



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

IVANICE FERREIRA DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO QUIMIOMÉTRICA DA
COMPOSIÇÃO MINERAL DO *Abelmoschus esculentus* L
COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE SALVADOR**

Salvador

2013

IVANICE FERREIRA DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO QUIMIOMÉTRICA DA
COMPOSIÇÃO MINERAL DO *Abelmoschus esculentus* L
COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE SALVADOR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção de grau de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof.^a Ana Maria Pinto dos Santos

Salvador

2013

Sistema de Bibliotecas - UFBA

Santos, Ivanice Ferreira dos.

Determinação e avaliação quimiométrica da composição mineral de quiabo (*Abelmoschus esculentus L.*) comercializados na cidade de Salvador / Ivanice Ferreira dos Santos. - 2013.

79 f. : il.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pinto dos Santos .
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

1. Quiabo. 2. Minerais - Composição. 3. Alimentos Análise. 4. Espectrometria. I. Santos, Ana Maria Pinto dos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD - 635.648
CDU - 543.63:635.648

TERMO DE APROVAÇÃO

IVANICE FERREIRA DOS SANTOS

Determinação e avaliação quimiométrica da composição mineral do *abelmoschus esculents L* comercializados na cidade de Salvador

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dra. Ana Maria Pinto dos Santos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dra. Maria Fernanda Pimentel 
Doutorado em Química. Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Mauricio David 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 11 de abril de 2013.

AGRADECIMENTOS

A minha família que sempre me apoia e incentiva em todos os momentos da minha vida, em especial a meu pai João, pelo carinho e amor incondicional. A minha mãe Iraci, minhas irmãs Jô e Nice. Agradeço por sempre acreditarem em mim e se doarem por completo para que eu consiga realizar todos meus projetos. Amo muito vocês!

A Prof^a Dr^a Ana Maria Pinto dos Santos, por ter me dedicado sua orientação, apoio, confiança e amizade em todos os momentos de convivência. Creio que a nossa parceria deu muito certo e continuará por mais tempo.

Ao Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira a quem sempre admirei como profissional e hoje mais ainda pelo caráter, carinho e preocupação com que trata seus alunos, mesmo os associados como eu.

Aos colegas do GRPQQ: Fernanda, Laiana, Mário, Adriana, Arlene, Rogete, Giovani, Prof^a Neyla, Danilo, Douglas e Raineldes pelos momentos de descontração no laboratório. Em especial a Daniela, que me ajudou nos primeiros passos para uso do ICP OES. A Jeane que me auxiliou nas primeiras digestões. Ao Geraldo, Daniel e Tiago sempre dispostos a esclarecer minhas dúvidas.

Ao meu amigo Uenderson que me conquistou por sua garra e determinação para alcançar seus objetivos. Agradeço o carinho e ajuda durante a execução deste trabalho. Um amigo que sei que posso contar até mesmo para lavar vidrarias.

A minha amiga Débora que me apoiou muito corrigindo este trabalho com muito entusiasmo e paciência. Agradeço pelo carinho!

Aos colegas do laboratório 409: Isa, Milena, Geysa e Daniele. E Lilian, que infelizmente perdemos no início do ano.

As minhas amigas e sempre companheiras desde a graduação Alessandra, Juliana, Paulinha e Roberta. Amo vocês!

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro que me foi concedido.

Aos funcionários do Instituto de Química, e do programa de pós-graduação em química.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e que por um lapso não foram aqui citados.

RESUMO

O presente trabalho visou a determinação e avaliação quimiométrica dos minerais Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn em quiabos (*Abelmoschus esculentus L*) de cultivos convencionais e orgânicos, comercializados na cidade de Salvador, coletados nos períodos de maio de 2011 a abril de 2012. Também foram avaliados os efeitos na composição mineral após processo de cocção em água. A metodologia empregada consistiu na digestão ácida das amostras in natura na mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 3:1 em bloco digestor, seguida pela determinação dos macro e microelementos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O procedimento de cocção foi realizado em tubos digestores aquecidos em chapa metálica por 10 min, após ebulição da água. A água de cozimento foi desprezada e o vegetal foi submetido à digestão. A validação do método foi realizada através de material de referência (SRM) folhas de tomate, NIST 1573 a, avaliando-se os coeficientes de variação (em %), os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). A análise exploratória realizada com uso das ferramentas quimiométricas: Análise por Componentes Principais (PCA) e Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA), permitiu obter informações relevantes quanto à variação sazonal das amostras e para avaliação do efeito de cozimento nos minerais presentes no quiabo. Pode-se constatar que, os elementos Na, Mg, P, Mn e Cu apresentaram uma baixa variação nos períodos de dezembro de 2011 á abril de 2012. Enquanto Fe e Zn apresentaram maiores concentrações no período de mai/jun 2011 e dez/jan 2012. Ca e K apresentaram maiores concentrações no período de mar/abr 2011. Não foi possível discriminar as amostras quanto às variações nas formas de cultivo (orgânico ou convencional) e regionais (cidades), pois nenhum agrupamento entre os dados foram observados nas PC's. Quanto aos efeitos de cozimento, as amostras cruas apresentaram as maiores concentrações para os nove elementos analisados, indicando a perda de nutrientes durante o processo de cocção, lixiviados para a água de cozimento. As reduções médias percentuais após o cozimento variaram de 60 a 23% para os micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), e de 63 a 11% para os macronutrientes (Ca, K, Mg, Na, P), sendo o K o elemento que apresentou maior redução.

Palavras chave: Quiabo, composição mineral, ICP OES, PCA, HCA.

ABSTRACT

In this work, the mineral content Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P and Zn of okra (*Abelmoschus esculentus L*) marketed in the state of Bahia, of both conventional and organic cultivars was determined during May 2011 to April 2012. Were also assessed the effects on mineral composition after cooking process in water. The samples were digested in a heating block using nitric acid and hydrogen peroxide, and analysed using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The cooking procedure was performed in digesters tubes for 10 min after boiling water. The cooking water was disregarded and the vegetable was subjected to digestion. The accuracy of the method was confirmed using a standard reference material, tomato leaves (NIST 1573a), the coefficients of variation (in%), the limits of detection (LOD) and quantification (LQ). The results were evaluated using multivariate analysis. The exploratory analysis performed with use of chemometric tools PCA and HCA, has relevant information as to the seasonal variation of the samples and to evaluate the effect of baking in the minerals present in the okra. The elements Na, Mg, P, Mn and Cu presented a low variation in the periods of December 2011 to April 2012. While Fe and Zn showed higher concentrations in the period of may/jun 2011 and dec/jan 2012. Ca and K showed the highest concentrations in the mar/Apr 2011. It has not been possible to discriminate the samples and to variations in the forms of cultivation (organic or conventional) and regional (cities), because no group among the data was observed in PC 's. Raw and cooked samples tended to separate in principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA). The average percentage reductions after cooking ranged from 60 to 23% for micro-nutrients (Cu, Fe, Mn and Zn), and 63 to 11% for the macronutrients (Ca, K, Mg, Na and P), and K the element that showed the highest reduction.

Key words: okra, mineral composition, ICP OES, PCA, HCA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Quiabeiro	15
Figura 2. Morfologia do quiabo	16
Figura 3. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 60 amostras de quiabo coletadas nos períodos de maio 2011 á abril de 2012.	49
Figura 4. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 60 amostras de quiabo coletadas nos períodos de maio 2011 á abril de 2012.	51
Figura 5. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 60 amostras de quiabo por tipo de cultivo nos períodos de maio 2011 á abril de 2012.	52
Figura 6. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 60 amostras de quiabo por tipo de cultivo nos períodos de maio 2011 á abril de 2012.	53
Figura 7. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 60 amostras de quiabo por região nos períodos de maio 2011 á abril de 2012.	54
Figura 8. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 60 amostras de quiabo por região para os períodos de maio de 2011 á abril de 2012.	54
Figura 9. Dendrograma obtido para as 60 amostras de quiabo.	55
Figura 10. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 30 amostras de quiabo in natura e cozidas referente ás coletas de mar/abr 2012.	60
Figura 11. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 30 amostras de quiabo in natura e cozidas referente ás coletas de mar/abr 2012.	61
Figura 12. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 30 amostras de quiabo in natura e cozidas por tipo de cultivo para coletas de mar/abr 2012.	61
Figura 13. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 30 amostras de quiabo in natura e cozidas por tipo de cultivo.	62
Figura 14. Dendrograma obtido para as 30 amostras de quiabo cruas e cozidas referente ás coletas de mar/abr de 2012.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais utilizados no ICP OES no procedimento de determinação quantitativa das amostras de quiabo.	29
Tabela 2. Intervalo de coleta das amostras de quiabo.	30
Tabela 3. Coeficientes de correlação e faixa dinâmica linear obtida a partir do método desenvolvido por ICP OES	34
Tabela 4. Limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e desvio padrão relativo (RSD) dos analitos determinados por ICP OES.	34
Tabela 5. Resultados obtidos para o SRM folhas de tomate (NIST 1573a).	35
Tabela 6. Recuperações obtidas para macro e microelementos nas amostras de quiabo da cidade de Conceição de Jacuípe.	36
Tabela 7. Determinação da composição mineral das amostras de quiabo em maio/junho 2011.	37
Tabela 8. Determinação da Composição mineral das amostras de quiabo em set/out 2011.	38
Tabela 9. Determinação da Composição mineral das amostras de quiabo em dez/jan 2012	39
Tabela 10. Determinação da composição mineral das amostras de quiabo em mar/abr 2012.	40
Tabela 11. Composição mineral do quiabo por período sazonal (maio de 2011 á abril de 2012) expressos em mg/100g.	41
Tabela 12. Composição mineral do quiabo por tipo de cultivo expressos em mg/100g no período de maio de 2011 á abril de 2012.	43
Tabela 13. Composição mineral do quiabo por região (cidades) expressos em mg/100g analisados nos períodos de maio 2011 á abril de 2012.	46
Tabela 14. Determinação do teor de umidade por período sazonal expressos em termos %.	47
Tabela 15. Pesos das variáveis para as quatro primeiras componentes principais.	49

Tabela 16. Determinação da composição mineral nas amostras de quiabo submetidas ao processo de cocção em água referente às coletas de março/abril de 2012.	57
Tabela 17. Pesos das variáveis para as três primeiras componentes principais.	59
Tabela 18. Comparação entre a composição mineral (expressos em mg/100g) em diferentes hortaliças cruas.	64
Tabela 19. Composição mineral do quiabo cru obtidos pela TACO do NEPA - UNICAMP (2011) expressos em mg/100g.	65
Tabela 20. Médias e faixas de concentrações da composição mineral de quiabo cru e cozido (expressos em mg/100g).	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

INFOODS	<i>International Network of Food Data Systems</i>
FAO	Organização de Agricultura e Alimentação
BRASILFOODS	Rede Brasileira de Dados de Composição de Alimentos
TACO	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
NEPA	Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
CEAGESP	Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
SRM	Standard Reference Material (Material de Referência Certificado)
NIST	National Institute of Standards and Technology
RSD	Desvio Padrão Relativo
PCA	Análise de Componentes Principais
HCA	Análise de Componentes Hierárquicos
IBD	Inspeções e Certificações Agropecuárias e Alimentícias

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. QUIABO (<i>Abelmoschus esculentus L.</i>)	15
2.1 QUIABO: CARACTERÍSTICAS, PRODUÇÃO E CONSUMO	16
2.2 QUIABO: NUTRIENTES E USOS MEDICINAIS	18
2.3 IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE NUTRICIONAL EM ALIMENTOS	21
2.3 TÉCNICAS APLICADAS A ANÁLISE DE ALIMENTOS	23
2.3 USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICA NA AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DE ALIMENTOS	24
3. OBJETIVOS	27
3.1. OBJETIVO GERAL	27
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
4.1. EQUIPAMENTOS/ ACESSÓRIOS	28
4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES	29
4.3. AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS	30
4.4 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	30
4.5 PROCEDIMENTO PARA DIGESTÃO DAS AMOSTRAS	31
4.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	32
4.7 PROCEDIMENTO PARA PROCESSO DE COZIMENTO EM ÁGUA	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO	34
5.2. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO QUIABO POR ICP OES	36
5.2.1 Determinação da composição elementar por período sazonal	41
5.2.2 Determinação da composição elementar por tipo de cultivo	42
5.2.3 Determinação da composição elementar por região	46
5.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	47

5.4 AVALIAÇÃO E ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO QUIABO	48
5.4.1 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	48
5.4.1.1 Por variação sazonal	50
5.4.1.2 Por tipo de cultivos	54
5.4.1.3 Por região	55
5.4.4 Análise de agrupamento por método hierárquico	55
5.5 EFEITO DO PROCESSO DE COZIMENTO EM ÁGUA NA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO QUIABO	57
5.5.1 Determinação da composição elementar do quiabo pós-cozimento	57
5.5.2 Análise exploratória da composição elementar do quiabo após cozimento	58
5.5.2.1 Análise por Componentes Principais (PCA)	58
5.5.2.2 Análise de Agrupamento por Método Hierárquico (HCA)	62
6. COMPOSIÇÃO MINERAL DO QUIABO	64
7. CONCLUSÕES	67
8. REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO

Os minerais são elementos inorgânicos, muitos deles indispensáveis para nutrição do corpo humano, por promover a constituição dos ossos, dentes, músculos, sangue, células nervosas e a manutenção do equilíbrio hídrico no corpo [1]. Entretanto, esses minerais não são sintetizados pelo organismo humano, por isso precisam ser obtidos através da alimentação. Os alimentos naturais de origem vegetal, como frutas, legumes, hortaliças e verduras são as principais fontes de minerais. Diversos estudos foram e vêm sendo desenvolvidos [2 - 7], visando à caracterização da composição química desses alimentos, a fim de auxiliar médicos e nutricionistas na formulação de dietas terapêuticas e para educação nutricional da população.

GIUNTINI et al [8], realizaram a investigação sobre o histórico da composição de alimentos no Brasil e constataram que os primeiros trabalhos surgiram no século XVII, mas só no século XIX que os maiores avanços foram observados, e começaram a surgir as primeiras tabelas com dados de composição. Em 1984 foi criada a rede INFOODS (*International Network of Food Data Systems*), ligada à Universidade das Nações Unidas (UNU) e Food and Agriculture Administration (FAO), que propuseram diretrizes e criaram ferramentas que implicaram em grande avanço nas tabelas de composição. No Brasil, destacam-se a tabela de Guilherme Franco do Serviço de Alimentação da Previdência Social, criada em 1951, a tabela do Estudo Nacional de Despesas Familiares do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), criada em 1977, a tabela (TBCA-USP) da Rede Brasileira de Dados de Composição de Alimentos (BRASILFOODS) criada em 1998, e a tabela

(TACO) do Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentação da Universidade Estadual de Campinas (NEPA/UNICAMP) criada em 2004.

Apesar dos avanços, as tabelas brasileiras possuem poucos dados, baseiam-se em trabalhos realizados no exterior, não enfocam as variedades nacionais. Além disso, traçar o perfil nutricional dos alimentos, não se resume apenas em, coletar e analisar um ou dois alimentos e dispor os dados obtidos em uma tabela de composição de alimentos. Quando se analisa um alimento de origem vegetal, por exemplo, algumas características relevantes como, à variação sazonal (estações do ano, clima, períodos chuvosos e não chuvosos), regional (tipo de solo ou localização geográfica) e em especial a forma de cultivo (convencional, orgânico e/ou estágio de maturação) precisam ser avaliadas e levadas em consideração. Isso indica a necessidade de elaboração de uma tabela de composição nutricional local que abranjam essas peculiaridades [9,10,11].

As formas de cultivo dos vegetais, por exemplo, podem contribuir com informações relevantes quando se analisa o fruto. Nas culturas convencionais o cultivo ocorre com adição de produtos químicos como, agrotóxicos e fertilizantes artificiais. Nas culturas orgânicas o cultivo ocorre sem uso de agrotóxicos e com uso de fertilizantes naturais, como o húmus. Entre os benefícios do uso de adubação orgânica estaria o fornecimento de nutrientes, principalmente nitrogênio, fósforo, enxofre e micronutrientes pela decomposição, pelo processo de mineralização e adsorção no húmus; além da redução da acidez do solo, que contribui para aumentar a disponibilidade de vários nutrientes e para tornar indisponível, por exemplo, o Al e o Mn [11]. Sendo assim, em condições de cultivo orgânico o crescimento e

desenvolvimento de hortaliças e os frutos podem ser diferentes dos observados em cultivo convencional, interferindo também na sua composição mineral. Há alguns estudos na literatura realizados dentro desta perspectiva. López et al [12], avaliaram a composição mineral de pimentões em cultivos orgânicos e convencionais sob idênticas condições ambientais (clima, solo, plantio e colheita etc). E observaram que pimentões convencionais apresentaram maiores concentrações de P e N do que os de cultivo orgânicos. Em outras pesquisas Colla et al [13] encontraram maiores concentrações de P e Ca em amostras de tomates de cultivos orgânicos e Na e N em amostras de cultivos convencionais. Phillips et al [14] não relatou nenhuma diferença nas concentrações de P entre culturas de feijão de plantio orgânico e convencional. Enquanto, Wszelakiet al [15] encontrou maiores teores de P em culturas orgânicas de batatas.

Dentre os diversos alimentos, os vegetais podem ser considerados uma das mais importantes fontes para nutrição humana, pois são ricos em carboidratos, fibras, vitaminas e minerais. Pesquisas têm sido desenvolvidas para caracterizar a composição química destes alimentos [16 - 19]. As hortaliças, por exemplo, são consideradas alimentos de alta qualidade e de fácil acesso a todos os níveis sociais [1]. Dentre elas, o quiabo (*Abelmoschus esculentus L.*), ganha destaque na culinária baiana, onde é popularmente consumido e constituiu o ingrediente principal para um prato típico bastante apreciado, o caruru. Aliado a isto pesquisas têm apontado sua qualidade nutricional, seu elevado teor de vitaminas e apontado efeitos benéficos no ao controle de diabetes e combate ao colesterol. Entretanto, ainda são escassos trabalhos com dados sobre a real composição química desta hortaliça, no que

diz respeito às variações regional, sazonal e nas formas de cultivo. Por isso, o presente trabalho visa a determinação e avaliação dos minerais Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn em quiabos de diferentes cultivos (convencionais e orgânicos) comercializados na cidade de Salvador coletados em distintos períodos sazonais.

Outro aspecto importante é a forma como o alimento é consumido. Pesquisas têm apontado uma crescente preocupação sobre os efeitos de diferentes métodos de cocção sobre os valores nutricionais dos alimentos [56,20-21]. E têm demonstrado que a forma como o alimento é consumido interfere na biodisponibilidade dos minerais presentes e que durante o processo de cocção pode haver perdas nutricionais importantes. Por isso foi considerado relevante também a determinação dos minerais Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn em amostras de quiabo de cultivos convencionais e orgânicos pós cocção em água.

Além de, fornecer informações que permitam traçar o perfil nutricional do quiabo, com relação à variação sazonal, regional, formas de cultivo e do processo de cocção em água outro fato importante é o compromisso social em oferecer dados nutricionais que sirvam de apoio para a formulação de dietas nutricionais e terapêuticas. Desenvolver bons hábitos alimentares a população, demonstrando a importância do consumo de alimentos de origem vegetal, como o quiabo para aumento da qualidade de vida. Visto que, os alimentos de origem vegetal são mais ricos em minerais que os alimentos de origem animal [22]. E em sua maioria são mais baratos atendendo principalmente a população mais carente e desnutrida.

2. QUIABO (*Abelmoschus esculentus* L.)



Figura 1. Quiabeiro

O quiabeiro pertence à família Malvaceae, e foi classificado por Linneu em 1737, como *Hibiscuse sculentus*. Ficou conhecido como *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench, em muitos países como Índia e Paquistão, enquanto que na maioria continuava como *Hibiscus esculentus*. A partir de 1974, Terrel & Winters em 1974 o definiu como *Abelmoschus esculentus* L. e assim têm se mantido [5]. A taxonômia desta hortaliça é apresentada abaixo:

- Nome científico: *Abelmoschus esculentus* L.
- Reino: Plantae
- Divisão: Magnoliophyta
- Classe: Magnoliopsida
- Ordem: Malvales
- Família: Malvaceae
- Gênero: Abelmoschus
- Espécie: A. esculentus
- Nomes populares: Kacang Bendi, qiu kui, Okra, okura, Okro, Ochro, Quiabo, Okoro, Gumbo, Quimgombo, Bamieh, Bamyá, Quingumbo, Bamia, Ladies Fingers (dedos de senhora), Bendi, Gombo, Bhindi, Kopi Arab [7].

Há divergências quanto ao local exato de origem do quiabeiro. Existem relatos de que este seria originário da região montanhosa da Eritréia e nas partes altas do Sudão e Egito. Outros autores apontam o Vale do Nilo e a Abissínia (presente Etiópia) o centro de origem do quiabeiro. Apesar das divergências, todos estão de acordo de que o quiabeiro é originário do continente Africano [23-24].

Sua introdução na América foi realizada com o comércio dos escravos. O primeiro relato sobre o cultivo do quiabo surgiu na América do Norte, no sul dos Estados Unidos em 1850. Conseqüentemente, no Brasil sua introdução também ocorreu pelos negros africanos, que o difundiu através de sua cultura, aos hábitos alimentares dos brasileiros [25].

2.1 CARACTERÍSTICAS, PRODUÇÃO E CONSUMO

O comprimento dos frutos pode ser classificado em curto, médio e longo. São do tipo cápsula, compridos, apresentam 5 lojas, tendo em média 60 sementes. De acordo com dados do Centro de Qualidade em Horticultura de São Paulo e da CEAGESP, o quiabo brasileiro pode ser classificado de acordo com seu formato em cilíndrico ou quinado, como subgrupo em verde ou roxo e possui comprimento que varia de 6 a 15 cm, com média de 11,7 cm [26].

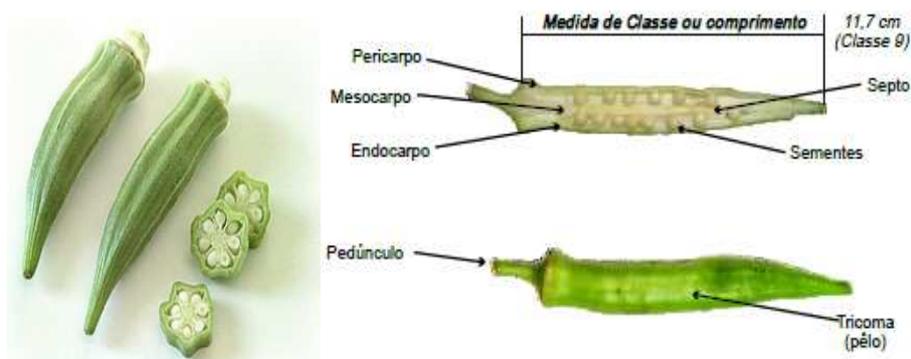


Figura 2. Morfologia do quiabo [26].

Os frutos do quiabeiro devem ser consumidos novos e tenros, para a obtenção da sua qualidade máxima. Diferindo-se de muitas outras hortaliças em que os frutos são consumidos quando atingem seu máximo desenvolvimento fisiológico, ou em estágios próximos. Com o crescimento e desenvolvimento dos frutos, o teor de fibra também aumenta, tornando-os inadequados para o consumo “in natura” [5].

O quiabeiro é uma espécie originária de clima quente, por isso, não suporta baixas temperaturas, e seu cultivo apresenta melhores resultados na época quente e chuvosa do ano. Os maiores produtores de quiabo são a Índia, Paquistão, Federação da Malásia, Continente Africano (Principalmente Sudão), Bacia Mediterrânea, Estados Unidos, Brasil, Antilhas, México [5].

No Brasil ele encontrou condições excelentes para seu cultivo, principalmente no que diz respeito ao clima (tropical e sub-tropical), sendo vastamente cultivado no nordeste e sudeste do país [27]. De acordo com dados do Censo agropecuário realizado pelo IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – o Brasil produziu em 2006, 116.990 ton de quiabo, sendo a região sudeste o maior produtor com 65.351 ton, correspondendo a 56% da produção, e como segundo o nordeste com 37.168 ton, correspondendo a 32% da produção nacional. Com destaque para o estado da Bahia maior produtor com 17.356 ton seguida dos estados do Pernambuco e Maranhão [28]. Dentre os maiores consumidores estão os estados de Minas Gerais e Bahia [27].

Os cultivares nacionais inicia o período produtivo de 60 a 75 dias nos cultivos de primavera-verão e, de 90 a 110 dias, no outono-inverno [29]. Essa hortaliça é de grande importância agrícola, pois possui algumas características

desejáveis, tais como: ciclo rápido, custo de produção economicamente viável e resistência á pragas [30].

2.3 NUTRIENTES E USOS MEDICINAIS

Dentre os componentes responsáveis pela qualidade nutricional do fruto fresco estão os açúcares solúveis, polissacarídeos como amido, a celulosas e hemicelulosas, fibras, proteínas. Também é rico em vitamina A, B1, C e possui ainda em sua composição minerais como o cálcio e o ferro [24,30-31]. Por fornecer poucas calorias (100 gramas contém cerca de 30 kcal) o quiabo pode estar contido em dietas de restrições calóricas [5].

Além de todos estes nutrientes presentes no quiabo, ele também é conhecido por conter propriedades medicinais. Ele é anti-helmíntico, antiparasitário, demulcente e indicado como tratamento de várias enfermidades como diarreia, verminoses, disenteria, inflamações e irritação do estômago, rins e intestino [5].

É benéfico para o sistema digestivo, contribui para o bom funcionamento do intestino, devido ao seu alto teor de polissacarídeos e microemulientes [32]. Devido às suas propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias, podem ser utilizados para combater a asma [31]. Estudos recentes indicaram que o consumo de quiabo pode conduzir ao controle dos níveis de açúcar no sangue. Sabitha et al [31] confirmou a atividade sua antidiabética, através da inibição das enzimas α -glicosidase e α -amilase com uso de extratos aquosos de casca de quiabo e sementes. Outros autores ainda estudam a composição e a bioatividade de sementes de quiabo no combate as células do câncer de colo [6].

Pesquisas apontam que o quiabo pode ser um aliado não apenas no controle do diabetes, como também do colesterol [33,34,35]. Um dado importantíssimo visto que, os altos níveis de colesterol são a principal causa de problemas de coração e acidente vascular cerebral [35-36].

2.4 IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE NUTRICIONAL EM ALIMENTOS

Os alimentos têm sido objeto de diversos estudos devido a sua característica de essencialidade à vida. A composição química dos produtos alimentícios é uma informação importante no que tange ao controle de qualidade dos alimentos, *in natura* ou processados, consumidos em um país. Tal conhecimento é um elemento básico para ações de orientação nutricional baseadas em princípios de desenvolvimento local e diversificação da alimentação [37].

O aumento do consumo de frutas e vegetais tem sido relacionado à proteção contra doenças cardiovasculares e câncer devido à presença de alguns compostos bioativos conhecidos por seus efeitos benéficos. A prevenção é a melhor estratégia para o controle de doenças crônicas, dessa forma, o consumo constante de substâncias benéficas à saúde aliado a uma nutrição básica, é essencial para suprir os mecanismos de defesa do organismo. Uma vez que as plantas possuem diferentes tipos de fitoquímicos, os quais apresentam atividades protetoras específicas, para que se obtenha maior benefício à saúde, é necessário que se tenha uma dieta balanceada com grande variedade de fontes desses compostos como frutas, verduras e grãos [38-39].

Os minerais com função biológica conhecida são classificados em dois grupos: os macronutrientes (Ca, Mg, P, Na, K) e os micronutrientes (Fe, Mn,

Cu, Zn) [40]. As pesquisas em torno da importância e essencialidades dos minerais na nutrição iniciaram principalmente devido a relação entre a deficiência e o aparecimento de disfunções no organismo. Estes minerais atuam em uma ampla variedade de funções fisiológicas, de estrutura de tecidos e no metabolismo de diversas enzimas: eles regulam a pressão osmótica, equilíbrio ácido básico, e a atividade de nervos e músculos. Contudo, cada elemento possui funções específicas [40- 41] na qual podemos destacar:

O **cálcio** é o cátion divalente mais abundante no organismo humano, ele constitui 1,5 a 2 % do peso total. Mais de 90% do cálcio do organismo se encontra no esqueleto sob a forma de fosfato de cálcio. O restante é repartido entre os tecidos, sobretudo os músculos e o plasma sanguíneo. A nível ósseo a deficiência de cálcio no organismo pode levar a problemas como o raquitismo, retardamento do crescimento e a osteoporose. Uma dieta alimentar normal fornece cerca de 500-600 mg de Ca/dia [1,42].

O **cobre** é um excelente oxidante além de componente de diversas enzimas envolvidas na produção de energia celular, na formação de tecidos conectivos e na produção de melanina. Cerca de 1/3 do cobre estão presentes nos músculos e no esqueleto, além do fígado e o cérebro. A recomendação como mínimo para o consumo diário de cobre é de 2-5 mg/dia [1].

O **ferro** é um elemento essencial para o homem. É um constituinte da hemoglobina, mioglobina e várias enzimas e hemoproteínas. Suas principais funções biológicas estão ligadas ao transporte do oxigênio (respiração celular), ao armazenamento muscular de oxigênio e à produção oxidativa celular de energia na forma de adenosina (ATP). A deficiência de ferro promove anemia, alterações de ferritina, redução de resistência e infecções [43].

O **fósforo** exerce papel estrutural nas células, nos fosfolipídeos, constituintes das membranas celulares. Participa de numerosas atividades enzimáticas e desempenha um papel importantíssimo para a célula como fonte de energia sob a forma de ATP (adenosina trifosfato). Graças ao fósforo a célula pode dispor de reserva de energia. A maioria do fósforo se encontra no esqueleto combinado com o cálcio e 10% nos tecidos moles, músculos, fígado e baço [1,42].

O **magnésio** é o cátion intracelular mais importante, depois do potássio. Intervém para regular a atividade de mais de 300 reações enzimáticas, na duplicação de ácidos nucléicos, na excitabilidade neural e na transmissão de influxo nervoso, agindo sobre as trocas iônicas da membrana celular. Sua deficiência pode causar hiperexcitação neuromuscular e um déficit conduz a baixa no nível de excitação neuromuscular e a uma maior sensibilidade ao *stress* [1].

O **manganês** é um elemento muito importante em diversos sistemas enzimáticos, constitui uma parte da enzima arginase relacionada com a formação da uréia. Atua como ativador de enzimas, como as que participam do metabolismo dos carboidratos, aminoácidos e colesterol, na síntese do tecido conjuntivo, na regulação da glicose, na proteção das células contra os radicais livres e nas atividades neuro-hormonais. Funciona como antioxidante e colabora com a formação de cartilagem e ossos. É essencial para o crescimento corpóreo, reprodução e metabolismo dos glicídios e lipídios [1,44].

O **potássio** é o terceiro elemento de origem mineral mais abundante no organismo humano, sendo apenas ultrapassado pelo cálcio e fósforo. Tem importante papel no relaxamento muscular, para a secreção de insulina através

do pâncreas e para a conservação do equilíbrio ácido - base. Contribui para o metabolismo e a síntese das proteínas e do glicogênio. Desempenha papel importante na excitabilidade neuromuscular e na regulação do teor de água no organismo. O líquido intracelular contém mais de 90% do potássio do corpo. Em caso de carência, a deficiência de potássio pode causar problemas de ritmo cardíaco e debilidade muscular [1**Erro! Indicador não definido.**].

A relação sódio/potássio desempenha um papel importantíssimo na hipertensão arterial. Os níveis de concentração de sódio/potássio criam uma diferença de potencial conhecida como potencial de membrana, que é a energia gerada pelo fluxo de sódio para fora da célula e potássio para dentro, mantida, principalmente, pela bomba sódio/potássio/ATPase. O perfeito controle do potencial de membrana das células é essencial para a transmissão do impulso nervoso, contração muscular e funcionamento do coração. Na hipertensão arterial há um desequilíbrio entre o **sódio e o potássio**, com o aumento de sódio. É necessário compensá-la com um aumento de potássio, para manter o equilíbrio entre estes minerais em todos os líquidos do corpo. Também existe a necessidade de aumentar o consumo desse mineral em casos de vômitos e diarreias intensas [1,41].

É encontrado no corpo do adulto cerca de 1,3 a 2,3 gramas de **zinco**. Constitui um elemento essencial para a atividade de mais de 100 enzimas diferentes e contribui como agente estabilizador de estruturas moleculares de constituintes citoplasmáticos. Exerce papel importante na formação dos ossos, imunidade celular, bem como uma variedade de fatores relacionados ao crescimento tecidual [41-42**Erro! Indicador não definido.**]. Os principais sinais e sintomas de deficiência de zinco são: retardo do crescimento, atraso na

maturação sexual e esquelética e ainda suscetibilidade aumenta às infecções [45].

2.4 TÉCNICAS APLICADAS ANÁLISE DE ALIMENTOS

A Química Analítica oferece subsídios e critérios sob o ponto de vista nutricional para a determinação da composição dos alimentos em relação aos macro e micronutrientes.

Atualmente, os minerais, em especial os nutrientes essenciais, têm recebido especial atenção em estudos de avaliação nutricional devido ao uso crescente de técnicas analíticas que permitem o desenvolvimento de métodos cada vez mais sensíveis, rápidos e precisos, atendendo às demandas de quantificação que dão suporte a essa área do conhecimento.

Dentre os diversos métodos aplicados à determinação de minerais em alimentos, os que fazem uso das técnicas espectroanalíticas, baseadas nos fenômenos de absorção e emissão, são mais comuns devido às altas sensibilidade e seletividade características dessas técnicas. A técnica espectroscópica mais difundida é a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) que é especialmente favorecida por sua seletividade, rapidez e custo operacional relativamente baixo. Entretanto, a FAAS possui sensibilidade inadequada para concentrações extremamente baixas de alguns analitos presentes em alimentos [46]. Dessa forma, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) é uma excelente alternativa que apresenta limites de detecção em geral três vezes inferior à FAAS [47]. Quando se trata de explorar a vantagem da determinação multielementar associada à boa sensibilidade, alta frequência analítica, baixos limites de detecção e amplas faixas dinâmicas de trabalho, a técnica sugerida é a

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Por isso dentre as diferentes técnicas a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) tem sido a mais viável para a quantificação dos elementos minerais, por ser uma técnica multielementar, e possibilitar a leitura com mínimo tratamento das amostras, reduzindo de forma considerável o tempo e o custo das análises químicas.

2.5 USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMETRICAS NA AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERAL DE ALIMENTOS

Com a geração de dados multivariados na área da química analítica, surgiu também a necessidade de avaliação destes dados que por sua vez têm se tornado cada vez mais complexa. Como esta etapa é crucial para elucidação dos resultados na química analítica, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos, ganhando rapidamente popularidade e dando origem a uma nova disciplina, batizada de Quimiometria [48].

A Quimiometria, do inglês "*chemometric*", pode ser definida como a pesquisa e utilização de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos. Essa área da Química abrange uma variedade de técnicas multivariadas que consideram a correlação entre diversas variáveis simultaneamente e são aplicadas a fim de se obter maior quantidade de informação relevante através da análise de dados e extrair maior conhecimento de sistemas químicos [48-49].

Dentre as técnicas quimiométricas, a Análise Multivariada é uma ferramenta bastante empregada no intuito de verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química das mesmas [50]. O número de parâmetros analisados (variáveis) nos estudos de reconhecimento de padrões é elevado e a representação gráfica de todo o conjunto de dados facilita a interpretação dos resultados. Alguns algoritmos foram desenvolvidos para elaborar gráficos que representem a maior quantidade possível das informações contidas em um conjunto de dados analíticos. Entre eles, destacam-se a análise por agrupamento hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA). O uso desses algoritmos tem como objetivo principal aumentar a compreensão do conjunto de dados, examinando a presença ou ausência de agrupamentos naturais entre as amostras. Ambos são classificados como exploratórios ou não supervisionados, visto que nenhuma informação com relação à identidade das amostras é levada em consideração [49-50].

A análise de componentes principais (PCA) tem sido amplamente aplicada no tratamento de conjuntos de dados de alta complexidade. A utilização da PCA visa reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs). Organizadas em ordem decrescente de importância, as PCs são combinações lineares das variáveis originais. Os gráficos obtidos representam as amostras em um sistema cartesiano onde os eixos são as PCs [51-52].

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) é uma técnica multivariada exploratória que busca agrupar as amostras em classes, baseando-se na similaridade dos participantes de uma mesma classe e nas diferenças entre os membros de classes diferentes. Há uma série de métodos disponíveis para estabelecer agrupamentos, a exemplo do método *Ward* que utiliza a análise da variância para avaliar as distâncias entre os grupos. A representação gráfica obtida é chamada de dendrograma que se trata de um gráfico bidimensional independentemente do número de variáveis do conjunto de dados [53].

PCA e HCA são técnicas complementares e têm sido utilizadas com sucesso na avaliação e caracterização de dados analíticos de amostras de alimentos. Feliciano *et al.* [54] empregaram PCA para caracterização do teor fenólico e da atividade antioxidante de vinhos de mesa moscatel oriundos de Portugal. Esta ferramenta quimiométrica permitiu o agrupamento de amostras em termos do produtor e do período de colheita das uvas. Fadigas *et al.* [55] determinaram a composição mineral de couve e ao aplicar PCA e HCA, verificou-se uma diferença na composição mineral de amostras coletadas no inverno e no verão. As amostras coletadas no inverno possuíam maiores concentrações dos micronutrientes Fe, Zn e Mn e dos macronutrientes Ca e Mg. Anunciação *et al.* [19] avaliaram a composição mineral de repolho das variedades branca e vermelha através de PCA e HCA e constatou que não havia diferença na composição mineral das duas variedades. Santos *et al.* [56] avaliaram a composição mineral de amostras de brócolis cru e cozido e constatou através de PCA e HCA que a concentração dos elementos decaía nas amostras cozidas em relação as cruas. Araújo *et al.* [57], analisaram a composição mineral de farinha de trigo consumida em cidades brasileiras.

Através das técnicas de PCA e HCA concluíram que um grupo de amostras possuíam altas concentrações de Ca e P estas correspondiam às amostras de farinha fermentada. Enfim, diante o exposto no presente trabalho foi realizada a análise exploratória dos dados obtidos através das técnicas de análise de componentes principais (PCA) e análise por agrupamento hierárquico (HCA) visando á avaliação e caracterização das amostras de quiabo.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar e avaliar a composição mineral de quiabos (*Abelmoschus esculentus L*) comercializados em Salvador de cultivos orgânicos e convencionais nos períodos de maio de 2011 á abril de 2012.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações de cálcio (Ca), cobre (Cu), ferro (Fe), fósforo (P), magnésio (Mg), manganês (Mn), potássio (K), sódio (Na) e zinco (Zn) em amostras de quiabo comercializados em Salvador.
- Otimizar e validar um método analítico que permita a determinação dos nutrientes presentes no quiabo.
- Avaliar a composição dos micro e macronutrientes do quiabo quanto aos valores diários recomendados (mg ou µg/100g da amostra in natura).
- Determinar o perfil nutricional do quiabo, com relação à variação sazonal, a fim de melhorar a qualidade de sua utilização em dietas alimentares.

- Avaliar as diferentes formas de cultivo convencionais e orgânicas das amostras de quiabo, quanto à similaridade dos elementos químicos presentes, utilizando ferramentas da quimiometria, como a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Componentes Hierárquicos (HCA).
- Avaliar a composição dos macro e micronutrientes após processo de cocção em água, utilizando ferramentas quimiométricas, como a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Componentes Hierárquicos (HCA).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o preparo das soluções foi utilizada água ultra pura obtida a partir de um sistema de purificação (*Millipore, Bedford, MA, USA*) com resistividade específica de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Todas as vidrarias e materiais utilizados no preparo das soluções e na digestão, como os tubos de digestão, tubos de polietileno, dedos frios, foram descontaminados em um banho contendo solução de ácido nítrico á 10 % (v/v) por 24 h e depois lavadas com água e secos antes da sua utilização. A seguir, estão discriminados os reagentes, equipamentos e acessórios utilizados neste trabalho.

4.1 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

As amostras foram submetidas a análises em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado da Varian, modelo Vista PRO (*Mulgrave, Australia*). Os parâmetros operacionais estão listados na Tabela 1. As amostras foram pesadas em balança analítica SARTORIUS, modelo BLD105. Também foram utilizados bloco digestor modelo TE-040/25 (*TECNAL*,

São Paulo, Brasil) e estufa modelo 4002ND (Nova Ética, Brasil) para determinação do teor de umidade.

Tabela1. Parâmetros operacionais utilizados no ICP OES no procedimento de determinação qualitativa e quantitativa das amostras de quiabo.

Parâmetros	Valor/especificação
RF gerador de frequência (MHz)	40
RF potência (kW)	1.0
Vazão do plasma (L min ⁻¹)	15.0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1.5
Pressão do nebulizador (KPa)	200
Sistema de nebulização	V-Groover com câmara de spray de PTFE <i>Sturman-Masters</i>
Linhas espectrais selecionadas (nm)	Ca (II) 422.673 Mn (II) 257.610 Cu (I) 327.395 Na (I) 589.592 Fe (II) 238.204 P (I) 213.618 K (II) 769.897 Zn (II) 213.857 Mg (II) 280.270

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Soluções de EXTRAN 2% v/v (*Merck, Darmstadt, Germany*) foram utilizadas para lavagem das amostras de quiabo. Para procedimento de digestão foram utilizados ácido nítrico 69-70 % v/v (*J.T.Baker*) e peróxido de hidrogênio 30% v/v (*Merck, Darmstadt, Germany*). Soluções padrão de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn á 1000 mg.L⁻¹(*Merck, Darmstadt, Germany*) e material de referencia certificado (SRM) de folhas de tomate (1573a), adquiridas do National Institute of Standard and Technology (*Gaithersburg, MD, USA*), foram utilizadas para a calibração e validação do método.

4.3 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de quiabo foram obtidas nas redes de supermercados da cidade de Salvador, Bahia no período de maio de 2011 á janeiro de 2012. De acordo com dados dos rótulos foi possível identificar as cidades de origem das amostras. As amostras obtidas, de cultivo convencional foram originárias das cidades de Euclides da Cunha (EC), Madre de Deus (MD) e de cultivo orgânico das cidades Conceição do Jacuípe (CJ), Morro do Chapéu (BS) e Salvador (SA). As amostras de cultivo orgânico continham na embalagem certificado de qualidade da empresa que fiscaliza e certifica produtos orgânicos brasileiros a IBD (Inspeção e Certificação Agropecuárias e alimentícias).

As coletas foram realizadas em diferentes períodos sazonais como mostra a tabela 2, num total de quatro coletas, num intervalo de três meses cada uma para determinação dos teores de umidade, dos macro e micronutrientes.

Tabela 2. Intervalo de coleta das amostras de quiabo.

Coleta	Período
1	Maio/Jun11
2	Set/Out11
3	Dez11/Jan12
4	Mar/Abr12

4.4 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Após coleta, as amostras de quiabo foram lavadas com água corrente, para remoção de partículas sólidas superficiais, posteriormente foram colocadas em solução de EXTRAN á 2% v/v por 10 min, para remoção de

possíveis resíduos de agrotóxicos, lavadas novamente em água desionizada, e secas em papel toalha. Em seguida, foram cortadas (corte fino) sobre um prato utilizando uma faca (todo material utilizado era de plástico para evitar contaminações por metais). Após o particionamento, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas (seleção de $\frac{1}{4}$ de ambas as metades em posições opostas).

4.5 PROCEDIMENTO PARA DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

O procedimento de digestão foi realizado por via úmida utilizando um sistema composto por: bloco de aquecimento, tubos digestores e dedos frios acoplados, a fim de evitar a evaporação de elementos químicos voláteis e prevenir a contaminação das amostras.

O processo de otimização da digestão das amostras como, massa pesada, volume da mistura e temperatura do bloco foram estabelecidos em estudos preliminares [58,59] e considerando trabalhos anteriores realizados pelo grupo [56-55, 60-61] que indicavam o ácido nítrico e o peróxido de hidrogênio como mais propício para a digestão.

A massa da amostra selecionada foi de 2g, pois esta permite analisar um maior número de metais. Para a investigação do volume de ácido mais apropriado ao experimento, foram testados três diferentes volumes para cada tubo digestor (3, 4, e 5 mL) acrescentados a massa da amostra (2g), digeridas em bloco digestor á temperatura de 120°C, com adições de 1mL de peróxido, a cada 30 min (totalizando 3mL de peróxido). O tempo e a eficiência da digestão foram monitorados em cada tubo. O tubo contendo ácido nítrico com volume de 4 mL foi o mais promissor e o tempo de digestão foi estimado em 4 h.

Após a digestão as amostras (soluções líquidas) foram transferidas para tubos de polietileno e diluídas para 20 mL com água ultrapura. A digestão de cada amostra foi realizada em triplicata e também foram realizadas triplicatas, o mesmo ocorreu para o branco.

Foram analisados os seguintes minerais nas amostras: Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado. As curvas de calibração foram elaboradas a partir de soluções de referencia multielementar. A exatidão do método foi determinada mediante análise de material de referencia certificado (SRM) de folhas de tomate 1573 a. O material foi submetido ao mesmo procedimento aplicado às amostras de quiabo. A precisão foi estimada através do coeficiente de variação (em %), dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), usando as equações $LD = 3 \times s/b$, $LQ = 10 \times s/b$.

Os resultados obtidos para as amostras de quiabo orgânicas e convencionais foram analisados e avaliados através das ferramentas quimiométricas: PCA – Análise de Componentes Principais e HCA – Análise Hierárquica de Agrupamento de Dados, pelo programa *Statistica da Stat Soft versão 6.0*.

4.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Parte da amostra quarteada foi reservada para determinação do teor de umidade pelo método de secagem em estufa, a temperatura de 105°C até a obtenção de peso constante [62]. Inicialmente pesou-se 5g da amostra (matéria úmida) em um Béquer, ao qual foi submetido a aquecimento durante 1 hora à temperatura de 105°C em estufa. Em seguida, a amostra foi resfriada em

dessecador durante 20 minutos e pesada novamente. Repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até a obtenção do peso constante. O teor de umidade foi obtido pela diferença entre as massas inicial e final, segundo a equação abaixo.

$$\text{Umidade \%} = \frac{\text{perda de massa}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

4.7 PROCEDIMENTO PARA PROCESSO DE COZÇÃO EM ÁGUA

Foram escolhidas aleatoriamente para realização do processo de cocção em água as amostras coletadas no período de mar/12 a abr/12. Todo o procedimento de pré-tratamento das amostras foi semelhante ao descrito no item 4.4. Foram pesados aproximadamente 2,0 g de cada amostra em dois tubos digestores de vidro diferentes. O primeiro, para a determinação de minerais no quiabo cru (in natura), e o segundo para o cozimento. Para o processo de cocção foram adicionados em cada tubo, 8.0 mL de água ultra pura, suficiente para cobrir o vegetal. As amostras foram cozidas durante 15 minutos após a água iniciar fervura. Após finalização da cocção, a água de cozimento foi ignorada e o vegetal foi submetido à digestão. As amostras (cruas e cozidas) foram submetidas á digestão conforme descrito item 4.5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO

Para a determinação de macro e micronutrientes nas amostras de quiabo por ICP OES pelo método proposto foram consideradas as seguintes figuras de méritos: a linearidade, a faixa dinâmica linear, limite de detecção,

limite de quantificação, precisão e exatidão. Os resultados encontrados a partir das curvas analíticas estão apresentados na Tabela 3. Os coeficientes de correlação são superiores a 0,9990, o que implica na linearidade das curvas conforme condições recomendadas pela IUPAC.

Tabela 3. Coeficientes de correlação e faixa dinâmica linear obtida a partir do método desenvolvido por ICP OES.

Elemento	R²	Faixa dinâmica linear (mg Kg⁻¹)
Ca	0,9993	2,05 – 100
K	0,9993	0,10 – 100
Mg	0,9994	0,26 – 100
P	0,9999	0,55 – 100
Na	0,9995	0,16 – 10
Fe	0,9997	0,28 – 10
Cu	0,9999	0,05 – 10
Mn	0,9999	0,06 – 10
Zn	0,9998	0,23 – 10

Tabela 4. Limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e desvio padrão relativo (RSD) dos analitos determinados por ICP OES.

Elementos	LD (mg Kg⁻¹)	LQ (mg Kg⁻¹)	RSD %ⁿ⁼³
Ca	0,62	2,05	0,77
K	0,30	0,10	3,3
Mg	0,08	0,26	2,8
P	0,16	0,55	1,2
Na	0,47	0,16	3,5
Fe	0,08	0,28	3,1
Cu	0,01	0,05	4,5
Mn	0,02	0,06	5,9
Zn	0,07	0,23	5,8

Na Tabela 4, estão apresentados os limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e o desvio padrão relativos (RSD) determinados para cada analito conforme as recomendações da IUPAC [63].

As concentrações obtidas pelo SRM estavam em acordo com os valores de concentração certificados conforme pode ser verificado na Tabela 5. Os resultados obtidos foram comparados aplicando-se o teste *t-student* para cada um dos elementos com nível de confiança de 95%, onde $t_{\text{calculado}}$ apresentou-se sempre menor que o t_{tabelado} . Logo, não houve diferença significativa entre os valores certificados e os valores encontrados para os elementos estudados presentes no material de referência certificado.

Tabela 5. Resultados obtidos para o SRM folhas de tomate (NIST 1573a).

Elemento	Valor certificado	Valor encontrado
Ca(%)	5,05 ± 0,09	4,99 ± 0,07
K (%)	2,70 ± 0,05	2,76 ± 0,07
Mg(%)	1,20	1,08 ± 0,02
P (%)	0,216 ± 0,004	0,217 ± 0,006
Na (mg Kg ⁻¹)	136 ± 4	147 ± 2
Fe (mg Kg ⁻¹)	368 ± 7	369 ± 4
Cu (mg Kg ⁻¹)	4,7 ± 0,14	4,8 ± 0,12
Mn (mg Kg ⁻¹)	246 ± 8	255 ± 9
Zn (mg Kg ⁻¹)	30,9 ± 0,7	30,3 ± 0,8

Também foi realizado um estudo para avaliar a recuperação dos analitos adicionados às amostras antes de serem submetidas ao procedimento de digestão através da adição de 0,5 mgL⁻¹ dos microelementos (Fe, Cu, Mn e Zn) e 10 mgL⁻¹ para os macrominerais (Ca, K, Mg, P Na) às amostras da cidade

de Conceição do Jacuípe (CJ). A Tabela 6 apresenta as médias das triplicatas das percentagens de recuperação dos analitos para as amostras analisadas.

Tabela 6. Recuperações obtidas para macro e microelementos nas amostras de quiabo da cidade de Conceição de Jacuípe.

Elementos	Adicionado (mg Kg⁻¹)	Encontrado (mg Kg⁻¹)	Recuperação %
Ca	11,28	11,11	98,5
K	32,04	33,43	104
Mg	7,42	7,53	102
P	5,22	5,22	100
Na	2,66	2,59	97,4
Fe	0,575	0,653	113
Cu	0,562	0,584	104
Mn	0,064	0,058	90,6
Zn	0,145	0,133	91,7

5.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO QUIABO POR ICP OES

As concentrações dos analitos presentes nas amostras foram determinadas com base nas equações das curvas analíticas obtidas a partir de calibração externa. No planejamento amostral ficaram estabelecidas quatro coletas num período de um ano. As amostras foram referenciadas do seguinte modo: O = mai/juh11; P = set/out 11; V = dez11/jan12; I= mar/abr 12;

Exemplos:

1O-EC= replicata 1 coleta maio/juh11 - Euclides da Cunha.

1P-MD= replicata 1 coleta set/out11 - Madre de Deus.

Os resultados obtidos foram expressos como as médias das triplicatas por coleta em mg de analito/100 g de amostra, conforme Tabelas 7, 8, 9 e 10.

Tabela 7. Determinação da composição mineral das amostras de quiabo em maio/junho 2011.

AMOSTRAS	ELEMENTOS								
	Ca (mg/100 g)	Na (mg/100 g)	P (mg/100 g)	K (mg/100 g)	Mg (mg/100 g)	Mn (mg/100 g)	Cu (mg/100 g)	Fe (mg/100 g)	Zn (mg/100 g)
10-CJ	72,7±6,6	63,3±2,4	39,9±3,8	199±10	27,7±2,3	0,68±0,02	0,12±0,03	1,44±0,08	3,43±0,11
20-CJ	70,6±5,8	76±3,6	46,7±2,9	206±9	29,1±2,1	0,54±0,03	0,29±0,04	2,25±0,05	5,78±0,31
30-CJ	72,2±2,1	64,6±4,7	47,9±1,7	185±10	26,8±2,2	0,66±0,05	0,31±0,02	1,93±0,07	4,89±0,15
10-SA	62,5±5,4	46,8±2,8	60,7±1,2	222±9	57,1±1,6	0,46±0,01	0,18±0,02	2,53±0,04	4,49±0,09
20-SA	67,8±3,4	40,6±2,9	54,4±1,8	244±8	60,6±1,8	0,39±0,04	0,13±0,02	2,96±0,03	4,94±0,14
30-SA	71,6±4,1	48±3,2	55,0±1,1	238±7	59,9±1,3	0,35±0,01	0,14±0,03	2,37±0,10	6,19±0,18
10-BS	76,2±4,8	35,9±1,1	44,8±3,1	242±9	53,9±3,9	1,2±0,05	0,29±0,01	1,93±0,10	5,17±0,21
20-BS	86,8±5,2	39,6±2,4	50,8±3,4	251±10	57,5±2,6	1,0±0,05	0,38±0,04	1,96±0,07	5,0±0,17
30-BS	72,4±4,3	31,5±1,9	53,7±3,5	256±11	59,1±3,3	1,7±0,09	0,28±0,02	2,13±0,09	6,34±0,29
10-EC	116±8	44,4±1,4	50,2±4,9	249±10	48,7±1,4	0,65±0,03	0,17±0,02	0,62±0,03	4,72±0,08
20-EC	124±8	32,2±2,6	46,3±5,5	254±7	27,6±1,9	0,81±0,08	0,20±0,02	0,43±0,02	5,28±0,14
30-EC	117±9	32,8±1,5	53,4±2,6	281±8	37,5±1,3	0,72±0,03	0,24±0,02	0,54±0,08	6,25±0,18
10-MD	83,7±5,8	25,5±2,1	47,5±1,8	217±9	27,4±1,8	2,1±0,02	0,30±0,01	1,64±0,17	4,23±0,07
20-MD	79±3,3	26,9±2,4	39,4±2,9	223±6	28±1,4	2,8±0,01	0,19±0,02	0,83±0,06	5,3±0,12
30-MD	84,3±1,4	26,8±5,1	37,4±3,4	225±7	33,1±2,1	2,1±0,03	0,47±0,04	1,32±0,12	4,13±0,09

^aJC Conceição do Jacuípe, SA Salvador, BS Morro do Chapéu, EC Euclides da Cunha) e MD Madre de Deus.

^b*Resultados expressos como media e desvio padrão entre as replicatas, n = 3.

Tabela 8. Determinação da Composição mineral das amostras de queijo em set/out 2011.

Amostras	Elementos								
	Ca (mg/100 g)	Na (mg/100 g)	P (mg/100 g)	K (mg/100 g)	Mg (mg/100 g)	Mn (mg/100 g)	Cu (mg/100 g)	Fe (mg/100 g)	Zn (mg/100 g)
1P-CJ	83,7±6,4	21,3±2,1	49,8±2,2	240±10	43,0±1,6	0,18±0,03	0,076±0,008	0,278±0,042	0,426±0,032
2P-CJ	74,0±3,9	25,2±0,9	46,2±0,7	249±2	33,9±1,3	0,29±0,04	0,084±0,003	0,249±0,021	0,39±0,02
3P-CJ	67,5±2,9	28,9±0,6	43,7±1,5	223±3	35,5±1,3	0,15±0,18	0,076±0,005	0,278±0,044	0,443±0,029
1P-SA	57,8±8,9	11,6±0,8	37,1±1,4	204±7	51,9±0,6	0,35±0,02	0,058±0,01	0,36±0,051	0,515±0,03
2P-SA	41,1±2,8	15,9±1,7	35,9±1,1	199±7	47,3±0,5	0,49±0,01	0,045±0,005	0,262±0,040	0,405±0,01
3P-SA	61,7±3,9	12,3±0,7	36,1±0,5	228±3	42,2±1,5	0,58±0,01	0,055±0,004	0,291±0,036	0,406±0,027
1P-BS	58,8±7,5	13,8±2,4	40,6±2,6	206±6	44,0±0,6	0,28±0,01	0,044±0,003	0,28±0,028	0,558±0,025
2P-BS	48,2±5,9	14±0,7	42,4±0,5	211±5	48,0±0,5	0,23±0,01	0,026±0,005	0,294±0,021	0,521±0,016
3P-BS	57,1±3,1	13,4±0,9	37±2,4	199±7	37,0±1	0,26±0,02	0,033±0,003	0,218±0,029	0,391±0,014
1P-EC	84,2±2,9	15±1,9	45,4±4,3	218±10	42,0±1,7	0,13±0,02	0,098±0,004	0,275±0,031	0,371±0,019
2P-EC	97,9±6,1	12,4±0,8	48,7±2,8	201±8	47,6±1,3	0,15±0,03	0,092±0,008	0,173±0,038	0,389±0,018
3P-EC	96,8±7,6	12,3±0,4	48,1±2	198±8	46,9±0,7	0,14±0,01	0,089±0,006	0,178±0,035	0,395±0,023
1P-MD	96,9±3,1	9,9±0,2	44,9±3,9	199±6	33,9±1,8	0,09±0,01	0,045±0,008	0,294±0,032	0,324±0,021
2P-MD	88,4±2,6	18,1±1,3	46,4±2,9	193±10	47,9±1,4	0,1±0,01	0,058±0,003	0,203±0,031	0,261±0,024
3P-MD	93,0±7,5	13±0,3	47,1±1,3	185±11	44,3±1,2	0,12±0,01	0,075±0,003	0,178±0,023	0,37±0,018

^aJC Conceição do Jacuípe, SA Salvador, BS Morro do Chapéu, EC Euclides da Cunha) e MD Madre de Deus.

^b*Resultados expressos como média e desvio padrão entre as replicatas, n = 3.

Tabela 9. Determinação da Composição mineral das amostras de quiabo em dez/jan 2012.

Amostras	Elementos								
	Ca (mg/100 g)	Na (mg/100 g)	P (mg/100 g)	K (mg/100 g)	Mg (mg/100 g)	Mn (mg/100 g)	Cu (mg/100 g)	Fe (mg/100 g)	Zn (mg/100 g)
1V-CJ	104±6	9,87±0,4	34,8±2,0	349±12	70,9±3,2	0,31±0,01	0,039±0,005	2,71±0,11	5,58±0,12
2V-CJ	108±5	16,9±0,7	48,3±1,7	203±9	59,3±5,0	0,42±0,01	0,034±0,006	2,12±0,17	3,91±0,1
3V-CJ	114±5	18,7±0,6	44,3±2,3	209±11	64,5±2,4	0,4±0,01	0,024±0,007	1,80±0,10	4,93±0,09
1V-SA	88,7±5	6,56±0,7	85,7±2,7	352±14	65,3±5,2	0,37±0,02	0,082±0,006	3,54±0,21	5,73±0,26
2V-SA	73,5±3	6,95±1,1	61,7±1,6	251±12	57,2±3,2	0,3±0,01	0,054±0,004	2,34±0,09	6,97±0,13
3V-SA	80,5±6	7,97±0,3	84,7±1,8	200±14	56,6±1,3	0,51±0,01	0,071±0,006	3,04±0,16	5,47±0,24
1V-BS	69,3±2	12,6±0,8	72,5±1,7	381±10	58±1,6	0,25±0,02	0,027±0,008	3,53±0,28	5,71±0,21
2V-BS	87,4±4	6,79±0,9	58,3±1,7	277±8	49,8±1,9	0,22±0,01	0,014±0,004	2,31±0,13	4,86±0,26
3V-BS	77,8±7	7,89±0,3	44,8±1,6	234±5	48,3±1,4	0,19±0,01	0,012±0,004	2,67±0,12	4,24±0,19
1V-EC	115±5	11,7±0,7	50,3±1,7	216±6	54,5±1,0	0,4±0,02	0,039±0,003	2,50±0,19	3,23±0,21
2V-EC	135±6	11,7±0,7	50,2±1,7	215±5	54,5±1,2	0,4±0,02	0,056±0,003	2,50±0,23	3,19±0,21
3V-EC	123±6	9,58±1,2	51,5±1,8	227±3	56,5±1,3	0,42±0,02	0,035±0,006	2,48±0,12	3,03±0,17
1V-MD	104±7	11,2±0,4	50±2,6	225±4	65±2,4	0,19±0,01	0,041±0,003	2,49±0,15	5,61±0,11
2V-MD	99,8±1	11±0,5	44,8±1,9	197±7	55±1,8	0,17±0,01	0,056±0,005	2,04±0,07	3,94±0,25
3V-MD	102±3	10,5±0,5	42,2±1,0	201±5	56,7±2,7	0,16±0,02	0,049±0,003	1,83±0,14	4,06±0,1

^aJC Conceição do Jacuípe, SA Salvador, BS Morro do Chapéu, EC Euclides da Cunha) e MD Madre de Deus.

^b*Resultados expressos como media e desvio padrão entre as replicatas, n = 3.

Tabela 10. Determinação da composição mineral das amostras de quiabo em mar/abr 2012.

Amostras	Elementos								
	Ca (mg/100 g)	Na (mg/100 g)	P (mg/100 g)	K (mg/100 g)	Mg (mg/100 g)	Mn (mg/100 g)	Cu (mg/100 g)	Fe (mg/100 g)	Zn (mg/100 g)
1I-CJ	419±8	16,2±2,7	54,4±1,4	307±13	44,7±1,8	0,200±0,010	0,084±0,010	0,128±0,018	0,185±0,019
2I-CJ	528±23	43,1±4,1	59,2±1,8	353±10	52,6±3,3	0,173±0,007	0,111±0,003	0,152±0,010	0,174±0,032
3I-CJ	313±19	20,6±0,6	38,4±4,3	290±17	53,0±9,0	0,192±0,028	0,089±0,011	0,101±0,006	0,241±0,037
1I-SA	293±28	8,77±0,6	53,3±2,4	272±10	35,5±2,9	0,130±0,015	0,089±0,014	0,145±0,005	0,429±0,017
2I-SA	344±12	8,60±0,6	42,6±3,9	278±12	64,2±1,6	0,220±0,025	0,115±0,007	0,149±0,020	0,398±0,047
3I-SA	284±11	8,07±2,0	49,2±3,8	224±15	37,1±4,2	0,112±0,014	0,107±0,009	0,152±0,017	0,330±0,023
1I-BS	373±8	16,2±1,3	40,1±1,5	255±4	40,8±0,7	0,171±0,010	0,075±0,003	0,110±0,016	0,197±0,031
2I-BS	323±19	11,1±1,1	41,7±0,8	288±13	38,3±1,3	0,221±0,004	0,070±0,004	0,094±0,005	0,316±0,031
3I-BS	308±11	9,24±0,6	39,1±3,3	268±9	34,7±2,1	0,360±0,007	0,070±0,003	0,074±0,006	0,120±0,007
1I-EC	412±13	22,1±2,8	46,3±2,5	252±12	39,8±2,7	0,233±0,009	0,097±0,009	0,168±0,009	0,196±0,028
2I-EC	403±20	34,3±2,5	46,5±1,2	271±1	41,3±2,3	0,235±0,015	0,098±0,005	0,106±0,006	0,238±0,027
3I-EC	273±17	15,7±0,6	44,6±2,1	288±13	41,9±1,5	0,110±0,004	0,102±0,019	0,113±0,012	0,226±0,023
1I-MD	414±6	16,8±0,4	39,0±0,8	211±11	54,0±2,9	0,143±0,014	0,100±0,011	0,160±0,013	0,162±0,007
2I-MD	434±14	24,3±2,0	33,9±1,8	217±12	52,1±2,7	0,112±0,007	0,214±0,011	0,130±0,005	0,199±0,013
3I-MD	374±11	18,9±0,6	39,2±2,1	238±11	49,3±1,5	0,224±0,004	0,129±0,010	0,095±0,009	0,196±0,023

^aJC Conceição do Jacuípe, SA Salvador, BS Morro do Chapéu, EC Euclides da Cunha) e MD Madre de Deus.

^b*Resultados expressos como media e desvio padrão entre as replicatas, n = 3.

5.2.1 Determinação da composição elementar por período sazonal

Na Tabela 11 encontram-se as concentrações mínimas, médias e máximas expressas em mg/100g obtidas nas amostras de quiabo para cada analito nas diferentes coletas. Podem-se observar diferentes comportamentos nas concentrações médias de cada analito de acordo com a variação sazonal.

Tabela 11. Composição mineral do quiabo por período sazonal (maio de 2011 á abril de 2012) expressos em mg/100g.

ELEMENTOS	PERIODO SAZONAL			
	Mai/jun 11	Set/out 11	Dez/jan 12	Mar/abr 12
	mg/100g	mg/100g	mg/100g	mg/100g
Ca_{MD}	83,8	73,8	99,6	366
(mín-máx)	(62,5-124,3)	(41,1-97,9)	(69,3-135)	(273-528)
K_{MD}	233	210	249	267
(mín-máx)	(185-281)	(185-249)	(196-381)	(211-353)
Mg_{MD}	42,3	43,1	58,1	45,3
(mín-máx)	(26,8-60,6)	(33,9-51,9)	(48,3-70,9)	(34,6-64,2)
Na_{MD}	42,3	15,8	10,7	18,3
(mín-máx)	(25,5-76,0)	(9,9-28,9)	(6,6-18,7)	(8,1-43)
P_{MD}	48,5	43,3	54,9	44,5
(mín-máx)	(37,4-60,7)	(35,9-49,8)	(34,8-85,7)	(33,9-59,1)
Cu_{MD}	0,25	0,06	0,04	0,10
(mín-máx)	(0,12-0,47)	(0,03-0,13)	(0,01-0,12)	(0,07-0,21)
Fe_{MD}	1,66	0,25	2,53	0,125
(mín-máx)	(0,43-3,00)	(0,17-0,36)	(1,80-3,50)	(0,07-0,17)
Mn_{MD}	1,08	0,24	0,31	0,19
(mín-máx)	(0,35-2,80)	(0,09-0,58)	(0,17-0,51)	(0,11-0,42)
Zn_{MD}	5,08	0,41	4,70	0,24
(mín-máx)	(3,43-6,34)	(0,26-0,56)	(3,03-7,00)	(0,12-0,43)

^aMD- concentração média

^bmín-concentração mínima

^cmáx-concentração máxima

Considerando a concentração média obtida para os macronutrientes em cada período sazonal podemos organizá-los por ordem decrescente da seguinte maneira:

1. Mai/jun 11: $K > Ca > P > Mg \sim Na$
2. Set/out 11: $K > Ca > Mg \sim P > Na$
3. Dez11/jan12: $K > Ca > Mg \sim P > Na$
4. Mar/abr12: $Ca > K > Mg \sim P > Na$

Pode observar que a relação entre os macronutrientes praticamente não sofreu alterações nos distintos períodos estudados, refletindo certa tendência quanto a sua ordenação em termos quantitativos. O K foi o macronutriente presente em maior quantidade no período de maio 2011 a janeiro de 2012, e Ca de março a abril de 2012. O Na foi o elemento que apresentou menor concentração em todos os períodos analisados. Enquanto as concentrações de Mg e P variaram pouco considerando a média ou ainda as concentrações mínimas e máximas do período estudado.

Considerando a concentração média obtida para os micronutrientes em cada estação podemos organizá-los por ordem decrescente da seguinte maneira:

1. Mai/jun 11: $Zn > Fe > Mn > Cu$
2. Set/out 11: $Zn > Fe > Mn > Cu$
3. Dez11/jan12: $Zn > Fe > Mn > Cu$
4. Mar/abr 12: $Zn > Mn > Fe > Cu$

Pode-se constatar a partir desta relação que os micronutrientes também apresentam uma mesma tendência quanto a sua ordenação em termos quantitativos. O Zn foi o elemento que apresentou maior concentração e o Cu menor concentração nos períodos estudados de maio 2011 a abril de 2012.

5.2.2 Determinação da composição elementar por tipo de cultivo

Na Tabela 12 encontram-se as concentrações mínimas, médias e máximas expressas em mg/100g obtidas para cada analito por tipo de cultivo. Considerando as concentrações médias obtidas tanto para os macros quanto para os micronutrientes praticamente não há uma variação muito acentuada para o tipo de cultivo orgânico ou convencional.

Tabela 12. Composição mineral do quiabo por tipo de cultivo expressos em mg/100g no período de maio de 2011 á abril de 2012.

ELEMENTOS	TIPO DE CULTIVO	
	ORGANICO	CONVENCIONAL
	mg/100g	mg/100g
Ca _{MD}	146	173
(mín-máx)	(41,1-528)	(79-434)
K _{MD}	250	225
(mín-máx)	(185-381)	(185-288)
Mg _{MD}	48,5	45,6
(mín-máx)	(26,8-70,9)	(27,4-65,0)
Na _{MD}	23,3	19,5
(mín-máx)	(6,5-76,0)	(9,5-44,4)
P _{MD}	49,3	45,6
(mín-máx)	(34,8-85,7)	(33,9-53,4)
Cu _{MD}	0,11	0,13
(mín-máx)	(0,01-0,38)	(0,04-0,47)
Fe _{MD}	1,31	0,89
(mín-máx)	(0,07-3,54)	(0,10-2,50)
Mn _{MD}	0,40	0,53
(mín-máx)	(0,11-1,70)	(0,09-2,80)
Zn _{MD}	2,78	2,35
(mín-máx)	(0,12-6,97)	(0,16-6,25)

5.2.3 Determinação da composição elementar por região

Na Tabela 13, temos as concentrações minerais média, máxima e mínima das amostras de quiabo de acordo com a região, ou cidades de origem. Com base nestes resultados, não foi verificada nenhuma variação significativa entre as diferentes cidades e os analitos nas amostras de quiabo.

Tabela 13. Composição mineral do quiabo por região (cidades) expressos em mg/100g analisados nos períodos de maio 2011 á abril de 2012.

AMOSTRAS	ELEMENTOS								
	Ca	Na	P	K	Mg	Mn	Cu	Fe	Zn
	(mg/100 g)								
CONCEIÇÃO DO JACUÍPE									
MÉDIA	169	33,7	46,1	251	45,1	0,35	0,11	1,12	2,53
MIN	67,5	9,87	34,8	185	26,8	0,15	0,02	0,10	0,17
MAX	528	76,0	59,2	353	70,9	0,68	0,31	2,71	5,78
SALVADOR									
MÉDIA	127	18,5	54,7	243	52,9	0,35	0,09	1,51	3,02
MIN	41,1	6,56	35,9	199	35,5	0,11	0,05	0,15	0,33
MAX	344	48,0	85,7	352	65,3	0,58	0,18	3,54	6,97
MORRO DO CHAPÉU									
MÉDIA	141	17,7	47,2	256	47,5	0,51	0,11	1,30	2,79
MIN	48,2	6,79	37,0	199	34,7	0,17	0,01	0,07	0,12
MAX	373	39,6	72,5	381	59,1	1,70	0,38	3,53	6,34
EUCLIDES DA CUNHA									
MÉDIA	175	21,2	48,5	239	44,9	0,37	0,11	0,84	2,29
MIN	84,2	9,58	44,6	198	27,6	0,11	0,04	0,11	0,20
MAX	412	44,4	53,4	288	56,5	0,81	0,24	2,50	6,25
MADRE DE DEUS									
MÉDIA	171	17,7	42,7	211	45,6	0,69	0,14	0,93	2,40
MIN	79,0	9,90	33,9	185	27,4	0,09	0,04	0,10	0,16
MAX	434	26,9	50,0	238	65,0	2,80	0,47	2,49	5,61

As baixas variações na concentração dos nutrientes observados nas amostras de quiabo quanto às cidades de origem, podem estar associadas ao fato de que as cidades que compõem o grupo amostral estão localizadas no nordeste

da Bahia, provavelmente a região dispõe de fatores como, tipo de solo e clima semelhantes.

5.3 DETERMINAÇÕES DO TEOR DE UMIDADE

Alimentos de origem vegetal, como as hortaliças costumam apresentar em sua composição elevados teores de água [22]. Como era de se esperar os resultados de teores de umidade demonstraram que o quiabo não é uma exceção. Foram encontrados, nos diferentes períodos sazonais, teores médios de 89 á 92 % de água, conforme Tabela 14, em conformidade com a literatura que reporta teores de umidade em amostras de quiabo em torno de 90,6% [64].

Tabela 14. Determinação do teor de umidade por período sazonal expressos em termos %.

AMOSTRAS	PERIODO SAZONAL			
	Mai/jun11	Set/out11	Dez/jan12	Mar/abr12
	%	%	%	%
BS _{MD}	91	88	88	89
n=2				
EC _{MD}	91	89	89	89
n=2				
MD _{MD}	95	89	88	91
n=2				
SA _{MD}	92	90	90	87
n=2				
CJ _{MD}	91	89	89	88
n=2				
Média	92	89	89	89

^aJC Conceição do Jacuípe, SA Salvador, BS Morro do Chapéu, EC Euclides da Cunha e MD Madre de Deus.

^b MD (média); n (número de replicatas)

Considerando os macronutrientes, como discutido na seção 5.2.1, o K foi elemento encontrado em maior quantidade nos períodos sazonais estudados

(exceto para março/abril de 2012). Uma possível explicação consiste no fato de que, este elemento é um macronutriente indispensável para fertilização do solo juntamente com o N e P ou NPK como são conhecidos. Considerando a nutrição das plantas ele também possui uma função importantíssima, manter o equilíbrio de água presente nas plantas, requerida para o seu crescimento, desenvolvimento e na qualidade dos frutos [65]. Assim considerando o K como macronutriente essencial do solo e o elevado teor de umidade dos vegetais encontrado nos períodos analisados em torno de 90%, justificam os elevados teores de K encontrados nesta hortaliça.

O P também é um elemento essencial às plantas atua principalmente na floração, maturação e formação de frutos [65]. Como os frutos do quiabo são colhidos e consumidos ainda tenros, ou seja, verdes, isso explica porque dentre os macronutrientes o P apesar de ser também um fertilizante essencial e encontrado em grande quantidade no solo apresentou os menores teores nos períodos analisados, ficando a frente apenas do Na.

5.4 TRATAMENTO DE DADOS POR ANÁLISE EXPLORATÓRIA

5.4.1 ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A avaliação dos resultados obtidos após a determinação dos analitos por ICP OES foi realizada empregando a análise por componentes principais. A primeira etapa constituiu na montagem de uma matriz de dados contendo as informações referentes às amostras de quiabo dispostas em linhas e as informações referentes às variáveis (valores individuais de concentração dos elementos) dispostas em colunas. Foram determinados 9 analitos (Ca, Na, Mg,

K, P, Cu, Fe, Mn e Zn) em 60 amostras de quiabo, a matriz de dados foi representada como 60x9. O método empregado para o pré-processamento dos dados foi o auto-escalamento uma vez que havia diferentes ordens de magnitude de concentração dos elementos. Neste pré-processamento, centram-se os dados na média e dividi-se cada um pelo desvio padrão, de modo que todas as variáveis obtenham o mesmo peso. Desta forma foi possível atribuir igual importância as variáveis, propiciando avaliar sua correlação. Em seguida, os dados foram submetidos à análise por componentes principais.

A Tabela 15 representa os pesos das variáveis e as variâncias explicadas nas três primeiras componentes principais. Foram selecionadas as três primeiras componentes para modelagem dos dados pelo fato destas descreverem 75,2 % da variância total contida no conjunto de dados.

Tabela 15. Pesos das variáveis para as quatro primeiras componentes principais.

VARIÁVEL	PC 1	PC 2	PC 3
Ca	0,5926	0,0533	-0,6893
Na	-0,4060	-0,5904	-0,2705
P	-0,5224	0,5349	-0,2481
K	-0,0674	0,4309	-0,7842
Mg	-0,2466	0,7559	0,0141
Mn	-0,5509	-0,5900	-0,0790
Cu	-0,4655	-0,7059	-0,3525
Fe	-0,8484	0,4065	0,1016
Zn	-0,9444	0,0902	0,0018
Variância Total (%)	33,2	26,8	15,2
Variância acumulada (%)	33,2	60,0	75,2

Através da tabela de pesos (Tabela 15) pode-se observar que a primeira componente principal (PC1) que representa 33% da variância total. E os elementos Fe e Zn são as variáveis que apresentam os maiores valores de pesos na PC1 e são as variáveis que mais contribuem na discriminação do conjunto de amostras de quiabo nesta componente. A segunda componente principal (PC2) é responsável por 26,8% da variância total e os elementos Na, P, Mg, Mn e Cu são as variáveis que apresentam os maiores valores de pesos nesta PC. Juntas a primeira e a segunda componente principal (PC1 e PC2) explicam 60% da variância total dos dados, conforme dados da Tabela 15. A terceira componente principal (PC3) é responsável por 15,2% da variância total. Os elementos Ca e K apresentam os maiores pesos em PC3.

5.4.1.1 Por variação sazonal

O gráfico de escores referente às duas primeiras componentes principais (PC1 x PC2) está representado na Figura 3. Nela pode-se observar o agrupamento das amostras de acordo com a variação sazonal. Na PC1 são verificados dois grupos. Na região com escores negativos concentram-se as amostras referentes às coletas de maio/junho 2011 e dezembro/janeiro 2012, e na região dos escores positivos concentram-se as amostras referentes aos períodos setembro/outubro 2011 e de março/abril 2012.

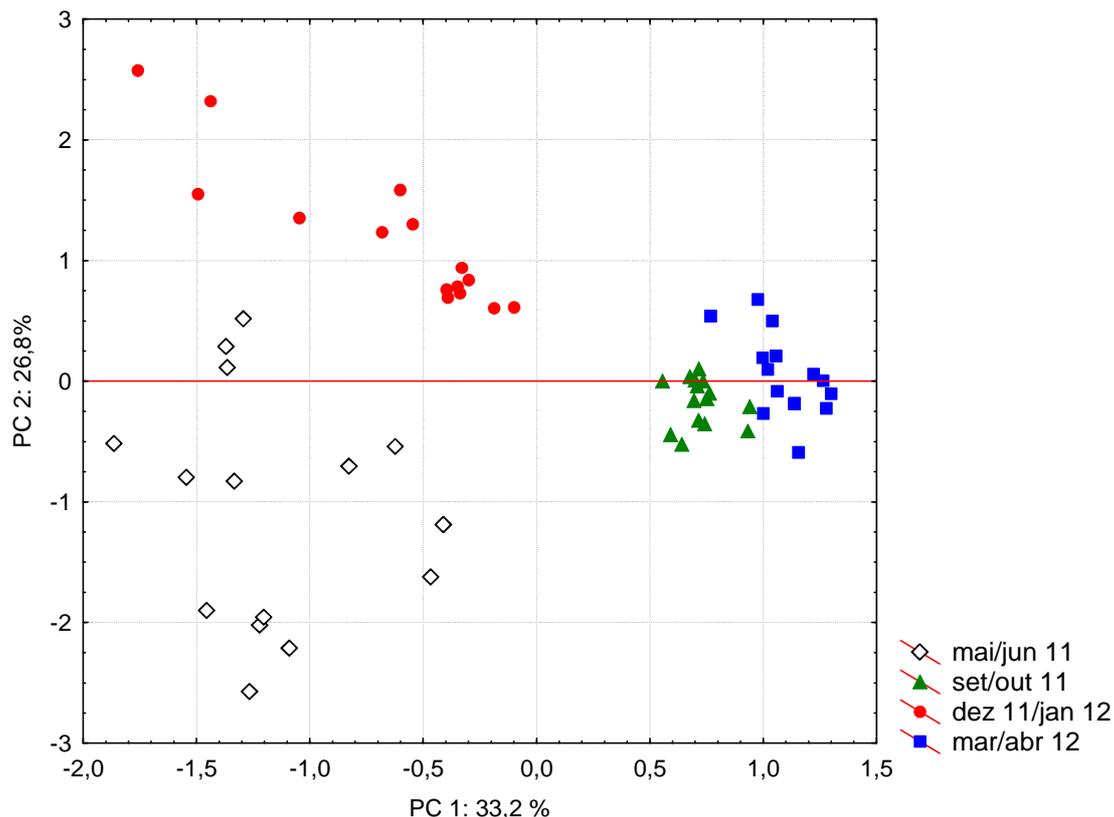


Figura 3. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 60 amostras de quiabo coletadas nos períodos de maio de 2011 á abril de 2012.

Pelos dados observados na Tabela 15, os elementos Fe e Zn possuem os maiores pesos em PC1 logo, as amostras referente ás coletas de maio/junho 2011 e dez/jan 2012 que estão concentradas nesta região negativa possuem as maiores concentração dos minerais Fe e Zn. Estes elementos estão correlacionados positivamente, pode-se inferir que o aumento da concentração de Fe é acompanhado pelo aumento da concentração de Zn. Enquanto as amostras referentes às coletas de setembro/outubro 2011 e março/abril 2012 que estão concentradas na região de escores positivos em PC1 possuem as menores concentrações destes elementos, sendo que para as amostras de março/abril de 2012 que apresentam os maiores escores (entre 1,0-1,5) as concentrações destes elementos são ainda menores. Essas

informações estão em conformidade com as concentrações médias encontradas para estes elementos na Tabela 11, que correspondem a 1.66, 2.53, 0.25, 0.12 mg/100g para Fe 5.08, 4.70, 0.41, 0.24 mg/100g de Zn nas coletas de maio/junho 2011, dez/jan 2012, set/out 2011 e março/abril 2012, respectivamente.

Considerando a segunda componente principal (PC2) pode-se observar certa tendência de separação entre o conjunto de dados. Alguns pontos encontram-se dispersos na região de escores negativos, estes compreendem as amostras do maio/junho 2011. De acordo com os dados dos pesos da Tabela 15, observa-se que os elementos Cu, Mn e Na possuem coeficientes negativos nesta PC. Logo, as amostras concentradas na região de escores negativos apresentaram as maiores concentrações destes elementos em relação às demais. Correspondendo á uma média de 0.25, 1.08, 42.3 mg/100g para Cu, Mn e Na, respectivamente, conforme Tabela 11. Na região de escores positivos concentram-se as amostras de dezembro/janeiro 2012. Os elementos Mg e P apresentam pesos positivos nesta PC. Logo, as amostras agrupadas nesta região possuem as maiores concentrações destes elementos. Estes dados estão em concordância com as concentrações médias obtidas para estes elementos por período sazonal apresentados na Tabela 11, que correspondem a 58.1 e 54.9 mg/100g para Mg e P, respectivamente.

Ainda considerando a PC2, as amostras referentes ao período de set/out 2011 e março/abril 2012 estão concentradas na região de escores próximas de zero. Logo possuem concentrações intermediárias de Na, Mn, Cu, P e Mg em relação aos demais períodos sazonais.

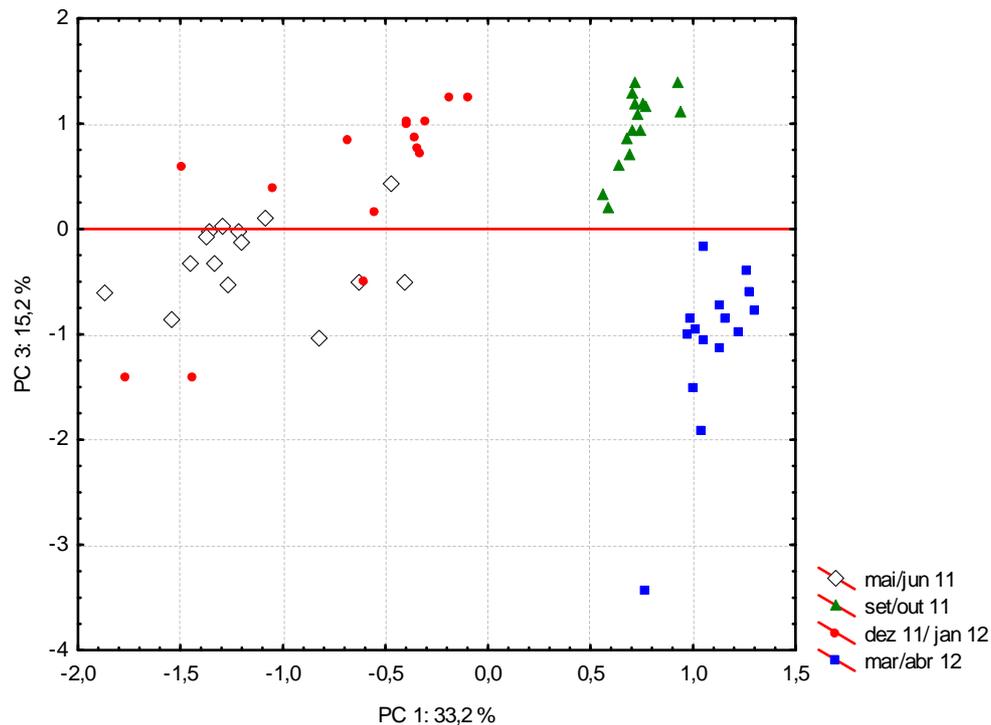


Figura 4. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 60 amostras de quiabo coletadas nos períodos de maio de 2011 à abril de 2012.

O gráfico de escores referente à primeira e a terceira componentes principais (PC1 x PC3) estão representados na Figura 4. Considerando a PC3 não foi possível observar a formação de agrupamento entre as amostras, mas uma tendência de separação entre elas. Na região dos escores negativos concentram-se as amostras referentes março/abril 2011 e a maior parte das amostras de setembro/outubro de 2011. Pelos dados dos pesos observados na Tabela 15, os elementos Ca e K possuem elevados pesos negativos para PC3, logo, as amostras referentes março/abril 2011 concentradas nesta região de escores negativos possuem as maiores concentrações dos elementos Ca e K. Na região dos escores positivos concentram-se as amostras referentes aos períodos de setembro/outubro de 2011 e a maioria das amostras de dezembro

11/ janeiro de 2012. Logo, as amostras referentes setembro/outubro de 2011 concentradas nesta região possuem as menores concentrações dos elementos Ca e K. Estes dados estão em concordância com as médias obtidas para os distintos períodos sazonais, expressos na Tabela 11.

5.4.1.2 Por tipo de cultivo

Nas Figuras 5 e 6 estão representados os gráficos de escores referentes às três primeiras componentes principais, destacando os tipos de cultivo. Nenhum agrupamento dos dados foi observado. Logo, considerando as PC1, PC2 e PC3 não foram possíveis às discriminações das amostras considerando os tipos de cultivo orgânico e convencional nas amostras de quiabo coletadas nos períodos de maio de 2011 á abril de 2012.

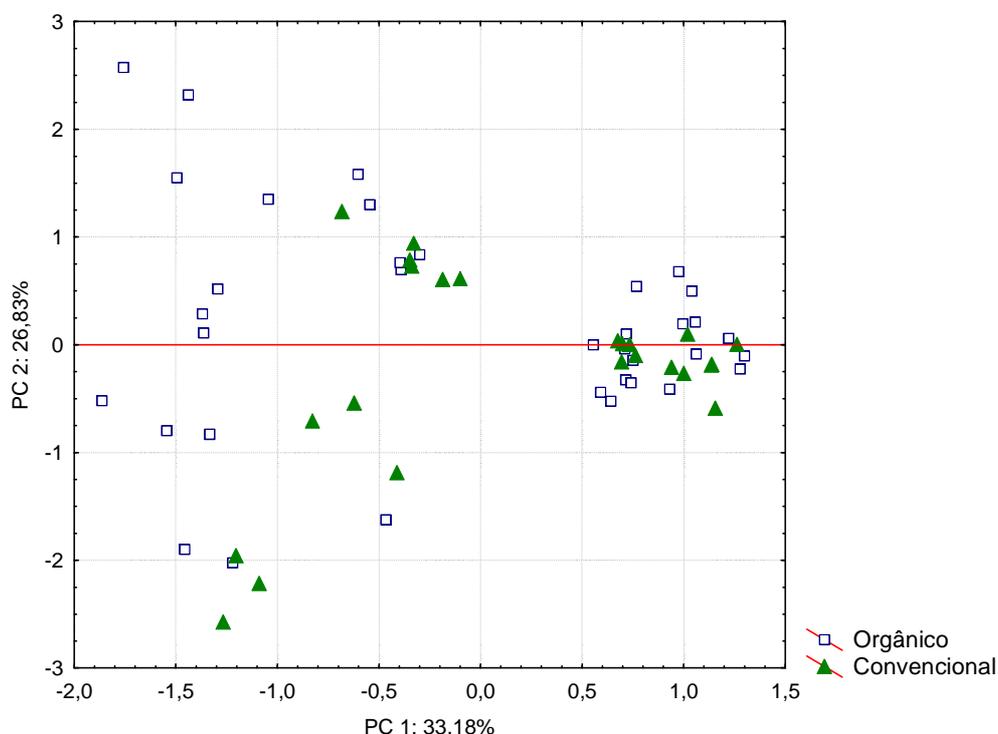


Figura 5. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 60 amostras de quiabo por tipo de cultivo nos períodos de maio de 2011 á abril de 2012.

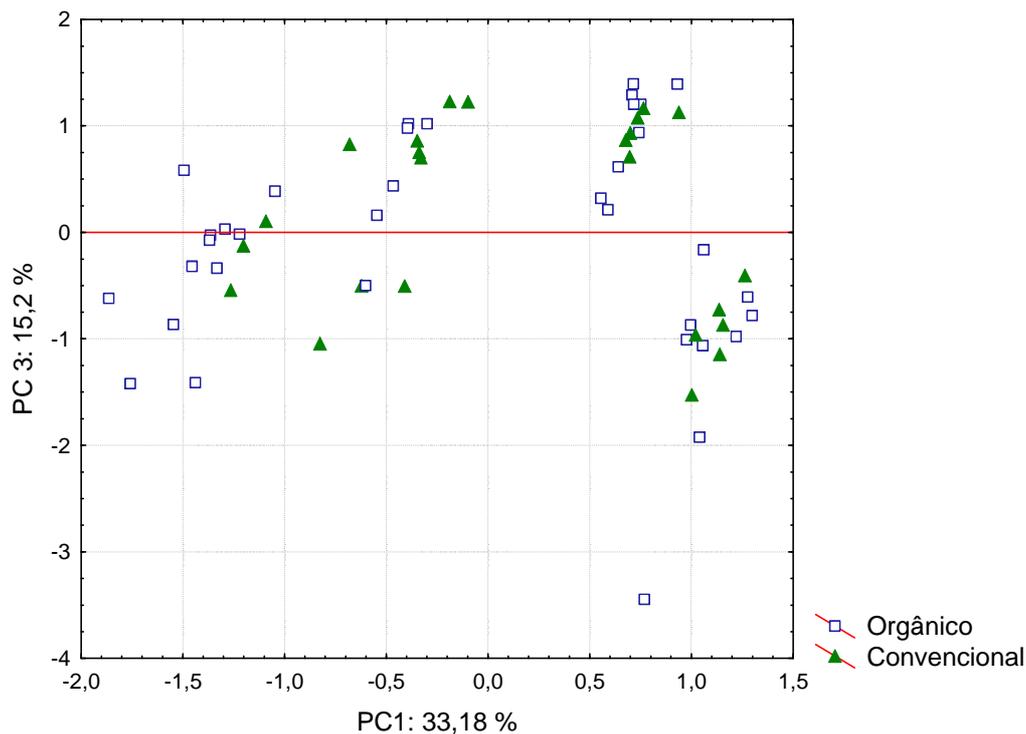


Figura 6. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 60 amostras de quiabo por tipo de cultivo nos períodos de maio de 2011 á abril de 2012.

5.4.1.3 Por região

Os gráficos de escores referentes às três primeiras componentes principais (PC1 x PC2 e PC1 x PC3) estão representados nas Figuras 7 e 8, em destaque para as regiões ou cidades originária das amostras. Nenhum agrupamento entre os dados foi verificado. Logo, considerando as PC1, PC2 e PC3 não foram possíveis às discriminações das amostras quanto às cidades de origem nos períodos de maio de 2011 á abril de 2012.

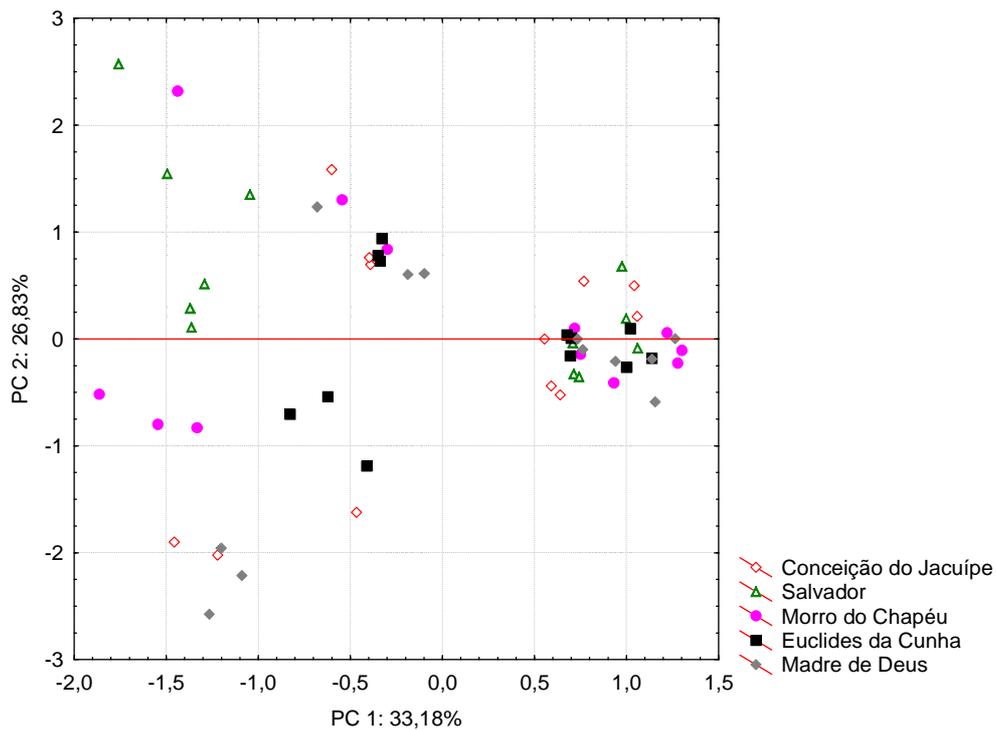


Figura 7. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 60 amostras de quiabo por região para os períodos de maio de 2011 á abril de 2012.

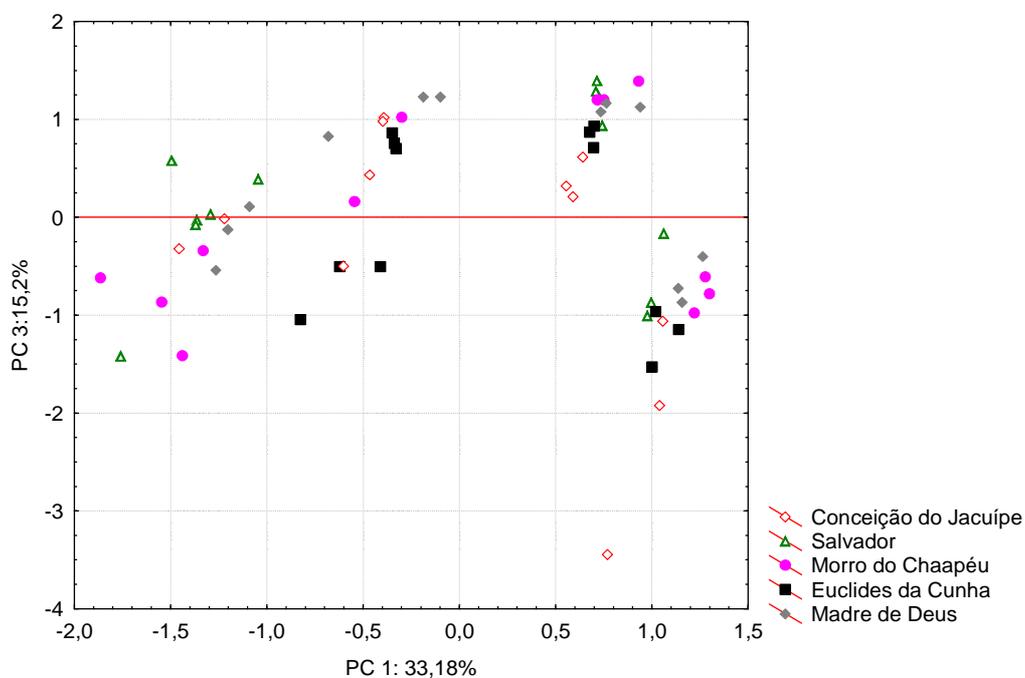


Figura 8. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 60 amostras de quiabo por região para os períodos de maio de 2011 á abril de 2012.

5.4.2 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO POR MÉTODO HIERÁRQUICO (HCA)

A avaliação dos dados obtidos neste trabalho através da análise de agrupamento hierárquico (HCA) foi realizada com base nos dados previamente auto-escalados, assim como na PCA. Empregou-se o método *de Ward* com distâncias Euclidianas para calcular as distâncias entre os pontos e as similaridades entre as amostras.

A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) complementa a análise de componentes principais (PCA), sendo outra forma de visualizar as similaridades na composição mineral das amostras de quiabo. O dendrograma obtido para o conjunto de dados está representado na Figura 9.

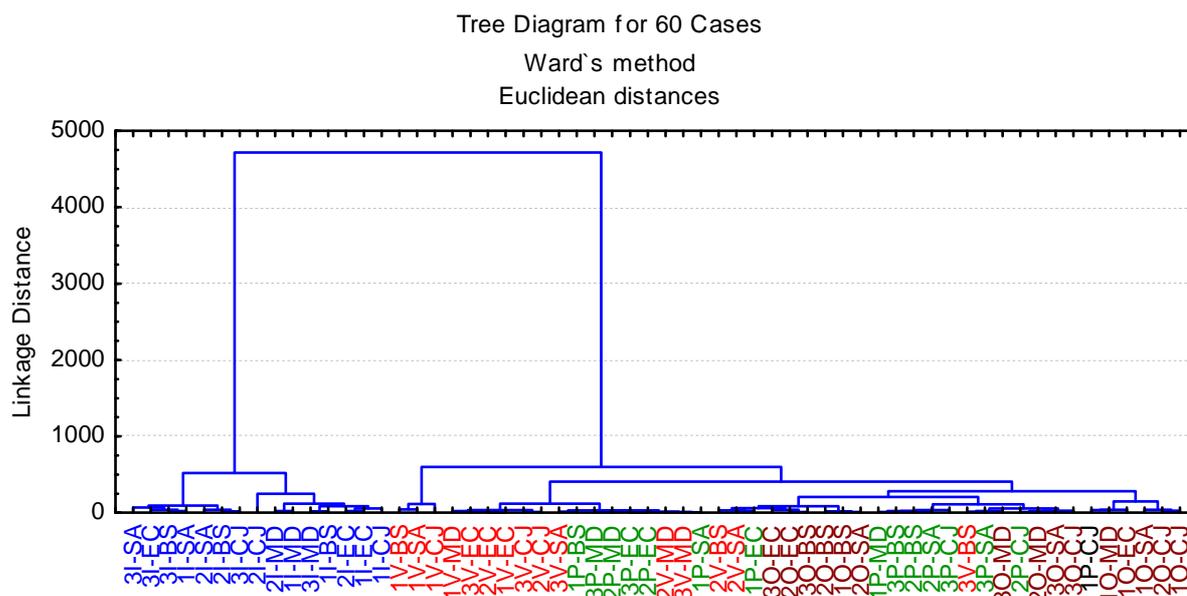


Figura 9. Dendrograma obtido para as 60 amostras de quiabo (**O**) mai/jun 11; (**P**) set/out 11; (**V**) dez11/jan12; (**I**) mar/abr 12.

De acordo com a Figura 9, pode-se observar a formação de dois grupos para distância entre 500-4800. Um grupo (altura 500) corresponde às amostras referentes aos períodos mar/abr 2012 e o outro grupo com as amostras

referentes a maio 2011 á janeiro de 2012. As amostras de mar/abr 2012 destacaram-se em relação ás demais devido aos elevados teores de K e Ca apresentadas por elas, conforme discutido na PC 3 (Figura 6) e mostrados pelos dados da Tabela 11. Enquanto que as amostras referentes de maio 2011 á janeiro de 2012 formaram outro grupo, pois possuem as maiores concentrações de Fe e Zn, conforme observados na PC1 (Figura 5) e confirmados pelos dados da Tabela 11.

5.5 EFEITO DO PROCESSO DE COCÇÃO EM ÁGUA NA COMPOSIÇÃO MINERAL DO QUIABO

5.5.1 Determinação da Composição Elementar do Quiabo pós Cozimento

Na Tabela 16 encontram-se as concentrações mínimas, médias e máximas expressas em mg/100g para os elementos Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn obtidos nas amostras de quiabo cozidas. Essas amostras correspondem às coletadas realizadas no período de março/abril de 2012. Os resultados correspondentes ás amostras in natura (cruas) encontram-se na Tabela 10. A identificação das amostras também foi preservada sendo acrescida apenas a inicial C para caracterizar as amostras como cozidas.

Tabela 16. Determinação da composição mineral nas amostras de quiabo submetidas ao processo de cocção em água referente às coletas de março/abril de 2012.

AMOSTRAS	ELEMENTOS								
	Ca	Na	P	K	Mg	Mn	Cu	Fe	Zn
	(mg/100 g)	(mg/100 g)	(mg/100 g)	(mg/100 g)					
C1JC	385±17	5,13±0,5	30,7±2,1	120±2,0	22,2±0,054	0,183±0,002	0,057±0,004	0,075±0,007	0,054±0,002
C2JC	451±12	17,1±1,5	32,7±2,1	118±2,0	20,0±2,3	0,136±0,007	0,063±0,007	0,102±0,012	0,142±0,011
C3JC	286±4	6,32±0,8	33,8±0,8	93,4±3,3	24,8±0,6	0,147±0,004	0,036±0,003	0,081±0,014	0,098±0,015
C1SA	274±14	2,46±0,4	32,3±1,8	134±10	21,6±3,8	0,098±0,012	0,072±0,005	0,075±0,005	0,159±0,007
C2SA	238±17	1,96±0,4	23,4±2,2	98,0±6,8	12,7±0,4	0,149±0,004	0,026±0,003	0,097±0,005	0,105±0,011
C3SA	264±11	4,52±0,4	24,1±2,3	71,6±5,5	10,2±0,4	0,100±0,007	0,065±0,008	0,113±0,016	0,093±0,011
C1BS	367±9	4,63±0,7	28,2±2,0	104±6	22,5±1,8	0,161±0,013	0,053±0,003	0,081±0,013	0,129±0,012
C2BS	279±15	2,01±0,1	20,0±1,2	84,1±9,2	8,69±0,7	0,162±0,012	0,021±0,003	0,073±0,011	0,076±0,007
C3BS	298±5	4,83±0,6	23,2±1,2	94,9±2,9	11,2±0,4	0,228±0,012	0,030±0,002	0,030±0,001	0,024±0,002
C1EC	400±14	9,24±0,7	24,9±1,9	94,5±6,9	22,0±2,0	0,206±0,014	0,064±0,005	0,157±0,012	0,102±0,006
C2EC	396±5	13,6±0,8	27,7±0,9	105±9	17,4±0,8	0,202±0,013	0,051±0,003	0,089±0,007	0,045±0,004
C3EC	244±9	4,85±0,4	23,5±1,7	96,9±9,4	17,4±1,4	0,040±0,001	0,074±0,008	0,058±0,003	0,112±0,004
C1MD	400±15	8,70±0,7	20,3±1,6	79,6±6,9	31,1±1,7	0,122±0,011	0,069±0,004	0,139±0,007	0,118±0,007
C2MD	373±12	9,18±0,8	18,9±1,8	71,9±5,8	20,2±1,9	0,076±0,005	0,146±0,004	0,106±0,001	0,034±0,004
C3MD	226±6	10,6±0,8	23,6±1,0	98,6±3,7	13,0±1,1	0,182±0,007	0,031±0,001	0,080±0,001	0,073±0,006

JC Conceição do Jacuípe, SA Salvador, BS Morro do Chapeú, EC Euclides da Cunha e MD Madre de Deus.

^b*Resultados expressos como media e desvio padrão entre as replicatas, n = 3.

5.5.2ANALISE EXPLORATÓRIA

Após a determinação dos elementos presentes nas amostras de quiabo por ICP OES os resultados foram avaliados utilizando técnicas de análise exploratória: Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), utilizando o software *Statistic* da *Stat Soft versão 6.0*.

5.5.2.1 Análise por Componentes Principais _PCA

A elaboração da matriz de dados compreendeu a disposição das amostras de quiabo em linhas e as informações referentes às variáveis dispostas em colunas. Um total de 9 analitos foram determinados (Ca, Na, Mg, K, Na, Cu, Fe, Mn e Zn) em 30 amostras de quiabo (15 in natura e 15 cozidas), a matriz de dados gerada pode ser representada com dimensões 30x9. O pré-processamento utilizado foi o auto-escalamento devido às diferentes ordens de magnitude nas concentrações dos elementos.

Na Tabela 17 estão representados os pesos das variáveis originais nas três primeiras componentes principais e as variâncias explicadas por cada componente. Foram selecionadas as três primeiras componentes para discriminação dos dados visto que, estas descrevem 83% da variância total.

Tabela 17. Pesos das variáveis para as três primeiras componentes principais.

	PC 1	PC 2	PC 3
Ca	-0,5832	-0,4805	-0,5633
Na	-0,7744	-0,2112	-0,4092
P	-0,8750	0,2938	0,0665
K	-0,9056	0,3503	0,0167
Mg	-0,9249	0,0396	0,0708
Mn	-0,2497	0,6354	-0,6318
Cu	-0,6850	-0,4749	0,1908
Fe	-0,6982	-0,3267	0,2041
Zn	-0,7165	0,3176	0,5460
Variância total (%)	54,6	14,7	14,1
Variância acumulada (%)	54,6	69,3	83,4

A primeira componente principal (PC1) representa 54,6% da variância total e possui como variáveis dominantes os elementos Ca, K, P, Mg, Zn, Na, Fe e Cu. Esses elementos possuem maior contribuição para a discriminação ou variabilidade entre as amostras nesta PC. A segunda componente principal (PC2) é responsável por 14,7% da variância total e possui o elemento Mn como variável dominante. Finalmente, a terceira componente principal (PC3) explica 14,1% da variância total e descreve essencialmente as concentrações de Ca e Mn, conforme dados da Tabela 17.

A Figura 10 representa o gráfico de escores referente às duas primeiras PC's. Considerando a PC1 dois agrupamentos podem ser observados. O primeiro grupo à direita, na região de escores positivos encontram-se as amostras cozidas, enquanto o segundo grupo à esquerda, correspondem às amostras cruas (escores negativos). Comparando com os pesos (Tabela 17), percebe-se que todos os elementos analisados na PC1 também possuem pesos negativos. Logo se conclui que as amostras cruas apresentaram as maiores concentrações para todos os nove elementos analisados. Indicando a perda de nutrientes durante o processo de cocção, possivelmente lixiviados para a água de cozimento. As perdas percentuais médias após o cozimento variaram de 63 à 11% para os macronutrientes (Ca, K, Mg, Na, P), sendo o K o elemento onde houve maior perda e de 60 à 23% para os micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), sendo o Zn o elemento onde houve maior perda .

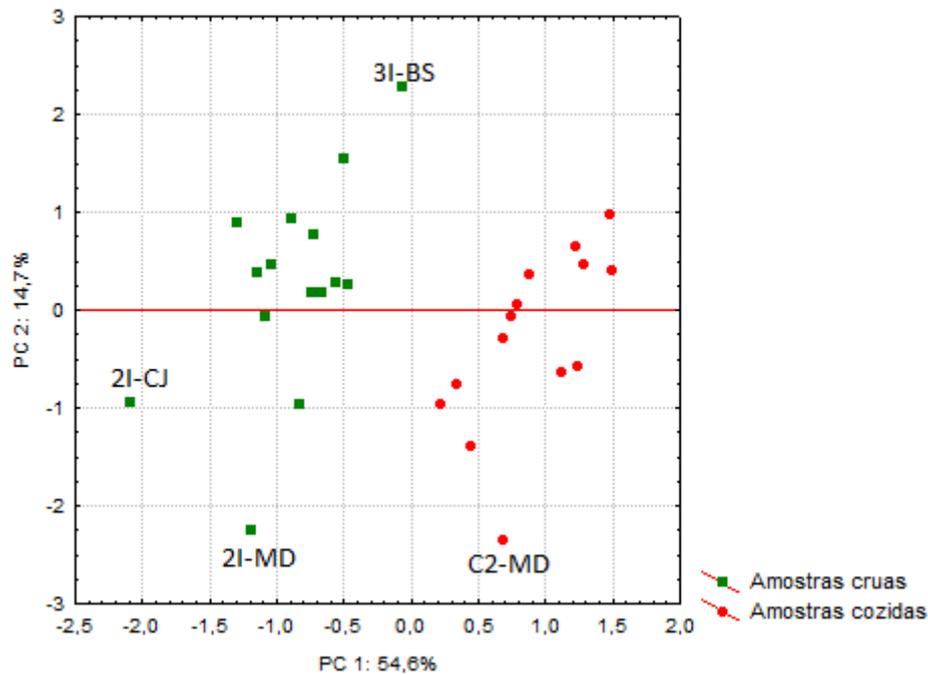


Figura 10. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 30 amostras de queijo in natura e cozidas referente às coletas de março/abril de 2012.

Considerando a PC2 nenhum agrupamento foi observado, verificou-se apenas a dispersão do conjunto de dados. De acordo com os dados dos pesos Mn é a variável dominante para esta PC, e este possui coeficiente positivo. Logo as amostras concentradas na região com escores positivos compreendem as amostras que possuem maiores concentrações de Mn, destacando-se a amostra 3I-BS com maior escore positivo. Enquanto na região de escores negativos concentram-se as amostras que possuem as menores concentrações de Mn, destacando-se as amostras 2I-MD e C2-MD.

O gráfico de escores referente à primeira e a terceira componentes principais (PC1 x PC3) estão representados na Figura 11. Considerando a PC3 também nenhum agrupamento foi verificado. Pode-se observar apenas, a dispersão do conjunto de amostras.

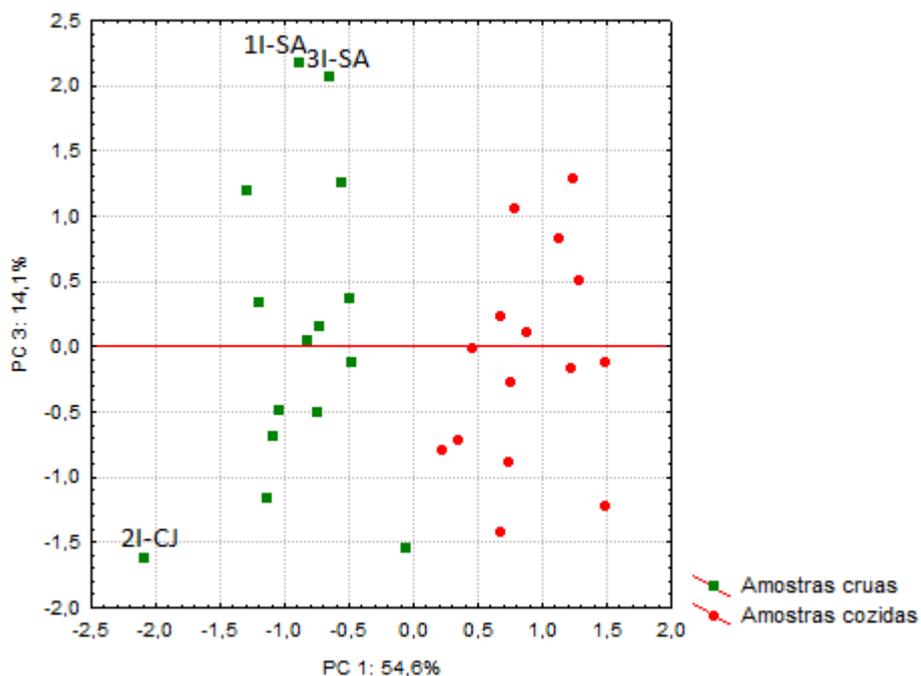


Figura 11. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 30 amostras de quiabo in natura e cozidas referente às coletas de março/abril de 2012.

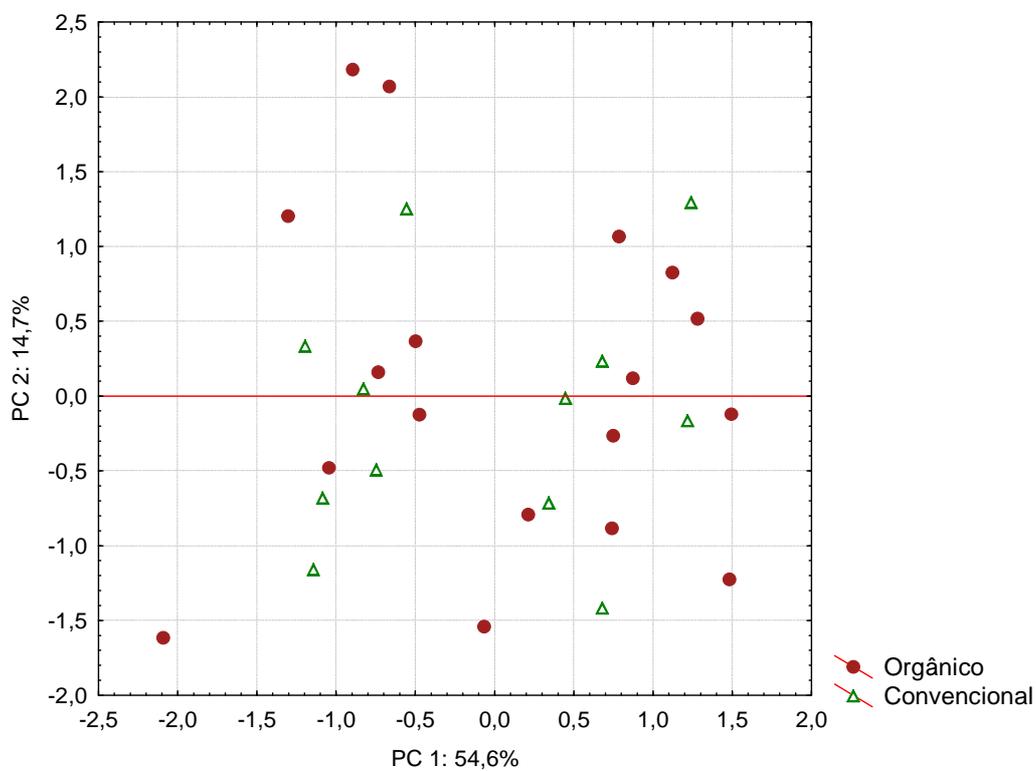


Figura 12. Gráfico de scores PC1 x PC2 para as 30 amostras de quiabo in natura e cozidas por tipo de cultivo referente às coletas de março/abril de 2012.

Avaliando os resultados em função do tipo de cultivo, representada pela Figura 12 e Figura 13, nenhum agrupamento entre os dados foi observado. Logo, considerando as três primeiras PC's não foi verificada nenhuma tendência de separação entre as amostras cruas e cozidas de cultivo orgânico e convencional.

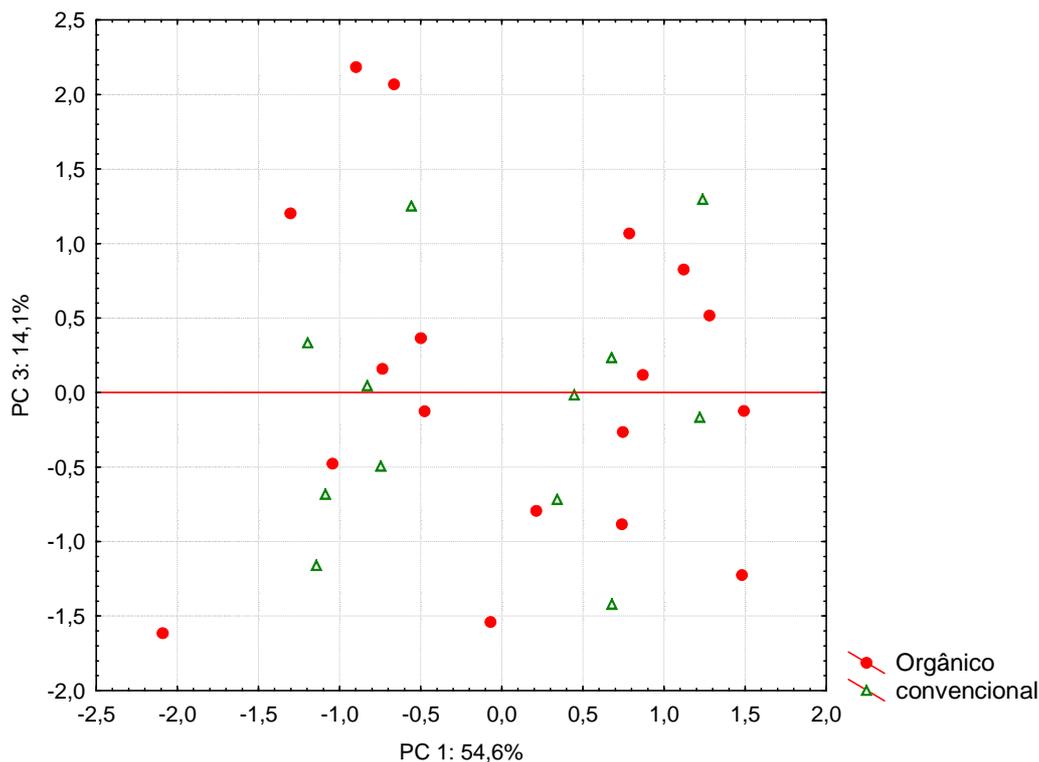


Figura 13. Gráfico de scores PC1 x PC3 para as 30 amostras de quiabo in natura e cozidas por tipo de cultivo referente às coletas de março/abril de 2012.

5.5.2.2 Análise de Agrupamento por Método Hierárquico (HCA)

Para a avaliação dos dados obtidos através da análise de agrupamento hierárquico (HCA) o pré-processamento utilizado foi o auto-escalamento, assim como na PCA. Empregou-se o método *de Ward* com distâncias Euclidianas para calcular as distâncias entre os pontos e as similaridades entre as amostras. Na Figura 14 está representado o dendrograma obtido para as amostras analisadas.

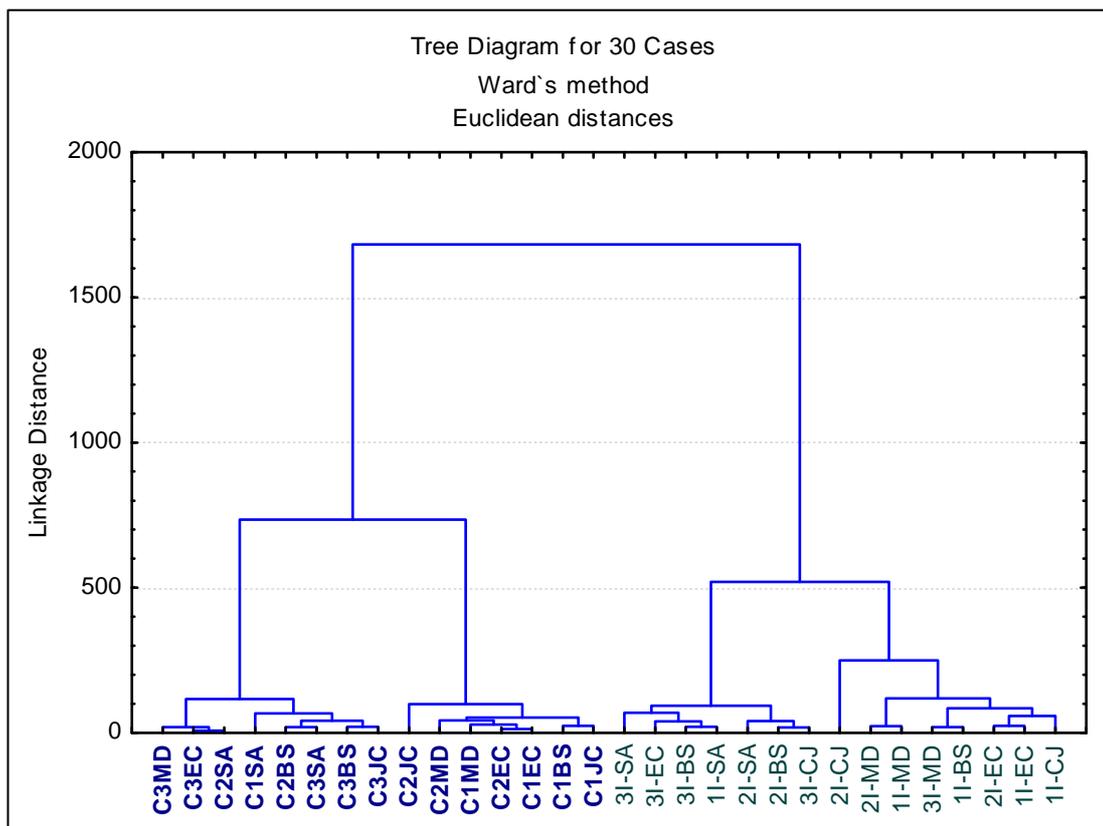


Figura 14. Dendrograma obtido para as 30 amostras de quiabo cruas e cozidas referente às coletas de março/abril de 2012. **(C)** amostras cozidas; **(O)** mai/jun 11; **(P)** set/out 11; **(V)** dez11/jan12; **(I)** mar/abr 12.

Pode-se observar a formação de dois agrupamentos, discriminado as amostras cruas e cozidas, a distâncias de ligação entre 700 e 1700. O grupo presente á distância de 700 compreendem as amostras cozidas. O grupo presente á distância de 500 compreendem as amostras cruas. Os dados obtidos pelo HCA confirmam o resultado obtido na PCA, onde a formação de dois grupos também foi observada. Isto demonstra que os dois grupos na projecção bidimensional da Figura 10 são ainda mais separados neste espaço uma vez que os dendogramas baseiam-se nas distâncias reais entre as amostras enquanto que as separações de componentes principais são apenas projecções.

6. COMPOSIÇÃO MINERAL DO QUIABO

As concentrações de macro e micronutrientes encontrados nas amostras de quiabo cruas analisadas nos períodos de maio de 2011 á abril de 2012 encontram-se na Tabela 18. Demonstram que o quiabo é rico nutricionalmente, sendo uma excelente fonte de minerais para alimentação.

A partir da comparação das concentrações dos nutrientes determinadas neste trabalho com outros estudos realizados nota-se que o quiabo possui maior valor nutritivo que hortaliças, como a vagem, repolho e o jiló, por exemplo, e teores de macro e micronutrientes comparáveis as dos brócolis (Tabela 18). Esses dados evidenciam que o conhecimento da composição mineral dos alimentos é relevante para escolha adequada para o consumo e na elaboração de dietas alimentares, bem como para tratamento de diferentes enfermidades, devida, a deficiência ou excesso de minerais nos organismos de pacientes.

Tabela 18. Comparação entre a composição mineral (expressos em mg/100g) em diferentes hortaliças cruas.

Vegetal	Elementos									Referencias
	Ca	K	Mg	Na	P	Cu	Fe	Mn	Zn	
Quiabo	160	237	47	21	46	0,12	1,1	0,44	1,9	<i>Este trabalho</i>
Vagem	41	208	18	*0,5	28	0,06	0,4	0,5	0,3	<i>TACO, 2011 [64]</i>
Jiló	20	213	21	*0,5	29	0,07	0,3	0,14		<i>TACO, 2011 [64]</i>
Repolho	44,6	253	16	11	46	-	0,3	0,2	0,3	<i>Anuniação et al 2011 [19]</i>
Brócolis	109	347	39	18	-	-	0,7	0,9	1,1	<i>Santos et al 2012 [56]</i>

*Valores encontrados abaixo do limite de quantificação (LQ).

Comparando os resultados obtidos com os outros dados da literatura como a TACO - Tabela de Composição de alimentos – do Núcleo de Estudos e

Pesquisas em Alimentação – NEPA da Unicamp presentes na Tabela 19. Observa-se que as concentrações de todos os nutrientes encontram-se dentro da faixa de trabalho estudada. Ou seja, os resultados estão em acordo com os dados da literatura [64].

Tabela 19. Composição mineral do quiabo cru obtidos pela TACO do NEPA - UNICAMP (2011) expressos em mg/100g.

TACO	Elementos								
	Ca	K	Mg	Na	P	Cu	Fe	Mn	Zn
Quiabo cru	112	249	50	1,0	56	0,17	0,4	0,46	0,6

Tabela 20. Médias e faixas de concentrações da composição mineral de quiabo cru e cozido (expressos em mg/100g) obtidas neste trabalho.

ELEMENTOS	Amostras de Quiabo	
	Cru mg/100g	Cozido mg/100g
Ca _{MD} (min-max)	366 (273-528)	325 (226-451)
Cu _{MD} (min-max)	0,102 (0,070-0,214)	0,052 (0,021-0,102)
K _{MD} (min-max)	267 (211-353)	97,7 (71,6-134)
Mg _{MD} (min-max)	45,3 (34,6-64,2)	18,3 (8,69-31,1)
Na _{MD} (min-max)	18,3 (8,1-43,1)	7,00 (1,96-17,1)
P _{MD} (min-max)	44,5 (59,1-33,9)	25,8 (18,9-33,8)
Zn _{MD} (min-max)	0,233 (0,08-0,429)	0,094 (0,024-0,166)
Fe _{MD} (min-max)	0,120 (0,045-0,168)	0,078 (0,008-0,157)
Mn _{MD} (min-max)	0,202 (0,110-0,420)	0,148 (0,040-0,228)

*(MD) –concentração média

** (Min-max) –Faixa de concentração

Uma possível explicação para as diferentes reduções observadas nestes minerais após o cozimento seriam as diferentes interações existentes entre estes eletrólitos e as macromoléculas que compõem o quiabo. Tais macromoléculas estão presentes nas fibras que compõem o quiabo, que

constituem 31,4% de sua estrutura [24]. Essas fibras são compostas de 67.5% de celulose, 15.4% de hemicelulose, 7.1% de lignina, 3.4% de material peptídico, 3.9% de gordura e cerca de 2.7% de extratos aquosos [7].

Dentre os nutrientes, o que apresentou as maiores perdas pós-cozimento foi o potássio, com redução média de 63%. Resultados semelhantes foram encontrados em trabalhos da literatura em vegetais como brócolis, cenouras e batatas. Nessas hortaliças a redução dos teores de potássio chegaram até 60% [66-67]. Esse fato, possui um aspecto positivo, pois o alimento pode ser uma importante opção para pacientes com insuficiência renal crônica ou aguda, pois tais pacientes possuem uma dieta restrita de potássio.

7.0 CONCLUSÕES

O método empregado para a determinação dos elementos Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn utilizando a técnica analítica ICP OES em amostras de quiabo, demonstrou ser satisfatório. O procedimento avaliado apresentou exatidão e precisão aceitáveis, evidenciadas por bons percentuais de recuperação, desvios padrões relativos inferiores a 10% e baixos LD e LQ.

A análise exploratória realizada com uso das ferramentas quimiométricas permitiram obter informações relevantes quanto à variação sazonal das amostras de quiabo e para avaliação do efeito de cozimento nos minerais presentes no quiabo. Pode-se constatar que, os elementos Na, Mg, P, Mn e Cu apresentaram uma baixa variação nos períodos de dezembro de 2011 à abril de 2012. Enquanto Fe e Zn apresentaram maiores concentrações no período de mai/jun 2011 e dez/jan 2012. Ca e K apresentaram maiores concentrações no período de mar/abr 2011. Isto demonstra que as variações sazonais interferem nas concentrações dos nutrientes presentes no vegetal. E essas variações foram mais acentuadas nos macronutrientes.

Quanto às variações nas formas de cultivo (orgânico ou convencional) e a regional (cidades) nenhum agrupamento entre os dados foram observados nas PC's. Logo, não foi possível discriminar as amostras considerando estas duas classificações.

Quanto aos efeitos de cozimento na composição mineral, as técnicas PCA e HCA mostraram que as amostras cruas apresentaram as maiores concentrações para os nove elementos analisados, indicando a perda de nutrientes durante o processo de cocção, lixiviados para a água de cozimento. As reduções percentuais médias após o cozimento variaram de 60 à 23% para

os micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), e de 63 á 11% para os macronutrientes (Ca, K, Mg, Na, P), sendo o K o elemento que apresentou maior redução.

8.0 REFERENCIAS

[1] FOOD INGREDIENTES BRASIL, Dossiê: os minerais na alimentação, nº8, 2008. Disponível em: www.revista-fi.com.

[2] BELITZ, H.D.; GRROSCH, W. Quimica de los Alimentos. Alemanha: Acriba, 2a ed., 1992.

[3] LAJOLO, F.M.; Grupo de trabalho: Composição de Alimentos. Boletim da Sociedade de Ciência e Tecnologia de Alimentos, SBTA, v.29, nº1, p.57-69, 1995.

[4] PHILLIPI, S.T. Estudo Comparativo entre tabelas de composição de alimento para avaliação de dietas. Revista Nutrição.v.8, nº2, p.200-213, 1995.

[5] BAZÁN, U.R.A. Avaliação de germoplasmas de quiabeiro (*Abelmoschus esculentus*) quanto à resistência ao Oídio (*Erysiphecichoracearum*). Tese doutorado, UNESP, p.59, 2006.

[6] BOLIKAL, S. et al. Composition and bioactivity of okra seed extracts: Effect on colon cancer cells. Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society, v.241, 2011.

[7] JAIN, N.; JAIN, R.; SURENDRA, J. A review on : *Abelmoschus esculentus*, Pharmacia, vol.1 , ISSN 0976-9692, 2012.

-
- [8] GIUNTINI, E.B.; LAJOLO, F. M.; MENEZES, E.W. Composição de alimentos: um pouco de história. *Archivoslatino americano de nutrición*, v.56, nº3, 2006.
- [9] ROSS, A. B.; SAVAGE G. P.; MARTIN, R. J.; VANHANEN, L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v.47, p.5019-5022, 1999.
- [10] GREENFIELD, H.; SOUTHGATE, D.A.T. *Food composition data: Production, Management and Use*, Rome: FAO, 2 ed, 2003.
- [11] OTONI, B.S. et al. *Avaliações Químicas de Frutos de Quiabo em Diferentes Fases de Crescimento, em Janaúba, Norte de Minas Gerais*. Universidade Estadual de Montes Claros, Janaúba, Minas Gerais, 2005.
- [12] LÓPEZ, A.; FENOL, J.I.; HELLÍN, P.; FLORES, P. Physical characteristics and mineral composition of two pepper cultivars under organic, conventional and soilless cultivation. *Scientia Horticulturae* v. 150, p.259–266, 2013.
- [13] COLLA, G.; MITCHELL, J.P.; POUDEL, D.D.; TEMPLE, S.R. Changes of tomato yield and fruit elemental composition in conventional, low input, and organic systems. *J. Sustain. Agric.* V.20, p.53–67, 2002.
- [14] PHILLIPS, S.B.; MULLINS, G.L.; DONOHUE, S.J. Changes in snap bean yield, nutrient composition, and soil chemical characteristics when using broiler litter as fertilizer source. *Journal Plant Nutrition*. V.25, p.1607–1620, 2002.
- [15] WSZELAKI, A.L.; DELWICHE, J.F.; WALKER, S.D.; LIGGET, R.E.; SCHEERENS, J.C.; KLEINHENZ, M.D. Sensory quality and mineral and glycoalkaloid concentrations in organically and conventionally grown redskin

potatoes (*Solanum tuberosum*). Journal Science Food Agriculture v.85, p.720–726, 2005.

[16] GORINSTEIN, S.; ZACHWIEJA, Z.; FOLTA, M.; BARTON, H.; PIOTROWICZ, J.; ZEMSER, M.; WEISZ, M; TRAKHTENBERG, S.; BELLOSO, M.O. Comparative Contents of Dietary Fiber, Total Phenolics, and Minerals in Persimmons and Apples. Journal Agriculture Food Chemistry, v.49, p.952-957, 2001.

[17] ULUOZLU, O.D.; KINALIOGLU, K.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Biomed Environ Sci, v.20:203, 2007.

[18] LÓPEZ, A.; GARCIA, P.; GARRIDO, A. Multivariate characterization of table olives according to their mineral nutrient composition. Food Chemistry, v.106, p.369–372, 2008.

[19] ANUNCIAÇÃO, D.; LEÃO, D.J.; JESUS, R.M.; FERREIRA, S.L.C. Use of Multivariate Analysis Techniques for Evaluation of Analytical Data—Determination of the Mineral Composition of Cabbage (*Brassica oleracea*). Food Analytical Methods, v.4, p.286–292, 2011.

[20] GOKOGLU, N.; YERLIKAYA, P.; CENGIZ, E. Effects of cooking methods on the proximate composition and mineral contents of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Food Chemistry, v.84, p.19–22, 2004.

[21] KARKLE, E.N.L.; BELEIA, A. Effect of soaking and cooking on phytate concentration, minerals, and texture of food-type soybeans. Ciência & Tecnologia dos Alimentos, v.30, nº4, p.1056-1060, 2010.

[22] KAWASHIMA, L.M. Teores totais e frações solúveis de alguns elementos minerais nutricionalmente importantes em hortaliças folhosas e efeito do cozimento sobre a solubilidade e perdas. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.

[23] GURGEL, J.T.A; MITIDIERI, J. Estudos sobre o quiabeiro (*Hibiscus esculentus L.*). Revista de Agricultura, v. 29, nº 7, p. 239-252, 1954.

[24] JARRET, R.L.; WANG, M.L; LEVY, I.J. Seed oil and fatty acid content in okra (*Abelmoschus esculentus*) and related species. J. Agric. Food Chem., nº59, p.4019–4024, 2011.

[25] BERNARDI, J.B. Instruções para a cultura do quiabeiro. ESALQ-USP, Campinas, Boletim nº 96, 1957.

[26] CEAGESP - Centro de Qualidade em Horticultura. Programa Brasileiro para melhoria dos padrões comerciais e embalagens de hortigranjeiros. Classificação do quiabo (*Abelmoschus esculentus Moench*), 2001.

[27] MOTA, W. F. Caracterização físico-química de frutos de quatro cultivares de quiabo. Horticultura Brasileira, v. 23, nº 3, p. 722-725, 2005.

[28] IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo agropecuário de 2006: Brasil grandes regiões e unidades da Federação, 775 p, 2006.

Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/brasil_2006/Brasil_censoagro2006.pdf>. Acesso em: 18 dez. 2012.

[29] FILGUEIRA, F.A.R. Malváceas – Quiabo: uma contribuição africana. In: Novo manual de olericultura; agrotecnologia moderna na produção e

comercialização de hortaliças. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, p.377-382, 2000.

[30] MOTA, W.F. Composição mineral de frutos de quatro cultivares de quiabeiro. Ciênc. agrotec. vol.32, nº3, p.762-767, 2008.

[31] SABITHA, V.; PANNEERSELVAM, K.; RAMACHANDRAN,S.. In vitro α -glucosidase and α -amylase enzyme inhibitory effects in aqueous extracts of *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, p.162-164, 2012.

[32] ADELAKUN, O. E. et al. Mineral composition and the functional attributes of Nigerian okra seed (*Abelmoschus esculentus* Moench) flour, Research International, v.47, p.348–352, 2011.

[33] SABITHA, V.; RAMACHANDRAN, S.; NAVEEN, K. R.; PANNEERSELVAM, K. Antidiabetic and antihyperlipidemic potential of *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench instreptozotocin-induced diabetic rats. Journal Pharm Bioallied Sci. v.3, nº3, p.397–402, 2011.

[34] RAO, P.S.; RAO, P.U.; SESIKERAN, B. Serum-cholesterol, triglycerides and total lipid fatty-acids of rats in response to okra (*Hibiscus-esculentus*) seed oil, Journal of the American oil chemists society, v.68, nº6, p.433-435, 1991.

[35] NGOC, T. H.; NGOC, Q. N.; TRAN, A; VAN, T.; PHUNG, N. V. Hypolipidemic Effect of Extracts from *Abelmoschus esculentus* L. on Tyloxapol-Induced Hyperlipidemia in Mice. Mahidol University Journal of Pharmaceutical Sciences v.35 (1-4), p.42-46, 2008.

[36] SCHWERTZ, M.C.; MAIA, J.R.P.; SOUSA, R.F.S.; AGUIAR, J.P.L.; YUYAMA, L.K.O. Efeito hipolipidêmico do suco de camu-camu em ratos. *Revista Nutrição, Campinas*, v.25, nº1, p.35-44, 2012.

[37] VALLS, R. M.; SOLER, A.; GIRONA, J.; HERAS, M.; ROMERO, M. P.; COVAS, M. I.; SOLÀ, R.; MASANA, L.; MOTILVA, M. J. *J. Pharmaceut. Biomed.*, v.53, p.68-74, 2010.

[38] LIU, R. H. Supplement quick fix fails to deliver (Invited article). *Food Technology International*, v.1, p.71-72, 2002.

[39] KUSZNIEREWICZ, B.; SMIECHOWSKA, A.; BARTOSZEK, A.; NAMIESNIK J. *Food Chemistry*, v.108, p.853-861, 2008.

[40] MALAVOLTA, E; OLIVEIRA, S. A.; VITTI, G. C. Avaliação do estudo nutricional das plantas: princípios e avaliações. Associação brasileira para pesquisa potassa e do fosfato, Piracicaba, São Paulo, 1989.

[41] BELITZ, H. D.; GROSH, W, *Química de Los Alimentos*, Ed. Zaragoza, Acribia, 1087p., 1997.

[42] ARNAUD, C.D.; SÁNCHEZ, S.D. Conhecimentos Atuais sobre Nutrición Washington, DC, OPAS/OMS, 7ª ed., nº 565, p. 260-271, 1997.

[43] KRAUSE, M.V.; MAHAN, L.K.. *Alimentos, nutrição e dietoterapia*. São Paulo: Atheneu, 462p, 1998.

[44] CHAVES F. Manganese balance and clinicyoung men fed a manganese diet. *Journal of Nutrition*, v.117, p.133-143, 1997.

[45] FAIRWEATHEIR-Tait, S.J. Bioavailability of trace elements. *Food Chemistry*, v.43, nº3, p.213-217, 1992.

-
- [46] ANZANO, J. M.; RUÍZ-Gil, M. *Atomic Spectroscopy*, v.26, p.28-33, 2005.
- [47] SALAZAR, R. F. S.; ALCÂNTARA, M. A. K.; FILHO, H. J. I. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.35, p.241-248, 2011.
- [48] BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. *Quimiometria. Química. Nova*, v.8, p.84-99, 1985.
- [49] ESTEBAN, M.; ARIÑO, C.; DÍAZ-CRUZ, J. M. *Trends Anal Chem.*, v.25, p.86–92, 2006.
- [50] CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. *Química Nova*, v.30, p.481-487, 2007.
- [51] MARENGO, E.; GENNARO, M. C.; ROBOTTI, E.; ROSSANIGO, P.; RINAUDO, C.; ROZ-GASTALDI, M. *Anal Chim Acta*, v.560, p.172–83, 2006.
- [52] SINGH, K. P.; MALIK, A.; SINGH, V. K.; MOHAN, D.; SINHA, S. *Anal Chim Acta*, v.550, p.82–91, 2005.
- [53] KHARE, P.; BARUAH, B. P.; RAO, P. G. *Fuel*, v.90, p.3299–3305, 2011.
- [54] FELICIANO, R. P.; BRAVO, M. N.; PIRES, M. M.; SERRA, A. T.; DUARTE, C. M.; BOAS, L. V.; BRONZE, M. R. *Food Analytical Methods*, v.2, p.149, 2009.
- [55] FADIGAS, JC; DOS SANTOS, AMP; DE JESUS, RM; LIMA, DC; FRAGOSO, WD; DAVID, JM; FERREIRA, SLC. Use of multivariate analysis techniques for the characterization of analytical results for the determination of the mineral composition of kale. *Microchemical Journal*, v.96, p.352–356, 2010.
- [56] SANTOS, A.M.P.; LIMA, J.S.; ANUNCIÇÃO, D.; SOUZA, A.S.; SANTOS, D.C.M.B.; MATOS, G.D. Determination and Evaluation Employing Multivariate

Analysis of the Mineral Composition of Broccoli (*Brassica oleracea L. Italica*), Food Analytical Methods, p.1-8, 2012.

[57] ARAÚJO, R.G.O.; MACEDO, S.M.; KORN, M. das G.A.; PIMENTEL, M. F.; BRUNS R.E.; FERREIRA, S.L.C. Mineral Composition of Wheat Flour Consumed in Brazilian Cities. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v.19, nº5, p.935-942, 2008.

[58] KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostras, 1ª. ed. (Seção Técnica de Biblioteca- CENA USP, Piracicaba, 340 p, 2008.

[59] WIETESKA, E., ZIÓEK, A., DRZEWINSKA, A.; Extraction as a method for preparation of vegetables samples for determination of trace metals by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica ACTA*, p.251-257, 1996.

[60] MARTINS, V.S.; JESUS, R.M. de; SILVA, E.G. P. da; FRAGOSO, W.D.; FERREIRA, S.L.C. Determination and Evaluation of the Mineral Composition of Obi (*Cola acuminata*). *Biol Trace Elem Res*, v.143, p.478–488, 2011.

[61] SANTOS, A.M. P.; OLIVEIRA, A.C.; SOUZA, A.S.; JESUS, R.M.; FERREIRA, S.L.C. Determination and Evaluation of the Mineral Composition of Chinese Cabbage (*Beta vulgaris*). *Food Analytical Methods*, v.4, p.567–573, 2011.

[62] Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC international. Gaithersburg: AOAC International, 17 ed, 2000.

[63] THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis - (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, vl. 74, nº 5, p.835–855, 2002.

[64] Tabela brasileira de composição de alimentos / NEPA –UNICAMP.- 4. ed. rev. e ampl. Campinas: NEPA-UNICAMP, 161 p, 2011.

[65] NOVAIS, RF; ALVAREZ, VH; BARROS, NF DE; FONTES, RLF; CANTARUTTI, RB; NEVES, JCL. Fertilidade do Solo. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo. Viçosa, Minas Gerais, 1ªed, 1017p., 2007.

[66] CUPPARI L.; AMANCIO O.M.S.; NÓBREGA M.; SABBAGA E. Vegetables for low potassium diet. *Nutrire: rev. Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição*, v. 28, p.1-7, 2004.

[67] COPETTI, C.; OLIVEIRA, V.R. de; KIRINU, P. Evaluation of potassium in vegetables submitted to different cooking methods and their possible use in renal diet. *Revista de Nutrição*, v.23, nº5, p.831-838, 2010.