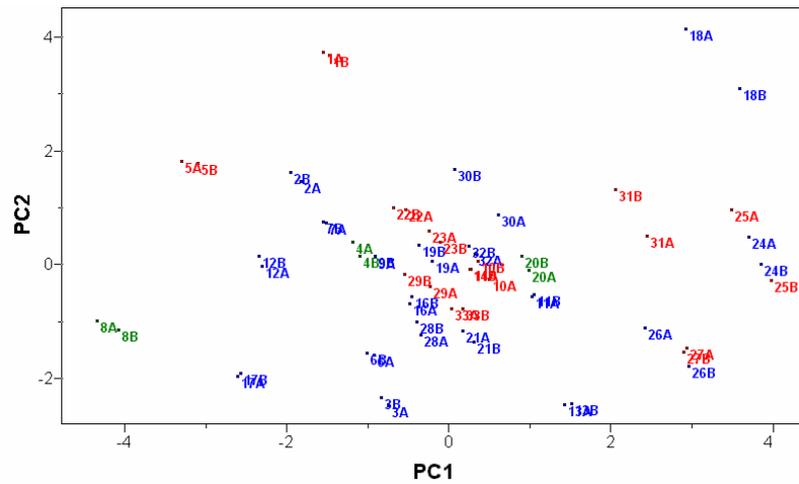
(b)

FIGURA 5.48. Gráfico de PC1 versus PC5, (a) scores e (b) loadings mostrando a diferenciação de amostras de leite entre modos de produção. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

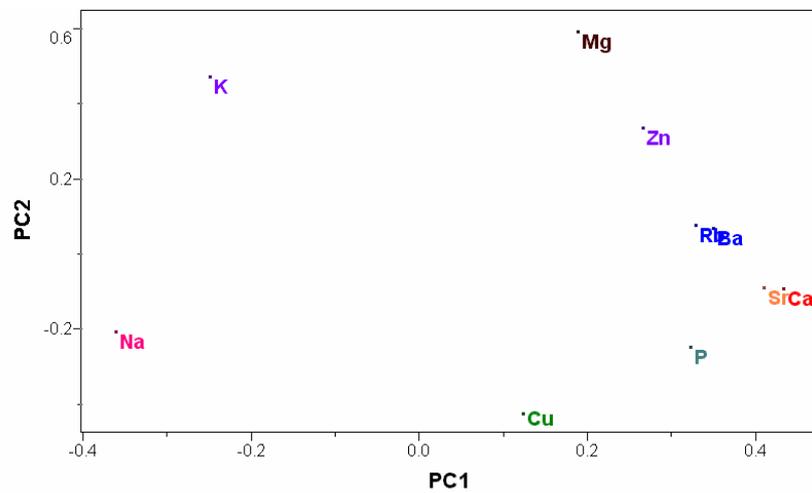
Tabela 5.10 Peso das variáveis na diferenciação entre leite produzido organicamente e convencionalmente.

Variável	PC1	PC5
Ba	0,34853	-0,56426
Ca	0,43220	-0,02496
Cu	0,12302	0,39377
K	-0,25047	0,28323
Mg	0,18735	-0,05589
Na	-0,36152	-0,03986
P	0,32137	-0,30417
Rb	0,32753	0,41821
Sr	0,40867	0,41039
Zn	0,26551	0,07181

Uma nova classificação de amostras foi avaliada baseada na PCA. Dessa vez, o objetivo foi correlacionar a composição mineral com os tipos de leite integral, semi-desnatado e desnatado. Uma análise preliminar efetuada visando classificar as amostras de acordo com o teor de gordura não foi bem sucedida. Esse fato está relacionado à homogeneidade química em relação aos constituintes minerais demonstrada pelas amostras, como apontado anteriormente e conforme pode ser visualizado na Figura 5.49.



(a)



(b)

FIGURA 5.49. Gráfico de PC1 versus PC2, (a) scores e (b) loadings mostrando a diferenciação entre tipos de leite. Legenda: (em azul) integral (em vermelho) desnatado e (em verde) semi-desnatado.

5.5 Análise quimiométrica dos dados para amostras de cachaça

De forma semelhante à abordagem adotada para os conjuntos de amostras anteriores, um estudo preliminar baseado em métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões foi aplicado para observar a estrutura da matriz de dados. Assim, foi aplicado um HCA no conjunto de dados de amostras de cachaça para observar alguma característica de agrupamento natural.

A Figura 5.50 mostra o dendograma resultante, em que dois agrupamentos distintos aparecem, um menor no topo (em vermelho) contendo amostras industrializadas e, outro maior, contendo cachaças artesanais. Pode se observar que algumas amostras não classificadas indicadas por pontos no centro do agrupamento maior (pontos vermelhos), indicam que essa classificação entre amostras industrializadas e artesanais não é direta, pois o grupo de amostras classificadas como artesanais possui um pequeno grupo de amostras industrializadas.

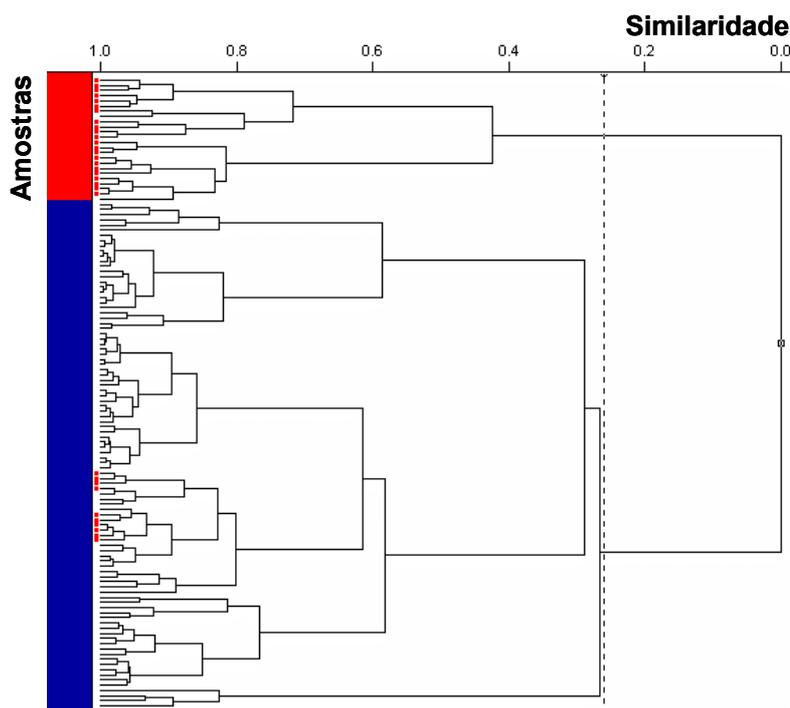


FIGURA 5.50. HCA aplicada à diferenciação entre cachaça artesanal e industrializada. Os pontos em vermelho no topo e no centro indicam o grupo de cachaças industrializadas.

Uma análise por componentes principais foi feita para avaliar este comportamento e visualizar a estrutura dos dados. Os resultados estão descritos na Figura 5.51. As 3 primeiras componentes principais explicam 73% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 40%, a segunda por 20% e a terceira explica 13% da informação total. Dois grupos são identificados quando os dados foram dispostos com relação à segunda e terceira componentes principais. As cachaças industrializadas (1) estão localizadas com scores negativos em PC2, bem separadas das amostras artesanais (2), que estão localizadas com scores nulos e positivos em PC2. As variáveis K, Mg, Ca, Cu e Pb apresentaram loadings mais

positivos em PC2, enquanto Na e S apresentaram os loadings mais negativos nessa PC. Assim, as cachaças artesanais são geralmente bem caracterizadas por valores relativamente altos de K, Mg, Ca, Cu e Pb e baixos valores de Na e Si (Tabela 5.11). A recíproca é verdadeira para o grupo de cachaças industrializadas. Ambos os tipos de amostras apresentam quantidades médias dos outros elementos com loadings próximos de zero em PC2.

A análise por componentes principais indica uma diferenciação baseada no Cu e Pb, porque as variáveis restantes são constituídas de macroelementos comuns. A quantidade relativamente alta de cobre presente nas cachaças artesanais é causada pelo emprego de destiladores de cobre no processo de produção. De acordo com a legislação brasileira, a máxima concentração de cobre permitida em cachaça é $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ⁸⁰. O descuido na limpeza dos equipamentos de cobre após o processo de destilação é provavelmente a maior causa da alta concentração de cobre nos produtos artesanais ⁵³. A presença de Pb pode também estar relacionada à falta de controle de processo apropriado na produção artesanal. Além disso, deve ser lembrado que o Pb é um contaminante comum encontrado na produção de Cu. Essas cachaças contendo quantidades mensuráveis de Pb não são produzidas massivamente e são consumidas principalmente próximas às suas áreas de produção.

Por outro lado, nos processos de produção industrial, os destiladores são confeccionados em aço inoxidável e o processo completo é realizado em fluxo constante, gerando um produto padronizado.

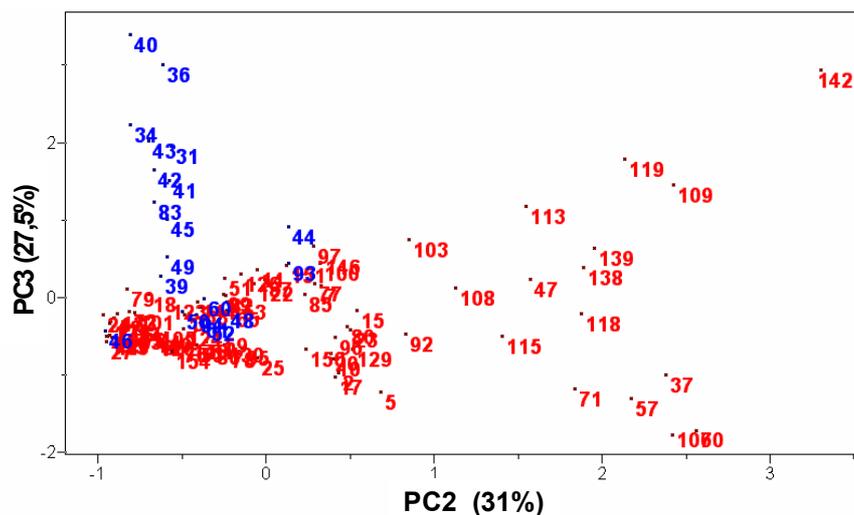
Adicionalmente, a produção de cachaças industriais é baseada em um rigoroso controle de qualidade o que não acontece na maioria dos destiladores espalhados pelo país. O uso de condensadores de Cu é recomendado, pois esse metal atua como catalisador, favorecendo a formação de componentes voláteis no produto final (aroma e *bouquets*) e melhora a qualidade das cachaças. No Brasil também é comum o uso de colunas de destilação de cobre.

Como indicado na HCA, algumas amostras industrializadas não classificadas foram encontradas no grupo das amostras artesanais, localizadas com valores próximos de zero em PC2. Esse aspecto mostra que a grande maioria das amostras possuem relativa homogeneidade na composição química mineral, indicando uma evolução na padronização do produto nacional.

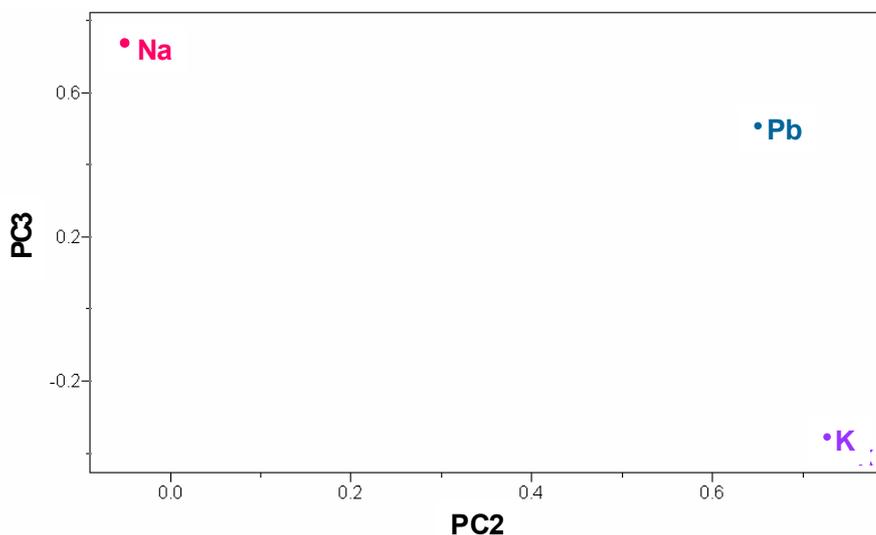
Tabela 5.11 Peso das variáveis na diferenciação entre cachaças de produção industrial e artesanal.

Variável	PC2	PC3
Ca	0,30445	0,06055
Cu	0,23793	0,44357
K	0,42205	-0,06456
Mg	0,35301	0,02076
Na	-0,56785	0,36912
Pb	0,33484	0,71024
Si	-0,33672	0,39280

A Figura 5.52 mostra os gráficos de scores e loadings de PC2 *versus* PC3 contendo apenas as variáveis que possibilitaram a diferenciação entre as cachaças industrializadas e artesanais. Com apenas duas componentes principais temos 72,5% da variabilidade total, sendo a segunda componente responsável por 41,5% e a terceira por 27,5% da informação total. De acordo com a Figura 5.52 as amostras de cachaça industrializada podem ser diferenciadas das amostras de cachaça artesanal apenas pela avaliação dos minerais Na, Pb e K, não necessitando da análise dos outros constituintes minerais.



(a)



(b)

FIGURA 5.52. Gráfico de PC2 versus PC3, (a) scores e (b) loadings mostrando a diferenciação entre tipos de produção (artesanal ou industrializada). Legenda: (em azul) industrializada, (em vermelho) artesanal.

Uma nova classificação de amostras foi avaliada baseada na PCA. Dessa vez, o objetivo foi correlacionar a composição mineral com a origem geográfica. As amostras de cachaça foram coletadas em 15 diferentes Estados do Brasil. Uma análise preliminar efetuada visando classificar as amostras de acordo com sua origem (15 classes) não foi bem sucedida. Esse fato está relacionado à homogeneidade química demonstrada pelas amostras, como apontado anteriormente. Porém, quando o número de classes foi reduzido a 3 de acordo com

regiões geográficas expandidas, uma separação relativa entre tais grupos foi obtida, como pode ser observado na Figura 5.53. A classe número 1 é constituída por amostras dos seguintes Estados: Maranhão, Piauí, Ceará, Alagoas, Pernambuco, Paraíba e Bahia, denominada como região nordeste. A classe número 2 é constituída por amostras dos seguintes Estados: Goiás, Minas Gerais, Espírito Santo e Rio de Janeiro denominada como região central. Finalmente, a classe número 3 é constituída por amostras dos seguintes São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, denominada como região sul.

Tabela 5.12 Peso das variáveis na diferenciação das cachaças de acordo com a origem geográfica.

Variável	PC1	PC2
Al	0,07853	0,51413
Ca	0,47181	0,12961
Cu	-0,32179	0,14915
K	0,31212	0,46089
Mg	0,49602	0,09732
Na	0,32091	-0,32984
Pb	-0,20706	0,36477
Si	0,40690	-0,26928
Zn	0,11311	0,40046

Nesse caso (Figura 5.53), as três primeiras componentes principais explicam apenas 56% da variabilidade total, evidenciando um modesto agrupamento visual dos dados. A primeira componente explica apenas 29%, sendo a segunda responsável por 17% e a terceira explica 10% da informação total dos dados. Três grupos podem ser sugeridos baseado na distribuição das amostras ao longo de PC1. O primeiro grupo (1) com scores negativos em PC1, composto por cachaças da região nordeste, um outro grupo (2) com scores localizado próximo a valores nulos de PC1, caracterizados por cachaças da região central, e um terceiro grupo (3) localizados na região positiva de PC1, caracterizados por cachaças produzidas na região sul. O segundo grupo foi melhor caracterizado em PC2, pois a maior parte das amostras possuem scores positivos. O perfil dos loadings em PC1 indica valores negativos para as variáveis Cu e Pb e loadings altamente positivos para as variáveis Na, Si, Ca, Mg e K. Conseqüentemente, amostras do nordeste podem ser caracterizadas por valores relativamente altos de Cu e Pb e baixos valores de Na, Si, Ca, Mg e K. A recíproca é verdadeira para o grupo do sul. O grupo central apresenta quantidade média desses elementos e quantidade relativamente alta de Al e Zn com loadings aproximadamente nulos em PC1. O perfil dos loadings em PC2 indica uma separação aparente do grupo central em relação aos outros e os loadings nessa mesma PC caracteriza esse grupo por possuir quantidade relativamente alta de Al, K e Zn.

As classificações obtidas estão relacionadas ao tipo de solo em que a cana-de-açúcar foi cultivada, sendo a região nordeste o grupo mais separado. As

amostras desse grupo ao longo da região nordeste possuem uma diferença maior no solo, comparadas às outras regiões brasileiras.

A análise por agrupamentos foi realizada para verificar se os resultados de PCA foram plausíveis. A Figura 5.54 ilustra o dendrograma obtido para o estudo de origem geográfica. Pode ser observada a presença de dois grupos com uma separação não muito clara (com índices de similaridade em torno de 0,2 ou 0,3) indicando a homogeneidade presente na PCA. Os pontos marcados no grupo da região nordeste demonstram a presença de outras amostras não classificadas neste grupo como ilustrado por PCA.

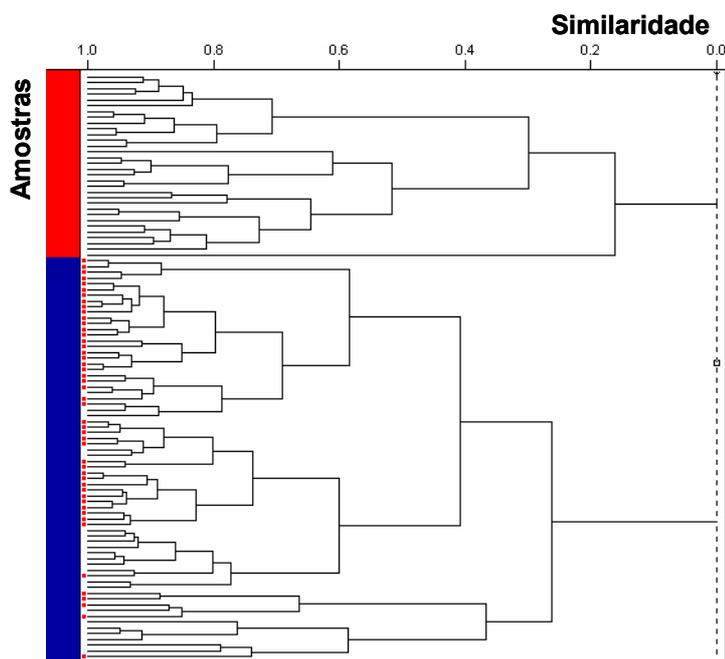


FIGURA 5.54. HCA aplicada à diferenciação de amostras de cachaça por origem (nordeste, central e sul). Os pontos assinalados no centro indicam o grupo da região nordeste.

Deve-se também destacar que a tentativa de correlacionar a quantidade de metais com o modo de produção (produzido organicamente ou convencionalmente) não foi bem sucedida.

A análise de componentes principais e HCA foram utilizadas principalmente para explorar os dados e visualizar as tendências nas amostras baseadas nas variáveis selecionadas. Não foram utilizadas para fazer modelos e previsões (métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões). Constatado que as variáveis selecionadas podem discriminar razoavelmente as cachaças de acordo com sua origem geográfica, o método supervisionado de reconhecimento de padrões KNN foi utilizado para se construir um modelo de

classificação. Usando quatro vizinhos mais próximos, as classes previstas foram comparadas com a classe a que realmente pertencem resultando em acerto de 84,6% (84,6% das amostras de cachaça foram classificadas corretamente considerando-se a procedência).

5.6 Análise quimiométrica dos dados para amostras de arroz

A análise visual dos dados originais obtidos por ICP OES indica que pouca ou quase nenhuma diferença pode ser observada em qualquer uma das comparações (Figura 5.55). Dessa forma, não foi possível obter alguma informação sem o emprego de métodos adequados de análise fazendo-se necessário a aplicação de análises estatísticas multivariadas tais como a análise de componentes principais na exploração das concentrações de constituintes inorgânicos por ICP OES.

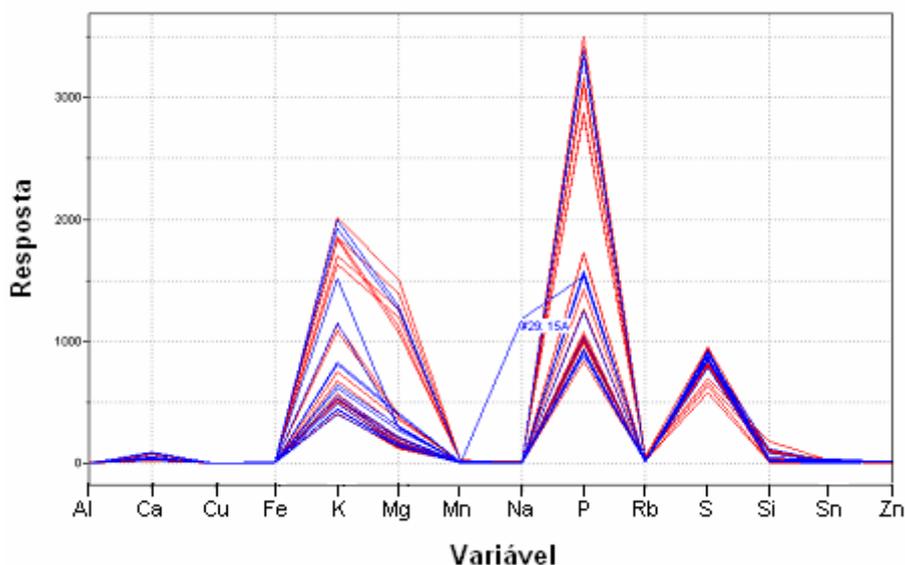


FIGURA 5.55. Gráfico de linhas correspondente aos teores de constituintes inorgânicos em amostras de arroz determinados por ICP OES. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

Foi aplicado um HCA no conjunto de dados de amostras de arroz para observar alguma característica de agrupamento natural. A Figura 5.56 mostra o dendrograma resultante, em que dois agrupamentos distintos aparecem, entretanto não há indicação de que os agrupamentos tenham relação com o modo de

produção. Pode se observar que algumas amostras não classificadas indicadas por pontos no centro do agrupamento maior, indicam que essa classificação entre amostras orgânicas e convencionais não é direta, pois o grupo de amostras classificadas como orgânicas possui um pequeno grupo de amostras convencionais.

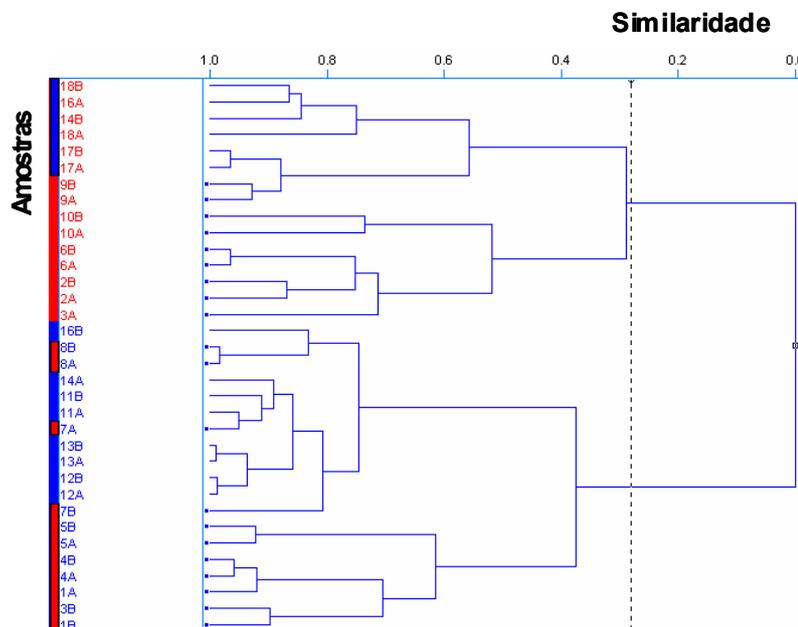


FIGURA 5.56. HCA aplicada à diferenciação entre arroz produzido organicamente e convencionalmente. A região em azul indica o grupo de arroz produzido convencionalmente.

Uma análise por componentes principais foi feita para avaliar este comportamento e visualizar a estrutura dos dados. Os resultados estão descritos na Figura 5.57. As quatro primeiras componentes principais explicam 91% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 42%, a segunda por 19% e a terceira explica 15% da informação total. Uma tendência de agrupamento visual apareceu quando os dados foram dispostos com relação à segunda e terceira componentes principais. As amostras de arroz produzidas convencionalmente estão localizadas com scores negativos em PC2, separadas das amostras orgânicas, que estão localizadas com scores nulos e positivos em PC2. As variáveis Rb e Al apresentaram loadings mais positivos em PC2, enquanto Ca, Fe e Sn apresentaram os loadings mais negativos nessa PC. Conseqüentemente, o arroz produzido organicamente é geralmente caracterizado por valores relativamente altos de Rb e Al e baixos valores de Ca, Fe e Sn (Tabela 5.13). A recíproca é verdadeira para o grupo de arroz produzido convencionalmente. Ambos os tipos de amostras

apresentam quantidades médias dos outros elementos com loadings próximos a zero em PC2.

Como indicado na HCA, algumas amostras produzidas organicamente foram encontradas no grupo das amostras produzidas convencionalmente, localizadas com valores próximos de zero em PC2. Esse aspecto mostra que a grande maioria das amostras possui relativa homogeneidade na composição química mineral, indicando uma evolução na padronização do produto nacional.

O grupo localizado na região central da Figura apresenta quantidade média desses elementos com loadings aproximadamente nulos em PC2 e PC3.

As classificações obtidas estão relacionadas ao tipo de solo em que o arroz foi cultivado, sendo assim a amostra denominada nove foi cultivada num solo com características distintas em relação ao grupo de amostras produzidas organicamente. Considerando a distância entre as duplicatas observada na Figura 5.57 para a amostra 10 podemos dizer que houve problemas durante o preparo da amostra para análise e esta deveria ser desconsiderada no conjunto de dados pois pode levar a conclusões incorretas na classificação.

A análise por componentes principais indica uma diferenciação baseada no Ca e Fe porque as variáveis restantes são constituídas de macroelementos comuns. A quantidade relativamente alta de Ca, Fe e Sn presente nas amostras convencionalmente produzidas pode ser causada pelo emprego de fertilizantes no processo de produção.

Tabela 5.13 Peso das variáveis na diferenciação entre arroz de produção orgânica e convencional e artesanal.

Variável	PC2	PC3
Al	0,68754	-0,14240
Ca	-0,22304	-0,13400
Cu	0,10273	0,96880
Fe	-0,18697	0,08906
Rb	0,50565	0,06022
Sn	-0,41995	0,10790

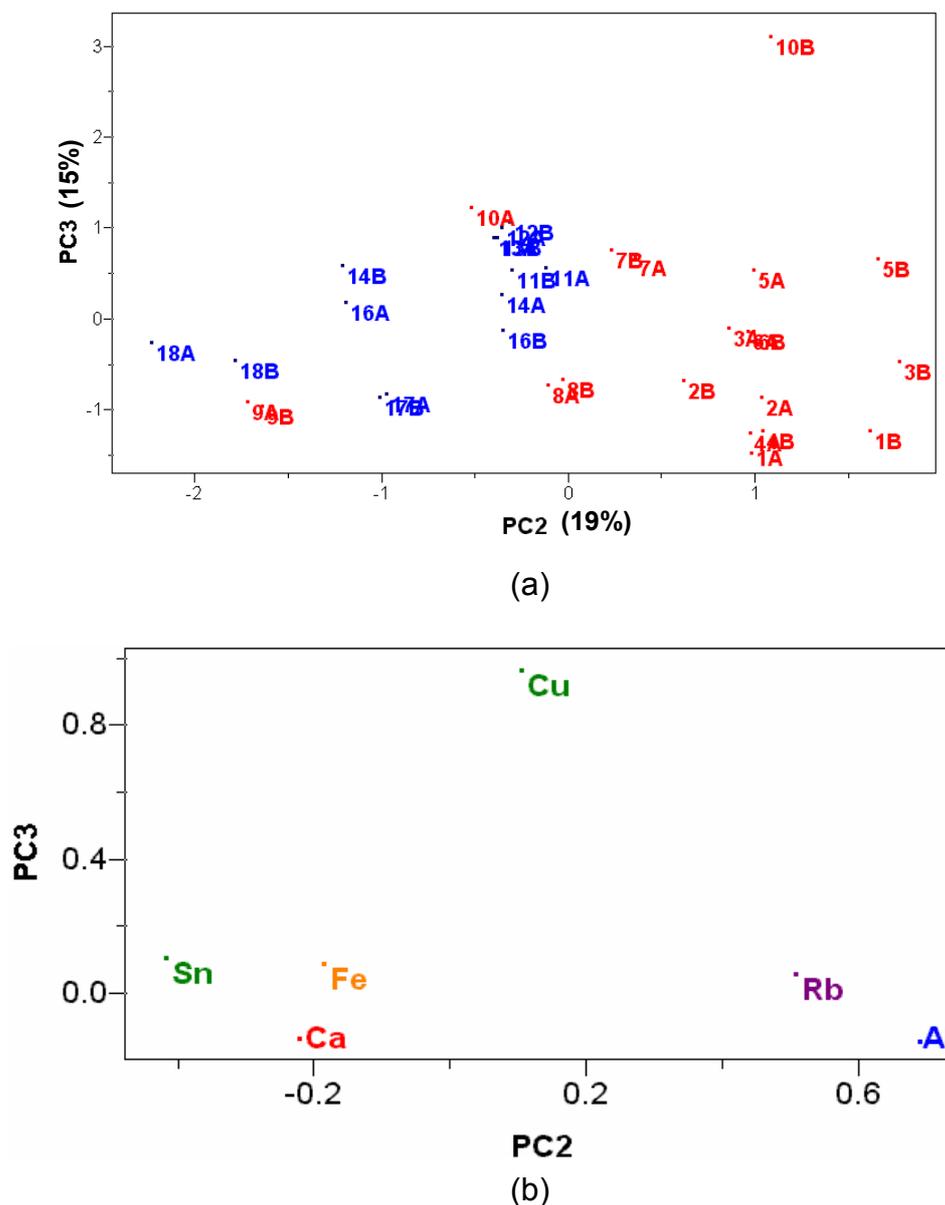


FIGURA 5.57. Gráfico de PC2 versus PC3, (a) scores e (b) loadings para amostras de arroz mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em azul) produzido convencionalmente e (em vermelho) produzido organicamente.

A análise de componentes principais e HCA foram utilizadas principalmente para explorar os dados e visualizar as tendências nas amostras baseadas nas variáveis selecionadas. Não foram utilizadas para fazer modelos e previsões (métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões). O método de classificação KNN foi usado na mesma matriz de dados utilizada na análise exploratória. Das 18 amostras estudadas, 14 foram utilizadas em duplicata para a construção do modelo e 4 também em duplicata, para a validação externa.

Entretanto, dos modelos de classificação obtidos nenhum foi eficiente na previsão, o que era esperado devido as amostras produzidas organicamente estarem muito dispersas na PC2 e também o número de amostras ser insuficiente para a construção de um modelo de calibração eficiente.

5.7 Análise quimiométrica dos dados para amostras de feijão

5.7.1 Conjunto de dados para amostras de feijão obtido por ICP OES

A análise visual dos dados originais obtidos por ICP OES na Figura 5.58 indica que diferenças em relação a algumas variáveis podem ser observadas comparando-se os modos de produção orgânico e convencional. Entretanto, faz-se necessário a aplicação de análises estatísticas multivariadas tais como a análise de componentes principais na exploração das concentrações de constituintes inorgânicos por ICP OES para uma melhor discriminação.

Assim, inicialmente aplicou-se um HCA no conjunto de dados de amostras de feijão para observar alguma característica de agrupamento natural. O dendograma resultante pode ser observado na Figura 5.59. Um discreto agrupamento separado aparece na parte inferior do dendograma, contendo as amostras de feijão produzido organicamente (marcados com pontos no fundo). Contudo o restante das amostras apresenta-se disperso ao longo do dendograma e duas amostras de feijão produzido convencionalmente estão agrupadas incorretamente, não apresentando uma discriminação satisfatória.

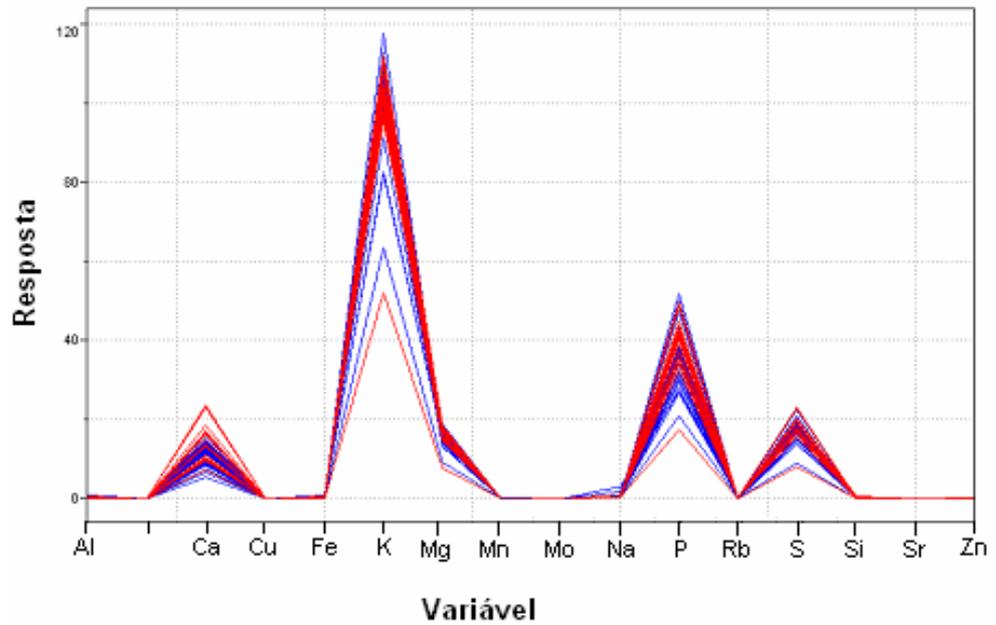


FIGURA 5.58. Gráfico de linhas correspondente aos teores de constituintes inorgânicos em amostras de feijão determinados por ICP OES. Legenda: (em azul) produzidos convencionalmente (em vermelho) produzidos organicamente.

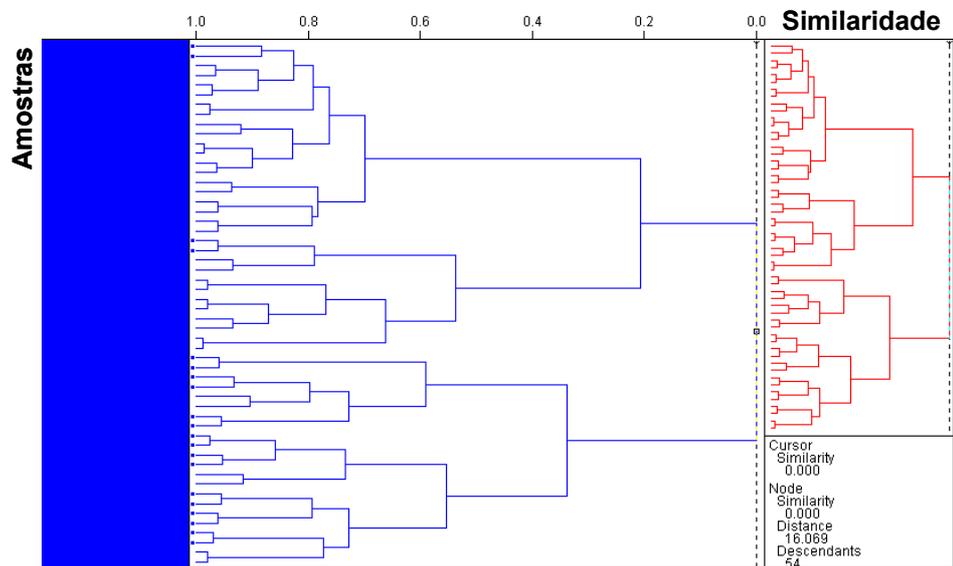
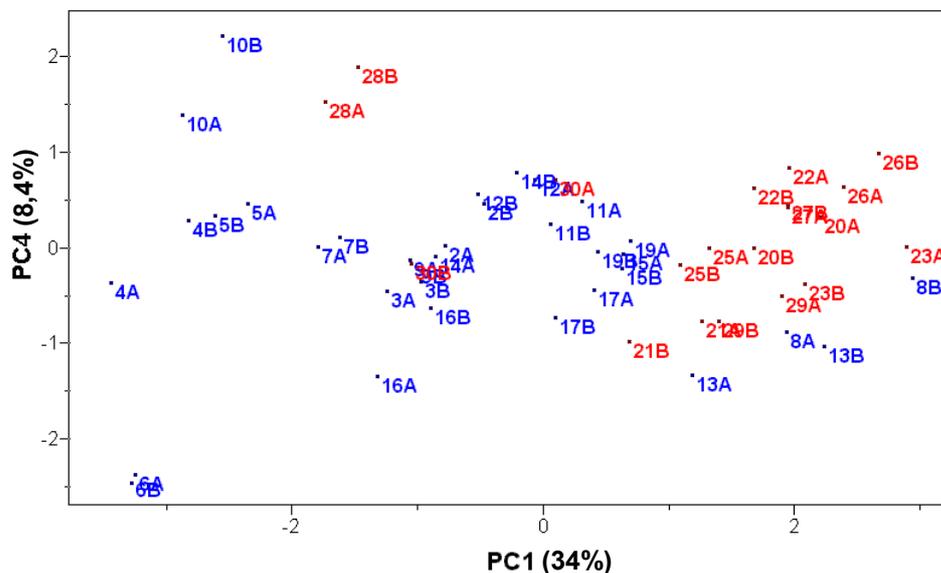
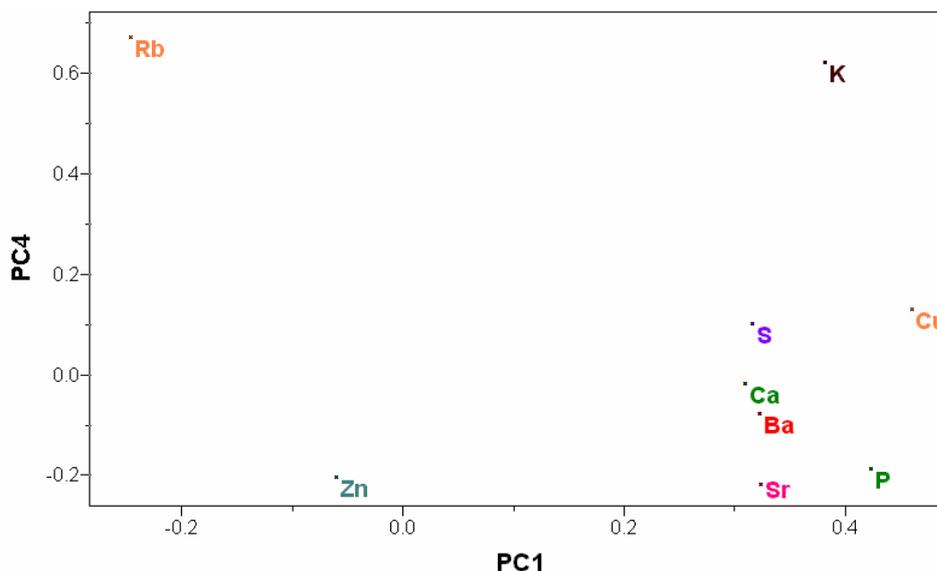


FIGURA 5.59. HCA aplicada à diferenciação entre feijão produzido organicamente e convencionalmente. Os pontos assinalados em azul na parte inferior do dendrograma indicam o grupo de arroz produzido organicamente.

A análise por componentes principais feita para avaliar o comportamento e visualizar a estrutura dos dados é mostrada na Figura 5.60.



(a)



(b)

FIGURA 5.60. Gráfico de PC4 versus PC5, (a) scores e (b) loadings para amostras de feijão mostrando diferenciação entre modos de produção. Legenda: (em azul) produzido convencionalmente e (em vermelho) produzido organicamente.

As quatro primeiras componentes principais explicam 84% da variabilidade total. A primeira componente é responsável por 34% e a quarta explica

8,4% da informação total. Um discreto agrupamento visual distinto apareceu com relação à primeira e a quarta componentes principais com relação as amostras produzidas organicamente. Com exceção de duas, as amostras de feijão produzidas organicamente estão localizadas com *scores* positivos em PC1, entretanto existe também um grande número de amostras produzidas convencionalmente nessa região o que impossibilita a discriminação entre estas. Baseado na Figura 5.60 apenas podemos afirmar que as amostras situadas nessa região possuem maiores teores de Ca, Cu, K e S e menores teores de Rb e Zn em relação as amostras com *scores* negativos em PC1. Em PC4 não existe separação entre os grupos. Como se tratam de amostras provenientes de diferentes regiões brasileiras (Nordeste, Sul e Sudeste) e diferentes modos de produção, pode-se concluir que as variáveis utilizadas para tal discriminação não foram eficientes, uma vez que a tentativa de discriminação por região também não evidenciou agrupamentos desejados. As amostras então possuem características homogêneas em relação aos constituintes inorgânicos. Na busca de outras variáveis que possam auxiliar na discriminação, foram realizadas análises por ressonância magnética nuclear dessas amostras.

O peso de cada variável nas componentes principais está indicado na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 Peso das variáveis na diferenciação entre feijão produzido organicamente e convencionalmente.

Variável	PC1	PC4
Ba	0,32122	-0,07466
Ca	0,30816	-0,01456
Cu	0,45900	0,13268
K	0,38042	0,62348
P	0,42234	-0,18400
Rb	-0,24721	0,67544
S	0,31461	0,10370
Sr	0,32287	-0,21631
Zn	-0,06124	-0,20065

5.7.2 Conjunto de dados para amostras de feijão obtido por RMN de ^1H

Inicialmente procurou-se verificar as regiões em que a discriminação é mais acentuada e excluir as regiões que não fornecem informação a respeito da

discriminação entre os modos de produção. O espectro das amostras com a exclusão das regiões que não contribuem para a discriminação pode ser visualizada na Figura 5.61. A escala representa os números das variáveis (pontos processados do espectro) e não o valor em ppm.

A análise de componentes principais dos dados obtidos por RMN HR-MAS foi feita utilizando-se várias formas de pré-processamentos e transformações matemáticas. Para a análise por componentes principais os dados foram então autoescalados normalizando para um valor máximo de 100.

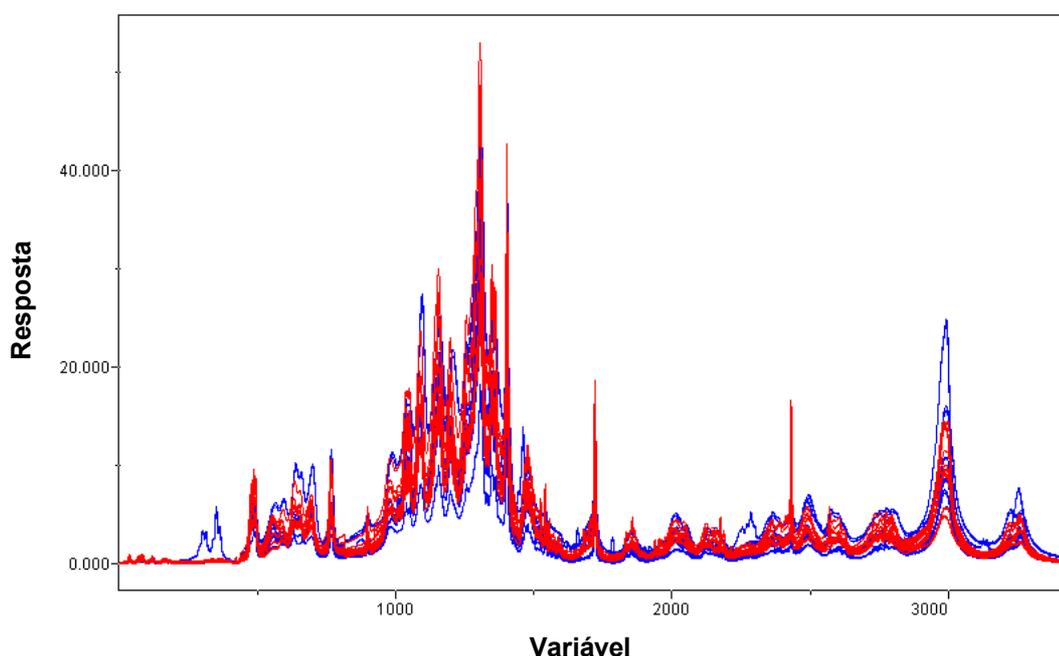


FIGURA 5.61. Gráfico de linhas correspondente aos espectros de RMN HR-MAS de ^1H dos feijões, já com variáveis excluídas. Legenda: (em azul) produzido convencionalmente e (em vermelho) produzido organicamente.

A análise visual dos espectros de RMN HR-MAS de ^1H de feijão de diferentes modos de produção na Figura 5.61 já permite notar pequenas diferenças entre os espectros (Figura com os dados originais).

A análise hierárquica de agrupamentos aplicada no conjunto de dados de amostras de feijão para observar alguma característica de agrupamento natural, mostrou uma separação em duas classes e dendograma resultante pode ser observado na Figura 5.62. A classe situada na parte superior do dendograma contém as amostras de feijão produzidas organicamente, enquanto que a classe

situada na parte inferior do dendograma contém um pequeno grupo de amostras produzidas convencionalmente. As amostras 11 e 20 foram incorretamente classificadas. A amostra 11 pertence a classe de amostras produzidas convencionalmente e a 20 a classe de amostras produzidas organicamente.

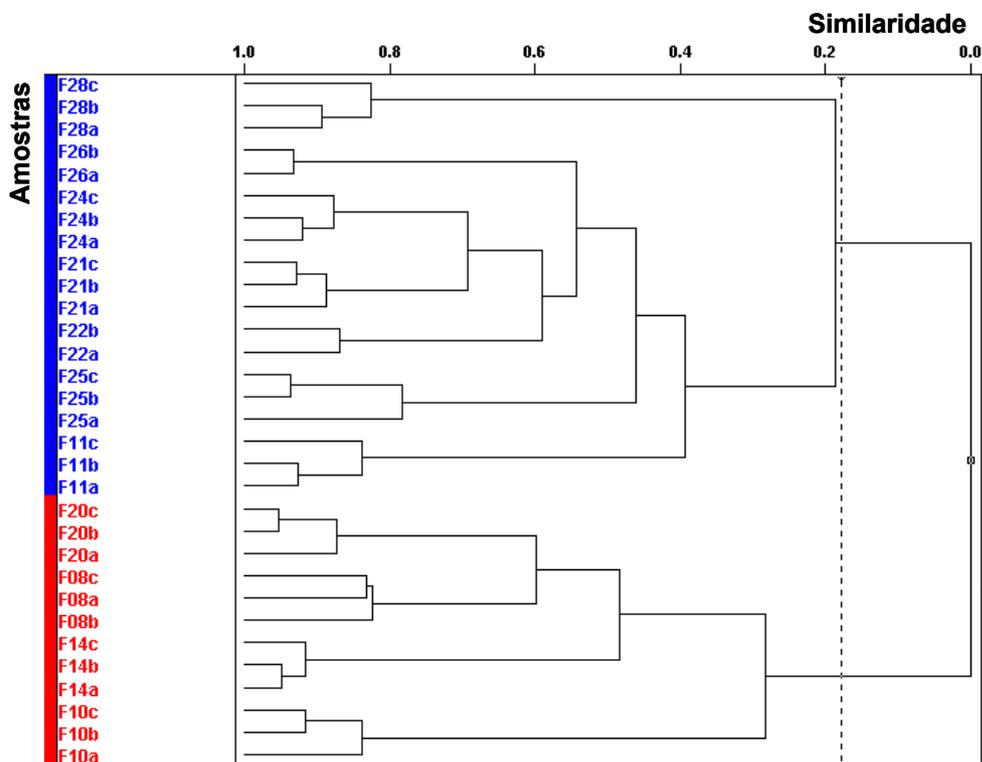


FIGURA 5.62. HCA aplicado para a diferenciação entre agrupamentos de amostras de feijão produzidas organicamente e convencionalmente. Dados obtidos por RMN HR-MAS de ^1H .

Uma análise por componentes principais permitiu a avaliação desse comportamento, e facilitou a visualização da estrutura dos dados. Os resultados estão descritos na Figura 5.63. A análise por componentes principais demonstrou que as três primeiras componentes principais explicam 67% da variabilidade total dos dados. A primeira componente é responsável por 31%, a segunda por 20% e a terceira explica 16% da informação total. Um agrupamento visual distinto apareceu quando os dados foram expostos com relação a primeira e terceira componentes principais.

As amostras de feijão produzido organicamente estão situadas nos scores positivos de PC1, bem separadas das amostras de feijão produzido convencionalmente com scores negativos em PC1. Em PC3 não há separação

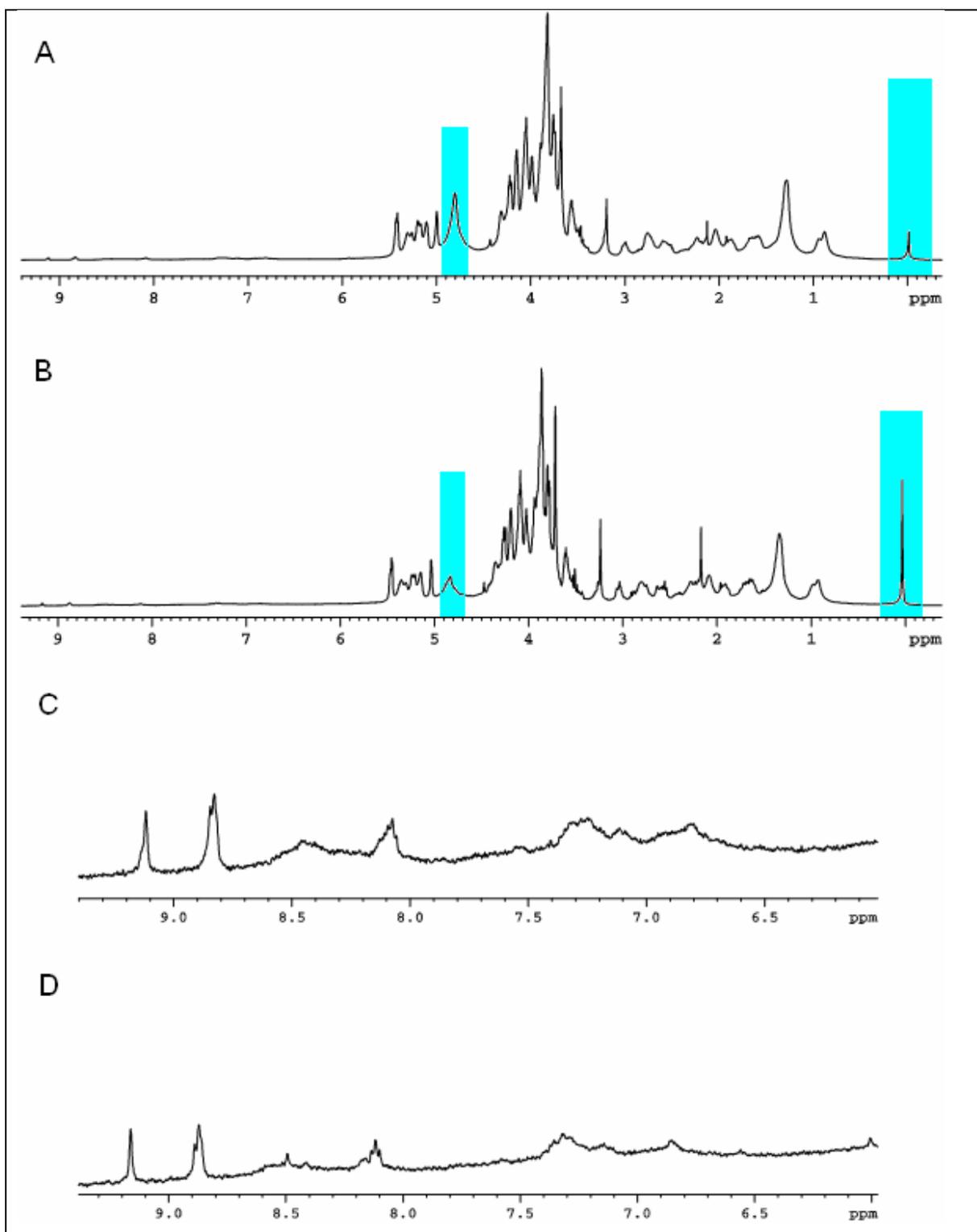


FIGURA 5.64. Espectro de RMN de ¹H de feijão produzido organicamente e convencionalmente. Legenda: (A) Convencional, (B) Orgânico (C) ampliação de região entre δ 6,5 e 9,5 ppm em A e (D) ampliação de região entre δ 6,5 e 9,5 ppm em B.

Observando as Figuras 5.62 e 5.63 pode-se verificar que os resultados obtidos por RMN de ^1H , embora não possuam o mesmo conjunto de amostras, pois aqui foram utilizadas apenas 13 amostras em triplicata, são concordantes com os obtidos por ICP OES. A amostra 11, por exemplo, foi discriminada incorretamente tanto por ICP OES quanto por RMN HR-MAS de ^1H . Ainda, em ambas as técnicas empregadas o agrupamento das amostras de feijão de produção orgânica é mais compacto.

Entretanto, essa é uma análise preliminar dos dados e não deve ser tomada como um resultado definitivo, mas como um indicativo das semelhanças químicas entre as amostras e sua relação com o modo de produção. Em trabalho posterior será feita a identificação dos compostos presentes no feijão e assim discriminá-lo de acordo com estes compostos. A região entre δ 2 e 3,4 ppm (Figura 5.64) apresenta algumas diferenças, entretanto há necessidade de mais análises para a identificação dos compostos.

Os métodos de classificação (KNN e SIMCA) foram usados na mesma matriz de dados utilizada na análise exploratória. Das 13 amostras estudadas, 9 foram utilizadas em triplicata para a construção do modelo e 4 também em triplicata, para a validação externa. Em seguida, a classe ou grupo pertencente a cada amostra foi prevista pelos modelos, dos quais o método KNN apresentou melhor resultado. Entre os modelos de classificação usados para a previsão de amostras teste, o KNN obteve resultados de previsão mais próximos dos valores experimentais do que o SIMCA. A Tabela 5.15 mostra os resultados de previsão de classe para as “amostras teste” obtidos pelo método de classificação KNN.

Usando um vizinho mais próximo (Figura 5.65), as classes previstas foram comparadas com a classe a que realmente pertencem resultando em acerto de 75% (75% das amostras de feijão foram classificadas corretamente considerando-se a procedência).

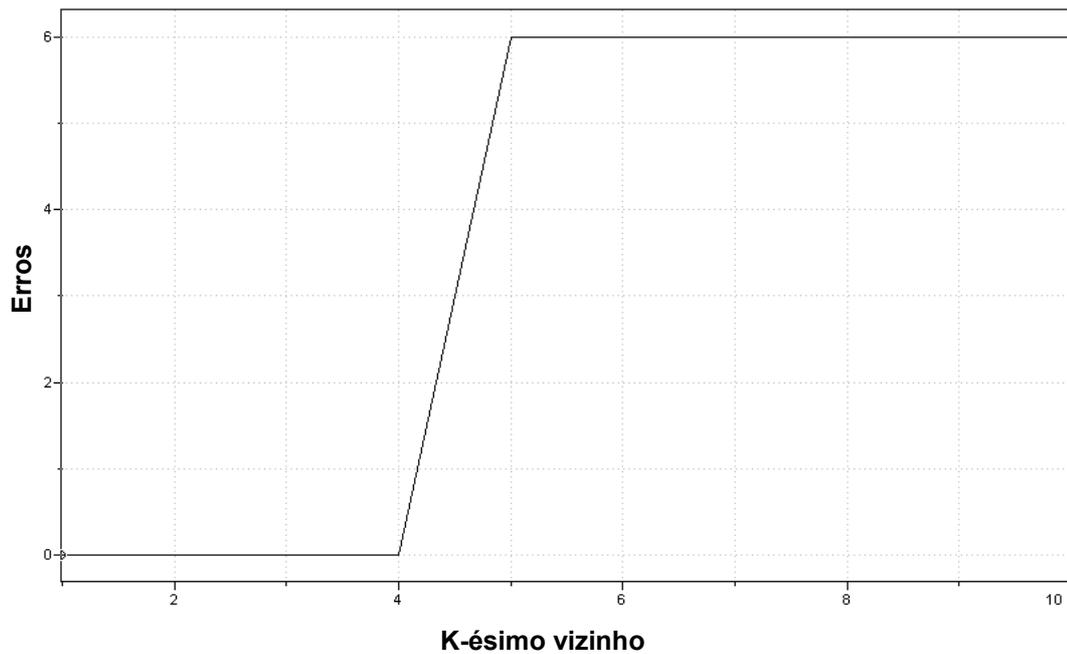


FIGURA 5.65. Gráficos de KNN utilizado no modelo para previsão de amostras de feijão para os modos de produção (produzidos organicamente e convencionalmente).

Na Tabela 5.15 pode-se notar que o modelo de classificação KNN atribui de forma adequada a maioria das amostras teste, isso está de acordo com análise exploratória feita previamente nos dados contendo todas as amostras, que apresenta dois grupos distintos, e na qual as amostras se encontram corretamente agrupadas (Figura 5.65). O KNN comete erro de previsão apenas para a amostra 8 (a, b e c) que deveria ter sido atribuída a classe 1.

Entretanto, o modelo ainda pode ser otimizado, aumentando-se o número de amostras para construção de um modelo de classificação mais confiável na previsão de amostras desconhecidas.

Tabela 5.15 Resultado da previsão de classe obtido a partir do método de KNN para os espectros de RMN de ^1H .

Amostra	Real	Prevista
F08a	2	1
F08b	2	1
F08c	2	1
F10a	1	1
F10b	1	1
F10c	1	1
F25a	2	2
F25b	2	2
F25c	2	2
F28a	2	2
F28b	2	2
F28c	2	2

Capítulo 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6- CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados, a análise por reconhecimento de padrões foi capaz de diferenciar algumas características importantes em determinados grupos de amostras. A Tabela 6.1 apresenta um resumo com as principais informações em relação à discriminação encontrada nestes grupos.

Tabela 6.1 Resumo das informações obtidas para o grupo de amostras.

Amostra	Separação	Variáveis mais importantes
Café torrado e solúvel	Solúvel x Torrado	K e Mg x Cu
	Orgânico x Convencional	Na, Mg e Zn x Al, K e Si
	Origem geográfica	Não houve separação
Café torrado	Orgânico x Convencional	Mg e P x Al, K, Fe e Si
Café verde	Orgânico x Convencional	ICP OES: Ca, Cu, P e S x Mn RMN: ácido láctico ou acético?
	Orgânico x Convencional	NO ₃ ⁻ x Fe, S e Si
Alface	Procedência	Região 1. NO ₃ ⁻ ; Região 2. demais elementos; Região 3. NO ₃ ⁻ , Al e K
Verduras e Legumes	Orgânico x Convencional	Não houve separação
	Procedência	
Açúcar	Orgânico x Convencional	Mascavo apresentou concentração superior em relação a todos os elementos
	Mascavo x Cristal/refinado	
	Cristal x Refinado	
Leite	Orgânico x Convencional	Não houve separação
	Teor de gordura	

Continuação da Tabela 6.1

Amostra	Separação	Variáveis mais importantes
Cachaça	Industrializada x Artesanal	Na x Pb e K
	Origem geográfica	Nordeste x Central x Sul Cu e Pb x Al, K e Zn x Na, Si, Ca e Mg
	Orgânico x Convencional	Não houve separação
Arroz	Orgânico x Convencional	Rb e Al x Ca, Fe e Sn
Feijão	Orgânico x Convencional	ICP OES: não houve separação RMN: necessidade de investigar os compostos responsáveis pela separação

Capítulo 7

CONCLUSÕES

7- CONCLUSÕES

Para as amostras de café torrado foi possível a diferenciação entre solúvel e torrados assim como a classificação das amostras de acordo com o modo de produção. A separação das amostras de café torrado considerando a origem geográfica não foi possível devido ao fato que os cafés são industrializados como mistura de diferentes regiões (*blends*), resultante da oferta do material em grão ser variável em torno do país devido aos efeitos climáticos sazonais. A análise de componentes principais, efetuada para os dados de ICP OES e RMN das amostras de café verde possibilitou a discriminação entre os modos de produção, mesmo esses possuindo composições químicas similares, uma vez que os grãos não passaram por processos de industrialização, não modificando assim sua constituição mineral. Com relação aos dados obtidos por RMN fica claro que as variáveis utilizadas na discriminação foram bem sucedidas, contudo ainda há dúvidas quanto ao composto responsável pela separação entre os modos de produção, pois os picos na região entre 1,8 e 3,0 ppm podem ser atribuídos tanto ao ácido láctico quanto ao ácido acético, necessitando de maiores estudos para identificação.

Foi possível sugerir uma tendência de diferenciação entre orgânico e convencional para as amostras de alface, sendo o teor de nitrato o maior responsável por essa separação. Também foi possível a classificação das amostras de acordo com a procedência. Em relação ao teor de nitrato tornou-se difícil estabelecer se realmente os alfaces organicamente produzidos apresentam maiores teores, pois como as amostras foram adquiridas em diferentes regiões existe uma dificuldade da pesquisa comparativa pela falta de um controle de outras variáveis como variação climática, variedade de planta, tipo de solo, histórico de manejo da área de cultivo etc. Semelhante ao aqui encontrado, nas pesquisas que controlaram a maior parte destas variáveis, existiu uma ligeira tendência para ocorrência de maiores teores de nitrato em produtos orgânicos, todavia os resultados não são estatisticamente conclusivos.

Considerando as amostras de verduras e legumes, em geral pode-se concluir que as variáveis utilizadas para tal discriminação não foram eficientes, uma vez que as tentativas de discriminação por modo de produção e por região não evidenciaram agrupamentos. Para uma melhor classificação por modo de produção

seria necessário um número maior de amostras de cada espécie e que essas fossem comparadas apenas entre si, pois há uma grande diferença na composição mineral entre os legumes e as verduras.

Na análise exploratória por reconhecimento de padrões das amostras de açúcar foi possível o agrupamento dos açúcares por refino (mascavo e cristal/refinado). A separação entre açúcares cristal e refinado foi possível provavelmente devido ao processo de refino do açúcar mascavo para cristal ser mais drástico com perda de metais do que o refino do cristal para o refinado. Não foi verificada separação entre as amostras de produção orgânica e convencional, considerando-se as variáveis investigadas. As amostras de açúcar mascavo apresentaram uma concentração de Cr mais elevada, indicando novamente que a diferenciação das amostras está relacionada ao refino e não ao modo de produção. Como esperado, os resultados obtidos de energia bruta não indicaram relação entre os modos de produção e entre o refino e, portanto, não foi uma variável eficiente para a discriminação.

Uma homogeneidade foi observada para as amostras de leite indicando a padronização do produto final utilizado para consumo interno. Apesar disso, há uma tendência de diferenciação entre as amostras produzidas organicamente e convencionalmente. A tentativa de caracterização do leite de acordo com o teor de gordura foi mal sucedida indicando também uma homogeneidade quanto aos constituintes minerais.

Para as amostras de cachaça, uma homogeneidade foi observada indicando um caminho para a padronização do produto final utilizado para consumo interno ou para exportação. Apesar disso, uma clara diferenciação foi obtida entre as amostras industrializadas e artesanais. A presença de Cu e Pb em quantidades mensuráveis indica a necessidade de um melhor controle de qualidade em algumas cachaças artesanais. Observou-se uma tendência para a classificação de acordo com a origem. Três grupos, denominados como nordeste, central e sul foram identificados. A correlação entre a quantidade de metais nas cachaças por modo de produção (orgânica e convencional) não foi confirmada pelos dados experimentais.

De acordo com os resultados obtidos para amostras de arroz a correlação entre a quantidade de metais nas amostras por modo de produção (orgânica e convencional) foi confirmada pelos dados experimentais.

As amostras de feijão possuem características homogêneas em relação aos constituintes inorgânicos nos diferentes modos de produção concluindo que as variáveis utilizadas para tal discriminação não foram eficientes, uma vez que a tentativa de discriminação por região também não evidenciou agrupamentos desejados. Os espectros de RMN de ^1H apresentaram-se mais adequados para a classificação de amostras por modo de produção. Entretanto, trata-se apenas de uma análise preliminar da possibilidade de separação por essa técnica e, posteriormente, deverão ser investigados quais compostos são responsáveis pela classificação.

A análise exploratória efetuada de acordo com os constituintes minerais foi bem sucedida quanto à discriminação das amostras por modo de produção para a maioria das amostras avaliadas neste trabalho. Dessa forma, fica evidente a possibilidade de caracterização de classes por meio de constituintes minerais. A técnica de RMN de ^1H aliada à técnica de ICP OES também se mostrou uma boa ferramenta na discriminação do conjunto da amostras.

Capítulo 8

*REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS*

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Diretrizes para o Padrão de Qualidade Orgânico Instituto Biodinâmico. 11ª Edição Revisada, 2003. <http://www.agricultura.gov.br/> (acessado em 15/02/2004).
- 2- INTERNATIONAL FEDERATION OF ORGANIC AGRICULTURE MOVEMENTS. The world of organic agriculture 2005. <http://ifoam.org> (agosto de 2005).
- 3- OLSZEWER, E. 11º Congresso Internacional de Nutrição Celular, Medicina Funcional e Biomolecular, 1999, São Paulo. Apud Mateos, S.B. Deficiência nutricional atinge classes média e alta. Estudo feito em São Paulo constatou falta de minerais e vitaminas em pessoas saudáveis. O Estado de São Paulo, São Paulo, 18 jun. 1999. Caderno geral, p. A-10.
- 4- VICENTI, D.M.R.P. VI Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos, Livro de Resumos, Parte A-11, Campinas-SP, 1998.
- 5- WOESE, K., LANGE, D., BOESS, C., BOGL, K.W. A comparison of organically and conventionally grown foods – Results of a review of the relevant literature. *J. Sci. Food Agric.*, **74**: 281, 1997.
- 6- MORGANO, M.A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M.M.C. “Aplicação da análise exploratória na diferenciação de vegetais”, *Braz. J. Food Technol.*, **21**: 73, 1999.
- 7- DAROLT, M. R. As principais correntes do movimento orgânico e suas particularidades. <http://www.planetaorganico.com.br/trabdarolt.htm> (setembro 2003).
- 8- BOURN, D. & PRESCOTT, J. “A comparison of the nutritional value, sensory qualities, and food safety of organically and conventionally produced foods”. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **42**: 1, 2002.
- 9- RASMUSSEN, L.B.; LARSEN, E.H.; OVESEN, L. “Iodine content in drinking water and other beverages in Denmark”. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **54**: 57, 2000.
- 10- LINDÉN, A.; ANDERSSON, K.; OSKARSSON, A. “Cadmium in organic and conventional pig production”. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**: 425, 2001.
- 11- PACINI, C.; WOSSINK, A.; GIESEN, G.; VAZZANA, C.; HUIRNE, R. “Evaluation of sustainability of organic, integrated and conventional farming systems: a farm and field-scale analysis”. *Agric., Ecos. Environ.*, **95**: 273, 2003.
- 12- MALMAURET, L.; PARENT-MASSIN, D.; HARDY, J.L.; VERGER, P. “Contaminants in organic and conventional foodstuffs in France”. *Food Addit. Contam.*, **19**: 524, 2002.
- 13- De MARTIN, S. & RESTANI, P. “Determination of nitrates by a novel ion chromatographic method: occurrence in leafy vegetables (organic and conventional) and exposure assessment for Italian consumers.” *Food Addit. Contam.*, **20**: 787, 2003.
- 14- STOPES, C.; LORD, E.I.; PHILIPPS, L.; WOODWARD, L. “Nitrate leaching from organic farms and conventional farms following best practice”. *Soil Use Manage.*, **18**: 256, 2002.

- 15-KNUDSEN, M.T.; KRISTENSEN, I.S.; BERNTSEN, J.; PETERSEN, B.M.; KRISTENSEN, E.S. "Estimated N leaching losses for organic and conventional farming in Denmark". *J. Agric. Sci.*, **1**, 2006.
- 16-STOCKDALE, E.A.; SHEPHERD, M.A.; FORTUNE, S.; CUTTLE, S. P. "Soil fertility in organic farming systems – fundamentally different?" *Soil Use Manage.*, **18**: 301, 2002.
- 17-GOSLING, P.; SHEPHERD, M. "Long-term changes in soil fertility in organic arable farming systems in England, with particular reference to phosphorus and potassium". *Agric. Ecos. Environ.*, **105**: 425, 2005.
- 18-PARFITT, R.L.; YEATES, G.W.; ROSS, D.J.; MACKAY, A.D.; BUDDING, P.J. "Relationships between soil biota, nitrogen and phosphorus availability, and pasture growth under organic and conventional management". *Appl. Soil Ecol.*, **28**: 1, 2005.
- 19-AUDE, E.; TYBIRK, K.; MICHELSEN, A.; EJRNAES, R.; HALD, A.B.; MARK, S. "Conservation value of the herbaceous vegetation in hedgerows – does organic farming make a difference?" *Biol. Conserv.*, **118**: 467, 2004.
- 20-VAN DIEPENINGEN, A.D.; VOS, O.J.; KORTHALS, G.W.; VAN BRUGGEN, A.H.C. "Effects of organic versus conventional management on chemical and biological parameters in agricultural soils." *Appl. Soil Ecol.*, **31**: 120, 2006.
- 21-TREWAVAS, A. "A critical assessment of organic farming-and-food assertions with particular respect to the UK and the potential environmental benefits of no-till agriculture". *Crop Prot.*, **23**: 757, 2004.
- 22-MAGKOS, F.; ARVANITI, F.; ZAMPELAS, A. "Organic food: buying more safety or just peace of mind? A critical review of the literature." *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **46**: 23, 2006.
- 23-BEEBE, K.; PELL, R.; SEAHOLTS, N.B.; *Chemometric: A practical guide*. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- 24-BRERETON, R.G. *Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant*. John Wiley & Sons, New York, 2002.
- 25-DASZYKOWSKI, M., WALCZAK, B., MASSART, D.L. "Looking for Natural Patterns in Data. Part 1: Density Based Approach". *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **56**: 83, 2001.
- 26-SMOLIŃSKI, A., WALCZAK, B., EINAX, J. "Hierarchical clustering extended with visual complements for interpretation of environmental data set". *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **64**: 45, 2002.
- 27-ALAM, T. M.; ALAM M.K. "Chemometrics analysis of nuclear magnetic resonance spectroscopy data". *Spectrosc.*, **16**: 19, 2001.
- 28-BRESCIA, M.A.; CALDAROLA, V.; De GIGLIO, A.; BENEDETTI, D.; FANIZZI, F.P.; SACCO, A. "Characterization of geographical origin of Italian red wines base don traditional and nuclear magnetic resonance spectrometric determinations". *Anal. Chim. Acta*, **458**: 177, 2002.
- 29-KOWALSKI, B.R.; BENDER, C.F.; "Pattern recognition a powerfull approach to interpreting chemical data". *J. Am. Chem. Soc.*, **94**: 5632, 1972.
- 30-MARTÍN, M.J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A.G. "Characterization of green coffees varieties according to their metal content". *Anal. Chim. Acta*, **358** 177, 1998.

- 31-MARTÍN, M.J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A.G. "Application of pattern recognition to the discrimination of roasted coffees". *Anal. Chim. Acta*, **320** 191, 1996.
- 32-MARTÍN, M.J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A.G. "Characterization of *arabica* and *robusta* roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content". *Food Chem.*, **66** 365, 1999.
- 33-SANTOS, E.J.; OLIVEIRA, E. "Determination of mineral nutrients and toxic elements in Brazilian soluble coffee by ICP AES." *J. Food Compos. Anal.*, **14**: 523, 2001.
- 34-ANDERSON, K.A.; SMITH, B.W. "Chemical profiling to differentiate geographic growing origins of coffee." *J. Agric. Food Chem.*, **50**: 2068, 2002.
- 35-CHARLTON, A.J.; FARRINGTON, W.H.H.; BRERETON, P. "Application of ¹H NMR and multivariate statistics for screening complex mixtures: quality control and authenticity of instant coffee". *J. Agric. Food Chem.*, **50**: 3098, 2002.
- 36-MARCOS, A.; FISHER, A.; REA, G.; HILL, S.J. "Preliminary study using trace element concentrations and chemometrics approach to determine the geographical origin of tea." *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 521, 1998.
- 37-FERNANDÉZ-CÁCERES, P.L.; MARTÍN, M.J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A.G. "Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content." *J. Agric. Food Chem.*, **49**: 4775, 2001.
- 38-SPERKOVÁ, J.; SUCHÁNEK, M. "Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic)." *Food Chem.*, **93**: 659, 2005.
- 39-FRÍAS, S.; CONDE, J.E.; RODRÍGUEZ-BENCOMO, J.J.; GARCÍA-MONTELONGO, F.; PÉREZ-TRUJILLO, J.P. "Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metallic contents." *Talanta*, **59**: 335, 2003.
- 40-TAYLOR, V.F.; LONGERICH, H.P.; GREENOUGH, J.D. "Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) and multivariate statistics." *J. Agric. Food Chem.*, **51**: 856, 2003.
- 41-ZEINER, M.; STEFFAN, I.; CINDRIC, I.J. "Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: a pilot study on the geographical characterization." *Microchem. J.*, **81**: 171, 2005.
- 42-ZAMORA, R.; GÓMEZ, G.; HIDALGO, F.J. "Classification of vegetable oil by high resolution ¹³C NMR spectroscopy using chromatographically obtained oil fraction". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**: 267, 2002.
- 43-SHAW, A.D.; Di CAMILLO, A.; VLAHOV, G.; JONES, A.; BIANCHI, G.; ROWLAND, J.; KELL, D.B. "Discrimination of the variety and region of origin of extra virgin olive oil using ¹³C NMR and multivariate calibration with variable reduction". *Anal. Chim. Acta*, **348**: 357, 1997.
- 44-SACCHI, R.; PATUMI, M.; FONTANAZZA, G.; BARONE, P.; FIORDIPONTI, P.; MANNINA, L.; ROSSI, E.; SEGRE, A.L. "A high-field ¹H nuclear magnetic resonance study of the minor components in virgin olive oils". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**: 747, 1996.
- 45-VLAHOV, G.; Del RE, P.; SIMONE, N. "Determination of geographical origin of olive oil using ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. I –

- Classification of olive oils of the Puglia region with denomination of protected origin. *J. Agric. Food Chem.*, **51**: 5612, 2003.
- 46-MANNINA, L.; PATUMI, M.; PROIETTI, N.; BASSI, D.; SEGRE, A.L. "Geographical characterization of Italian extra virgin olive oils using high-field ^1H NMR spectroscopy". *J. Agric. Food Chem.*, **49**: 2687, 2001.
- 47-BELTON, P.S.; COLQUHOUN, I.J.; KEMSLEY, E.K.; DELGADILHO, I.; ROMA, P.; DENNIS, M.J.; SHARMAN, M.; HOLMES, E.; NICHOLSON, J.K.; SPRAUL, M. "Application of chemometrics to the ^1H spectra of apple juices: discrimination between apple varieties. *Food Chem.*, **61**: 207, 1998.
- 48-ŠKRBIĆ, B.; ĐURIŠIĆ-MLADENOVIĆ, N.; CVEJANOV, J. "Principal component analysis of trace elements in serbian wheat." *J. Agric. Food Chem.*, **53**: 2171, 2005.
- 49-SACCO, A.; BOLSI, I. N.; MASSINI, R.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E.; GHELLI, S. "Preliminary Investigation on the characterization of durum wheat flours coming from some areas of South Italy by means of ^1H high-resolution magic angle spinning nuclear magnetic resonance". *J. Agric. Food Chem.*, **46**: 4242, 1998.
- 50-DUARTE, I.; BARROS, A.; BELTON, P.S.; RIGHELATO, R.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E.; GIL, A.M. "High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy and multivariate analysis for the characterization of beer". *J. Agric. Food Chem.*, **50**: 2475, 2002.
- 51-DUARTE, I.; BARROS, A.; ALMEIDA, C.; SPRAUL, M.; GIL, A.M. "Multivariate analysis of NMR and FTIR data as potential tool for the quality control of beer". *J. Agric. Food Chem.*, **52**: 1031, 2004.
- 52-FERNANDES, E.A.N.; TAGLIAFERRO, F.; AZEVEDO-FILHO, A.; BODE, P. "Organic coffee discrimination with INNA and data mining/KDD techniques: new perspectives for coffee trade." *Accred. Qual. Assur.*, **7**: 378, 2002.
- 53-NASCIMENTO, F. R.; BEZERRA, C.W.B.; FURUYA, S.M.B.; SCHULTZ M.S.; POLASTRO, L.R.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. "Mineral profile of Brazilian cachaças and other international spirits." *J. Food Comp. Anal.*, **12**: 17, 1999.
- 54-CARDOSO, D.R.; ANDRADE-SOBRINHO, L.G.; LEITE-NETO, A.F.; RECHE, R.V.; ISIQUE, W.D.; FERREIRA, M.M.C.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. "Comparison between cachaça and rum using pattern recognition methods." *J. Agric. Food Chem.*, **52**: 3429, 2004.
- 55-LACHENMEIER, D.W.; RICHLING, E.; LÓPEZ, M.G.; FRANK, W.; SCHREIER, P. "Multivariate analysis of FTIR and ion chromatographic data for the quality control of tequila." *J. Agric. Food Chem.*, **53**: 2151, 2005.
- 56-BRESCIA, M.A.; KOŠIR, I.J.; CALDAROLA, V.; KIDRIČ, J.; SACCO, A. "Chemometric classification of apulian and Slovenian wines using ^1H NMR and ICP-OES together with HPICE data." *J. Agric. Food Chem.*, **51**: 21, 2003.
- 57-VIGLI, G.; PHILIPPDIS, A.; SPYROS, A.; DAIS, P. "Classification of edible oils by employing ^{31}P and ^1H NMR spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oils adulteration in virgin olive oils". *J. Agric. Food Chem.*, **51**: 5715, 2003.

- 58-CHRISTY, A.A; SUMAPORN, K.; YIPING, D.; OZAKI, Y. "The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics". *Anal. Sci.*, **20**: 935, 2004.
- 59-TZOUROS, N.E.; ARVANITOYANNIS I.S. "Agricultural produces: Synopsis of employed quality control methods for the authentication of foods and application of chemometrics for the classification of foods according to their variety or geographical origin". *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **41**: 287, 2001.
- 60-ARIYAMA, K.; HORITA, H.; YASUI, A. "Chemometric techniques on inorganic elements composition for the determination of the geographic origin of welsh onions." *Anal. Sci.*, **20**: 871, 2004.
- 61-ANDERSON, K.A.; MAGNUSON, B.A.; TSCHIRGI, M.L.; SMITH B. "Determining the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers." *J. Agric. Food Chem.*, **47**: 1568, 1999.
- 62-SMITH, R.G. "Determination of the country of origin of garlic (*Allium sativum*) using trace metal profiling." *J. Agric. Food Chem.*, **53**: 4041, 2005.
- 63-SENA, M.M.; FRIGHETTO, R.T.S.; VALARINI, P.J.; TOKESHI, H.; POPPI, R.J. "Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study." *Soil Till. Res.*, **67**: 171, 2002.
- 64-LETERME, P.; BULDGEN, A.; ESTRADA, F.; LONDOÑO, A.M. "Mineral content of tropical fruits and unconventional foods of the Andes and the rain forest of Colombia." *Food Chem.*, **95**: 644, 2006.
- 65-www.milestone.it, acessado em 2004.
- 66-www.varianinc.com, acessado em 2004.
- 67-ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC 15^a ed. Official Methods of Analysis. Virginia, 1990. 1298p., 2 v.
- 68-Parr Instruments, Manual 148 – Instructions and Methods for Parr oxygen bombs, Moline, IL., 1978.
- 69-TAVARES. L.A. Determinação do teor de cafeína e identificação dos constituintes majoritários de cafés comerciais via RMN, São Carlos, PPG-DQ/UFSCAR, 2002. Dissertação de Mestrado.
- 70-WELZ, B., SPERLING, M. Atomic absorption spectrometry. 3 ed. Weinheim: VHC, 1999, 941p.
- 71-LEMOS, S.G. Análise em fluxo e análise *in situ* como estratégias de melhoramento da seqüência analítica de amostras agrônômicas, São Carlos, PPG-DQ/UFSCar, 2005. Tese de doutorado.
- 72-QUINÁIA, S. P., NÓBREGA, J. A. "Determinação direta de cromo em açúcar e leite por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite." *Quím. Nova*, **23**:185, 2000.
- 73-NÓBREGA, J. A.; GÉLINAS, Y.; KRUSHEVSKA, A. & BARNES, R. M. "Direct determination of major and trace elements in milk by ICP-OES and ICP-MS". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 1243, 1997.
- 74-SANTOS, D.M. Avaliação de procedimentos para preparo de amostras de leite visando determinação elementar por ICP-OES com visão axial. São Carlos, PPG-DQ/UFSCar, 2002. Tese de Doutorado.
- 75-PIROUETT, Multivariate Data Analysis for IBM PC Systems, versão 2.1, 1997. Infometrix, Seattle, WA, USA.

- 76-MELOUN, M., MILITKÝ, J., FORINA, M., Chemometrics for Analytical Chemistry, Ellis Horwood, New York, 1992, pp. 244–269.
- 77-SHARAF, M. A., ILLMAN, D. L. KOWALSKI, B. R. Chemometrics, 1a ed., John Wiley & Sons, New York, 1986, 332p.
- 78-ARAÚJO, G.C.L., GONZALEZ, M.H., FERREIRA, A.G., NOGUEIRA, A.R.A., NÓBREGA, J.A., "Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials", *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 2121, 2002.
- 79-www.planetaorganico.com.br, (acessado em 09/09/2004).
- 80-Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento, Regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça; Instrução Normativa No. 13, de 29 de junho de 2005.
- 81-THOMSEN, V.; ROBERTS, G. & BURGESS, K. "The concept of background equivalent concentration in spectroscopy". *Spectrosc.* **15**: 33, 2000.

ANEXOS

Anexo 1: Insumos permitidos na agricultura orgânica (Instrução Normativa 007, 1999 e Diretrizes, IBD, 2003)

Da própria unidade de produção

¹Composto orgânico;

- Esterco, esterco líquido ou chorume
 - Urina
 - Restos de cultura
 - Adubação verde
-

Materiais orgânicos comprados ou incorporados à propriedade (somente autorizados se livres de resíduos tóxicos após serem compostados ou fermentados)

Da própria unidade de produção

¹Composto

- Esterco ou esterco líquido
 - Palha e outros materiais vegetais
 - Restos industriais, farinhas de chifres, sangue, ossos, pelos e penas, tortas, vinhaça e semelhantes
 - como complementos na adubação
 - Algas e derivados
 - Peixes e derivados
 - Pó de serra, cascas e derivados, não contaminados por conservantes
 - Enzimas, se produzidas naturalmente
-

Minerais comprados ou incorporados como complemento na adubação

Cinzas

- Pó de rocha (basalto ou granito) ou semelhantes
 - Argilas (como bentonita ou biotita-mica) ou ainda vermiculita
 - Pó de algas, extratos
-

Somente se for constatada a necessidade por meio de análise e com autorização do IBD

Calcário

- Fosfato de rocha pobre em metais pesados
- KMg (SO₄)₂ e Sulfato de Potássio - uso restrito

²Micronutrientes

- Carbonatos, como fonte de micronutrientes

Guano

- Turfa - apenas liberada com apresentação de licença para extração e laudo de impacto ambiental
-

 Outros

Preparados biodinâmicos, obrigatórios para o Selo DEMETER e recomendados para o Selo “Orgânico Instituto Biodinâmico

Inoculantes de raízes e solo e compostos de origem natural, bactérias, insetos, nematóides, minhocas.

¹Concentrações máximas de metais pesadas no composto e no solo:

<i>Elemento</i>	<i>Composto [mg/kg de matéria seca]</i>	<i>Solo [mg/kg de matéria seca]</i>
<i>Cádmio</i>	<i>0,70</i>	<i>1,5</i>
<i>Cobre</i>	<i>70</i>	<i>60</i>
<i>Níquel</i>	<i>25</i>	<i>25</i>
<i>Chumbo</i>	<i>45</i>	<i>100</i>
<i>Zinco</i>	<i>200</i>	<i>200</i>
<i>Merúrio</i>	<i>0,40</i>	<i>1,0</i>
<i>Cromo (VI)</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>Cromo (total)</i>	<i>70</i>	<i>100</i>

²Produtos de uso restrito: dependem da autorização do Instituto Biodinâmico.

Anexo 2: Métodos e agentes químicos permitidos no cuidado e tratamento de vegetais, animais e instalações (Instrução Normativa 007, 1999 e Diretrizes, IBD, 2003).

Métodos biológicos

Uso de agentes de controle biológico de pragas e doenças

Armadilhas para insetos (materiais odorífero-sexuais, feromônios, quadros de cor, lâmpadas)

Armadilhas anticoagulantes para roedores

(*) Armadilhas para insetos com inseticidas (somente os permitidos neste Anexo)

Repelentes mecânicos (armadilhas e outros similares)

Repelentes (materiais repelentes, ultra-sons e expulsantes)

Métodos de proteção

Preparados que estimulam a resistência dos vegetais e que inibem a ocorrência de certas pragas e doenças, como os preparados à base de plantas de uso permitido (chorume de urtiga, chá de cavalinha, chá de Artemísia, etc.), própolis, calcário e extratos de algas, bentonita, pó de rocha e outros similares;

Plásticos para cobertura do solo, desde que após o uso não sejam incorporados.

Métodos de controle de doenças fúngicas

Enxofre na fruticultura, como pulverização antes da florada. Mais tarde, se possível, em combinação com bentonita e calcário de algas

Pó de Rocha

(*) Permanganato de potássio - 50 a 300 g/l - para desinfecção de instalações animais

Sachês de grânulos de permanganato de potássio e argila para controle de doenças fúngicas em póscolheita (absorção etileno)

Preparações de enxofre

(*) 1/3 de sulfato de alumínio e 2/3 de argila (caulim ou bentonita) em solução de 1%

(*) Calda Bordalesa ou sais de cobre em fruticultura e hortaliças, apenas com permissão específica do IBD e nas concentrações permitidas (nº máximo 3 kg de cobre/ha)

Própolis

Cal hidratada, somente como fungicida

lodo, para tratar o casco dos animais

Extratos de plantas

Métodos de controle de pragas

Feromônios – de origem natural; quando não houver disponibilidade do composto em sua forma natural e seu uso não contribuir diretamente ou indiretamente na contaminação do ambiente, poderá permitir o uso de produtos sintetizados desde que idênticos às formas naturais. Os feromônios só poderão ser usados sob forma de iscas

Bacillus thuringiensis

(*) Preparados viróticos, fúngicos e bacterianos

(*) Insetos machos esterilizados

Extratos de insetos

(*) Piretros naturais e outros extratos

(*) Emulsões oleosas (sem inseticidas químicos / sintéticos)

Sabão natural

Gelatina

(*) Rotenona (Timbó)

Terras diatomáceas

Própolis

(*) Extrato de *Nicotiniana spp*

Pó de rocha

Álcool etílico

Ceras naturais

Óleos essenciais

Café

Emulsionantes (Lecitina de soja)

(*) Extratos vegetais (Cebola, Alho, Quássia, Azadiractina (Nim))

Solventes: álcool, amoníaco (NH₄OH).

(*) Produtos de uso restrito. Efeitos não seletivos e risco de formação de resistência

Anexo 3: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n=2) em amostras de café solúvel e instantâneo (41, 42, 43) e torrado (demais) sob cultivo convencional e orgânico (11, 31 e 38).

amostra	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Se	Si	Sr	Zn
1	0,53	472	1,37	2,83	15506	1661	13,18	8,71	519	0,310	5,18	2,37	0,67
dp	0,14	0	0,22	0,36	218	21	0,25	0,14	2	0,095	0,11	0,03	0,06
2	1,3	386	1,08	6,00	17852	1288	6,35	17,44	577	<LOD	2,08	2,10	0,61
dp	0	5	0,04	0,10	45	3	0,25	0,86	3	-	0,01	0,03	0,06
3	<LOD	458	0,860	2,03	14415	1580	8,97	9,17	479	<LOD	3,47	2,14	0,66
dp	-	10	0,02	0,18	52	31	0,17	1,23	7	-	0,09	0,03	0,04
4	<LOD	488	1,24	1,79	14220	1583	10,90	14,05	470	<LOD	3,72	2,52	0,87
dp	-	1	0,12	0,43	364	37	0,07	2,08	19	-	0,04	0,11	0,07
5	<LOD	479	0,980	2,38	15139	1755	9,51	9,35	516	<LOD	2,81	2,49	0,61
dp	-	4	0,13	0,04	379	46	0,30	0,20	17	-	0,08	0,03	0,03
6	0,82	464	1,04	2,49	14956	1699	11,49	5,66	537	<LOD	3,48	2,35	0,76
dp	0,15	6	0,05	0,19	163	27	0,09	0,73	6	-	0,05	0,03	0,00
7	<LOD	445	0,330	1,83	13630	1356	6,35	20,43	473	<LOD	5,04	2,43	0,81
dp	-	5	0,07	0,14	137	26	0,07	0,64	0	-	0,21	0,03	0,00
8	0,59	402	0,820	2,08	14935	1578	8,35	6,69	499	<LOD	2,61	1,88	0,62
dp	0,10	1	0,04	0,04	310	35	0,20	0,19	2	-	0,09	0,07	0,02
9	4,1	389	1,71	6,35	16642	1475	6,94	10,40	630	0,234	5,88	2,03	0,89
dp	0,28	0	0,13	0,26	29	0	0,06	0,51	20	0,047	0,19	0,03	0,04
10	3,7	440	2,02	5,72	16161	1029	19,89	15,09	537	<LOD	8,55	4,84	1,0
dp	0,2	5	0,19	0,42	242	35	0,98	0,32	12	-	0,34	0,32	0,00
11	<LOD	474	0,940	0,920	14449	1651	6,41	8,21	385	<LOD	2,32	1,54	0,84
dp	-	2	0,03	0,07	19	2	0,01	0,97	4	-	0,08	0,02	0,05
12	1,5	482	0,890	2,27	14229	1557	9,25	8,05	518	<LOD	5,38	2,47	0,73
dp	0	25	0,15	0,13	81	16	1,26	0,81	3	-	0,09	0,16	0,12
13	<LOD	517	0,960	0,600	12992	1596	15,06	5,01	358	<LOD	2,12	2,30	1,5
dp	-	0	0,02	0,06	1081	89	0,94	0,25	10	-	0,19	0,05	0,00
14	<LOD	536	0,340	0,890	13245	1730	8,15	4,03	365	<LOD	1,22	2,56	1,3
dp	-	0	0,02	0,12	105	13	0,37	0,41	4	-	0,04	0,06	0
15	<LOD	479	1,37	0,790	12768	1584	16,04	5,58	365	<LOD	3,80	2,22	1,7
dp	-	12	0,01	0,11	114	10	0,32	0,29	6	-	0,04	0,10	0,11

Continuação do Anexo 3

amostra	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Se	Si	Sr	Zn
16	0,57	431	0,450	1,28	13773	1722	15,53	5,79	382	0,237	1,93	1,20	0,93
dp	0,20	4	0,03	0,06	15	8	0,53	0,43	3	0,079	0,05	0,05	0,03
17	<LOD	561	1,27	2,08	15376	1841	14,20	7,52	522	<LOD	3,25	2,78	1,0
dp	-	5	0,08	0,15	330	32	0,51	0,08	13	-	0,25	0,02	0,01
18	0,81	459	1,54	2,87	16300	1810	9,62	7,41	560	<LOD	3,43	2,06	0,83
dp	0,07	22	0,13	0,14	720	129	0,62	0,26	15	-	0,12	0,09	0,01
19	0,76	457	1,23	2,37	15262	1742	10,73	7,00	548	<LOD	2,68	2,34	0,81
dp	0,20	4	0,02	0,00	163	0	0,32	0,67	6	-	0,07	0,01	0,06
20	<LOD	463	1,14	1,92	14865	1555	9,70	4,69	531	<LOD	3,66	3,69	0,73
dp	-	9	0,01	0,08	92	28	0,21	0,01	5	-	0,19	0,09	0,04
21	0,55	346	1,35	2,80	17074	1443	7,46	6,63	593	<LOD	2,70	2,17	0,59
dp	0,05	2	0,12	0,08	54	17	0,23	0,17	1	-	0,08	0,05	0,05
22	<LOD	481	0,890	1,36	14799	1713	9,54	3,61	489	<LOD	2,03	2,05	0,81
dp	-	5	0,11	0,10	446	48	0,02	0,36	9	-	0,06	0,03	0,01
23	1,15	386	1,06	2,98	14515	1258	9,65	25,88	540	<LOD	3,61	3,31	0,86
dp	0,11	6	0,10	0,25	180	6	0,11	0,41	13	-	0,20	0,08	0,11
24	<LOD	418	0,600	1,26	14480	1691	5,85	3,74	446	<LOD	1,68	1,54	0,41
dp	-	2	0,14	0,02	132	20	0,10	0,30	4	-	0,00	0,02	0,05
25	<LOD	466	1,04	1,77	15209	1631	11,05	12,80	523	<LOD	5,53	2,90	0,83
dp	-	15	0,31	0,17	371	54	0,65	0,16	11	-	0,02	0,16	0,01
26	<LOD	420	1,20	2,28	15960	1499	7,30	20,07	623	<LOD	4,93	2,33	0,71
dp	-	1	0,09	0,03	169	26	0,05	0,15	3	-	0,05	0	0,14
27	1,96	403	1,40	3,43	16423	1424	7,16	6,94	573	0,210	2,67	2,29	0,76
dp	0,19	4	0,04	0,43	26	5	0,14	0,53	6	0,014	0,15	0,00	0,02
28	<LOD	350	1,27	2,19	13325	1205	6,37	4,38	508	<LOD	2,82	3,97	0,72
dp	-	10	0,03	0,03	1842	191	0,14	0,25	6	-	0,10	0,21	0,01
29	<LOD	436	1,11	2,39	14488	1454	8,16	17,02	556	<LOD	2,70	2,77	0,84
dp	-	4	0,13	0,01	839	295	0,32	0,54	3	-	0,08	0,09	0,06
30	<LOD	404	0,390	1,95	14955	1594	10,60	17,45	528	<LOD	2,88	2,32	0,79
dp	-	8	0,01	0,06	60	3	0,15	0,53	8	-	0,15	0,06	0,00

Continuação do Anexo 3

amostra	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Se	Si	Sr	Zn
31	1,55	424	<LOD	5,61	14945	1695	12,58	24,34	502	<LOD	13,4	2,82	0,85
dp	0,10	4	-	0,07	315	41	0,06	0,21	1	-	0,28	0,06	0,03
32	0,94	420	0,360	2,87	16215	1840	9,60	18,76	620	<LOD	5,00	2,24	0,68
dp	0,09	8	0,04	0,04	806	103	0,25	0,35	16	-	0,03	0,06	0,01
33	0,79	502	0,610	1,95	15320	2125	12,55	12,75	567	<LOD	4,62	2,16	1,0
dp	0,17	5	0,08	0,07	80	20	0,31	0,07	4	-	0,13	0,05	0,05
34	0,64	465	1,22	2,10	15760	1781	8,87	9,29	549	<LOD	4,24	2,12	0,96
dp	0,23	6	0,03	0,15	365	54	0,17	0,21	10	-	0,11	0,06	0,04
35	0,99	253	1,33	2,88	16784	969	5,16	26,97	662	<LOD	4,07	1,90	0,55
dp	0,14	20	0,17	0,49	421	37	0,70	3,72	125	-	0,75	0,34	0,11
36	0,72	471	1,06	2,02	12905	1630	10,60	6,23	562	<LOD	3,00	2,42	0,85
dp	0,05	7	0,02	0,07	752	78	0,15	0,10	0	-	0,07	0,04	0,03
37	<LOD	301	0,720	1,50	11775	1467	8,33	4,16	417	<LOD	1,77	2,59	0,37
dp	-	6	0,09	0,01	400	30	0,45	0,24	9	-	0,07	0,19	0,05
38	0,66	427	0,340	0,96	12931	1694	8,11	2,08	409	<LOD	2,50	1,60	1,3
dp	0,08	24	0,05	0,03	282	42	0,07	0,00	13	-	0,14	0,02	0,06
39	0,80	441	<LOD	2,25	12863	1597	10,53	13,63	419	<LOD	10,9	1,91	1,0
dp	0,01	10	-	0,02	261	54	0,18	0,25	10	-	0,24	0,06	0,00
40	0,78	363	0,690	2,21	14351	1552	5,58	2,94	563	0,268	3,06	1,52	0,61
dp	0,10	5	0,03	0,09	167	20	0,07	0,01	1	0,138	0,01	0,07	0,02
41	0,98	326	<LOD	6,06	25402	3150	6,04	62,01	1904	0,662	71,9	2,37	1,3
dp	0,01	85	-	1,62	1276	184	1,77	0,00	299	0,034	14,4	0,59	0,44
42	<LOD	56	<LOD	0,53	21879	2927	0,51	54,57	1521	0,578	4,51	0,340	0,33
dp	-	11	-	0,27	761	85	0,11	3,46	67	0,096	0,58	0,08	0,08
43	<LOD	63	<LOD	<LOD	24202	3467	0,94	37,48	1406	<LOD	4,46	0,260	0,52
dp	-	14	-	-	2	6	0,21	4,39	68	-	0,74	0,06	0,23
44	<LOD	14	<LOD	<LOD	15057	1527	0,25	1,31	481	<LOD	0,57	0,020	0,11
dp	-	0	-	-	15	9	0,01	0,10	4	-	0,05	0	0,02
45	<LOD	11	<LOD	<LOD	14493	1588	0,26	1,33	432	<LOD	0,54	0,010	0,06
dp	-	0	-	-	189	51	0,01	0,01	1	-	0,07	0	0,01

Continuação do Anexo 3

amostra	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Se	Si	Sr	Zn
46	<LOD	12	<LOD	<LOD	14529	1616	0,18	3,65	491	<LOD	0,370	0,020	0,11
dp	-	1	-	-	199	29	0,03	0,21	4	-	0,09	0	0,03
47	<LOD	9	<LOD	<LOD	13164	1803	0,21	0,40	365	<LOD	0,0500	<LOD	0,10
dp	-	0	-	-	268	28	0,01	0,03	3	-	0,07	-	0,01
48	<LOD	8	<LOD	<LOD	14860	1523	0,14	3,49	449	<LOD	0,670	<LOD	0,07
dp	-	0	-	-	55	30	0,01	0,12	1	-	0,13	-	0,02

Dp = desvio padrão

Anexo 4: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n=2) em amostras de café torrado sob cultivo convencional e orgânico (11 e 39 a 52).

	Al	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
1	135,3	5,501	1637	<LOD	17,46	178,50	15887	1804	39,72
dp	1,8	0,066	17	-	0,08	14,41	129	12	0,15
2	290,0	3,262	2042	<LOD	15,30	243,51	18199	1832	25,79
dp	11,0	0,096	26	-	0,09	4,94	95	11	0,04
3	83,9	4,190	1538	<LOD	14,77	60,09	15112	1734	26,26
dp	33,3	0,108	4	-	0,04	12,66	55	3	0,21
4	53,3	3,109	1463	<LOD	14,14	46,77	14900	1670	23,98
dp	2,8	0,032	1	-	0,13	1,40	67	1	0,06
5	141,8	5,325	1503	<LOD	13,99	78,32	15050	1766	29,30
dp	23,9	0,321	46	-	0,48	0,66	455	63	1,39
6	246,4	4,898	1433	<LOD	14,78	142,96	14900	1771	31,87
dp	22,5	0,142	9	-	0,04	18,37	67	16	0,21
7	55,0	3,799	1542	<LOD	14,46	44,43	14525	1614	19,90
dp	1,4	0,243	4	-	0,04	2,05	43	5	0,19
8	180,6	3,557	1423	<LOD	13,36	96,38	15117	1771	30,62
dp	9,6	0,003	9	-	0,11	5,85	131	15	0,27
9	669,3	7,082	1854	0,513	18,62	406,22	16443	1800	36,04
dp	12,0	0,148	17	0,154	0,93	4,57	41	1	0,51
10	514,6	28,718	2824	0,211	14,42	357,75	17226	1607	72,58
dp	7,5	0,936	24	0,077	0,03	3,29	28	6	1,69
11	20,8	2,405	1383	<LOD	14,34	35,68	14804	1724	15,93
dp	2,5	0,167	75	-	0,53	2,14	466	56	0,64
12	303,7	6,510	1653	<LOD	16,10	161,70	15129	1729	26,93
dp	127,7	0,020	59	-	0,39	48,32	310	49	1,48
13	19,2	2,884	1392	<LOD	13,28	30,59	14099	1657	27,64
dp	0,0	0,082	37	-	0,11	0,93	94	10	0,08
14	15,2	3,283	1380	<LOD	12,66	31,26	13674	1690	16,03
dp	1,6	0,120	34	-	0,28	1,05	77	23	0,58
15	19,0	2,549	1185	<LOD	11,03	30,03	13270	1578	28,47
dp	0,2	0,070	31	-	0,14	0,22	83	20	1,15
16	28,6	1,109	1289	<LOD	12,64	59,76	14164	1769	37,52
dp	0,8	0,002	2	-	0,11	4,74	73	13	0,18
17	83,0	3,529	1502	<LOD	14,99	54,38	14980	1735	27,72
dp	15,3	0,128	19	-	0,14	6,34	164	20	0,36
18	146,8	3,468	1537	<LOD	15,69	90,48	15700	1860	30,65
dp	1,8	0,035	16	-	0,04	1,34	99	11	0,21
19	155,2	3,820	1425	<LOD	14,70	77,93	15092	1770	29,37
dp	22,6	0,066	3	-	0,04	6,99	16	1	0,14
20	58,1	5,408	1605	<LOD	16,48	47,30	15203	1741	27,49
dp	1,5	0,056	13	-	0,12	1,09	219	16	0,16
21	173,4	6,858	1642	<LOD	15,52	93,07	16821	1833	37,01
dp	15,3	0,150	2	-	0,06	9,29	55	1	0,04
22	82,3	3,320	1419	<LOD	15,03	61,07	14811	1742	25,54
dp	14,8	0,070	25	-	0,13	8,75	172	16	0,05
23	168,4	4,244	1697	<LOD	12,14	90,73	15057	1568	27,12
dp	21,6	0,043	26	-	0,15	13,42	217	27	0,80
24	20,9	4,880	1605	<LOD	12,19	32,52	14659	1868	24,98
dp	0,4	0,113	5	-	0,05	0,11	12	0	0,23
25	94,2	9,244	1539	<LOD	12,96	61,35	14883	1665	26,01
dp	7,9	0,277	8	-	0,07	2,19	6	12	0,11

Continuação do Anexo 4

	Al	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
26	59,1	5,684	1687	<LOD	15,23	58,38	15809	1695	26,75
dp	1,1	0,093	2	-	0,03	2,73	52	7	0,24
27	398,3	4,670	1630	<LOD	16,46	246,86	16180	1669	23,19
dp	6,2	0,109	22	-	0,10	3,30	275	38	0,10
28	28,3	7,332	1589	<LOD	16,84	41,48	14824	1649	24,06
dp	0,1	0,491	4	-	0,02	0,48	47	7	0,30
29	114,7	2,259	1465	<LOD	12,84	60,16	14707	1634	19,70
dp	10,3	0,082	5	-	0,02	5,58	119	17	0,09
30	107,5	3,179	1424	<LOD	14,45	57,86	14953	1705	27,43
dp	1,2	0,155	47	-	0,59	0,02	349	51	1,16
31	76,5	4,613	1387	<LOD	15,55	77,76	14646	1678	26,71
dp	5,4	0,040	1	-	0,06	0,90	37	5	0,06
32	191,2	3,196	1415	<LOD	13,67	81,54	14866	1687	25,70
dp	11,9	0,038	17	-	0,20	6,04	212	25	0,83
33	158,8	2,816	1374	<LOD	12,88	91,79	14483	1814	24,19
dp	20,1	0,071	2	-	0,05	17,51	93	21	0,38
34	70,7	4,949	1502	<LOD	15,43	50,53	15370	1697	21,81
dp	3,9	0,073	6	-	0,04	2,96	17	0	0,16
35	483,9	9,377	2208	<LOD	16,50	206,35	17748	1609	29,39
dp	168,0	0,074	19	-	0,27	5,95	139	15	0,62
36	158,7	3,118	1429	<LOD	14,09	71,66	14865	1681	25,75
dp	17,6	0,037	35	-	0,32	2,01	252	34	0,29
37	115,5	9,913	1374	<LOD	11,56	65,82	14094	1827	36,59
dp	10,3	1,622	39	-	0,15	5,14	198	37	0,33
38	56,0	2,080	1256	<LOD	13,59	42,11	13829	1620	16,90
dp	18,8	0,010	13	-	0,09	3,80	123	24	0,35
39	31,9	2,504	1494	<LOD	14,32	55,56	13606	1605	24,80
dp	3,4	0,021	13	-	0,02	1,57	2	4	0,12
40	162,6	5,282	1417	<LOD	15,20	99,57	14791	1700	20,17
dp	17,8	0,056	5	-	0,06	12,37	98	2	0,12
44	440,1	7,379	1605	0,607	14,98	341,30	15187	1705	30,55
dp	28,3	1,450	45	0,285	0,42	51,49	359	51	4,91
45	546,4	7,142	1644	0,967	15,30	318,12	15446	1740	29,33
dp	77,7	0,681	14	1,073	0,01	22,70	29	1	2,18
46	87,5	1,224	1492	<LOD	13,22	59,99	14887	1688	17,97
dp	4,1	0,042	13	-	0,11	4,22	211	33	0,19
47	100,5	0,920	1236	<LOD	13,98	80,84	13642	1799	21,53
dp	80,9	0,019	3	-	0,04	55,46	22	6	0,40
48	48,7	4,549	1536	<LOD	14,12	44,83	14983	1812	22,19
dp	1,5	0,141	22	-	0,33	2,26	128	26	0,24
49	31,2	4,778	1346	<LOD	14,70	41,12	14567	1818	22,89
dp	1,0	0,102	21	-	0,27	0,49	344	38	0,70
50	89,7	2,193	1441	<LOD	13,85	45,08	16150	1793	18,89
dp	8,9	0,023	23	-	0,05	2,46	200	30	0,15
51	19,5	1,106	1186	<LOD	13,29	35,86	13314	1739	19,31
dp	2,6	0,018	2	-	0,21	5,18	76	14	0,31
52	49,0	2,536	1472	<LOD	13,43	34,38	14763	1760	29,92
dp	7,8	0,028	5	-	0,05	0,06	86	12	0,35

Continuação do Anexo 4

	Mo	Na	P	Rb	S	Si	Sn	Sr	Zn
1	0,645	73,26	1994	71,7	1431	133,7	3,87	6,27	5,24
dp	0,248	7,69	32	0,4	12	4,5	1,53	0,05	0,19
2	0,421	78,99	1900	43,7	1483	102,2	4,41	8,41	6,23
dp	0,064	2,10	7	0,4	4	0,6	0,85	0,07	0,22
3	0,246	72,12	2020	75,1	1407	49,9	3,24	5,86	6,00
dp	0,048	1,82	25	0,7	7	27,0	0,55	0,04	0,70
4	0,169	73,63	2019	71,3	1380	24,8	2,47	6,18	5,07
dp	0,020	12,30	29	0,8	8	1,2	0,59	0,00	0,14
5	0,168	70,80	2009	70,6	1411	68,4	2,13	6,44	5,17
dp	0,024	3,37	91	1,9	65	24,8	0,54	0,13	0,14
6	0,162	62,55	1879	65,9	1396	160,4	2,85	6,30	5,77
dp	0,107	1,84	10	0,8	13	17,8	0,19	0,04	0,19
7	0,188	75,94	2220	83,3	1391	22,0	0,81	7,06	6,68
dp	0,007	9,21	6	0,2	3	0,0	1,15	0,08	0,18
8	0,106	69,08	1977	65,4	1420	98,9	2,50	5,93	5,89
dp	0,150	9,49	33	0,8	12	9,7	1,57	0,03	0,20
9	<LOD	73,45	1944	63,5	1456	571,1	8,72	8,52	10,54
dp	-	5,61	22	1,2	9	1,4	0,84	0,17	1,32
10	<LOD	86,91	1634	72,6	1469	496,0	3,50	27,01	5,17
dp	-	3,40	42	0,4	9	2,6	0,26	0,41	0,05
11	0,038	71,08	2066	30,5	1349	2,7	1,12	3,50	5,76
dp	0,053	0,68	23	0,5	58	2,6	1,58	0,21	0,43
12	0,101	63,30	2257	87,5	1528	117,4	2,64	6,98	6,22
dp	0,004	9,66	100	2,5	59	34,5	0,16	0,26	0,60
13	<LOD	60,45	1861	43,8	1394	0,0	1,82	4,55	4,84
dp	-	2,98	12	0,1	9	0,0	0,69	0,13	0,37
14	<LOD	58,48	1890	27,2	1388	0,0	1,94	5,15	4,88
dp	-	3,07	25	0,4	25	0,0	0,39	0,22	0,28
15	<LOD	58,49	1883	48,2	1348	3,1	1,95	4,07	5,20
dp	-	7,33	8	0,5	23	0,3	0,79	0,10	0,27
16	<LOD	61,46	1914	55,4	1427	4,0	2,54	2,95	4,59
dp	-	4,65	14	0,7	19	0,2	0,90	0,01	0,27
17	<LOD	71,95	2157	75,2	1453	33,5	2,10	5,64	5,74
dp	-	15,06	106	1,7	41	13,8	0,33	0,01	0,22
18	<LOD	67,63	2125	54,6	1521	79,7	2,59	5,40	6,41
dp	-	12,18	42	0,3	11	0,1	0,01	0,02	0,47
19	<LOD	62,12	2125	75,1	1491	69,9	2,82	6,11	5,17
dp	-	3,62	6	0,1	5	14,9	0,31	0,01	0,56
20	0,039	66,28	2363	120,2	1521	25,0	1,96	10,67	5,24
dp	0,055	4,96	33	1,1	23	0,4	0,30	0,06	0,21
21	0,288	68,18	2157	69,8	1530	95,6	2,22	9,20	5,48
dp	0,170	1,57	7	0,2	9	15,7	1,01	0,01	0,09
22	0,036	60,96	2120	66,5	1510	31,3	3,34	4,88	5,64
dp	0,051	6,94	32	0,5	20	0,3	0,20	0,03	0,20
23	<LOD	75,00	2093	75,2	1486	70,7	2,93	10,91	4,83
dp	-	4,68	7	1,6	28	12,3	1,88	0,02	0,21
24	0,069	60,37	2187	69,8	1465	3,4	2,31	5,25	4,69
dp	0,097	1,88	5	0,0	7	0,3	0,03	0,04	0,05
25	0,043	72,27	2295	63,1	1448	47,7	3,61	7,58	5,13
dp	0,060	7,78	32	0,2	7	5,1	0,98	0,04	0,14
26	0,085	68,43	2239	77,5	1495	35,2	2,43	7,67	6,25
dp	0,005	9,24	48	0,2	6	1,2	0,46	0,04	0,16

Continuação do Anexo 4

	Mo	Na	P	Rb	S	Si	Sn	Sr	Zn
27	0,029	63,00	1836	66,5	1478	115,7	4,39	7,53	6,51
dp	0,041	8,93	34	0,8	31	4,6	0,40	0,06	0,18
28	<LOD	56,93	2520	146,2	1511	6,6	0,87	14,00	5,92
dp	-	7,35	7	0,6	1	0,2	1,23	0,01	0,31
29	0,057	71,96	2262	72,1	1450	41,0	2,93	6,91	5,76
dp	0,002	1,29	13	0,5	21	3,7	0,36	0,00	0,11
30	<LOD	70,04	2217	67,5	1534	41,4	2,34	6,55	5,66
dp	-	0,93	39	1,7	56	1,9	0,30	0,16	0,18
31	<LOD	83,96	2046	64,9	1522	44,6	3,08	6,77	5,87
dp	-	0,61	4	0,3	7	0,7	0,43	0,05	0,13
32	<LOD	71,55	2215	70,8	1455	85,2	3,13	5,72	5,01
dp	-	3,60	31	0,9	20	14,7	0,89	0,04	0,03
33	0,056	65,65	2223	69,7	1437	75,1	2,90	4,25	5,43
dp	0,080	2,68	28	1,3	18	10,2	0,69	0,01	0,24
34	0,117	72,66	2437	71,2	1551	29,7	1,97	5,62	6,06
dp	0,018	0,44	2	0,2	17	0,0	0,41	0,04	0,43
35	<LOD	83,02	2254	76,0	1624	235,9	3,64	13,65	5,58
dp	-	12,79	34	1,4	14	14,5	0,05	0,01	0,06
36	0,041	65,10	2192	70,9	1451	61,7	2,01	5,91	5,19
dp	0,058	3,63	105	1,0	41	5,6	0,60	0,03	0,02
37	0,057	57,50	2072	62,3	1454	71,2	1,89	10,67	4,26
dp	0,080	7,02	34	1,3	51	7,2	0,24	0,29	0,03
38	<LOD	60,12	2159	29,4	1391	12,7	2,78	3,76	5,32
dp	-	9,42	17	0,2	32	6,7	0,94	0,00	0,09
39	<LOD	61,43	2136	58,0	1554	21,8	2,20	5,31	5,31
dp	-	0,31	17	0,4	9	2,4	0,48	0,02	0,30
40	0,110	61,96	2272	59,5	1463	40,8	3,12	5,22	5,57
dp	0,002	5,07	76	0,3	17	7,5	0,90	0,03	0,32
44	0,100	68,33	2404	68,9	1475	133,0	5,92	6,32	5,79
dp	0,005	1,18	35	2,7	39	4,2	0,37	0,13	0,31
45	0,068	65,95	2426	70,1	1513	164,6	4,44	6,50	5,30
dp	0,096	4,86	43	0,2	11	13,5	0,52	0,08	0,07
46	<LOD	74,52	2306	56,5	1534	39,8	2,91	6,31	5,23
dp	-	5,04	13	0,6	30	1,1	0,61	0,01	0,01
47	<LOD	58,34	1894	47,8	1473	12,2	2,83	2,57	5,48
dp	-	4,47	37	0,2	10	11,4	1,09	0,03	0,12
48	<LOD	71,28	2308	81,1	1436	16,4	2,42	5,91	10,31
dp	-	3,50	52	0,2	23	0,8	0,88	0,04	3,16
49	<LOD	60,28	2226	68,3	1543	3,1	1,08	5,01	6,63
dp	-	10,24	5	1,4	37	4,3	1,52	0,08	0,89
50	<LOD	65,94	2427	50,4	1498	32,9	2,90	3,92	5,66
dp	-	3,89	14	0,2	27	2,4	0,26	0,00	0,04
51	<LOD	59,86	2232	45,4	1375	0,0	3,47	2,79	5,79
dp	-	10,82	2	0,1	11	0,0	0,55	0,01	0,13
52	0,223	59,61	2368	51,7	1461	9,0	3,44	4,53	5,44
dp	0,113	4,27	20	0,1	12	0,0	0,74	0,06	0,28

Anexo 5: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n=2) em amostras de café verde sob cultivo convencional (1 a 16) e orgânico (5 e 6 e 46 a 57).

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn
1	42,55	12,38	1883	14,60	66,47	14209	1842	41,57
dp	2,01	0,09	7	0,16	4,75	146	18	0,20
2	16,09	12,59	1485	13,62	34,42	15210	1886	40,83
dp	0,81	0,15	11	0,11	2,21	47	16	0,14
3	18,58	2,13	1254	16,84	40,70	13723	1903	20,13
dp	4,52	0,05	20	0,36	1,46	232	39	0,27
4	3,49	5,19	1114	12,30	30,79	13485	1830	27,16
dp	1,75	0,23	15	0,08	9,63	54	3	0,13
5	19,99	4,94	1257	13,48	26,75	13734	1842	24,01
dp	0,69	0,06	13	0,05	0,82	121	15	0,33
6	74,30	3,53	1717	15,70	85,19	13229	2005	20,43
dp	5,02	0,13	7	0,01	0,92	15	16	0,07
7	107,33	2,99	1013	10,84	68,24	14172	1926	37,59
dp	0,65	0,06	15	0,01	17,83	160	31	0,48
8	12,42	7,84	1196	10,62	24,70	14145	1747	42,19
dp	0,44	0,17	20	0,08	3,11	201	32	0,62
9	16,41	2,48	1174	11,79	27,65	14447	1921	44,06
dp	1,75	0,02	31	0,19	1,81	248	48	0,21
10	25,99	1,59	1007	7,47	30,85	13713	1945	24,81
dp	0,40	0,13	32	0,29	1,91	230	45	0,80
11	13,53	8,46	1025	9,14	21,40	15245	1760	38,40
dp	2,17	0,22	13	0,04	0,78	202	21	1,16
12	5,53	2,55	1159	12,31	21,64	14565	1968	31,81
dp	2,09	0,27	121	1,25	1,57	987	172	3,40
13	110,83	2,33	1046	11,34	57,95	13416	1807	31,58
dp	5,86	0,07	11	0,02	6,34	74	9	0,52
14	19,03	10,20	1065	11,89	26,61	14424	1606	58,96
dp	2,19	0,02	18	0,10	1,10	498	68	1,16
15	23,30	5,92	1046	9,91	26,32	13868	1739	26,93
dp	0,67	0,04	19	0,21	0,56	224	35	0,67
16	12,11	1,47	938	11,63	22,70	14854	1771	26,56
dp	1,09	0,03	17	0,24	0,21	42	39	0,59
46	7,32	15,62	2063	18,10	29,76	19434	2595	24,63
dp	1,09	0,85	88	0,50	0,27	268	35	0,16
47	5,51	11,96	2024	16,63	33,14	18047	2511	23,56
dp	0,52	0,01	27	0,17	1,96	38	8	0,14
48	7,37	6,68	1914	18,91	31,74	20722	2725	18,98
dp	1,04	0,22	64	0,34	1,70	270	53	0,25
50	5,09	11,90	2140	18,86	29,32	19202	2534	20,47
dp	0,88	0,05	39	0,45	0,38	150	38	0,38
51	6,39	22,67	2129	25,19	38,23	19335	2947	30,09
dp	6,26	7,91	669	7,57	11,74	0	663	7,83
52	11,27	12,15	2254	21,52	44,61	19488	2636	20,36
dp	0,42	0,09	1	0,33	0,44	37	7	0,07
54	248,55	10,31	1935	18,10	206,99	19016	2490	21,37
dp	0,15	0,01	19	0,27	6,91	333	54	0,42
55	23,96	9,49	2120	18,81	43,33	17589	2458	30,92
dp	0,71	0,02	15	0,15	1,05	259	41	0,45
56	12,69	12,17	2581	20,31	34,22	18776	2604	21,73
dp	3,10	0,03	38	0,37	0,63	388	31	0,52

Continuação do Anexo 5

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn
57	5,10	6,95	2186	14,20	28,10	18219	2767	24,45
dp	1,18	0,18	41	0,30	0,69	184	34	0,01
	Na	P	Rb	S	Si	Sn	Sr	Zn
1	8,88	4147	40,7	1394	59,28	34,29	14,06	5,00
dp	0,79	49	0,5	8	2,18	5,78	0,17	0,27
2	7,61	4052	42,8	1382	25,65	30,80	13,71	6,15
dp	0,28	21	0,5	9	1,07	1,19	0,08	1,00
3	6,82	4406	28,6	1290	18,42	32,63	2,65	5,24
dp	0,32	64	0,0	32	5,02	0,58	0,05	0,03
4	7,42	4022	43,2	1212	11,12	31,83	5,17	4,51
dp	0,51	30	0,5	3	1,22	6,89	0,10	0,38
5	7,63	4185	44,5	1229	25,73	28,17	6,28	6,52
dp	0,24	22	0,3	15	0,40	2,15	0,05	0,09
6	8,95	4400	56,9	1309	122,74	18,98	12,67	4,47
dp	0,25	12	0,1	6	0,21	15,21	0,07	0,38
7	11,35	4088	57,5	1225	96,03	25,29	4,53	3,53
dp	5,95	14	0,9	12	7,18	5,12	0,05	0,17
8	7,81	3984	62,9	1174	19,98	32,64	9,21	4,30
dp	0,78	37	1,2	15	1,41	3,82	0,10	0,28
9	15,54	3980	137,0	1235	21,58	21,50	6,71	3,35
dp	11,87	63	1,1	40	5,36	7,25	0,08	0,14
10	7,53	4103	58,5	1179	24,56	26,12	5,41	3,65
dp	0,67	64	0,8	18	0,22	4,78	0,20	0,29
11	6,44	3917	57,0	1147	10,93	18,49	9,15	4,44
dp	0,32	20	0,4	6	0,59	6,91	0,25	0,11
12	8,44	3956	42,8	1159	9,65	35,58	4,93	4,02
dp	1,97	315	3,2	92	0,63	9,17	0,55	1,39
13	8,49	4031	72,7	1167	76,03	25,58	5,99	4,06
dp	1,26	68	0,7	6	1,93	0,01	0,13	0,32
14	8,14	3948	77,3	1190	21,77	21,46	9,94	4,73
dp	1,48	28	3,0	74	2,09	20,55	0,15	0,50
15	6,55	4043	44,6	1145	24,52	31,36	8,87	2,84
dp	0,20	84	0,8	29	0,68	7,93	0,18	0,07
16	6,37	4576	71,9	1116	12,76	23,88	4,56	2,34
dp	0,04	104	1,6	19	1,30	9,26	0,12	0,02
46	23,84	6703	71,3	1981	<LOD	<LOD	12,18	4,44
dp	2,33	56	0,6	44	-	-	0,72	0,34
47	22,68	6049	84,3	1778	<LOD	<LOD	8,78	5,02
dp	3,51	121	0,7	3	-	-	0,21	0,27
48	23,08	7110	112,3	1865	<LOD	<LOD	8,39	6,61
dp	0,45	87	1,2	24	-	-	0,23	0,67
50	22,15	6483	105,6	1847	<LOD	<LOD	8,89	5,36
dp	0,62	89	1,8	33	-	-	0,29	0,43
51	34,82	7070	44,0	2265	<LOD	<LOD	10,16	7,15
dp	19,04	66	11,1	609	-	-	3,92	2,75
52	22,11	6403	90,8	1856	<LOD	<LOD	9,94	6,34
dp	2,58	44	0,3	10	-	-	0,05	0,64

Continuação do Anexo 5

	Na	P	Rb	S	Si	Sn	Sr	Zn
54	23,73	7258	87,2	1874	<LOD	<LOD	8,44	10,11
dp	0,93	65	1,7	45	-	-	0,08	0,64
55	23,05	6789	102,4	1928	<LOD	<LOD	6,85	6,06
dp	0,37	56	2,1	27	-	-	0,01	0,46
56	24,58	6684	90,9	1942	<LOD	<LOD	11,58	9,60
dp	1,32	119	1,6	40	-	-	0,26	0,36
57	22,16	6619	87,9	1872	<LOD	<LOD	8,86	7,07
dp	2,21	42	1,6	44	-	-	0,27	1,92

Anexo 6: Identificação das amostras de verduras e legumes

Amostra	Identificação	Amostra	Identificação
1	Alface Crespa Orgânica Bioterra	29	Rúcula Convencional LS
2	Alface Crespa Orgânica Yamaguishi	30	Salsa Orgânica Yamaguishi
4	Alface Crespa Orgânica Cultivar	31	Salsa Orgânica Bioterra
5	Alface Crespa Convencional Sato	32	Salsa Convencional Sato
6	Alface Crespa Convencional LS	33	Espinafre Orgânico Cultivar
7	Alface Lisa Orgânica Bioterra	34	Espinafre Convencional LS
8	Alface Lisa Orgânica Yamaguishi	35	Couve Manteiga Orgânica Cultivar
9	Alface Lisa Convencional Sato	36	Couve Manteiga Convencional LS
10	Alface Lisa Convencional LS	37	Cebolinha Orgânica Bioterra
11	Alface Mimosa Orgânica Bioterra	38	Cebolinha Orgânica Yamaguishi
12	Alface Mimosa Orgânica Yamaguishi	39	Pepino Orgânico Yamaguishi
13	Alface Mimosa Convencional Sato	40	Pepino Convencional Extra
14	Alface Americana Orgânica Bioterra	41	Pimentão Verde Orgânico Yamaguishi
15	Alface Americana Orgânica Yamaguishi	42	Pimentão Verde Convencional Extra
16	Mostarda Orgânica Bioterra	43	Cenoura Orgânica Yamaguishi
17	Mostarda Orgânica Yamaguishi	44	Cenoura Orgânica Cultivar
18	Mostarda Convencional Sato	45	Cenoura Convencional Extra
19	Mostarda Convencional LS	46	Tomate Orgânico Yamaguishi
20	Almeirão Orgânico Yamaguishi	47	Tomate Convencional Extra
21	Almeirão Orgânico Bioterra	48	Rabanete Orgânico Yamaguishi
22	Almeirão Convencional Sato	49	Rabanete Convencional LS
23	Almeirão Convencional LS	50	Escarola Orgânica Cultivar
24	Chicória Orgânica Bioterra	51	Vagem Orgânica Cultivar
25	Chicória Orgânica Yamaguishi	52	Repolho Roxo Orgânica Cultivar
26	Chicória Convencional Sato	53	Berinjela Orgânica Yamaguishi
27	Rúcula Orgânica Bioterra	54	Acelga Japonesa Orgânica Cultivar
28	Rúcula Orgânica Yamaguishi	55	Beterraba Orgânica Cultivar

Anexo 7: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n = 3) em amostras de alface sob cultivo convencional (5-6, 9-10, 13) e orgânico (1-4, 7-8, 11-12, 14-15).

	Al	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Zn
1	25,03	4,38	7667	<LOD	7,44	92,3	55694	2108	20,40	224,7	4160	2671	131,3	868
dp	1,97	0,30	564	-	0,66	6,0	1729	157	1,47	20,5	193	125	44,0	57
2	452,40	9,25	9189	0,330	5,36	167,2	70600	2940	19,92	964,6	7887	3070	315,3	1290
dp	10,54	1,80	939	0,128	1,15	10,0	171	573	3,97	128,7	783	381	146,8	122
4	194,62	19,06	6804	0,036	5,57	146,2	55436	1900	22,13	110,2	7452	2976	173,2	898
dp	71,34	3,35	705	0,032	1,28	18,4	2617	279	4,29	33,3	368	319	53,5	167
5	83,95	14,31	11339	0,182	8,56	268,8	59463	3136	60,14	1563,3	5910	3437	338,6	1251
dp	4,19	0,71	739	0,059	0,12	20,1	2227	146	2,61	30,5	163	116	10,5	63
6	64,73	39,43	8500	<LOD	7,93	124,5	61718	2206	27,14	329,8	8334	3518	109,5	1703
dp	12,29	2,15	533	-	0,89	3,5	5635	66	0,67	5,9	15	33	1,8	117
7	16,50	11,48	7774	<LOD	12,99	117,8	47414	3260	27,85	246,7	4786	3469	182,8	1309
dp	9,46	2,71	1802	-	3,26	34,2	7419	634	7,15	60,1	827	458	50,8	312
8	210,51	7,15	9126	2,442	6,90	163,7	62774	3061	17,87	1154,1	9528	2809	307,5	928
dp	57,24	0,60	810	0,704	0,49	21,9	4667	260	1,55	87,6	768	212	70,9	84
9	143,49	13,68	11660	2,105	11,91	235,4	54935	3728	37,36	1266,8	9666	3980	469,0	1225
dp	25,90	1,35	187	0,213	0,75	8,1	1397	378	4,13	96,5	279	223	37,2	115
10	261,43	23,98	7516	1,879	5,54	185,3	63860	3063	41,91	1258,1	5535	3161	241,1	1120
dp	47,92	0,71	249	0,114	0,42	3,6	3777	106	2,58	49,5	212	77	30,1	74
11	13,74	6,04	7273	1,670	11,25	81,8	53507	2556	25,42	286,9	4439	3436	161,0	867
dp	8,15	1,16	1003	0,112	2,28	14,6	6373	492	5,40	64,8	890	684	43,1	187
12	581,33	9,35	7787	2,431	9,08	216,5	58313	3577	22,18	1004,0	7599	3629	514,5	1039
dp	128,35	1,02	1323	0,199	1,13	72,6	9528	492	2,66	125,9	1429	512	81,3	150
13	292,89	17,76	11904	2,200	16,25	324,2	64027	3949	41,78	1027,9	11503	3985	534,0	1531
dp	42,97	0,90	363	0,068	1,09	17,2	3700	189	1,69	23,7	153	95	32,9	33
14	55,49	8,52	8856	1,829	9,75	111,9	43729	2770	15,07	469,0	3332	2439	168,7	868
dp	38,00	0,40	208	0,079	0,24	34,3	1242	180	0,78	24,4	51	97	12,1	4
15	252,51	4,04	7096	0,335	3,76	157,1	51079	2179	8,28	776,3	7124	2375	270,2	841
dp	76,18	0,41	1054	0,279	0,506	25,4	6217	211	0,99	39,7	708	149	69,6	234

Anexo 8: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n = 3) em amostras de verduras e legumes sob cultivo convencional (18-19, 22-23, 26, 29, 32, 34, 36, 40, 42, 45, 47, 49) e orgânico (restantes).

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Si	Sr	Zn
16	147,6	11413	7,29	182,4	54644	3911	39,45	1404	4832	118,7	7016	158,4	20,86	42,67
dp	20,2	731	1,73	51,2	1927	710	9,06	168	299	14,1	247	37,6	4,30	8,17
17	1295,5	14759	5,62	399,4	69872	2911	11,64	1258	6734	133,6	5955	1062,4	44,72	34,07
dp	63,7	328	1,19	29,4	510	213	1,07	52	16	3,9	356	22,5	3,90	3,88
18	256,9	21884	9,61	277,7	74871	4105	27,72	2365	7407	194,4	7340	503,6	39,16	30,32
dp	10,0	1797	0,44	12,2	3109	113	1,04	42	555	8,1	533	5,2	1,48	1,89
19	1094,7	18413	4,98	434,6	54194	2867	26,99	845	5638	69,9	7657	803,9	82,46	33,85
dp	141,9	137	0,43	36,2	1413	109	1,54	23	344	1,0	160	137,9	3,82	1,88
20	197,3	11045	5,41	119,2	63075	2610	29,24	3164	5480	115,0	3171	321,3	25,99	23,26
dp	16,3	333	0,50	11,2	2728	71	1,43	23	26	4,1	89	20,6	0,37	1,80
21	55,7	9179	10,06	88,8	41459	3315	30,37	2840	4397	80,0	3822	308,5	13,13	28,62
dp	4,0	31	0,85	7,9	16	67	0,59	93	215	0,7	94	11,6	0,37	1,65
22	50,2	4793	9,47	92,7	51737	2008	14,62	1429	6744	128,9	2278	192,1	8,22	20,96
dp	4,6	310	0,96	10,0	1360	159	1,55	74	123	5,9	94	14,5	0,41	1,16
23	184,8	12697	13,30	191,7	44511	3851	80,97	2403	3875	83,0	3998	239,7	31,21	36,80
dp	7,5	2	0,20	28,5	443	62	4,13	70	35	0,8	118	11,2	0,25	1,17
24	48,8	6193	13,26	88,5	43781	2144	24,88	2971	4273	83,8	3468	318,6	9,59	34,90
dp	2,5	316	0,91	9,1	4859	120	2,04	64	132	1,0	96	12,5	0,49	3,59
25	104,4	6099	3,58	87,3	58081	2159	10,86	2560	7283	101,9	3247	396,0	17,20	21,72
dp	5,8	321	0,06	2,6	1906	82	0,35	108	30	2,3	4	21,2	1,32	1,18
26	77,6	9667	9,37	101,2	54568	2857	127,03	4180	7714	115,8	3733	647,2	24,11	36,32
dp	4,1	9	0,05	3,3	334	113	5,63	47	77	0,9	78	22,2	0,42	0,28
27	163,3	15841	8,50	214,3	49011	4487	25,56	575	5220	92,5	11006	307,4	40,09	50,44
dp	4,7	143	0,24	18,8	653	180	0,72	53	64	2,3	642	6,6	2,75	0,46
28	1263,0	20270	4,54	414,6	56117	3585	12,69	1368	7737	85,3	11486	1111,8	54,74	40,23
dp	55,4	123	0,22	7,4	831	122	0,28	22	2	0,3	125	102,8	0,89	0,34
29	1653,4	20932	7,04	545,0	53311	3266	32,28	1328	6637	50,6	12324	1179,8	86,28	44,09
dp	102,3	11	0,07	25,1	3336	27	0,48	70	154	2,0	107	7,8	1,46	1,91
30	167,2	8464	5,53	124,5	49677	1854	13,98	2090	5137	93,4	2581	412,9	21,90	32,43
dp	31,2	26	1,00	24,1	1474	208	2,57	55	172	1,3	318	58,1	0,96	4,83

Continuação do Anexo 8

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Si	Sr	Zn
31	180,9	10308	6,80	206,3	43413	2794	41,86	524	5509	113,9	3515	355,2	37,94	44,84
dp	0,0	547	0,69	7,7	5624	203	7,03	21	137	4,2	341	25,9	0,55	5,94
32	161,9	11136	7,89	122,8	48129	2334	25,15	2560	5362	110,8	2592	637,6	22,72	36,63
dp	24,7	1074	1,27	18,0	2346	271	3,87	139	488	9,6	117	47,9	2,77	5,03
33	925,4	16981	7,45	250,1	38686	7576	95,65	20508	4111	246,9	3472	813,1	55,80	30,48
dp	92,5	167	0,57	28,8	649	46	7,84	377	186	1,5	126	48,2	5,98	3,26
34	195,6	8543	8,27	121,0	95399	6267	35,59	11414	4672	178,1	3518	320,4	21,52	51,16
dp	9,9	110	0,23	2,6	2081	2	0,09	356	84	1,7	21	14,6	0,81	1,04
35	62,8	23350	0,54	54,1	29565	4616	18,93	981	4484	64,6	14893	316,6	80,52	17,87
dp	1,8	2010	0,06	3,0	170	175	3,70	55	218	0,8	1399	9,0	3,68	0,62
36	68,0	25152	1,63	71,8	42672	3454	68,68	735	4838	41,1	15219	417,4	104,06	26,50
dp	13,6	796	0,33	9,4	4147	207	7,72	17	350	1,0	123	18,7	9,79	3,83
37	25,4	7191	6,66	51,2	19342	2936	20,20	72	5400	43,1	3138	327,5	20,64	65,40
dp	2,1	844	2,12	8,3	1611	697	5,31	17	1016	8,8	560	28,8	4,68	15,70
38	959,4	7269	3,32	316,9	30718	2809	10,26	290	5573	38,5	6829	978,3	26,00	29,11
dp	395,7	1204	1,11	118,3	1768	661	2,90	101	346	8,2	259	256,1	4,47	8,18
39	42,6	6259	16,14	67,7	51108	4625	42,58	609	8233	113,6	4608	1717,4	22,25	53,33
dp	0,8	285	0,86	1,4	2224	134	1,52	15	343	3,8	64	84,9	1,19	2,22
40	152,1	5276	13,64	124,1	45557	4510	69,25	655	6084	104,7	4468	2437,6	18,38	46,38
dp	6,4	207	0,65	7,0	1812	186	3,28	33	507	5,2	137	110,1	0,84	1,99
41	31,0	1860	13,33	73,4	24961	2671	22,45	113	4705	46,5	2934	314,7	3,00	27,46
dp	11,1	353	2,38	12,3	2513	421	3,68	28	521	6,1	343	15,7	1,01	4,83
42	57,3	1676	21,10	82,5	28019	2447	20,64	340	4685	43,0	3142	360,4	2,52	33,39
dp	2,9	37	1,08	0,6	687	67	0,43	17	62	1,9	55	2,3	0,18	0,97
43	106,8	2116	2,92	40,7	31017	1486	39,99	1325	3306	27,4	1201	389,5	9,91	23,65
dp	0,7	138	0,38	0,6	166	127	3,34	133	320	2,0	86	10,1	1,03	2,69
44	77,9	2918	2,42	34,0	24687	1832	4,52	1383	3274	23,5	1370	346,2	13,55	13,07
dp	6,5	180	0,03	2,0	443	86	0,08	12	111	0,6	31	31,1	0,73	0,34
45	26,3	2832	5,13	23,1	33812	1436	28,69	448	3497	18,5	1562	327,1	18,99	32,88
dp	4,7	377	0,66	4,3	3403	184	3,85	47	307	1,2	102	3,3	2,69	4,66

Continuação do Anexo 8

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Si	Sr	Zn
46	11,5	1013	5,80	37,4	30835	1845	12,59	276	3832	54,1	1759	324,1	0,91	15,18
dp	0,4	32	0,20	1,0	1730	60	0,55	12	82	2,1	43	1,9	0,13	0,73
47	26,6	2145	7,75	56,3	49889	2882	19,63	333	6662	40,9	2498	380,2	3,81	23,28
dp	0,0	23	0,02	0,1	1200	25	0,26	0	209	0,0	7	18,3	0,15	0,56
48	528,0	4847	2,28	175,2	54094	2730	6,65	1761	6206	69,5	4380	831,5	19,28	27,89
dp	70,3	87	0,03	23,9	448	38	0,44	36	43	1,7	27	80,0	0,10	0,06
49	311,5	3376	0,00	125,7	51935	2242	10,60	1155	4318	52,8	3845	589,3	27,40	26,03
dp	50,9	519	0,00	21,1	123	360	1,86	165	517	6,8	520	32,8	3,54	4,72
50	343,5	5897	10,00	122,5	51143	3344	26,07	5413	6268	95,9	3867	667,4	20,43	24,46
dp	3,9	162	0,26	3,1	334	86	1,02	29	129	2,0	78	41,5	0,49	1,37
51	144,2	6258	6,06	112,0	31017	2989	15,28	69	5366	50,1	2730	1935,2	21,11	34,61
dp	16,0	593	0,52	10,6	879	231	1,51	4	170	3,2	153	120,8	2,01	2,64
52	14,0	5355	0,59	32,3	21982	1354	13,60	221	5814	33,1	9529	312,6	15,06	19,81
dp	0,3	187	0,08	1,7	188	44	0,50	10	180	0,5	77	4,3	0,57	1,20
53	21,5	4438	3,46	46,2	33841	3057	20,25	2258	8526	63,5	7290	336,1	12,82	35,85
dp	3,3	689	0,89	11,3	92	426	3,65	277	4	9,4	23	2,2	2,09	6,54
54	15,5	1963	5,28	27,6	23215	2124	12,47	116	2217	50,6	1617	315,2	8,11	17,61
dp	1,5	102	0,33	2,7	1633	108	1,05	3	104	4,2	38	11,4	0,28	0,73
55	40,2	1129	5,49	29,4	28111	2207	8,59	2207	4008	22,3	1341	341,4	8,70	22,47
dp	6,7	124	0,57	5,3	698	226	1,21	153	239	0,5	90	5,4	1,02	2,91

Anexo 9: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n = 2) em amostras de açúcar sob cultivo convencional (1 a 10) e orgânico (11 a 22).

Amostra	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Rb	S	Si	Sr	Zn
1	< LOD	< LOD	18,40	< LOD	< LOD	62,77	< LOD	< LOD	18,55	2,20	< LOD	0,536	< LOD	< LOD
dp	-	-	2,13	-	-	0,123	-	-	0,63	0,017	-	0,75	-	-
2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	18,49	< LOD	< LOD	4,35	2,18	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dp	-	-	-	-	-	0,08	-	-	0,22	0,07	-	-	-	-
3	0,31	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	18,06	< LOD	< LOD	4,87	2,06	< LOD	250,652	< LOD	< LOD
dp	0,44	-	-	-	-	0,18	-	-	0,24	0,05	-	0,54	-	-
4	< LOD	< LOD	3,80	< LOD	< LOD	18,33	< LOD	< LOD	3,81	2,13	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
dp	0	-	5,37	-	-	0,16	-	-	0,39	0	-	-	-	-
5	< LOD	< LOD	44,37	< LOD	< LOD	55,73	< LOD	< LOD	9,70	2,22	20,54	4,875	< LOD	< LOD
dp	0	-	1,73	-	-	1,68	-	-	0,28	0,07	2,24	0,47	-	-
6	< LOD	< LOD	25,47	< LOD	< LOD	51,01	< LOD	< LOD	15,8	1,92	2,93	2,327	< LOD	< LOD
dp	0	-	4,97	-	-	0,18	-	-	0,76	0,01	1,20	3,29	-	-
7	< LOD	< LOD	24,19	< LOD	< LOD	47,66	< LOD	< LOD	4,81	2,06	< LOD	3,125	< LOD	< LOD
dp	0	-	2,43	-	-	1,61	-	-	1,50	0,07	-	4,42	-	-
8	< LOD	< LOD	52,98	< LOD	< LOD	66,63	14,405	< LOD	5,92	2,17	< LOD	9,466	< LOD	< LOD
dp	0	-	0,87	-	-	0,67	0,91	-	0,09	0,10	-	0,84	-	-
9	< LOD	< LOD	63,16	< LOD	< LOD	70,23	0,062	< LOD	3,80	1,82	16,48	4,035	< LOD	< LOD
dp	0	-	3,71	-	-	0,75	0,09	-	0,62	0,05	1,95	1,28	-	-
10	0,13	< LOD	41,27	< LOD	< LOD	48,50	< LOD	< LOD	4,10	1,99	2,90	< LOD	< LOD	< LOD
dp	0,18	-	4,35	-	-	1,05	-	-	0,86	0,00	4,10	-	-	-
11	1,49	< LOD	71,69	< LOD	< LOD	66,01	1,301	< LOD	4,43	2,15	< LOD	2,278	< LOD	< LOD
dp	0,04	-	4,48	-	-	1,17	0,41	-	0,31	0,22	-	1,13	-	-
12	17,84	< LOD	213,20	< LOD	17,19	402,44	19,171	< LOD	5,60	2,37	40,40	21,122	< LOD	< LOD
dp	0,50	-	5,14	-	0,16	4,73	0,50	-	1,17	0,01	10,50	2,97	-	-
13	2,84	< LOD	59,58	< LOD	< LOD	48,70	< LOD	< LOD	4,82	2,07	< LOD	7,609	< LOD	< LOD
dp	0,02	-	2,07	-	-	0,14	-	-	0,45	0,13	-	2,04	-	-
14	23,47	0,4502	1640,12	3,80	37,91	2128,19	709,269	21,010	104,8	15,30	706,41	266,629	7,92	6,45
dp	2,20	0,032	60,70	0,23	0,33	111,70	40,06	0,50	6,58	0,68	44,76	24,54	0,15	0,33

Continuação do Anexo 9

Amostra	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Rb	S	Si	Sr	Zn
15	< LOD	< LOD	465,33	< LOD	< LOD	289,94	4,530	< LOD	5,94	2,12	407,99	15,330	1,26	< LOD
dp	-	-	10,67	-	-	0,40	0,96	-	0,97	0,09	17,11	2,69	0,07	-
16	14,12	0,3674	899,69	< LOD	18,25	7615,11	409,173	1,939	13,6	11,58	1135,96	161,667	2,87	1,02
dp	0,48	0,005	33,85	-	0,29	169,37	4,76	0,02	0,14	0,15	20,54	4,18	0,04	0,96
17	27,92	0,6913	1134,36	< LOD	27,12	10058,47	482,362	2,935	13,9	15,39	1407,07	184,273	4,13	0,2197
dp	0,08	0,012	4,68	-	0,72	66,76	12,92	0,01	-	0,09	31,40	2,33	0,01	0,04
18	3,23	< LOD	93,09	< LOD	< LOD	99,56	519,210	0,054	3,86	1,82	42,68	7,470	< LOD	0,0366
dp	0,54	-	3,38	-	-	6,34	1,79	0,03	0,91	0,14	40,93	2,74	-	0,05
19	< LOD	< LOD	61,30	< LOD	< LOD	41,11	< LOD	< LOD	3,90	1,87	0,77	1,929	< LOD	< LOD
dp	-	-	3,32	-	-	1,47	-	-	0,32	0,34	1,09	2,73	-	-
20	22,73	< LOD	214,43	< LOD	20,54	592,03	40,790	0,259	5,64	2,58	45,27	26,275	< LOD	< LOD
dp	0,70	-	2,52	-	0,56	5,28	0,49	0,01	0,59	0,14	5,73	3,34	-	-
21	7,17	< LOD	246,13	< LOD	60,69	567,01	350,048	15,927	10,34	10,91	613,98	152,239	< LOD	3,118
dp	0,87	-	3,55	-	2,85	1,77	2,57	0,061297	0,54	0,14	15,62	4,34	-	0,01
22	< LOD	< LOD	110,15	< LOD	< LOD	51,63	< LOD	< LOD	4,12	1,92	36,04	7,900	< LOD	0,1676
dp	-	-	9,75	-	-	0,60	-	-	0,38	0,31	7,37	3,86	-	0,24

dp = desvio padrão

Anexo 10: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n = 2) em amostras de leite de vaca sob alimentação convencional (1 a 23) e orgânica (24 a 33).

amostra	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	P	Rb	Si	Sr	Zn
1	<LOD	794,8	<LOD	<LOD	1086,3	68,1	294,1	722,4	2,4	0,098	0,332	2,983
dp	-	8,6	-	-	4,6	0,7	0,8	8,3	0,0	0,049	0,002	0,007
2	0,111	882,7	<LOD	0,0381	1117,9	68,1	421,7	752,5	3,8	0,891	0,293	2,655
dp	0,005	16,9	-	0,0020	17,4	1,0	9,2	20,3	0,1	0,066	0,006	0,069
3	0,116	938,6	<LOD	0,0838	1075,4	66,9	616,6	867,5	4,6	1,324	0,524	2,637
dp	0,001	11,2	-	0,0055	7,7	0,6	6,1	8,6	0,1	0,024	0,006	0,027
4	<LOD	945,9	0,0136	<LOD	1155,8	70,8	391,8	809,2	5,4	0,989	0,377	2,696
dp	-	2,3	0,0001	-	2,7	0,1	2,5	11,9	0,0	0,087	0,001	0,007
5	0,093	875,7	0,0064	<LOD	1181,2	73,0	582,5	744,7	3,5	1,006	0,286	2,872
dp	0,004	7,7	0,0005	-	2,3	0,4	0,9	8,9	0,0	0,073	0,006	0,024
6	<LOD	868,4	0,0172	<LOD	1096,0	66,7	475,3	870,8	4,8	0,968	0,437	2,625
dp	-	3,0	0,0005	-	0,3	0,2	1,3	3,2	0,0	0,017	0,001	0,019
7	0,146	836,5	<LOD	0,1269	1129,4	70,1	474,7	869,8	3,8	1,234	0,315	2,772
dp	0,002	4,6	-	0,0047	2,2	0,1	2,1	7,4	0,0	0,079	0,004	0,018
8	<LOD	907,9	0,0063	0,0482	1168,4	71,5	772,1	810,4	4,2	3,549	0,321	2,646
dp	-	18,8	0,0006	0,0065	6,8	0,9	5,9	14,1	0,1	0,061	0,009	0,032
9	0,162	964,0	0,0075	0,0364	1121,2	72,4	518,5	833,4	3,4	1,142	0,341	2,873
dp	0,004	12,9	0,0007	0,0019	9,9	0,5	4,4	5,4	0,0	0,020	0,006	0,020
10	0,081	1040,2	0,0159	0,0618	1187,6	75,2	489,2	862,5	9,4	1,016	0,484	3,100
dp	0,008	26,0	0,0000	0,0063	24,7	1,4	13,1	30,3	0,3	0,054	0,024	0,047
11	0,110	1013,5	0,0147	0,1552	1138,4	73,6	478,9	878,9	10,6	1,124	0,477	2,914
dp	0,000	2,0	0,0010	0,0017	3,5	0,1	4,0	3,3	0,1	0,070	0,006	0,016
12	<LOD	899,2	0,0112	0,0558	1145,9	71,6	485,4	808,2	4,8	1,095	0,349	2,388
dp	-	8,9	0,0016	0,0027	16,4	0,6	6,6	12,7	0,0	0,138	0,008	0,050
13	0,133	1085,2	0,0228	0,0712	1150,4	74,3	431,7	976,9	6,8	0,924	0,550	2,841
dp	0,001	9,4	0,0004	0,0032	10,0	0,4	4,8	4,5	0,0	0,007	0,003	0,022
14	0,082	1035,6	0,0182	<LOD	1172,9	73,5	363,7	855,4	4,1	0,808	0,455	3,095
dp	0,003	12,0	0,0003	-	10,3	0,6	1,5	6,4	0,0	0,107	0,006	0,022

Continuação do Anexo 10

amostra	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	P	Rb	Si	Sr	Zn
15	<LOD	632,6	<LOD	0,0633	1278,0	72,5	667,5	639,5	8,9	2,186	0,310	1,109
dp	-	12,1	-	0,0010	0,8	1,4	12,6	9,9	0,2	0,052	0,007	0,013
16	0,077	978,8	0,0116	0,0740	1135,2	71,4	463,9	853,6	5,3	0,982	0,447	2,745
dp	0,000	3,5	0,0001	0,0008	3,2	0,1	1,1	6,7	0,0	0,059	0,001	0,005
17	<LOD	907,1	0,0095	0,0493	1061,9	67,4	746,5	777,6	4,2	1,569	0,447	2,624
dp	-	14,6	0,0004	0,0014	5,9	0,1	5,1	1,7	0,0	0,083	0,000	0,016
18	0,272	997,7	<LOD	<LOD	1169,4	80,3	377,0	818,0	10,6	0,985	0,608	3,394
dp	0,036	43,1	-	-	8,6	1,5	4,6	44,5	0,2	0,024	0,043	0,049
19	0,166	977,5	<LOD	0,1147	1133,8	72,9	439,9	885,5	4,1	1,063	0,343	2,868
dp	0,001	11,2	-	0,0018	1,3	0,6	3,2	15,6	0,1	0,002	0,003	0,005
20	0,094	1065,7	0,0127	0,0527	1176,5	77,3	481,4	896,8	6,6	0,762	0,541	3,322
dp	0,004	14,9	0,0001	0,0023	9,7	0,6	5,0	16,8	0,0	0,010	0,009	0,034
21	0,159	1011,5	0,0121	0,0941	1140,2	72,3	618,0	862,9	7,3	1,239	0,572	2,968
dp	0,000	9,3	0,0014	0,0029	3,5	0,1	0,9	1,6	0,0	0,067	0,001	0,007
22	0,181	1040,7	0,0074	0,0645	1215,6	76,6	463,7	848,1	4,4	1,006	0,351	3,116
dp	0,002	0,1	0,0004	0,0038	6,6	0,2	2,7	0,5	0,0	0,097	0,007	0,001
23	<LOD	1013,5	0,0125	0,0375	1191,8	75,9	511,1	844,8	6,2	0,752	0,525	3,231
dp	-	12,9	0,0001	0,0041	7,6	0,7	4,3	18,7	0,0	0,045	0,008	0,033
24	0,186	1189,3	<LOD	0,0739	1159,5	85,5	372,1	1025,1	10,4	0,954	0,641	3,281
dp	0,011	36,6	-	0,0081	32,0	1,5	13,8	47,0	0,6	0,032	0,026	0,146
25	0,184	1176,2	<LOD	0,0653	1146,7	84,3	365,9	1001,6	10,1	0,915	0,639	3,231
dp	0,021	96,7	-	0,0305	61,1	4,1	29,3	114,3	1,1	0,101	0,049	0,314
26	0,222	1101,5	0,0343	0,1478	1172,4	74,6	290,4	947,6	5,0	0,767	0,520	3,380
dp	0,011	54,7	0,0023	0,0171	23,4	2,8	9,7	64,5	0,2	0,087	0,022	0,155
27	0,245	1175,9	0,0349	0,2373	1239,4	79,0	313,8	1015,2	5,4	0,814	0,567	3,664
dp	0,000	8,8	0,0002	0,0036	4,3	0,0	0,8	1,9	0,1	0,022	0,002	0,006
28	0,108	1039,7	0,0142	0,0837	1066,6	73,7	563,6	833,0	4,0	0,754	0,368	2,789
dp	0,001	9,2	0,0005	0,0054	4,0	0,2	1,2	7,1	0,0	0,023	0,001	0,030
29	0,102	1021,3	0,0099	0,0332	1066,3	72,5	513,9	797,0	4,0	0,681	0,360	2,819
dp	0,005	32,4	0,0001	0,0119	16,4	1,9	11,6	30,6	0,1	0,031	0,011	0,088

Continuação do Anexo 10

amostra	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	P	Rb	Si	Sr	Zn
30	0,170	961,4	<LOD	0,1748	1157,0	74,2	417,3	797,1	7,6	1,070	0,526	2,485
dp	0,013	55,6	-	0,0244	45,8	3,1	24,0	58,9	0,6	0,115	0,040	0,165
31	0,225	1047,0	0,0160	0,2165	1134,5	79,6	524,7	873,6	6,4	1,231	0,550	3,600
dp	0,015	46,1	0,0027	0,0273	40,9	2,7	27,2	69,3	0,4	0,118	0,035	0,204
32	0,080	943,5	0,0130	0,0346	1060,5	69,5	371,5	804,2	3,3	0,556	0,399	2,888
dp	0,000	2,5	0,0019	0,0017	1,5	0,1	2,5	0,6	0,0	0,014	0,001	0,008
33	0,087	1068,6	0,0187	<LOD	1168,4	75,6	464,3	891,2	3,8	0,807	0,457	3,121
dp	0,002	10,1	0,0000	-	8,3	0,9	2,9	14,8	0,0	0,020	0,006	0,044

dp = desvio padrão

Anexo 11: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n = 2) em amostras de cachaça sob cultivo orgânico (21, 85, 146, 150) e convencional (demais) e industrial (31, 34, 36, 39-46, 48-50, 52, 60-62, 83, 93, 94) e artesanal (2-30, 32, 33, 35, 37, 38, 47, 51, 53-59, 63-82, 84-92, 95-152).

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
2	<LOD	1,28	23,7	<LOD	0,59	0,15	0,26	<LOD	1,8	<LOD	0,107	<LOD	<LOD
dp	-	0,75	0,9	-	0,05	0,01	0,03	-	0,7	-	0,082	-	-
3	<LOD	1,89	1,9	<LOD	1,36	0,35	5,22	<LOD	4,5	0,47	2,594	0,209	<LOD
dp	-	0,09	0,1	-	0,02	0,01	0,08	-	0,1	0,17	0,029	0,034	-
4	<LOD	22,55	4,9	<LOD	11,8	4,53	4,49	<LOD	14,5	0,28	4,417	<LOD	<LOD
dp	-	0,22	0,1	-	0,04	0,03	0,01	-	0,1	0,02	0,085	-	-
5	<LOD	1,43	<LOD	<LOD	0,30	0,65	0,72	<LOD	<LOD	<LOD	4,300	0,190	<LOD
dp	-	0,11	0	-	0,04	0,03	0,01	-	0	0	0,224	0,056	-
7	<LOD	1,51	3,9	<LOD	0,48	0,19	0,38	<LOD	5,6	<LOD	0,786	<LOD	<LOD
dp	-	0,05	0,2	-	0,02	0,01	0,01	-	1,2	-	0,068	-	-
8	<LOD	1,51	<LOD	<LOD	0,92	0,29	5,50	<LOD	4,6	0,45	2,725	<LOD	<LOD
dp	-	0,35	0	-	0,05	0,10	0,31	-	0,8	0,23	0,097	-	-
9	<LOD	3,05	0,1	<LOD	0,72	0,71	9,52	<LOD	9,3	<LOD	3,175	<LOD	<LOD
dp	-	0,07	0,0	-	0,04	0,01	0,72	-	1,0	0	0,187	-	-
10	<LOD	3,19	2,2	<LOD	1,83	0,70	6,85	<LOD	9,9	0,26	3,776	<LOD	<LOD
dp	-	0,10	0,9	-	0,34	0,02	0,06	-	0,1	0,09	0,085	-	-
11	<LOD	3,11	<LOD	<LOD	9,76	1,68	2,73	<LOD	9,7	0,27	3,947	<LOD	<LOD
dp	-	0,01	0	-	0,37	0,03	0,11	-	0,3	0,04	0,119	-	-
12	<LOD	1,78	<LOD	<LOD	1,00	0,67	2,19	<LOD	13,0	0,26	3,604	<LOD	<LOD
dp	-	0,47	0	-	0,00	0,14	0,08	-	0,1	0,01	0,127	-	-
13	<LOD	1,44	0,4	<LOD	0,51	0,23	1,01	<LOD	4,3	0,40	1,278	<LOD	<LOD
dp	-	0,04	0,1	-	0,02	0,03	0,03	-	0,8	0,06	0,060	-	-
14	<LOD	3,81	<LOD	<LOD	1,43	0,89	7,91	<LOD	6,5	0,28	3,142	<LOD	<LOD
dp	-	0,64	0	-	0,18	0,02	0,54	-	0,2	0,00	0,441	-	-
15	<LOD	0,48	3,3	<LOD	1,29	0,45	0,27	<LOD	2,3	0,38	0,000	<LOD	<LOD
dp	-	0,10	0,1	-	0,01	0,00	0,04	-	0,2	0,10	0,000	-	-
16	<LOD	0,34	8,8	<LOD	0,26	0,07	0,37	<LOD	2,2	0,46	0,132	<LOD	<LOD
dp	-	0,05	0,3	-	0,02	0,01	0,01	-	0,0	0,08	0,077	-	-

Continuação do Anexo 11

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
17	<LOD	2,46	0,6	<LOD	1,49	0,26	4,29	<LOD	<LOD	0,35	1,324	<LOD	<LOD
dp	-	0,35	0,2	-	0,01	0,03	0,06	-	-	0,10	0,005	-	-
18	<LOD	2,99	3,5	<LOD	1,36	0,48	4,42	<LOD	<LOD	0,26	1,138	<LOD	<LOD
dp	-	0,01	0,2	-	0,08	0,00	0,08	-	-	0,01	0,025	-	-
19	<LOD	2,07	2,4	<LOD	1,22	0,28	4,96	<LOD	<LOD	0,26	1,543	<LOD	<LOD
dp	-	0,15	0,8	-	0,03	0,01	0,19	-	-	0,06	0,111	-	-
20	<LOD	3,88	1,5	<LOD	1,18	0,52	2,04	<LOD	<LOD	0,31	1,044	<LOD	<LOD
dp	-	0,23	0,2	-	0,07	0,03	0,13	-	-	0,09	0,035	-	-
21	<LOD	2,44	0,6	<LOD	1,60	0,89	3,46	<LOD	4,5	0,36	2,513	0,208	<LOD
dp	-	0,07	0,1	-	0,18	0,02	0,00	-	0,5	0,05	0,053	0,035	-
22	<LOD	0,27	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,25	<LOD	<LOD	0,27	<LOD	<LOD	<LOD
dp	-	0,13	0	-	0	0	0,02	-	0	0,03	0	-	-
23	<LOD	2,68	3,6	<LOD	4,29	0,89	1,70	<LOD	4,0	0,24	1,995	<LOD	<LOD
dp	-	0,03	0,2	-	0,23	0,01	0,05	-	0,1	0,04	0,047	-	-
24	<LOD	2,19	2,4	<LOD	2,07	0,63	1,24	<LOD	3,7	0,27	0,228	0,158	<LOD
dp	-	0,01	0,3	-	0,07	0,00	0,04	-	0,3	0,06	0,031	0,019	-
25	<LOD	0,25	<LOD	<LOD	0,17	<LOD	0,70	<LOD	<LOD	0,33	0,613	<LOD	<LOD
dp	-	0,15	0	-	0,03	0	0,06	-	0	0,07	0,010	-	-
26	<LOD	0,47	<LOD	<LOD	0,28	0,14	0,68	<LOD	6,2	0,25	0,140	<LOD	<LOD
dp	-	0,08	0	-	0,00	0,01	0,01	-	0,9	0,08	0,037	-	-
27	<LOD	3,85	1,2	<LOD	1,49	1,05	1,18	<LOD	13,0	0,40	2,463	<LOD	<LOD
dp	-	0,07	0,5	-	0,03	0,03	0,05	-	15,1	0,01	0,153	-	-
28	<LOD	7,56	0,9	<LOD	1,27	2,14	2,49	<LOD	<LOD	0,29	4,010	<LOD	<LOD
dp	-	0,25	0,1	-	0,01	0,04	0,05	-	0	0,09	0,077	-	-
29	<LOD	7,74	3,4	<LOD	1,47	1,72	1,23	<LOD	2,8	0,29	3,427	<LOD	<LOD
dp	-	0,52	0,7	-	0,11	0,10	0,08	-	0,0	0,05	0,179	-	-
30	<LOD	1,44	8,3	<LOD	0,78	0,23	0,53	<LOD	10,1	<LOD	2,322	<LOD	<LOD
dp	-	0,03	0,8	-	0,01	0,01	0,01	-	2,1	0	0,005	-	-
31	<LOD	6,77	1,4	<LOD	1,66	2,10	1,02	<LOD	3,2	0,21	2,946	<LOD	<LOD
dp	-	0,08	0,1	-	0,12	0,00	0,05	-	0,1	0,12	0,036	-	-

Continuação do anexo 11

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
32	<LOD	4,06	3,9	0,38	1,72	1,14	0,54	<LOD	<LOD	< LOD	2,451	<LOD	<LOD
dp	-	0,05	0,4	0,04	0,17	0,03	0,05	-	-	0	0,021	-	-
33	<LOD	2,07	1,4	< LOD	2,74	1,56	11,83	<LOD	<LOD	0,27	4,839	<LOD	<LOD
dp	-	0	0,4	0	0,06	0,02	0,04	-	-	0,01	0,084	-	-
34	<LOD	4,29	11,7	5,53	4,68	1,47	1,67	<LOD	5,3	0,14	3,112	0,049	26,96
dp	-	0,11	0,1	0,13	0,02	0,02	0,07	-	0,1	0,06	0,061	0,008	0,01
35	<LOD	4,32	5,2	3,23	3,76	1,23	1,34	<LOD	5,6	0,14	2,553	<LOD	12,01
dp	-	0,08	0,0	0,26	0,20	0,01	0,16	-	0,3	0,02	0,184	-	0,76
36	<LOD	6,54	1,4	0,56	8,05	2,68	1,86	<LOD	3,4	0,33	4,280	<LOD	<LOD
dp	-	0,19	0,0	0,07	0,33	0,07	0,05	-	0,1	0,06	0,218	-	-
37	<LOD	3,93	3,7	1,73	2,29	1,10	0,74	<LOD	3,4	0,30	2,432	0,051	0,91
dp	-	0,05	0,0	0,08	0,17	0,03	0,06	-	0,2	0,02	0,110	0,022	0,00
38	<LOD	4,46	4,4	0,64	2,04	1,35	0,85	<LOD	6,2	<LOD	3,194	<LOD	<LOD
dp	-	0,15	0,1	0,04	0,12	0,05	0,01	-	0,5	-	0,014	-	-
39	<LOD	1,76	< LOD	< LOD	1,85	0,34	1,68	<LOD	< LOD	0,25	0,418	<LOD	<LOD
dp	-	0,05	0	0	0,11	0,01	0,08	-	0	0,04	0,015	-	-
40	<LOD	0,67	< LOD	< LOD	1,67	0,15	1,03	<LOD	< LOD	0,16	0,181	<LOD	<LOD
dp	-	0,08	0	0	0,08	0,01	0,02	-	0	0,00	0,011	-	-
41	<LOD	5,63	< LOD	< LOD	1,74	1,11	20,14	<LOD	22,4	0,30	6,846	<LOD	<LOD
dp	-	0,38	0	0	0,13	0,03	0,39	-	0,6	0,05	0,118	-	-
42	<LOD	2,38	2,5	< LOD	0,64	0,35	0,46	<LOD	2,2	< LOD	1,513	<LOD	<LOD
dp	-	0,07	0,3	0	0,03	0,00	0,04	-	0,3	0	0,020	-	-
43	<LOD	2,35	1,7	< LOD	2,21	0,37	0,46	<LOD	3,2	< LOD	1,757	<LOD	<LOD
dp	-	0,07	0,1	0	1,71	0,02	0,01	-	0,1	0	0,020	-	-
44	<LOD	1,21	1,0	0,11	1,19	0,44	0,49	<LOD	< LOD	< LOD	0,125	<LOD	<LOD
dp	-	0,33	0,0	0,04	0,25	0,07	0,00	-	0	0	0,047	-	-
45	<LOD	3,88	4,4	< LOD	2,85	0,75	0,55	<LOD	2,9	0,28	0,280	<LOD	<LOD
dp	-	0,20	0,7	0	0,20	0,15	0,11	-	0,0	0,02	0,087	-	-
46	<LOD	2,91	0,6	0,27	0,22	0,43	0,48	<LOD	6,9	0,24	0,521	<LOD	<LOD
dp	-	0,27	0,1	0,06	0,05	0,02	0,02	-	2,0	0,02	0,013	-	-

Continuação do Anexo 11

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
47	<LOD	4,57	<LOD	<LOD	2,63	3,19	6,96	<LOD	<LOD	<LOD	1,268	<LOD	<LOD
dp	-	0,45	0	0	0,01	0,27	0,38	-	-	-	0,044	-	-
48	<LOD	0,29	8,0	<LOD	0,11	<LOD	0,20	<LOD	<LOD	<LOD	0,000	<LOD	<LOD
dp	-	0,09	0,3	0	0,02	0	0,01	-	-	-	0,000	-	-
49	<LOD	1,11	1,3	<LOD	1,21	0,67	0,65	<LOD	<LOD	<LOD	1,466	<LOD	<LOD
dp	-	0,13	0,3	0	0,09	0,01	0,05	-	-	-	0,100	-	-
50	<LOD	0,36	<LOD	<LOD	1,09	0,40	3,93	<LOD	<LOD	<LOD	0,265	<LOD	<LOD
dp	-	0,07	0	0	0,11	0,05	0,30	-	-	-	0,004	-	-
51	<LOD	1,06	1,4	0,47	0,73	0,23	0,23	<LOD	<LOD	<LOD	0,373	<LOD	<LOD
dp	-	0,03	0,2	0,13	0,15	0,04	0,11	-	-	-	0,001	-	-
52	<LOD	4,99	1,8	<LOD	2,16	1,65	5,08	<LOD	<LOD	<LOD	0,914	<LOD	<LOD
dp	-	0,13	0,2	0	0,01	0,02	0,00	-	-	-	0,024	-	-
53	<LOD	1,89	1,0	0,28	1,24	0,55	8,60	<LOD	<LOD	<LOD	0,475	<LOD	<LOD
dp	-	0,25	0,1	0,03	0,17	0,05	0,36	-	-	-	0,033	-	-
54	<LOD	2,88	1,7	0,22	1,58	0,93	11,12	<LOD	<LOD	<LOD	0,629	<LOD	<LOD
dp	-	0,15	0,6	0,01	0,03	0,07	0,12	-	-	-	0,040	-	-
55	<LOD	1,06	0,9	0,76	0,62	0,18	5,65	<LOD	<LOD	<LOD	0,419	<LOD	<LOD
dp	-	0,11	0,1	0,10	0,03	0,03	0,22	-	-	-	0,052	-	-
56	<LOD	6,05	1,2	0,17	7,28	2,08	0,86	<LOD	<LOD	<LOD	1,694	<LOD	<LOD
dp	-	0,14	0,1	0,02	0,05	0,05	0,02	-	-	-	0,043	-	-
57	<LOD	9,26	0,6	0,30	5,85	1,36	1,27	<LOD	<LOD	<LOD	1,531	<LOD	<LOD
dp	-	0,22	0,0	0,02	0,11	0,01	0,02	-	-	-	0,029	-	-
58	<LOD	0,70	<LOD	<LOD	0,15	0,15	0,54	<LOD	<LOD	<LOD	0,565	<LOD	<LOD
dp	-	0,29	0	0	0,05	0,03	0,00	-	-	-	0,083	-	-
59	<LOD	1,84	2,9	0,48	0,45	0,53	0,26	<LOD	<LOD	<LOD	0,071	<LOD	<LOD
dp	-	0,00	0,3	0,10	0,04	0,02	0,01	-	-	-	0,010	-	-
60	<LOD	0,26	<LOD	0,86	0,07	<LOD	0,29	<LOD	<LOD	<LOD	0,000	<LOD	<LOD
dp	-	0,05	0	0,08	0,04	0	0,02	-	-	-	0,000	-	-
61	<LOD	1,46	2,5	<LOD	0,36	0,39	0,28	<LOD	<LOD	<LOD	0,000	<LOD	<LOD
dp	-	0,05	0,2	0	0,04	0,00	0,02	-	-	-	0,000	-	-

Continuação do Anexo 11

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
62	< LOD	0,72	2,9	< LOD	0,26	0,12	0,16	< LOD					
dp	0	0,02	0,2	-	0,01	0,00	0,01	-	0	0	-	0	-
63	< LOD	1,57	6,0	< LOD	0,85	0,48	0,30	< LOD	< LOD	0,16	< LOD	< LOD	< LOD
dp	0	0,06	0,0	-	0,05	0,02	0,00	-	0	0,02	-	0	-
64	< LOD	2,69	4,1	< LOD	1,95	0,60	0,39	< LOD	< LOD	0,24	< LOD	< LOD	< LOD
dp	0	0,49	0,8	-	0,37	0,13	0,07	-	0	0,08	-	0	-
65	< LOD	6,88	2,3	< LOD	0,42	1,63	1,33	< LOD	< LOD	< LOD	2,834	< LOD	< LOD
dp	0	0,11	0,2	-	0,07	0,06	0,08	-	0	0	0,056	0	-
66	< LOD	0,68	0,3	< LOD	2,30	0,32	0,58	< LOD	< LOD	< LOD	1,884	< LOD	< LOD
dp	0	0,35	0,3	-	0,09	0,13	0,06	-	0	0	0,032	0	-
67	< LOD	4,01	1,1	< LOD	1,53	0,91	0,51	< LOD	< LOD	< LOD	0,122	< LOD	< LOD
dp	0	0,33	0,2	-	0,12	0,03	0,28	-	0	0	0,044	0	-
68	< LOD	0,85	2,2	< LOD	0,42	0,19	0,22	< LOD					
dp	0	0,06	0,8	-	0,13	0,02	0,05	-	0	0	0	0	-
69	< LOD	1,93	< LOD	< LOD	0,91	0,47	3,32	< LOD	< LOD	< LOD	2,328	< LOD	< LOD
dp	0	0,29	0	-	0,05	0,05	0,13	-	0	0	0,099	0	-
70	0,124	2,18	< LOD	< LOD	10,49	0,89	55,52	< LOD	15,3	0,27	< LOD	0,835	< LOD
dp	0,046	0,18	0	-	0,86	0,05	4,38	-	2,7	0,29	0	0,011	-
71	0,153	1,88	1,4	< LOD	3,00	0,20	0,86	< LOD	8,9	0,33	< LOD	0,961	< LOD
dp	0,034	0,09	0,1	-	0,12	0,01	0,05	-	0,5	0,09	0	0,339	-
72	0,092	0,25	1,9	< LOD	0,18	0,11	0,63	< LOD	7,9	0,43	< LOD	1,125	< LOD
dp	0,010	0,04	0,2	-	0,01	0,00	0,02	-	0,1	0,08	0	0,132	-
73	0,095	2,59	2,1	< LOD	0,69	0,83	0,86	< LOD	8,7	0,43	< LOD	0,679	< LOD
dp	0,013	0,19	0,1	-	0,10	0,10	0,01	-	0,1	0,03	0	0,062	-
74	0,133	5,52	0,4	< LOD	3,38	4,29	0,69	< LOD	9,0	0,47	< LOD	0,966	< LOD
dp	0,001	0,06	0,0	-	0,04	0,06	0,00	-	0,4	0,01	0	0,178	-
75	0,140	1,06	1,4	< LOD	0,77	0,11	27,23	< LOD	14,1	0,54	0,191	0,883	< LOD
dp	0,005	0,03	0,1	-	0,01	0,02	1,27	-	1,3	0,06	0,010	0,113	-
76	0,170	2,53	0,1	< LOD	1,18	0,80	1,09	< LOD	8,7	0,52	0,538	0,728	< LOD
dp	0,007	0,08	0,0	-	0,03	0,02	0,02	-	0,1	0,26	0,034	0,251	-

Continuação do Anexo 11

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
77	0,234	1,79	0,8	<LOD	1,89	0,77	1,30	<LOD	9,1	0,46	<LOD	0,997	0,28
dp	0,008	0,02	0,1	-	0,04	0,00	0,01	-	0,1	0,00	-	0,423	0,00
78	0,100	0,31	<LOD	<LOD	<LOD	0,03	19,32	<LOD	9,9	0,44	<LOD	0,854	<LOD
dp	0,004	0,00	0	-	0	0,00	0,09	-	0,1	0,07	-	0,088	-
79	0,135	8,98	<LOD	<LOD	2,88	1,37	1,18	<LOD	11,9	0,46	<LOD	0,816	<LOD
dp	0,017	0,15	0	-	0,03	0,02	0,01	-	0,3	0,01	-	0,037	-
80	0,081	0,32	2,8	<LOD	<LOD	0,06	0,57	<LOD	16,1	0,51	<LOD	0,822	<LOD
dp	0,002	0,12	0,4	-	0	0,00	0,01	-	0,3	0,08	-	0,097	-
81	0,063	0,98	1,7	<LOD	0,48	0,37	1,07	<LOD	10,0	0,36	<LOD	0,930	<LOD
dp	0,007	0,26	0,2	-	0,31	0,30	0,08	-	2,1	0,05	-	0,021	-
82	0,095	0,69	6,3	<LOD	0,25	0,16	0,62	<LOD	17,0	0,62	<LOD	0,933	<LOD
dp	0,004	0,06	0,0	-	0,06	0,03	0,02	-	0,1	0,12	-	0,304	-
83	0,198	5,58	2,2	<LOD	2,45	1,59	1,14	<LOD	15,1	0,42	0,103	1,017	0,19
dp	0,004	0,19	0,1	-	0,05	0,04	0,01	-	0,7	0,08	0,012	0,082	0,03
84	0,070	0,41	10,4	<LOD	<LOD	0,09	1,21	<LOD	58,2	0,52	<LOD	0,862	<LOD
dp	0,005	0,12	0,8	-	-	0,01	0,02	-	1,9	0,02	-	0,041	-
85	0,106	1,19	0,5	<LOD	<LOD	0,40	2,61	<LOD	27,1	0,48	<LOD	0,832	<LOD
dp	0,004	0,04	0,4	-	-	0,01	0,01	-	1,1	0,11	-	0,261	-
86	0,103	1,47	1,6	<LOD	<LOD	0,54	0,81	<LOD	14,5	0,47	<LOD	0,451	<LOD
dp	0,016	0,05	0,0	-	-	0,03	0,01	-	0,9	0,07	-	0,638	-
87	0,099	0,66	<LOD	<LOD	<LOD	0,25	0,59	<LOD	11,7	0,55	<LOD	0,891	<LOD
dp	0,002	0,02	0	-	-	0,01	0,01	-	0,2	0,04	-	0,124	-
88	0,214	2,62	7,2	<LOD	<LOD	1,02	0,73	<LOD	10,7	0,50	<LOD	0,868	2,72
dp	0,040	0,04	0,5	-	-	0,01	0,01	-	0,1	0,06	-	0,356	0,09
89	0,058	0,19	4,4	<LOD	<LOD	0,04	0,57	<LOD	9,1	0,31	<LOD	1,325	<LOD
dp	0,008	0,03	0,3	-	-	0,00	0,01	-	1,2	0,12	-	0,196	-
90	0,225	4,04	4,0	<LOD	<LOD	0,88	1,04	<LOD	10,8	0,28	<LOD	0,848	<LOD
dp	0,012	0,18	0,0	-	-	0,02	0,01	-	0,1	0,05	-	0,052	-
91	0,381	0,96	2,3	<LOD	<LOD	0,06	0,75	<LOD	30,6	0,47	<LOD	0,917	<LOD
dp	0,023	0,02	0,4	-	-	0,00	0,00	-	1,0	0,01	-	0,392	-

Continuação do Anexo 11

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
92	0,169	3,05	<LOD	0,04	4,05	0,74	2,32	<LOD	20,1	0,55	< LOD	0,888	<LOD
dp	0,020	0,08	-	0,00	0,09	0,01	0,01	-	0,2	0,07	0	0,123	-
93	0,144	0,51	<LOD	<LOD	1,78	0,22	0,92	<LOD	9,7	0,47	< LOD	1,215	<LOD
dp	0	0,07	-	-	0,07	0,01	0,01	-	0,7	0,01	0	0,096	-
94	0,181	0,55	<LOD	0,09	1,93	0,15	0,68	<LOD	10,1	0,45	< LOD	0,943	<LOD
dp	0,002	0,01	-	0,02	0,08	0,00	0,00	-	0,5	0,04	0	0,303	-
95	0,123	2,64	1,4	<LOD	1,50	0,66	2,45	<LOD	13,1	0,59	0,865	0,931	<LOD
dp	0,038	0,06	0,1	-	0,16	0,01	0,12	-	0,2	0,08	0,082	0,092	-
96	0,372	3,46	0,1	<LOD	9,06	2,43	0,99	<LOD	29,4	0,67	0,834	0,987	<LOD
dp	0,006	0,08	0,2	-	0,29	0,06	0,02	-	1,9	0,21	0,020	0,080	-
97	0,180	2,78	<LOD	0,09	1,65	1,26	2,09	<LOD	22,1	0,48	1,091	1,213	<LOD
dp	0,004	0,08	-	0,03	0,03	0,03	0,03	-	0,8	0,02	0,071	0,029	-
98	0,108	2,65	0,6	0,61	1,18	0,53	1,56	<LOD	12,0	0,39	0,771	1,042	<LOD
dp	0,027	0,02	0,0	0,04	0,03	0,00	0,01	-	0,0	0,03	0,035	0,074	-
99	0,083	1,50	<LOD	<LOD	0,34	0,63	1,12	<LOD	8,9	0,40	1,355	0,975	<LOD
dp	0	0,19	-	-	0,16	0,03	0,09	-	0,2	0,15	0,032	0,082	-
100	0,088	2,28	<LOD	<LOD	0,84	0,85	1,49	<LOD	8,9	0,48	1,822	0,894	<LOD
dp	0,013	0,10	-	-	0,03	0,03	0,03	-	0,6	0,09	0,035	0,203	-
101	0,097	3,33	0,4	0,01	1,24	1,36	1,52	<LOD	12,8	0,52	1,673	1,004	<LOD
dp	0,032	0,09	0,0	0,01	0,08	0,03	0,06	-	1,5	0,13	0,075	0,265	-
102	0,153	5,51	<LOD	<LOD	35,85	2,03	1,92	<LOD	16,4	0,62	0,875	0,719	<LOD
dp	0,009	0,17	-	-	1,09	0,05	0,13	-	0,1	0,03	0,008	0,271	-
103	0,110	1,30	<LOD	<LOD	0,37	0,34	0,77	<LOD	9,0	0,46	0,696	0,976	<LOD
dp	0,025	0,03	-	-	0,03	0,00	0,02	-	0,0	0,09	0,004	0,129	-
104	0,127	4,22	<LOD	<LOD	13,49	1,26	1,21	<LOD	14,5	0,56	1,123	1,067	<LOD
dp	0,015	1,97	-	-	1,52	0,52	0,04	-	0,7	0,07	0,039	0,041	-
105	0,123	1,45	<LOD	<LOD	0,43	0,33	0,82	<LOD	16,7	0,58	0,643	1,009	<LOD
dp	0,004	0,03	-	-	0,15	0,01	0,04	-	5,6	0,15	0,067	0,175	-
106	0,147	1,99	<LOD	<LOD	7,35	1,51	1,32	<LOD	13,6	0,68	0,166	1,122	<LOD
dp	0,006	0,03	-	-	0,21	0,03	0,00	-	0,3	0,14	0,041	0,098	-

Continuação do Anexo 11

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
107	0,090	0,37	0,8	<LOD	< LOD	0,05	0,61	<LOD	8,6	0,50	<LOD	0,954	<LOD
dp	0,012	0,05	0,2	-	0	0,00	0,03	-	1,0	0,05	-	0,136	-
108	0,229	3,92	1,1	<LOD	3,74	1,29	2,45	<LOD	14,1	0,41	<LOD	1,124	<LOD
dp	0,023	0,11	0,2	-	0,07	0,03	0,04	-	0,6	0,01	-	0,271	-
109	0,210	2,29	3,2	<LOD	2,15	0,48	1,48	<LOD	10,1	0,26	<LOD	0,665	<LOD
dp	0,011	0,03	0,2	-	0,10	0,01	0,04	-	0,2	0,37	-	0,011	-
110	0,507	0,64	5,3	0,53	0,12	0,21	0,67	<LOD	11,4	0,67	<LOD	0,755	<LOD
dp	0,032	0,06	0,7	0,00	0,01	0,01	0,01	-	0,9	0,18	-	0,357	-
111	0,303	2,58	0,6	0,02	1,08	1,24	1,06	<LOD	12,7	0,53	<LOD	1,011	<LOD
dp	0,018	0,11	0,0	0,03	0,05	0,05	0,03	-	0,7	0,02	-	0,187	-
112	0,278	4,25	<LOD	0,35	3,50	1,76	0,76	<LOD	28,3	0,63	<LOD	1,037	<LOD
dp	0,001	0,00	-	0,01	0,03	0,01	0,03	-	14,6	0,13	-	0,013	-
113	0,121	0,99	< LOD	<LOD	1,41	0,77	1,40	<LOD	40,6	0,50	<LOD	1,118	<LOD
dp	0,007	0,13	0	-	0,07	0,03	0,02	-	33,4	0,03	-	0,071	-
114	0,125	2,05	0,7	<LOD	2,57	0,93	0,84	<LOD	77,6	0,36	<LOD	1,024	<LOD
dp	0,014	0,03	0,1	-	0,09	0,01	0,01	-	1,7	0,51	-	0,017	-
115	0,165	5,18	2,2	<LOD	3,70	0,96	1,14	<LOD	28,7	0,57	<LOD	0,992	<LOD
dp	0,011	0,25	0,0	-	0,36	0,05	0,09	-	0,8	0,09	-	0,057	-
116	0,159	1,23	0,7	<LOD	5,02	0,55	1,33	<LOD	47,5	0,72	<LOD	0,831	<LOD
dp	0,015	0,04	0,0	-	0,17	0,02	0,18	-	31,0	0,18	-	0,061	-
117	0,127	1,13	1,6	<LOD	1,58	0,59	0,94	<LOD	34,7	0,62	<LOD	1,117	<LOD
dp	0,019	0,63	0,5	-	0,14	0,48	0,35	-	15,2	0,09	-	0,232	-
118	0,122	0,70	1,5	<LOD	1,41	0,34	0,64	<LOD	20,3	0,66	<LOD	1,192	<LOD
dp	0,022	0,07	0,2	-	0,05	0,10	0,00	-	0,1	0,09	-	0,108	-
119	1,289	5,79	0,7	<LOD	6,62	1,34	1,25	<LOD	59,4	0,38	<LOD	1,210	<LOD
dp	0,007	0,16	0,2	-	0,27	0,03	0,03	-	46,3	0,04	-	0,550	-
120	0,248	1,45	0,7	<LOD	2,84	0,39	0,85	<LOD	20,1	0,52	<LOD	1,223	<LOD
dp	0,005	0,02	0,2	-	0,08	0,00	0,00	-	0,2	0,17	-	0,582	-
121	0,144	1,43	0,3	<LOD	1,88	0,58	0,76	<LOD	15,9	0,62	<LOD	0,998	<LOD
dp	0,027	0,11	0,1	-	0,10	0,03	0,01	-	0,3	0,06	-	0,237	-

Continuação do Anexo 11

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
122	0,142	4,19	<LOD	<LOD	0,61	0,39	0,75	<LOD	25,6	0,61	<LOD	1,131	<LOD
dp	0,030	0,36	-	-	0,04	0,00	0,01	-	6,5	0,14	-	0,058	-
123	0,109	2,24	0,6	<LOD	0,10	0,15	0,84	<LOD	23,3	0,44	<LOD	0,936	<LOD
dp	0,048	0,03	0,3	-	0,01	0,01	0,01	-	0,6	0,07	-	0,065	-
124	0,524	4,10	<LOD	<LOD	7,80	3,88	6,43	<LOD	35,9	0,48	<LOD	0,969	<LOD
dp	0,022	0,20	-	-	0,44	0,19	0,35	-	17,2	0,03	-	0,066	-
125	0,079	1,33	<LOD	<LOD	0,59	0,36	1,31	<LOD	14,9	0,58	<LOD	1,228	<LOD
dp	0,016	0,25	-	-	0,15	0,16	0,34	-	0,7	0,05	-	0,256	-
126	0,239	1,01	<LOD	<LOD	0,07	0,30	0,58	<LOD	22,1	0,53	<LOD	1,241	<LOD
dp	0,012	0,06	-	-	0,01	0,00	0,00	-	1,7	0,10	-	0,345	-
127	0,250	1,39	<LOD	<LOD	0,54	0,23	1,61	<LOD	16,4	0,41	<LOD	1,041	<LOD
dp	0,004	0,02	-	-	0,05	0,01	0,06	-	0,3	0,07	-	0,076	-
128	0,247	7,10	<LOD	<LOD	4,28	3,32	1,85	<LOD	33,7	0,48	<LOD	0,849	<LOD
dp	0,009	0,08	-	-	0,02	0,00	0,00	-	1,0	0,06	-	0,025	-
129	0,225	2,35	<LOD	<LOD	3,34	1,71	1,62	<LOD	11,9	0,44	<LOD	0,945	<LOD
dp	0,019	0,01	0	-	0,03	0,01	0,01	-	0,9	0,17	-	0,181	-
130	0,223	6,24	2,6	<LOD	1,59	2,29	0,94	<LOD	14,7	0,43	<LOD	0,740	<LOD
dp	0,005	0,07	0,2	-	0,02	0,01	0,06	-	0,3	0,07	-	0,034	-
131	0,056	2,06	1,9	<LOD	0,10	1,09	0,85	<LOD	13,4	0,36	<LOD	0,769	<LOD
dp	0,016	0,01	0,3	-	0,02	0,02	0,00	-	0,2	0,12	-	0,017	-
132	0,110	0,86	4,7	<LOD	0,30	0,31	14,34	<LOD	82,9	0,32	<LOD	0,957	<LOD
dp	0,006	0,06	0,4	-	0,01	0,01	0,02	-	0,9	0,02	-	0,207	-
133	0,149	0,38	<LOD	<LOD	0,13	0,32	0,74	<LOD	13,2	0,46	<LOD	0,818	<LOD
dp	0,003	0,04	-	-	0,01	0,01	0,03	-	0,3	0,08	-	0,101	-
134	0,306	3,62	9,5	<LOD	3,14	1,32	0,88	<LOD	14,2	0,50	<LOD	0,732	<LOD
dp	0,075	0,07	0,7	-	0,22	0,02	0,05	-	0,2	0,06	-	0,154	-
135	1,032	3,04	2,3	<LOD	5,75	1,70	0,94	<LOD	11,6	0,43	<LOD	0,997	<LOD
dp	0,036	0,11	0,3	-	0,26	0,05	0,02	-	0,4	0,10	-	0,225	-
136	0,168	1,13	0,8	<LOD	3,16	0,65	1,38	<LOD	12,2	0,52	<LOD	0,924	<LOD
dp	0,010	0,11	0,1	-	0,10	0,01	0,04	-	0,2	0,10	-	0,209	-

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb	S	Se	Si	Sn	Zn
137	0,156	1,96	3,4	<LOD	2,35	0,42	0,88	<LOD	11,8	0,71	< LOD	0,684	<LOD
dp	0,025	0,04	0,3	-	0,12	0,01	0,06	-	0,0	0,03	0	0,245	-
138	0,357	2,78	< LOD	<LOD	4,15	1,20	1,38	0,05	13,6	0,65	0,448	0,573	<LOD
dp	0,015	0,01	0	-	0,09	0,01	0,02	0,07	0,5	0,15	0,012	0,811	-
139	0,136	0,53	3,8	<LOD	0,35	0,13	0,60	0,05	24,9	0,35	< LOD	1,116	<LOD
dp	0,003	0,16	0,5	-	0,07	0,04	0,04	0,07	0,6	0,49	0	0,106	-
140	0,129	1,63	3,6	<LOD	0,63	1,85	0,66	<LOD	15,2	0,18	<LOD	0,934	<LOD
dp	0,008	0,01	0,3	-	0,04	0,04	0,04	-	1,2	0,26	-	0,018	-
141	0,090	0,71	0,6	<LOD	<LOD	0,20	0,74	<LOD	16,5	0,34	0,378	0,962	<LOD
dp	0,006	0,07	0,1	-	-	0,00	0,04	-	0,2	0,49	0,006	0,011	-
142	0,114	1,66	0,8	<LOD	0,45	0,45	0,93	0,06	36,4	0,61	0,389	0,899	<LOD
dp	0,026	0,11	0,2	-	0,11	0,02	0,07	0,08	4,2	0,18	0,063	0,056	-
143	0,174	2,66	2,5	0,73	0,60	0,51	0,94	0,44	16,2	0,52	<LOD	0,863	0,48
dp	0,077	0,14	0,4	0,22	0,15	0,02	0,09	0,62	1,7	0,37	-	0,225	0,24
144	0,166	1,02	4,2	<LOD	0,30	0,28	0,90	<LOD	15,4	0,45	<LOD	0,815	<LOD
dp	0,027	0,24	0,9	-	0,07	0,10	0,03	-	0,0	0,03	-	0,052	-
145	0,558	2,31	0,8	<LOD	2,36	0,87	1,33	<LOD	11,5	0,45	<LOD	0,448	<LOD
dp	0,009	0,02	0,4	-	0,02	0,01	0,01	-	0,4	0,05	-	0,634	-
146	0,087	1,05	3,8	<LOD	0,13	0,07	0,64	<LOD	10,2	0,49	<LOD	0,952	<LOD
dp	0,006	0,07	0,5	-	0,02	0,01	0,01	-	0,2	0,05	-	0,284	-
147	0,148	1,32	4,9	<LOD	0,51	0,29	0,83	<LOD	9,5	0,23	0,280	0,886	<LOD
dp	0,035	0,19	0,0	-	0,12	0,03	0,04	-	0,1	0,32	0,014	0,301	-
148	0,176	7,81	1,8	<LOD	0,49	0,25	0,88	<LOD	12,7	0,42	0,663	0,887	<LOD
dp	0,038	0,02	0,9	-	0,08	0,01	0,04	-	0,4	0,04	0,025	0,084	-
149	0,097	0,34	3,9	<LOD	<LOD	<LOD	0,60	<LOD	21,1	0,45	<LOD	1,133	0,04
dp	0,007	0,12	0,4	-	-	-	0,00	-	6,8	0,19	-	0,090	0,01
150	0,135	0,24	7,3	<LOD	0,08	0,08	0,57	<LOD	23,2	0,32	<LOD	1,226	<LOD
dp	0,012	0,05	0,5	-	0,03	0,00	0,01	-	0,9	0,45	-	0,032	-
151	0,121	0,85	< LOD	<LOD	1,03	0,30	0,76	<LOD	14,1	0,76	<LOD	1,420	<LOD
dp	0,020	0,08	0	-	0,08	0,02	0,01	-	0,2	0,15	-	0,047	-
152	0,253	1,77	2,8	0,10	6,35	0,62	1,07	1,93	12,9	0,24	<LOD	1,216	<LOD
dp	0,012	0,02	0,2	0,01	0,12	0,01	0,00	0,21	0,4	0,34	-	0,012	-

Anexo 12: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n = 2) em amostras de arroz sob cultivo orgânico (1 a 10) e convencional (11 a 18).

amostra	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Si	Sn	Zn
1	6,96	50,0	0,59	1,85	516	145,7	5,84	8,69	859	16,90	610,5	12,88	6,19	12,43
dp	3,42	14,5	0,03	1,15	28	13,9	0,17	2,62	33	0,35	36,4	2,96	8,76	1,20
2	5,17	85,7	1,17	7,85	1845	1095,2	22,96	18,60	2870	48,55	676,7	145,82	9,67	16,04
dp	0,92	1,4	0,05	0,57	15	30,1	0,28	1,88	12	1,08	24,5	46,05	13,68	1,27
3	3,86	37,9	1,01	1,39	549	169,1	7,65	<LOD	952	20,50	814,2	14,03	8,51	12,08
dp	0,38	0,5	0,05	0,06	31	20,1	0,17	-	48	0,94	23,4	0,22	12,03	0,54
4	6,62	46,5	0,73	1,89	534	206,5	8,14	<LOD	1058	12,40	802,9	30,99	5,53	12,37
dp	0,46	0,5	0,01	0,03	10	2,8	0,01	-	24	0,57	5,3	6,75	1,76	0,04
5	9,16	55,3	2,79	2,80	507	148,8	8,87	<LOD	1024	10,76	932,6	12,97	4,98	14,58
dp	1,03	3,1	0,00	0,17	13	22,7	0,16	-	37	0,02	2,3	1,34	0,70	0,10
6	3,71	73,1	1,47	9,03	1932	1447,6	21,33	6,83	3457	56,71	910,3	84,02	19,79	15,09
dp	0,47	2,1	0,01	0,16	115	84,4	0,15	2,67	65	2,65	63,4	0,56	3,39	1,06
7	2,43	39,0	1,79	2,02	714	331,3	7,78	<LOD	1351	12,79	835,8	17,42	3,63	13,28
dp	0,09	4,2	0,21	0,16	50	45,1	0,63	-	113	0,42	38,0	5,77	5,14	1,12
8	2,58	49,2	1,16	1,43	415	121,9	11,67	4,17	1006	10,80	791,0	7,53	<LOD	14,46
dp	0,10	1,3	0,00	0,02	2	2,6	0,11	2,57	15	0,46	6,8	0,95	-	0,22
9	1,84	92,9	0,83	11,81	1663	1229,8	28,79	6,82	3134	22,96	883,7	95,16	24,25	12,98
dp	0,14	0,3	0,02	0,99	50	52,8	0,46	0,20	37	0,32	32,7	2,32	5,94	0,34
10	2,35	30,4	1,94	5,00	1118	387,4	6,16	3,69	1727	15,55	866,1	37,03	12,25	6,88
dp	0,51	11,9	0,06	0,75	40	13,6	0,18	1,13	3	0,07	50,7	5,71	6,85	0,20
11	1,57	44,6	1,90	2,06	509	159,9	16,27	<LOD	970	12,14	847,8	14,47	2,05	12,50
dp	0,33	5,9	0,31	0,49	22	12,9	1,38	-	86	0,48	15,8	0,08	2,90	0,94
12	1,53	40,4	2,10	0,80	406	133,6	6,95	<LOD	938	9,20	910,8	9,28	4,12	12,71
dp	0,10	0,8	0,01	0,05	1	0,8	0,02	-	0	0,03	10,4	0,07	0,48	0,10
13	1,28	45,0	2,18	1,47	445	143,7	12,95	<LOD	906	11,25	860,0	11,31	3,45	11,09
dp	0,06	1,3	0,07	0,06	6	6,6	0,43	-	37	0,18	2,8	0,23	0,30	0,12
14	1,65	45,8	1,86	1,31	542	207,9	8,66	5,20	1248	8,43	815,6	18,92	7,23	13,28
dp	0,05	0,4	0,07	0,13	19	11,2	0,06	1,51	3	0,06	36,5	2,64	10,23	0,69
15	1,67	31,8	0,54	2,59	1332	291,9	6,58	597,13	1556	22,45	889,0	37,09	13,61	7,87
dp	2,36	9,1	0,01	0,26	259	4,5	0,42	834,10	35	1,39	53,2	10,99	19,24	0,12

Continuação do Anexo 12

amostra	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Si	Sn	Zn
16	0,08	51,1	1,48	2,68	821	400,7	14,68	<LOD	1551	17,76	872,5	22,35	8,65	13,49
dp	0,11	0,5	0,05	0,23	13	13,8	0,15	-	17	0,13	7,8	1,28	12,23	0,15
17	2,25	88,8	1,05	11,34	1959	1266,3	22,76	12,27	3366	28,43	868,8	98,61	13,56	17,61
dp	0,41	3,0	0,03	0,12	49	30,9	0,54	1,94	40	0,18	35,3	26,01	2,38	0,28
18	1,31	57,9	1,11	4,23	628	287,4	8,20	4,28	1247	10,12	875,9	19,89	27,61	14,09
dp	0,08	1,2	0,02	0,24	21	20,2	0,01	0,44	3	0,21	39,5	0,42	11,93	0,63

dp = desvio padrão

Anexo 13: Concentração média de macro e micro elementos (mg kg⁻¹) e desvios padrão (n = 2) em amostras de feijão sob cultivo orgânico (20 a 30) e convencional (1 a19).

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	P	Rb	S	Si	Sr	Zn
1	15,12	2,990	1462	5,695	54,88	11518	1627	13,321	2,036	40,31	4854,8	19,65	1905	37,78	7,90	22,49
dp	0,66	0,140	33	0,306	3,08	349	35	0,483	0,242	10,53	190,1	0,59	67	0,75	0,17	1,06
2	2,12	1,522	1172	7,972	20,82	10063	1527	13,091	1,132	32,68	3228,6	33,03	1437	4,06	4,12	18,67
dp	0,79	0,024	6	0,221	0,26	222	5	0,293	0,004	0,49	74,1	1,10	10	1,02	0,03	0,06
3	12,82	1,199	909	5,943	45,60	9893	1619	14,592	< LOD	49,04	3576,6	27,44	1679	19,32	1,64	19,96
dp	7,70	0,095	40	0,116	0,76	80	34	0,160	-	19,38	8,4	0,06	59	0,68	0,01	1,38
4	20,08	3,755	663	3,712	31,48	9378	1533	27,629	0,397	42,95	2897,5	45,16	1611	11,50	3,76	31,95
dp	5,77	0,179	9	0,140	0,04	358	49	1,587	0,045	1,44	97,1	1,27	77	0,62	0,06	0,74
5	8,55	4,863	687	3,852	46,00	9894	1598	22,947	< LOD	41,33	2975,9	45,55	1752	15,34	3,51	37,61
dp	2,62	0,353	40	0,063	4,22	79	46	1,391	-	2,91	30,2	0,53	14	2,45	0,24	0,30
6	2,85	< LOD	741	3,771	34,61	8238	1557	15,328	0,149	57,95	3656,6	32,55	1674	7,26	2,02	36,53
dp	0,71	-	6	0,094	2,11	38	11	0,067	0,023	0,07	15,1	0,14	14	0,45	0,05	0,35
7	27,37	1,869	731	4,480	43,89	10040	1783	16,263	0,070	46,59	3460,8	36,79	1934	46,30	1,54	35,90
dp	1,64	0,018	27	0,044	1,90	81	19	0,225	0,099	3,69	36,2	0,30	33	47,31	0,05	0,24
8	47,36	2,186	934	9,027	65,73	10685	1367	13,759	2,857	33,18	5020,9	21,86	2175	18,36	2,93	34,56
dp	0,59	0,122	38	0,294	3,19	400	55	0,808	0,052	1,01	215,1	0,22	108	0,42	0,16	0,89
9	23,87	0,875	874	7,029	43,19	9696	1339	8,834	0,375	33,20	3762,2	31,05	1616	14,40	1,30	17,11
dp	1,29	0,077	33	0,170	0,22	29	6	0,122	0,006	1,96	13,4	0,44	1	0,03	0,00	0,04
10	6,54	0,303	1444	4,003	42,26	9934	1601	13,261	0,156	175,97	2686,9	54,84	1673	10,36	2,94	24,68
dp	2,89	0,066	41	0,049	1,69	427	19	0,360	0,102	200,58	41,3	1,54	13	2,39	0,17	0,14
11	18,29	1,786	1285	7,052	62,34	10212	1780	16,825	2,021	33,50	3827,2	33,88	1839	21,85	3,20	21,48
dp	0,67	0,065	20	0,176	1,07	136	17	0,065	0,151	1,25	99,3	0,30	9	0,87	0,14	0,00
12	77,41	2,340	1082	6,296	79,13	10603	1617	9,832	0,315	33,76	3047,5	28,72	1766	39,32	3,96	14,53
dp	1,02	0,261	114	0,136	2,47	138	55	0,221	0,080	0,22	56,1	0,42	3	0,11	0,44	0,53
13	42,35	4,292	1541	6,741	81,20	10072	1721	11,251	< LOD	32,31	3797,7	26,80	1886	37,29	12,02	23,07
dp	5,47	0,370	234	0,234	16,89	265	104	0,028	-	1,56	42,5	0,30	107	0,37	1,45	1,20
14	7,07	4,356	897	5,473	52,47	10284	1833	12,706	1,781	115,61	4034,5	34,91	1697	14,96	2,44	19,32
dp	0,79	0,062	15	0,121	7,22	481	73	0,135	0,045	115,64	43,7	1,25	86	1,92	0,01	0,69
15	20,35	3,602	1525	7,455	42,28	9682	1694	15,153	< LOD	34,21	3833,4	38,31	1946	19,20	5,98	26,67
dp	0,30	0,021	55	0,039	1,37	86	14	0,376	-	1,22	6,3	0,02	12	0,27	0,16	0,46

Continuação do Anexo 13

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	P	Rb	S	Si	Sr	Zn
16	21,88	1,791	1033	5,134	37,98	9995	1478	7,334	0,234	33,71	3549,2	22,81	1412	10,31	4,09	16,58
dp	0,68	0,226	48	0,333	1,22	322	39	0,087	0,072	0,64	96,8	1,67	53	0,22	0,33	0,79
17	14,99	1,851	1214	6,777	58,72	10019	1463	9,763	5,411	32,84	4247,9	28,31	1761	13,31	3,11	24,58
dp	0,78	0,003	29	0,122	0,06	178	8	0,426	0,169	1,57	85,1	0,25	38	0,28	0,12	0,32
18	8,98	1,536	838	4,416	31,92	8172	1288	8,806	< LOD	29,70	2761,2	28,44	1204	11,90	3,39	14,50
dp	5,03	0,823	419	1,534	13,25	2585	493	2,897	-	3,49	942,8	4,66	420	6,23	1,58	6,15
19	89,06	1,752	1045	7,347	59,86	10714	1651	8,635	0,191	31,34	4276,2	27,21	1539	27,64	3,96	20,84
dp	3,01	0,107	29	0,042	3,18	124	19	0,394	0,047	0,43	71,4	0,07	2	0,69	0,18	0,66
20	15,36	4,907	981	7,810	73,17	11079	1844	12,347	0,976	31,88	4903,7	25,90	1832	21,65	3,11	24,42
dp	3,44	0,214	16	0,143	1,40	208	39	0,234	0,032	0,19	93,1	0,37	72	3,19	0,06	0,63
21	8,32	9,670	1791	5,911	54,62	9834	1569	15,898	< LOD	32,51	3947,9	30,73	1711	19,88	6,16	21,13
dp	1,41	0,179	93	0,230	1,36	173	29	0,164	-	1,20	77,0	0,29	41	2,21	0,36	0,79
22	33,02	10,690	1031	8,168	59,48	10371	1771	10,589	0,697	66,73	4153,4	41,71	2014	53,89	7,03	24,22
dp	1,57	0,573	29	0,206	0,16	160	11	0,093	0,020	47,00	42,0	0,53	52	1,50	0,18	0,57
23	54,20	10,884	1430	6,521	59,63	10921	1653	10,920	1,371	33,19	4051,7	30,98	1867	29,24	11,05	25,44
dp	0,30	0,684	112	0,082	1,26	305	65	0,201	0,106	0,52	37,7	0,24	81	0,96	0,60	0,74
24	4,33	9,052	1701	6,891	57,07	10321	1751	15,657	0,205	36,50	3731,7	32,74	1777	15,87	4,75	25,05
dp	0,06	0,154	19	0,137	0,62	140	49	0,180	0,013	0,39	15,2	0,37	54	0,20	0,14	0,24
25	27,37	5,836	1013	6,539	52,31	10003	1577	10,438	1,457	32,09	4268,9	37,22	2301	17,24	6,27	29,86
dp	0,43	0,436	46	0,043	1,68	73	35	0,358	0,005	0,71	30,9	1,09	30	2,05	0,07	1,12
26	7,86	8,493	1649	8,625	60,43	10856	1805	15,752	< LOD	32,10	4480,8	37,39	1933	19,79	4,82	28,40
dp	1,66	0,076	23	0,027	0,14	201	26	0,025	-	0,27	4,3	0,03	70	1,70	0,25	0,68
27	29,93	4,544	1351	7,479	52,33	11142	1740	9,221	< LOD	33,73	4377,2	27,96	1954	18,35	3,86	27,26
dp	1,60	0,135	32	0,149	0,61	12	6	0,058	-	2,40	14,2	0,04	49	0,28	0,08	0,06
28	6,93	0,015	997	5,679	44,24	10266	1523	13,683	0,046	32,01	3513,8	49,47	1667	5,90	2,75	21,55
dp	0,95	0,022	28	0,096	1,19	173	14	0,277	0,066	0,13	65,0	0,97	50	0,13	0,09	0,75
29	4,52	18,109	2343	6,484	42,89	9678	1714	16,443	< LOD	33,76	3318,9	39,85	1679	9,12	9,07	27,33
dp	1,55	0,381	38	0,162	1,35	201	36	0,572	-	0,29	116,7	0,53	12	0,96	0,31	0,60
30	10,35	4,314	1064	7,487	49,35	10043	1559	12,805	< LOD	32,55	3526,1	36,26	1654	11,86	2,55	27,00
dp	3,56	0,242	65	0,261	4,53	555	107	0,766	-	0,44	208,4	1,51	146	2,42	0,09	2,62

Anexo 14: Razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) e limites de detecção (LOD) para as diferentes amostras analisadas

Outro parâmetro importante é a determinação dos limites de detecção e quantificação, que para técnicas espectroscópicas como ICP OES são utilizados valores de correção do sinal de fundo. Como o plasma de argônio gerado possui uma emissão de fundo variável para cada faixa de comprimento de onda, é necessário subtrair esse sinal para cada elemento determinado. Para determinar o limite de detecção foram utilizadas as equações abaixo de acordo com THOMSEN *et al.*⁸¹:

$$BEC = \frac{C_{sr}}{SBR}, \quad SBR = \frac{I_{rs} - I_{branco}}{I_{branco}}, \quad LOD = \frac{3 \times BEC \times rsd}{100},$$

$$LOQ = \frac{10 \times BEC \times rsd}{100}$$

sendo:

BEC = concentração equivalente ao sinal de fundo;

C_{sr} = concentração da solução de referência multielementar (20 mg l⁻¹);

SBR = razão entre o sinal analítico e o sinal de fundo;

I_{rs} e I_{branco} = intensidades de sinal da solução de referência e do branco, respectivamente;

rsd = desvio padrão relativo para 10 medidas da solução do branco analítico;

Os limites de detecção do ICP OES com configuração axial para o procedimento de digestão ácida foram calculados após a medida de 10 brancos analíticos para cada procedimento. Os valores de SBR e limites de detecção obtidos estão apresentados nas Tabelas a seguir.

TABELA 1. Valores de SBR e limites de detecção para as amostras de café torrado digeridas em HNO_3 2,0 mol L^{-1} . Valores de LOD em mg L^{-1} .

	SBR	BEC	LOD
Al	1	1,41	0,57
Ba	278	0,01	0,004
Ca	31	4,01	2,22
Cr	1	0,05	0,002
Cu	55	0,04	0,024
Fe	14	0,14	0,039
K	31	3,27	13,2
Mg	68	0,37	1,43
Mn	116	0,02	0,043
Mo	74	0,03	0,051
Na	1	3,33	0,069
P	1	52,30	2,69
Rb	62	0,16	0,18
S	38	1,30	1,49
Si	2	0,87	0,071
Sn	4	0,51	0,333
Sr	308	0,01	0,007
Zn	11	0,19	0,010

TABELA 2. Valores de SBR e limites de detecção para as amostras de café verde digeridas em HNO_3 2,0 mol L^{-1} . Valores de LOD em mg L^{-1} .

	SBR	BEC	LOD
Al	6	0,33	0,73
Ba	182	0,01	0,02
Ca	29	1,72	2,22
Cu	41	0,05	0,05
Fe	16	0,14	0,04
K	60	0,83	2,48
Mg	168	0,27	1,10
Mn	125	0,02	0,04
Na	36	1,33	2,47
P	213	0,46	0,50
Rb	62	0,16	0,18
S	68	1,25	1,15
Si	8	0,76	0,95
Sr	304	0,01	0,007
Zn	15	0,20	0,014

TABELA 3. Valores de SBR e limites de detecção para as amostras de verduras e legumes digeridas em HNO_3 2,0 mol L^{-1} . Valores de LOD em $\mu\text{g L}^{-1}$.

	SBR	BEC	LOD
Al	152	13,1	12,0
Ca	283	177	102
Cu	170	11,8	6,96
Fe	63	79,5	31,7
K	7	6893	193
Mg	724	69,1	107
Mn	396	5,05	4,81
Na	51	973	100
P	96	522	872
Rb	21	96,2	28,5
S	20	2511	300
Si	3	1662	79,4
Sn	1	2257	153
Sr	1	2,83	4,75
Zn	75	26,7	5,81

TABELA 4. Valores de SBR e limites de detecção para as amostras de açúcar digeridas em HNO_3 2,0 mol L^{-1} . Valores de LOD em mg L^{-1} .

	SBR	BEC	LOD
Al	3	0,71	0,09
Ba	254	0,01	0,00
Ca	4	1,29	0,59
Cu	26	0,08	0,04
Fe	12	0,42	0,39
K	115	0,11	0,13
Mg	85	0,03	0,01
Mn	136	0,01	0,00
Na	4	1,34	0,14
Rb	391	0,01	0,00
S	26	0,47	0,77
Si	1	1,77	0,25
Sr	392	0,01	0,00
Zn	6	0,34	0,21

TABELA 5. Valores de SBR e limites de detecção para as amostras de leite diluídas em meio de CFA-C 10% v v^{-1} . Valores de LOD em mg L^{-1} .

	SBR	BEC	LOD
Ba	66	0,03	0,08
Ca	362	0,34	1,06
Cu	42	0,02	0,01
Fe	3	0,61	0,03
K	354	0,35	0,44
Mg	390	0,06	0,18
Na	63	2,00	1,38
P	651	0,15	0,69
Rb	72	0,07	0,04
Se	2	0,93	0,19
Si	1	1,66	0,10
Sr	424	0,00	0,02
Zn	14	0,14	0,01

TABELA 6. Valores de SBR e limites de detecção para as amostras de cachaça diluídas em meio de HNO_3 0,014 mol L^{-1} . Valores de LOD em $\mu\text{g L}^{-1}$.

	SBR	BEC	LOD
Al	16	304	25
Ca	73	69	5,3
Cu	34	146	16
Fe	163	31	3,2
K	618	81	34
Mg	15	324	27
Mn	664	7,5	0,51
Na	242	207	10
S	1	5484	1568
Si	18	271	19
Sn	10	495	20
Zn	108	46	8,3

TABELA 7. Valores de SBR e limites de detecção para as amostras de arroz digeridas em HNO_3 2,0 mol L^{-1} . Valores de LOD em mg L^{-1} .

	SBR	BEC	LOD
Al	4	0,47	0,28
Ca	10	0,51	0,73
Cu	22	0,09	0,10
Fe	12	0,17	0,10
K	61	0,82	2,47
Mg	263	0,10	0,22
Mn	235	0,01	0,02
Na	21	1,20	2,95
P	87	1,16	0,71
Rb	3	0,82	2,95
S	67	0,74	0,70
Si	17	0,29	0,06
Sn	0	6,51	0,91
Zn	33	0,15	0,14

TABELA 8. Valores de SBR e limites de detecção para as amostras de feijão digeridas em HNO₃ 2,0 mol L⁻¹. Valores de LOD em mg L⁻¹.

	SBR	BEC	LOD
Al	7	0,28	0,78
Ba	180	0,01	0,02
Ca	133	0,38	0,37
Cu	39	0,05	0,05
Fe	24	0,21	0,46
K	104	0,96	0,49
Mg	425	0,12	0,14
Mn	338	0,01	0,01
Mo	50	0,04	0,03
Na	33	1,53	2,84
P	210	0,36	0,32
Rb	1	0,09	0,06
S	93	1,07	0,92
Si	9	0,58	0,81
Sr	345	0,01	0,004
Zn	111	0,05	0,08