

Artigo

Determinação dos Teores de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS em Raízes de Mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) da Amazônia Oriental

Vasconcelos, A. A.*; Dantas Filho, H. A.; Gomes, B. S.; Dantas, K. G. F.; Cunha, R. L.; Cunha, E. F. M.; Araújo, F. C. B.; Lopes, A. S.; Campos, W. E. O.; Taube, P. S.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (6), 2316-2331. Data de publicação na Web: 16 de outubro de 2017

<http://rvq.sbg.org.br>

Determination of Cu, Fe, Mn e Zn Using FAAS in Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) Roots from Eastern Amazon

Abstract: The aim of this work is to determine the amount of Fe, Zn, Mn and Cu in nine samples of cassava roots by Flame Atomic Absorption Spectrometry using chemometrics tools such as multivariate exploratory analysis to explain possible differences in its chemical characteristics and Tukey test to verify the statistical significance of the mean values. Four samples were obtained from a local trade, cultivated without any information about planting conditions or harvesting. The other five samples belonged to an active germplasm bank (AGB) under known planting conditions. The Fe content ranged from 0.54 to 5.24 mg/kg, Zn from 0.38 to 6.55 mg/kg, Cu from 0.04 to 0.89 mg/kg and Mn from 0.16 to 0.41 mg/kg. The commercial samples showed expected results for all elements quantified, while AGB samples had advantages in iron and zinc uptake. Samples from local trade did not present iron in their composition, but were the only that showed presence of manganese. Such feature was therefore an essential parameter to distinguish commercials than other samples. The knowledge of planting and environmental conditions is essential to ensure probable exogenous factors that may cause variations in micronutrient uptake. This factors should be taken into account when estimating micronutrient uptake in cassava samples.


Keywords: Cassava; Chemometrics; Micronutrient; FAAS; Manganese; Copper; Zinc; Iron.

Resumo

O objetivo deste estudo foi determinar a quantidade de micronutrientes Fe, Zn, Mn e Cu de nove amostras de raízes de mandioca por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) utilizando ferramentas quimiométricas como a análise exploratória multivariada sem supervisão para tentar explicar possíveis diferenças nas suas características químicas e teste de Tukey para verificar a significância estatística dos valores médios. Quatro amostras foram obtidas de um comércio local, cultivadas sem qualquer informação sobre as condições ambientes de plantio ou colheita. As outras cinco amostras pertencem a um banco ativo de germoplasma (BAG) em condições de plantio e ambientes conhecidas. O teor de Fe variou de 0,54 a 5,24 mg/kg; Zn de 0,38 a 6,55 mg/kg; Cu de 0,04 a 0,89 mg/kg e Mn de 0,16 a 0,41 mg/kg. As amostras comerciais apresentaram resultados esperados para todos os elementos estudados, enquanto as amostras de BAG apresentaram vantagens na absorção de ferro e zinco. As amostras do comércio local não apresentaram ferro em sua composição, mas foram as únicas que apresentaram manganês em sua composição. Tal característica foi, portanto, um parâmetro essencial para distinguir as amostras comerciais das outras amostras. O conhecimento das condições de plantio são essenciais para assegurar prováveis fatores exógenos que podem causar variações na absorção de micronutrientes. Esses fatores devem ser considerados como influentes na absorção de micronutrientes em amostras de mandioca.

Palavras-chave: Mandioca; Quimiometria; Micronutriente; FAAS; Manganês; Cobre; Zinco; Ferro.

* Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas, Campus Tapajós, CEP 68035-110, Santarém-PA, Brasil.

 arthur.vasconcelos@ufopa.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170139](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170139)

Determinação dos Teores de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS em Raízes de Mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) da Amazônia Oriental

Arthur A. Vasconcelos,^{a,b,*} Heronides A. Dantas Filho,^a Kelly G. F. Dantas,^a Bruna S. Gomes,^a Roberto L. Cunha,^c Elisa F. M. Cunha,^c Francisca C. B. Araújo,^d Alessandra S. Lopes,^e Willison E. O. Campos,^a Paulo S. Taube^b

^a Universidade Federal do Pará, Grupo de Espectrometria Analítica Aplicada, Faculdade de Química, Rua Augusto Correa, nº 1, Guamá, CEP 66075-110, Santarém-PA, Brasil.

^b Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas.

^c Embrapa Amazônia Oriental.

^d Universidade Federal Rural da Amazônia.

^e Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará.

* arthur.vasconcelos@ufopa.edu.br

Recebido em 29 de março de 2017. Aceito para publicação em 10 de outubro de 2017

1. Introdução
2. Material e métodos
 - 2.1. Amostras
 - 2.2. Preparo de amostras
 - 2.3. Análise por FAAS
 - 2.4. Análise estatística
3. Resultados e discussão
4. Conclusão

1. Introdução

A raiz da mandioca é uma importante fonte de alimento, tanto em aspectos econômicos quanto nutricionais. O gênero tem quase 98 espécies, mas o *Manihot esculenta* é mais cultivado, especialmente na região tropical úmida.¹ Na África, a raiz é

consumida mais amplamente em Moçambique, onde sua comercialização pode representar um grande percentual para a economia do país. Na Nigéria seu consumo é na forma de um produto fermentado chamado "gari" muito popular e com grande importância para a economia local. No mundo, não menos de 700 milhões de pessoas a apreciam como alimento.²

Nesses aspectos, a mandioca torna-se uma boa alternativa alimentar às regiões com poucos períodos de chuva devido à sua alta resistência aos períodos de seca.³ Também tem grande importância para a manutenção da segurança alimentar devido sua tolerância a solos pobres em nutrientes e altas temperaturas, sendo desta forma mais resistente às mudanças climáticas.⁴

O Brasil é um dos grandes centros de diversificação da espécie cultivada *Manihot esculenta* Crantz sendo que existe uma grande diversidade genética desta espécie para quase todos os caracteres inclusive os que dizem respeito a resistência de pragas e doenças.⁵

A cultura tradicional da mandioca no Brasil se distribui principalmente nas regiões Norte e Nordeste, embora a mandioca seja cultivada em todos os Estados brasileiros, estando entre os nove principais produtos agrícolas do país em termos de área cultivada e o sexto em valor de produção.⁶ Na região do trópico úmido, as condições ecológicas locais permitem o cultivo da espécie quase todo o ano. Por outro lado, nas regiões temperadas (Rio Grande do Sul e Santa Catarina), as manivas e folhas da planta são guardadas para o próximo plantio já que as plantas não resistem ao frio e as geadas. A produtividade nacional está em torno de 13,80 t/ha, isto pode ser devido ao uso de variedades de mandioca de baixo potencial produtivo.²

A região amazônica é destaque na conjuntura histórica de utilização da raiz como alimento. Acredita-se que esta seja a região do mundo em que a mandioca apresenta maior número de formas de aproveitamento, sendo esta contribuição devida à culinária indígena.⁷ Dentre as formas de consumo da planta mandioca na região amazônica, destacam-se a farinha de mesa, que é a forma predominante de consumo da base de alimentação da população, representando mais de 90% da produção regional da cultura, e o tucupi, líquido obtido da ralagem e prensagem das raízes descascadas sendo bastante usado na alimentação no Estado do Pará, sendo que

em Belém, estima-se que o consumo *per capita* seja em torno de 350 g.⁸

Considerando a quantidade de glicosídeos cianogênicos, existem dois tipos de mandioca de acordo com estes compostos, a amarga e a doce. Alguns debates foram recentemente apresentados na comunidade científica sobre a influência ambiental na composição nutricional da mandioca.^{9,10}

Em termos nutricionais, quando madura, uma porção de raiz de aproximadamente 500 g pode fornecer cerca de 1800 calorias, mas é uma fonte pobre de ferro, zinco e vitamina A, além de proteína. Esta quantidade fornece apenas 30% da quantidade mínima recomendada de ferro e zinco e 10% da ingestão diária recomendada de vitamina A (β -caroteno). Este alimento é considerado deficiente em cálcio, potássio, ferro, magnésio, cobre, zinco e manganês quando comparado a muitos outros vegetais, exceto a soja.¹¹

Algumas estratégias relacionadas à redução da desnutrição alimentar, causada entre outros aspectos pela ingestão insuficiente de micronutrientes, podem ser citadas como complementos, fortificação de alimentos e desenvolvimento de cultivares nutricionalmente melhoradas. Essas ideias tiveram grande êxito, pois alguns programas foram criados para esses propósitos, como o projeto CGIAR (Grupo de Pesquisa Agrícola Internacional) e o Programa Desafio *HarvestPlus*, que contemplam algumas culturas, incluindo a mandioca.¹²

Alguns componentes não são apenas dependentes de características genéticas, mas principalmente de condições ambientais de cultivo. A mudança de ambiente no processo de reprodução pode afetar o conteúdo mesmo que os genótipos tenham as mesmas características, por causa das mudanças climáticas e do solo.¹³

Neste contexto, torna-se importante o desenvolvimento de estudos focados na determinação de micronutrientes minerais em raízes de mandioca, cuja literatura ainda é escassa, principalmente envolvendo

genótipos da região Amazônica brasileira. Apesar da Organização Mundial de Saúde reiterar a deficiência dos micronutrientes minerais e demais componentes como causa de morte de crianças no mundo, os estudos na literatura tem focado a determinação de outros componentes em mandiocas cultivadas em outras regiões do país, como carotenóides¹⁴⁻¹⁵, macronutrientes minerais¹⁶ e como destaque para as variedades da região amazônica relatam-se estudos moleculares de produção de glicídios.¹⁷

Para a quantificação dos micronutrientes minerais em diversas matrizes alimentares, destaca-se o uso da espectrometria de absorção atômica. A espectrometria de absorção atômica é uma técnica de análise instrumental baseada na absorção da radiação em um comprimento de onda característico necessário para a transição de átomos de certo elemento de seus estados fundamentais aos seus estados excitados. Cada átomo possui um comprimento de onda característico para este processo. A concentração de certo elemento é então proporcional a quantidade de átomos excitados. Quando a fonte de radiação primária emite uma radiação com o respectivo comprimento de onda, assim a intensidade da radiação incidente absorvida pode ser calculada a partir da lei de Beer.¹⁸

Para tratar dados químicos obtidos por técnicas de análise instrumental quantitativa e visualizar as diferenças entre amostras destaca-se o uso da análise de componentes principais que permite visualizar a estrutura de dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados, sendo assim fundamental no tratamento comparativo entre amostras com características diversas.¹⁹

O objetivo deste estudo foi determinar a composição de micronutrientes minerais (Cu, Fe, Zn e Mn) em nove amostras de mandioca, cinco com condições de plantio conhecidas e quatro com condições de plantio desconhecidas por FAAS utilizando ferramentas quimiométricas, como a análise

exploratória multivariada sem supervisão, para explicar possíveis diferenças nas suas características químicas e teste de Tukey para verificar a significância estatística dos valores médios.

2. Material e métodos

2.1. Amostras

Cinco genótipos de mandioca pertencentes ao BAG da Embrapa Amazônia Oriental, foram plantados no município de Igarapé Açu (01°07'33 "S e 47°37'27" W), no Nordeste da Amazônia brasileira, utilizando delineamento casualizado com três repetições. Nesta região, o solo é classificado como latossolo amarelo de textura média. O clima é úmido (tipo "Am" da classificação de Köppen) e o valor da humidade relativa atinge 85%.

O plantio foi realizado no espaçamento de 1,0 x 1,0 m, com aradura e gradação previamente realizadas. O preparo do solo foi feito com adubação nitrogenada, fósforo e potássio (NPK), com formulação 10-28-20, 35 dias após o plantio das estacas e uso de 40,0 g de fertilizante por furo, não sendo realizada irrigação. As amostras de raízes foram colhidas um ano após o plantio e armazenadas em câmara fria a temperaturas entre -18 e -10 °C até a análise.

No mesmo período foram obtidas quatro amostras comerciais de mandioca de um mercado local de Belém-PA (01°24'S e 48°28'W), com origem em Acará-PA (1 ° 57'37 "S e 48 ° 11'47" E) no Nordeste da Amazônia brasileira. Não foram fornecidas informações sobre o plantio, colheita e condições ambientais destas amostras.

2.2. Preparo de amostras

As amostras de raízes foram lavadas com

água desionizada, descascadas e cortadas. Depois, foram processadas em multiprocessador, armazenadas e congeladas para o processo de liofilização em liofilizador Liotop[®] L101. Em seguida, as amostras foram pulverizadas com almofariz e pistilo, sendo pesadas a seguir.

2.3. Análise por FAAS

A análise mineral foi realizada de acordo com metodologia descrita por Alves (2013) utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo Thermo[®] Ice 3000 (série AA, Cambridge-UK) para determinar os teores de Cu, Fe, Zn e Mn nas amostras. As fontes de radiação utilizadas foram lâmpadas de cátodo oco com comprimentos de onda de 324,8; 248,3; 231,9 e 279,5 nm, respectivamente. A corrente das lâmpadas usadas foram de 4 (Cu), 6 (Fe), 5 (Zn) e 5 mA (Mn). A mistura de ar e acetileno foi utilizada como gás oxidante e combustível, respectivamente.

Antes da determinação, as amostras foram digeridas. Uma massa de aproximadamente 0,25 g de cada amostra foi pesada ($n = 3$) e digerida com 4,0 mL de HNO₃ 50% (v/v) e 4,0 mL de H₂O₂ a 30% (m/m). Em seguida, colocadas em frascos de TFM para digestão no forno micro-ondas com cavidade Milestone[®] Start E. O programa de digestão foi de 200 °C durante 10 min a 800 W (rampa), 200 °C durante 15 min a 800 W (patamar) e 0 W durante 50 min (resfriamento). Após a digestão, as amostras mineralizadas foram transferidas para frascos volumétricos de 14 mL e aferidas até a marca limite com água deionizada, sendo então armazenadas em geladeira até a determinação dos elementos estudados por FAAS.

Foram construídas curvas analíticas utilizando 6 concentrações: (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg/L) para o Cu; (0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10 mg/L) para o Fe; (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg/L) para o Zn e (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg/L) para o Mn das soluções

padrão para cada elemento. Os valores de coeficientes de correlação das curvas analíticas para cada elemento foram de 0,9995 (Fe), 0,9994 (Zn), 0,9992 (Mn) e 0,9997 (Cu).

O limite de detecção (LDM) foi obtido por leituras do branco em decaplicatas para cada elemento analisado. O desvio padrão do sinal do branco (S_B) foi utilizado na equação (1) em relação à sensibilidade do método (m).

$$LDM = 3,3 \cdot \frac{S_B}{m} \quad (1)$$

A exatidão do método foi investigada através do método de adição e recuperação. Concentrações conhecidas de cada elemento foram adicionadas às amostras e as mesmas foram submetidas a determinação dos elementos estudados por FAAS.

2.4. Análise estatística

A análise estatística foi realizada através do *software* MINITAB[®] 14 (State college, Pensilvânia, EUA). A Análise de Componentes Principais teve os dados autoescalados em uma matriz de 9x4 a partir do valor médio de cada parâmetro por amostra, sendo que aquelas variáveis não detectadas foram introduzidas como valor nulo na matriz. Esta análise teve o objetivo de mostrar se as amostras com localização diferente e condições de plantio não definidas apresentam agrupamento aos genótipos ou não, em termos de seus teores de micronutrientes minerais. Além disso, a correlação entre as variáveis pela análise de Pearson foi verificada a fim de reforçar os resultados da PCA.

As concentrações obtidas dos elementos estudados nas amostras foram submetidos ao teste de Tukey (ANOVA) com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para confirmar se cada amostra apresenta ou não significância estatística que mostre a diferença nos teores médios dos elementos entre si.

3. Resultados e discussão

Os resultados das análises e do teste de Tukey ($p < 0,05$) estão apresentados na Tabela 1, onde a média de cada mineral é exibida com o desvio padrão correspondente e as

diferenças significativas entre as médias são mostradas pelo sobrescrito. Como pode ser visto, as diferenças entre Fe e Zn e entre Cu e Mn foram significativas estatisticamente e as diferenças entre Zn, Cu e Mn não foram significativas estatisticamente.

Tabela 1. Teores de Fe, Zn, Cu e Mn (mg/kg) em amostras de mandioca e seus respectivos desvio padrão ($n=3$)

Amostra	Fe (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)
CPATU375	4,87 ± 0,30 ^{ab} (6,16%)	4,68 ± 0,65 ^{aa} (13,8%)	0,89 ± 0,29 ^{aa} (32,58%)	ND
CPATU091	0,54 ± 0,23 ^{ab} (42,59%)	3,56 ± 0,31 ^{aa} (8,70%)	0,80 ± 0,78 ^{aa} (97,50%)	ND
CPATU512	5,24 ± 0,6 ^{ab} (11,64%)	4,36 ± 1,35 ^{aa} (30,96%)	0,70 ± 0,56 ^{aa} (80,00%)	ND
CPATU016	3,55 ± 1,17 ^{ab} (32,95%)	6,55 ± 1,99 ^{aa} (30,38%)	ND	ND
CPATU092	1,32 ± 0,7 ^{ab} (53,03%)	4,14 ± 0,35 ^{aa} (8,45%)	0,72 ± 0,18 ^{aa} (25,00%)	ND
Tuc	ND	0,38 ± 0,09 ^{aa} (23,68%)	ND	0,19 ± 0,014 ^{aa} (7,36%)
Bon	ND	0,55 ± 0,03 ^{aa} (5,45%)	0,04 ± 0,002 ^{aa} (5,00%)	0,16 ± 0,02 ^{aa} (12,50%)
Opt	ND	0,49 ± 0,05 ^{aa} (10,20%)	ND	0,41 ± 0,005 ^{aa} (1,21%)
Mir	ND	0,66 ± 0,05 ^{aa} (7,57%)	0,15 ± 0,006 ^{aa} (4,00%)	0,17 ± 0,004 ^{aa} (2,35%)

*Valores que diferem na coloração e na segunda letra são estatisticamente diferentes

[†]Valores de CV entre parênteses; ND – Não detectado

O limite de detecção (LDM) e o limite de quantificação (LQM) para cada elemento obtidos foram 0,00404 mg/kg (LDM) e 0,0134 mg/kg (LQM) para Fe; 0,364 mg/kg (LDM) e 1,092 mg/kg (LQM) para Zn; 0,00643 mg/kg (LDM) e 0,0192 mg/kg (LQM) para Cu

e 0,00411 mg/kg (LDM) e 0,0123 mg/kg (LQM) para Mn.

As recuperações obtidas no método de adição de analito para cada elemento foram 105,1% (Fe), 109,2% (Zn), 101,4% (Cu) e 100,7% (Mn).

Os teores dos micronutrientes minerais são amplamente descritos na literatura para outras raízes, mas ainda há carência de informações envolvendo micronutrientes em raízes de mandioca em especial da Amazônia. Estudos descritos na literatura reportam para raízes tuberosas de batata (*Solanum tuberosum* L.), teores de ferro e zinco de 29 a 154 mg/kg e de 12 a 28 mg/kg, respectivamente.²¹

Outros estudos reportam outras faixas para os respectivos nutrientes, tais como 3,1 a 8,1 mg/kg (Fe); 1,73 a 2,3 mg/kg (Mn); 3,3 a 4,8 mg/kg (Zn) e 1,11 a 1,39 mg/kg (Cu);²² 17,6 a 21,0 mg/kg (Fe); 5,8 a 6,19 mg/kg (Mn); 10,1 a 11,3 mg/kg (Zn) e 4,31 a 5,30 mg/kg (Cu).²³ Estes resultados mostram que as raízes de mandioca apresentaram capacidade de absorção de nutrientes próxima as raízes de batata, em especial as amostras do BAG, ratificando sua maior capacidade de absorção em relação as amostras comerciais.

A dosagem de fertilizante pode ter determinado a maior capacidade de absorção de nutrientes pelas amostras do BAG, sendo que quanto maior esta dosagem, menor a capacidade de absorção de micronutrientes. Provavelmente, as amostras comerciais tiveram quantidades maiores de adubação.²³⁻²⁴

Teores de ferro foram encontrados apenas nas amostras de genótipos, variando de 0,54 a 5,24 mg/kg. Isto dá grandes evidências para distinguir esses genótipos em relação às demais amostras que têm tipo de plantação e condições de solo desconhecidas. Níveis elevados de ferro foram encontrados para os genótipos quando comparados aos valores obtidos para genótipos de arroz, onde as concentrações encontradas variaram de 14,4 a 38,6 mg/kg²⁵. Nassau *et al.* (2010), determinaram Fe em acesso de raízes de mandioca da Amazônia, onde foram encontradas concentrações variando de 7,50 a 124,0 mg/kg.²⁶ Estes diferentes teores de Fe encontrados nas amostras provavelmente devem-se as diferenças genéticas devido à vários fatores, tais como absorver tais componentes em baixa concentração no

solo; secretar substâncias que possibilitem esta absorção; deslocar íons entre as partes da planta e a utilização eficiente de micronutrientes já absorvidos.²⁶

Burns *et al.*, (2012) encontraram teores de ferro em amostras de mandioca de Moçambique variando entre 8,0 a 24,0 mg/kg. Por outro lado, Zuo & Zang (2011) encontraram teores de Fe em genótipos de raízes de mandioca estocadas variando entre 4,0 e 49,0 mg/kg. Estes valores encontrados para Fe por estes autores foram maiores quando comparados com os teores de ferro obtidos neste estudo. Isto pode ser devido as possíveis diferenças na assimilação de ferro pelas raízes e a importância da gestão do solo para a diversidade destes teores nas culturas.²⁷

Além das características genéticas, as características edáficas podem ter gerado a baixa absorção de Fe nos genótipos estudados em relação aos teores reportados na literatura, tais como a alta alcalinidade (pH > 7) e alta concentração de bicarbonato no solo. As dicotiledôneas, como a mandioca, em geral absorvem mais ferro que as monocotiledôneas, devido a sua eficiência em dispor íons H⁺ e agentes redutores em suas raízes, tornando mais disponível alguns micronutrientes, sendo que o estágio de maturação da planta é determinante para este comportamento.²⁷ Sendo assim, estas características podem ter sido aprimoradas nas amostras do BAG em relação as demais amostras.

Assim, os genótipos provavelmente são úteis para melhorar a deficiência de ferro, mesmo considerando alta variação no conjunto de dados e valores incomuns obtidos em relação à literatura. As ingestões de ferro recomendadas para o crescimento em crianças variam de 0,23-0,60 mg/dia.²⁹

Os teores de zinco encontrados nas amostras variaram de 0,38-6,55 mg/kg. Os níveis de Zn nas amostras do BAG foram maiores quando comparado as amostras de mandioca comerciais. Wu *et al.* (2010) encontraram resultados para as concentrações de zinco em genótipos de

raízes de arroz até 40,00 mg/kg, assim, a alta variação dos teores do nutriente para as raízes do BAG e comerciais mostra grande capacidade para a acumulação de zinco, assim, o mineral transportado do xilema para outras partes da planta é otimizado.³⁰

Pérez *et al.*, (2011) determinaram o teor de zinco em três genótipos de uma raiz de tubérculo de *Dioscorea trifida*, variando de 6,24 a 17,94 mg/kg.³¹ Todos os genótipos do BAG estudados apresentaram teor de zinco superior ao recomendado pela FAO (2001), ou seja, 1,40 mg/dia para os homens e 1,00 mg/dia para as mulheres.

Essas raízes são, possivelmente, novos genitores em programas de melhoramento genético, com o objetivo de gerar novas gerações com menos biofortificação, ou novas pesquisas envolvendo síntese de derivados de zinco do amido de mandioca.³²

Valores similares, de teores de zinco em raízes de mandioca, foram encontrados em outros trabalhos: 2,6 - 4,5 mg/kg,³³ 4,9 mg/kg³⁴ e 2,8 mg/kg.³⁵ Um fator que pode influenciar na absorção do zinco pela mandioca são: a produtividade de matéria seca pela raiz. Além disto, o zinco é conhecido por se depositar principalmente na superfície dos solos devido a decomposição da matéria orgânica e, desta forma, como o ferro e os demais, é altamente influenciado pelo pH do solo, tendo seu teor minimizado com o aumento do mesmo. O pH de solo ideal para o desenvolvimento das raízes está na faixa entre 5-6.³⁶

Teores acima de 20 mg/kg de Zn, em vegetais folhosos em relação a radiculares tuberosos, já foram descritos na literatura.³⁷ As raízes podem apresentar capacidade comparável de absorção de Zn, no entanto esta absorção depende da hidrofiliabilidade dos grupos sulfônicos presentes, da fácil liberação de íons H⁺ e da rápida troca iônica seguida de processos de quimissorção. Além destes fatores, a absorção de zinco é influenciada pela presença de grupos carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos, que

possuem presença típica em materiais celulósicos como a raiz da mandioca.³⁷

As amostras do mercado não apresentaram níveis detectáveis de ferro e as concentrações de Zn foram menores que as amostras do BAG, mostrando que o conhecimento das condições de plantio pode afetar as características de absorção de nutrientes. O correto tratamento do solo por meio da adubação pode afetar os teores de Fe e Zn absorvidos, os níveis elevados de adubação podem comprometer a absorção daquelas espécies químicas, assim provavelmente as amostras comerciais foram cultivadas com doses de fertilizantes maiores que aquelas do BAG.

Provavelmente, esses resultados expressam o desempenho agrônomo das raízes do BAG, como o rendimento de raízes frescas e secas, a resistência a grandes pragas e doenças e a estabilidade dessas características ao longo do tempo e do espaço.³⁸

Os níveis de manganês e cobre permaneceram baixos, os 5 genótipos do banco de germoplasma não tiveram manganês detectado, provavelmente alguns fatores ambientais e botânicos contribuíram para isto, um deles é o alto teor de biomassa da planta, a biomassa excessiva aumenta a taxa de crescimento da planta, diminuindo alguns metais.³⁹

Variações nos níveis de Mn das amostras comerciais foram altas, a faixa de valores foi fixada entre 0,16-0,41 mg/kg, faixa menor que as publicadas por alguns autores como 0,09-0,97 mg/kg⁴⁰ e 97,6-1754,2 mg/kg.⁴¹ Valores superiores foram encontrados nas folhas de mandioca, em 300,00 mg/kg, mostrando a absorção fraca dos tubérculos quanto ao manganês.⁴²

Diariamente, a ingestão recomendada de Mn para homens e mulheres varia de 1,60 a 2,30 mg,⁴³ no entanto, essa quantidade não é fornecida pelas amostras analisadas. A Tabela 1 elucida que os teores de manganês não foram encontrados para as amostras do BAG, os níveis encontrados em outras amostras

mostraram variabilidade média, provavelmente as condições do solo afetaram a captação de manganês nos genótipos fazendo necessária uma biofortificação.

A absorção de manganês pelas plantas depende muito mais de sua disponibilidade que sua quantidade no solo, sendo que a acidez do solo é o principal fator que justifica isto. Quanto maior o pH do solo, menor passa a ser a solubilidade do manganês devido a formação de óxidos insolúveis com este elemento⁴⁴; além destes fatores, destacam-se também a matéria orgânica, umidade, as atividades microbiológicas e o processo de oxidação nos solos.⁴⁵

O cobre é um micronutriente raramente encontrado nas raízes das plantas, sendo afetado pelo pH, pelas espécies químicas

predominantes no solo e sua concentração no solo. Os tecidos radiculares são ideais para analisar sua acumulação e verificar o nível de toxicidade.⁴⁵

Ambas as amostras apresentaram níveis de cobre diferentes, porém dentro da ingestão diária para homens e mulheres que varia de 700,00 a 900,00 μg ,⁴³ poucas amostras apresentaram valores baixos para este micronutriente. No entanto, os genótipos tiveram maiores teores em relação as amostras comerciais, menores que aqueles encontrados por alguns autores 7,8 – 13,9 ppm;⁴¹ 8 – 16 ppm⁴⁶ e 4,07 ppm.⁴⁷

A Figura 1 mostra os intervalos interquartis dos valores médios de cobre e manganês que foram inferiores aos níveis de zinco e ferro.

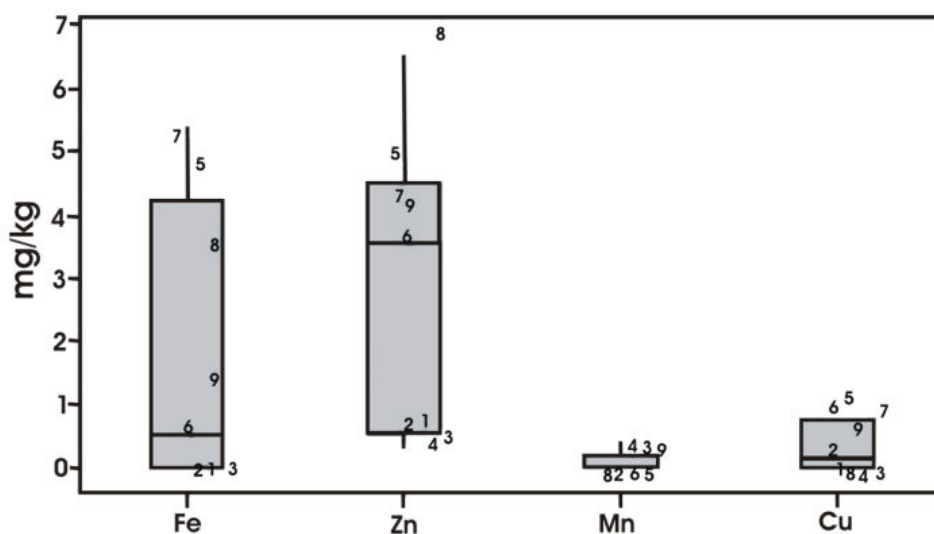


Figura 1. Boxplots dos teores de Fe, Zn, Mn e Cu nas amostras do BAG e comerciais

O segundo quartil dos níveis de cobre e manganês permaneceu mais próximo dos níveis de ferro do que os níveis de zinco, o que significa que pelo menos 50% das amostras apresentaram níveis de ferro, cobre e manganês comparáveis. Os valores de cobre e manganês tiveram todas as amostras dentro da caixa de intervalo entre os primeiros dois quartis de ferro.

Os resultados também mostram que os níveis de ferro e zinco foram maiores em comparação com os demais e as caixas de distribuição apresentaram grandes intervalos interquartis. Cada amostra de genótipo apresentou mais de 75% das amostras com teores elevados.

O restante das amostras encontra-se no primeiro quartil, o que significa que os genótipos tiveram grande desempenho para

absorver micronutrientes de ferro e zinco, fazendo com que essas amostras sejam boas fontes de alimento para a ingestão destes. Para verificar o agrupamento entre genótipos

e outras amostras, considerando os níveis de Fe, Cu, Mn e Zn, os gráficos de “escores” e “loadings” são mostrados na Figura 2.

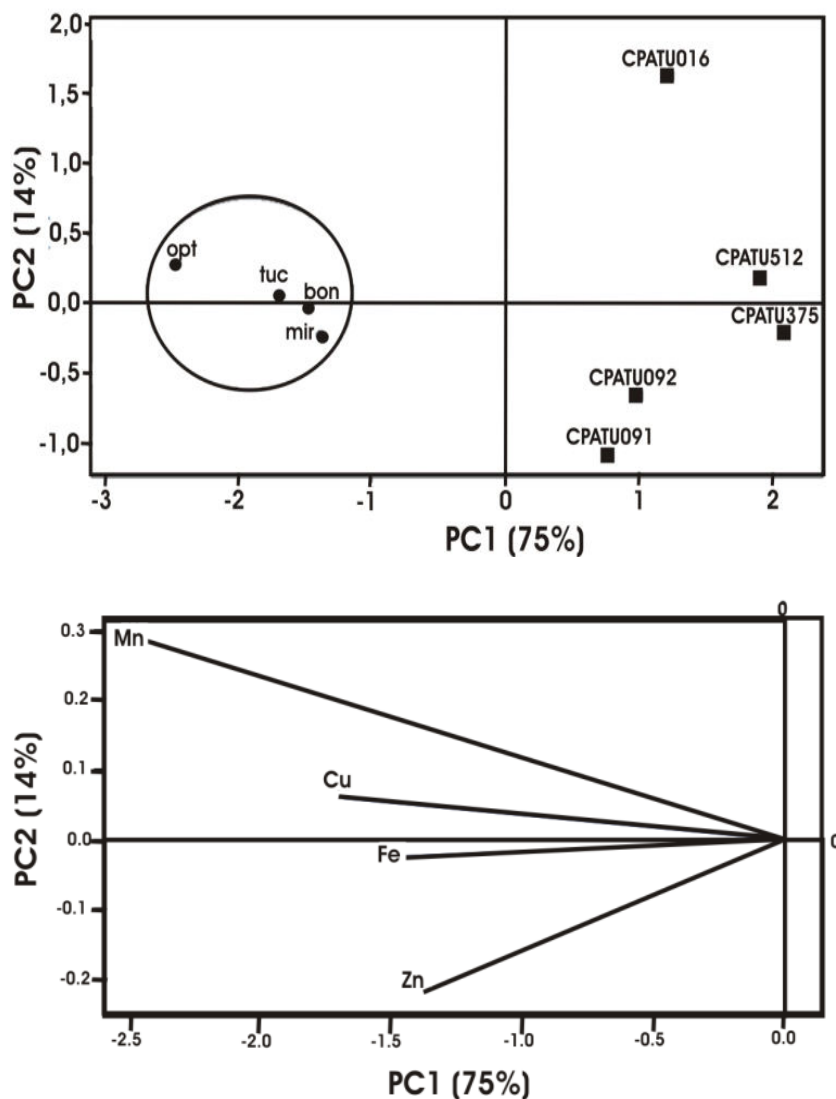


Figura 2. Gráfico de escores e loadings dos teores de Fe, Zn, Mn e Cu

A Figura 2 mostra de que todos os níveis de micronutrientes tiveram uma grande influência para espalhar amostras ao longo das duas componentes principais. As variáveis com peso elevado na primeira componente responsável pela distinção dos genótipos BAG das demais amostras foram os níveis de ferro, zinco e cobre, exatamente os níveis com intervalos interquartis elevados que concentram amostras de genótipos

principalmente no terceiro quartil, que contém até 75% da representatividade.

Os níveis de manganês e cobre tiveram maiores pesos no agrupamento de amostras do comércio local. Provavelmente, estas diferenças refletem as formas de plantio diferentes entre as amostras. Amostras específicas identificadas como CPATU091 e CPATU092, apresentaram níveis de cobre semelhantes, sendo esta variável responsável

pelo agrupamento, devido seus pesos baixos e altos em PC1 e PC2, respectivamente.

Isto pode ser comprovado pela Figura 1 onde as amostras 6 (CPATU091) e 9 (CPATU092) aparecem com níveis próximos de cobre em comparação com outros minerais. As amostras identificadas como CPATU512 e CPATU375 apresentaram níveis de zinco semelhantes, devido à alta influência de seus pesos no eixo PC1 positivo. A Figura 1 mostra que as amostras 7 (CPATU512) e 5 (CPATU375) permaneceram com níveis próximos de zinco, próximos ao terceiro quartil, respectivamente.

A amostra 8 (CPATU016) foi revelada como a amostra mais dispersiva, apresentando grande distância e sem semelhança com nenhum genótipo. Esta amostra provavelmente foi dispersa devido ao seu valor de zinco exibido pela Figura 1, onde a amostra tem um nível que representa até 75% dos níveis de zinco.

As amostras do comércio local foram agrupadas com proximidade, como mostra o círculo. Com exceção dos teores de Mn, grande parte dos teores localizaram-se no primeiro quartil, representando 25% dos valores, mas a amostra identificada como "opt" (3), é a única com distância significativa em relação aos outros.

A Figura 1 mostra a variável responsável para isso, ou seja, o nível de manganês desta amostra, estando localizado após o terceiro quartil, com proximidade ao valor máximo, muito distante das outras amostras.

Todas as outras amostras comerciais tiveram teores variando entre o primeiro e o segundo quartil. As características genéticas podem influenciar esse comportamento. Existem alguns fatores que alavancam a absorção de micronutrientes em tecidos de raízes comestíveis, tais como raízes de mandioca, esses fatores são chamados barreiras genéticas, estas barreiras são rigorosamente controladas por mecanismos

homeostáticos que regulam a absorção do metal, permitindo a distribuição nas partes da planta em níveis não tóxicos.

Um fator morfológico considerado é a interface solo-raiz (rizosfera), esta parte da planta garante uma absorção eficiente de micronutrientes pelas plantas.⁴⁸ Provavelmente as características genéticas das amostras do BAG proporcionaram ganhos nesta absorção por rizosfera em relação as amostras comerciais. Os micronutrientes, tais como: ferro, cobre e manganês têm sido relatados como possuindo grande relação com a biotransformação de compostos de nitrogênio no solo, produzindo efeitos estimulantes em vários processos fisiológicos.⁴⁹

Além dos fatores fisiológicos, um fator ambiental que possui fundamental relação com a absorção de micronutrientes e outros metais pelas plantas é o fator climático (temperatura). Este fator possui alta relação com o acúmulo de biomassa na planta e com a taxa de seu crescimento, a qual por sua vez está intimamente relacionada com a absorção de micronutrientes. Quanto maior for este acúmulo de biomassa maior a capacidade da planta em absorver tais elementos, esta capacidade porém é influenciada indiretamente pela temperatura.

Baixas temperaturas no ambiente de plantio reduzem a capacidade de permeabilização da membrana celular da planta, reduzindo sua capacidade de absorção. Esta relação direta entre absorção e temperatura pode estar ligada ao aumento da capacidade fotossintética da planta.⁵⁰ Assim, provavelmente a temperatura de plantio e a capacidade de acúmulo de biomassa nas amostras do BAG foi superior em relação as amostras comerciais.

A Tabela 2 mostra os coeficientes de correlação de Pearson para as variáveis avaliadas.

Tabela 2. Coeficientes de correlação de Pearson para as variáveis avaliadas.

	Fe	Zn	Mn
Zn	0,792	-	-
Mn	- 0,637	- 0,810	-
Cu	0,530	0,524	- 0,684

A Tabela 2 mostra os níveis de manganês em oposição aos níveis de zinco, ferro e cobre, como pode ser visto na Figura 1, os níveis de manganês de todas as amostras foram muito baixos em comparação com outros níveis de micronutrientes.

Nos genótipos provavelmente a diminuição de Mn pode significar o aumento de outros metais determinados, pois os níveis de Zn, Fe e Cu foram localizados entre o segundo e o terceiro quartil em todas as amostras de genótipos, além disto, a correlação de Mn com os demais é negativa. Essa relação entre os níveis de micronutrientes apresentou baixa ponderação nas amostras do comércio local, devido às suas baixas variações.

Os níveis de manganês nas amostras tiveram baixa correlação com as demais variáveis analisadas, que pode ser evidenciada pelo baixo coeficiente de correlação na Tabela 2. A alta correlação entre os níveis de zinco e ferro é explicada também por perfis semelhantes de distribuições de amostras na Figura 1.

Os níveis de todos os metais foram responsáveis por formar um cluster único entre as amostras "bon", "mir" e "tuc", devido a capacidade de espalhar as amostras próximas umas das outras. A amostra "opt" apresentou baixa similaridade com o grupo provavelmente por causa da alta concentração de manganês. Apenas o teor de manganês influenciou a variabilidade entre amostras de comércio local, que além disso teve uma relação oposta com outros micronutrientes. O gráfico dos "loadings" mostra ainda que os quatro metais quantificados foram eficientes em evidenciar variabilidade das amostras do BAG em

relação as comerciais, mostrando que não há qualquer semelhança entre estas.

4. Conclusão

A técnica de FAAS aplicada foi eficaz para quantificar os metais da maioria das amostras que apresentaram variações diferentes dependendo do tipo de amostra analisada. Amostras do comércio local apresentaram resultados esperados para todos os metais determinados de acordo com a literatura com destaque para os níveis de manganês que foram detectados em detrimento aos genótipos, variando de 0,16-0,41 mg/kg.

Os teores de Fe foram detectados apenas para os genótipos, variando de 0,54 a 5,24 mg/kg; os teores de Zn variaram de 3,56 a 6,55 mg/kg para os genótipos e de 0,38 a 0,66 mg/kg para amostras comerciais; os teores de Cu variaram de 0,70 a 0,89 mg/kg para os genótipos e de 0,04 a 0,15 mg/kg para as amostras comerciais.

A partir da PCA, todos os metais determinados conseguiram diferenciar os dois grupos de amostras em termos das suas absorções, conforme esperava-se pela visualização entre os teores médios que mostraram pela análise de Tukey que os teores de Fe diferiram com significância estatística em relação aos demais, no entanto devido as faixas de teores médios diferirem grandemente entre os dois grupos de amostras, tanto os teores de Fe quanto os demais foram responsáveis pelos agrupamentos das amostras.

As amostras do BAG formaram um grupo

mais disperso em relação as amostras comerciais, não englobando qualquer amostra em seu grupo, assim como as amostras comerciais. Isto mostrou que os fatores que causam as diferenças de absorção dos micronutrientes influenciaram na diferenciação dos tipos de amostras.

O conhecimento das condições de plantio e ambientais é essencial para assegurar prováveis fatores que proporcionam variações na absorção de micronutrientes e assim possivelmente controlar a produção de mandiocas com teores adequados de micronutrientes minerais.

Agradecimentos

Os autores agradecem as entidades federais brasileiras ao Projeto REPENSA, CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior), FAPESPA (Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas) e Embrapa Amazônia Oriental pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Bayoumi, S. A. L.; Rowan, M. G.; Beeching, J. R.; Blagbrough, I. S. Constituents and secondary metabolite natural products in fresh and deteriorated cassava roots. *Phytochemistry* **2010**, *71*, 598. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Albuquerque, J. A. A.; Sedyama, T.; Silva, A. A.; Sedyama, C. S.; Alves, J. M. A.; Neto, F. A. Morphological and agronomical characterization of cassava clones cultivated on the Roraima state, Brazil. *Brazilian Journal of Agricultural Sciences* **2009**, *4*, 388. [[CrossRef](#)]
- ³ Charles, A. L.; Sriroth, K.; Huang, T. Proximate composition, mineral contents, hydrogen cyanide and phytic acid of 5 cassava genotypes. *Food Chemistry* **2005**, *92*, 615. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Burns, A. E.; Gleadow, R. M.; Zacarias, A. M.; Cuambe, C. E.; Miller, R. E.; Cavagnaro, T. R. Variations in the chemical composition of cassava (*Manihot esculenta Crantz*) leaves and roots as affected by genotypic and environmental variation. *Journal Agricultural and Food Chemistry* **2012**, *60*, 4946. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵ Gusmão, L. L. & Neto, J. A. M. Caracterização morfológica e agrônômica de acessos de mandioca nas condições edafoclimáticas de São Luís, MA. *Revista da FZVA* **2008**, *15*, 28. [[Link](#)]
- ⁶ Ceni, G. C.; Colet, R.; Peruzzolo, M.; Witschinski, F.; Tomicki, L.; Barriquello, A. L.; Valduga, E. Avaliação de componentes nutricionais de cultivares de mandioca (*Manihot esculenta crantz*). *Alimentos e Nutrição* **2009**, *20*, 107. [[Link](#)]
- ⁷ Albuquerque, M. de & Cardoso, E. M. R. Utilização da mandioca na Amazônia. Belém: *Embrapa-CPATU* **1983**, 11. [[Link](#)]
- ⁸ Chisté, R. C.; Cohen, K. O.; Oliveira, S. S. Estudo das propriedades físico-químicas do tucupi. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2007**, *3*, 437. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Jarvis, A.; Ramirez-Villegas, J.; Campo, B. V. H.; Navarro-Racines, C. Is cassava the answer to african climate change adaptations? *Tropical Plant Biology* **2012**, *5*, 9. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Akinbo, O.; Labuschagne, M. T.; Marín, J.; Ospina, C.; Santos, L.; Barrera, E.; Guriérrez, J.; Ewa, F.; Okogbenin, E.; Fregene, M. QTL analysis for root protein in a backcross family of cassava berived from *Manihot esculenta* ssp *flabellifolia*. *Tropical Plant Biology* **2012**, *5*, 161. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Ndung'u, J. N.; Wachira, F. N.; Kinyua, M. G.; Lelgut, D. K.; Okwaro, H.; Njau, P.; Obiero, H. Influence of the environment on cassava quality traits in Cental Rift Valley of Kenya. *American Journal of Plant Sciences* **2012**, *3*, 1504. [[CrossRef](#)]
- ¹² Haynes, K. G.; Yencho, G. C.; Clough, M. E.; Henninger, M. R.; Sterrett, S. B. Genetic variation for potato tuber micronutrient content and implications for biofortification of potatoes to reduce micronutrient

- malnutrition. *American Journal of Potato Research* **2012**, *89*, 192. [CrossRef]
- ¹³ Montagnac, J. A.; Davis, C. R.; Tanumihardjo, S. A. Nutritional value of cassava for use as a staple food and recent advances for improvement. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **2009**, *8*, 181. [CrossRef]
- ¹⁴ Berni, P.; Chitchumroonchokchai, C.; Canniatti-Brazaca, S. G.; Moura, F. F.; Failla, M. L. Impact of Genotype and Cooking Style on the Content, Retention, and Bioaccessibility of β -Carotene in Biofortified Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) Conventionally Bred in Brazil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2014**, *62*, 6677. [CrossRef]
- ¹⁵ Carvalho, L. J. C. B.; Agustni, M. A. V.; Anderson, J. V.; Vieira, E. A.; Souza, C. R. B.; Chen, S.; Schaal, B. A.; Silva, J. P. Natural variation in expression of genes associated with carotenoid biosynthesis and accumulation in cassava (*Manihot esculenta* Crantz) storage root. *BMC Plant Biology* **2016**, *16*, 133. [CrossRef]
- ¹⁶ Mezette, T. F.; Carvalho, C. R. L.; Morgano, M. A.; Silva, M. G.; Parra, E. S. B.; Galera, J. M. S. V.; Valle, T. L. Seleção de clones-elite de mandioca de mesa visando a características agronômicas, tecnológicas e químicas. *Bragantia* **2009**, *3*, 601. [CrossRef]
- ¹⁷ Moura, E. F.; Sousa, N. R.; Moura, M. F.; Dias, M. C.; Souza, E. D.; Neto, J. T. F.; Sampaio, J. E. Molecular characterization of accessions of a rare genetic resource: sugary cassava (*Manihot esculenta* Crantz) from Brazilian Amazon. *Genetic Resources and Crop Evolution* **2016**, *63*, 583. [CrossRef]
- ¹⁸ Kellner, R.; Mermet, J. M.; Otto, M.; Valcarcel, M.; Widmer, H. M.; *Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science*, 2a. ed., John Wiley Professional: Weinheim, 2004.
- ¹⁹ Souza, A. M.; Poppi, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte 1. *Química Nova* **2012**, *1*, 223. [CrossRef]
- ²⁰ Alves, B. S. F. Determinação e avaliação da bioacessibilidade *in vitro* de constituintes inorgânicos em frutas da região amazônica. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Pará. Instituto de Ciências Exatas e Naturais. Programa de Pós-Graduação em Química. Belém, 2013.
- ²¹ Andre, C. M.; Ghislain, M.; Bertin, P.; Oufir, M.; Herrera, M. R.; Hoffmann, L.; Hausman, J. F.; Larondelle, Y.; Evers, D. Andean potato cultivars (*Solanum tuberosum* L.) as a source of antioxidant and mineral micronutrients. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2007**, *55*, 366. [CrossRef] [PubMed]
- ²² Bibak, A.; Stürup, S.; Haahr, V.; Gundersen, P.; Gundersen, V. Concentrations of 50 major and trace elements in danish agricultural crops measured by inductively coupled plasma mass spectrometry. 3. potato (*Solanum tuberosum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1999**, *47*, 2678. [CrossRef] [PubMed]
- ²³ Laursen, K. H.; Schjoerring, J. K.; Olesen, J. E.; Askegaard, M.; Halekoh, U.; Husted, S. Multielemental fingerprinting as a tool for authentication of organic wheat, barley, faba bean, and potato. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2011**, *59*, 4385. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁴ Ramos, S. J.; Yuan, Y.; Faquin, V.; Guilherme, L. R. G.; Li, L. Evaluation of Genotypic Variation of Broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) in Response to Selenium Treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2011**, *59*, 3657. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁵ Glahn, R. P.; Cheng, Z.; Welch, R. M. Comparison of iron bioavailability from 15 rice genotypes: studies using an *in vitro* digestion/caco-2 cell culture model. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2002**, *50*, 3586. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁶ Nassar, N. M. A.; Barbosa, I. S.; Haridassan, M.; Ortiz, R.; Gomes, P. T. C. Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) genetic resources: a case of high iron and zinc. *Genetic Resources and Crop Evolution* **2010**, *57*, 287. [CrossRef]

- ²⁷ Kanwar, J. S.; Youngdahl, L. J. Micronutrient needs of tropical food crops. *Fertilizer Research* **1985**, *7*, 43. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Zuo, Y.; Zhang, F. Soil and crop management strategies to prevent iron deficiency in crops. *Plant Soil* **2011**, *339*, 83. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Human vitamin and mineral requirements*, Report of a joint FAO/WHO expert consultation, Bangkok, Thailand. 2001. [[Link](#)]
- ³⁰ Wu, C. Y.; Lu, L. L.; Yang, X. E.; Fenge, Y.; Wei, Y. Y.; Hao, H. L.; Stofella, P. J.; He, Z. L. Uptake, translocation, and remobilization of zinc absorbed at different growth stages by rice genotypes of different Zn densities. *Journal Agricultural and Food Chemistry* **2010**, *58*, 6767. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³¹ Pérez, E.; Gibert, O.; Rolland-Sabaté, A.; Jiménez, Y.; Sánchez, T.; Giraldo, A.; Pontoire, B.; Guilois, S.; Lahon, M. C.; Reynes, M.; Dufour, D. Physicochemical, functional, and macromolecular properties of waxy yam starches discovered from “Mapuey” (*Dioscorea trifida*) genotypes in the Venezuelan Amazon. *Journal Agricultural and Food Chemistry* **2011**, *59*, 263. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³² Luo, Z.; Cheng, W.; Chen, H.; Fu, X.; Peng, X.; Luo, F.; Nie, L. Preparation and properties of enzyme-modified cassava starch-zinc complexes. *Journal Agricultural and Food Chemistry* **2013**, *61*, 4631. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³³ Adewusi, S. R. A.; Ojumu, T. V.; Falade, O. S. The effect of processing on total organic acids content and mineral availability of simulated cassava-vegetable diets. *Plant Foods for Human Nutrition* **1999**, *53*, 367. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Oboh, G.; Akindahunsi, A. A. Biochemical changes in cassava products (flour & gari) subjected to *Saccharomyces cerevisiae* solid media fermentation. *Food Chemistry* **2003**, *82*, 599. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Leterme, P.; Buldgen, A.; Estrada, F.; Londoño, A. M. Mineral content of tropical fruits and unconventional foods of the Andes and the rain forest of Colombia. *Food Chemistry* **2006**, *95*, 644. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Campos, M. F. de; Bicudo, S. J.; Ono, E. O. Influência da calagem e do zinco no desenvolvimento das raízes tuberosas da mandioca. *Revista Ceres* **2004**, *297*, 597. [[Link](#)]
- ³⁷ Ezeonu, F. C.; Musa, A.; Udedi, S. C.; Edeogu, O. C. Iron and Zinc status in soils, water and staple food cultivars in Itakpe, Kogi State of Nigeria. *The Environmentalist* **2002**, *22*, 237. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Ssemakula, G.; Dixon, A. Genotype X environment interaction, stability and agronomic performance of carotenoid-rich cassava clones. *Scientific Research and Essay* **2007**, *9*, 390. [[Link](#)]
- ³⁹ Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, R.; Gou, X.; Wang, H.; Wang, S. Temperature changes the dynamics of trace element accumulation in *Solanum tuberosum* L. *Climatic Change* **2012**, *112*, 655. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Valduga, E.; Tomicki, L.; Witschinski, F.; Colet, R.; Peruzzolo, M.; Ceni, G. C. Avaliação da aceitabilidade e dos componentes minerais de diferentes cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) após a cocção. *Alimentos e Nutrição* **2011**, *2*, 205. [[Link](#)]
- ⁴¹ Chukwuma, C. S. Evaluating baseline data for copper, manganese, nickel and zinc in rice, yam, cassava and guinea grass from cultivated soils in Nigeria. *Agriculture, Systems and Environment* **1995**, *53*, 47. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Lemos, V. A.; David, G. T. An on-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples. *Microchemical Journal* **2010**, *94*, 42. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Padovani, R. M.; Amaya-Farfán, J.; Colugnati, F. A. B.; Domene, S. M. A. Dietary reference intakes: aplicabilidade das tabelas em estudos nutricionais. *Revista de Nutrição* **2006**, *19*, 741. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Page, E. R. Studies in soil and plant manganese. II. The relationship of soil pH to manganese availability. *Plant and Soil* **1962**, *2*, 247. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Aref, F. Manganese, iron and copper contents in leaves of maize plants (*Zea mays* L.) grown with different boron and zinc

- micronutrients. *African Journal of Biotechnology* **2012**, *11*, 896. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Oluyemi, E. A.; Feuyit, G.; Oyekunle, J. A. O.; Ogunfowokan, A. O. Seasonal variations in heavy metal concentrations in soil and some selected crops at a landfill in Nigeria. *African Journal of Environmental Science and Technology* **2008**, *5*, 089. [[link](#)]
- ⁴⁷ Onianwa, P. C.; Adeyemo, A. O.; Idowu, O. E.; Ogabiela, E. E. Copper and zinc contents of Nigerian foods and estimates of the adult dietary intakes. *Food Chemistry* **2001**, *72*, 89. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Welch, R. M.; Graham, R. D. Agriculture: the real nexus for enhancing bioavailable micronutrients in food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2005**, *18*, 299. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁹ Sikora, E. & Cieslik, E. Correlation between the levels of nitrates and nitrites and the contents of iron, copper and manganese in potato tubers. *Food Chemistry* **1999**, *67*, 301. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, R.; Gou, X.; Wang, H.; Wang, S. Temperature changes the dynamics of trace element accumulation in *Solanum tuberosum* L. *Climatic Change* **2012**, *112*, 655. [[CrossRef](#)]