

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NAIARA DOS SANTOS BRANDÃO

**Aplicação de PCA para avaliação da similaridade de amostras de café
em pó produzidas na Bahia com base na composição mineral**

JEQUIÉ – BA

NOVEMBRO / 2023

NAIARA DOS SANTOS BRANDÃO

**Aplicação de PCA para avaliação da similaridade de amostras de café
em pó produzidas na Bahia com base na composição mineral**

Dissertação (em formato de artigo) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Química.

Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes (UESB).

Coorientador: Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva (IFBA/Porto Seguro).

JEQUIÉ – BA

NOVEMBRO / 2023

B817a Brandão, Naiara dos Santos.

Aplicação de PCA para avaliação da similaridade de amostras de café em pó produzidas na Bahia com base na composição mineral / Naiara dos Santos Brandão.- Jequié, 2024.
48f.

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação do Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes e coorientação do Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva)

1.Metais 2.MIP OES 3.PCA 4.Composição química dos alimentos
5.Café I.Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II.Título

CDD – 540

TERMO DE APROVAÇÃO

NAIARA DOS SANTOS BRANDÃO

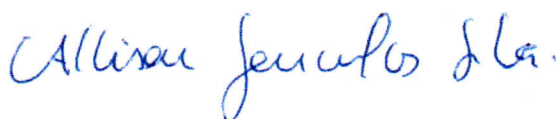
“Aplicação de PCA para avaliação da similaridade de amostras de café em pó produzidas na Bahia com base na composição mineral”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes
(UFBA, Salvador – BA, 2011)
(Orientador)



Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva
(UFBA, Salvador – BA, 2013)



Prof. Dr. Clayton Queiroz Alves
(UFBA, Salvador – BA, 2012)



Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra
(UFBA, Salvador – BA, 2006)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-graduação em Química em 06 / 11 / 2023

AGRADECIMENTOS

Ao meu Criador, por tamanha bondade para comigo. Que tudo retorne como honra e glória para Ti!

À minha família, em especial meus pais, Vivaldo e Marisa, meus irmãos, Neila, Orlando e Regivan, e meu sobrinho Fellipe, por tamanho suporte, compreensão, amor e torcida durante toda a minha vida, não tendo sido diferente nessa etapa.

Aos meus amigos por estarem comigo nessa caminhada, incentivando para que eu não desistisse e se alegrando nas minhas conquistas. Em especial a Gabriela, Elias, Hellen, Kakau, Evando, Tamile, Gislene, Sandra, Alex, Renata e Heyder, sem vocês teria sido muito mais desafiador.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes, não somente por tanto conhecimento transmitido, mas pelo seu tempo, excelência, compreensão e apoio. A convivência durante o curso sem dúvidas elevou a admiração pelo ser humano que é.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica III, em especial Vitor e Priscilla, por toda parceria, auxílio e direcionamentos essenciais durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valfredo Lemos pela concessão do espaço e insumos do Laboratório de Química Analítica (LQA) para desenvolvimento de parte deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva, do Instituto Federal da Bahia – *campus* Porto Seguro, pela coorientação e disponibilidade de tempo e conhecimento para a realização das análises utilizando o MIP OES.

Ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (PGQUI/UESB) pela oportunidade e por todo o excelente suporte prestado durante todo o curso, bem como ao excepcional corpo docente do programa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela concessão da bolsa de mestrado durante os primeiros três meses do curso.

Certamente a Tua bondade e o Teu amor ficarão comigo enquanto eu viver.

Salmos 23:6 NTLH

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Local de plantio do café onde foi adquirida uma das amostras de café em pó.	13
Figura 2.	Gráfico de barras com as concentrações dos elementos nas amostras de café em pó.	18
Figura 3.	Screen-plot para os dados provenientes da análise elementar das amostras de café em pó.	27
Figura 4.	Gráficos dos escores (a) e loadings (b) obtidos para a análise por PC1 <i>versus</i> PC2.	28
Figura 5.	Gráficos dos escores (a) e loadings (b) obtidos para a análise por PC1 <i>versus</i> PC3.	28
Figura 6.	Gráficos dos escores (a) e loadings (b) obtidos para a análise por PC1 <i>versus</i> PC4.	28

LISTA DE TABELAS

		Pág.
Tabela 1.	Determinação de metais em amostras de café utilizando técnicas espectrométricas.	5
Tabela 2.	Linhas espectrais utilizadas para as medidas de emissão por MIP OES.	12
Tabela 3.	Descrição dos pontos de aquisição das amostras de café em pó.	13
Tabela 4.	Coeficientes de determinação e faixa dinâmica linear obtida usando MIP OES.	15
Tabela 5.	Figuras de mérito do método aplicado nas análises de amostras de café.	16
Tabela 6.	Concentrações dos elementos quantificados nas amostras de café em pó.	17
Tabela 7.	Elementos quantificados nas amostras de café em pó em ordem decrescente de concentração.	19
Tabela 8.	Comparação dos valores obtidos para as amostras de café em pó com outros estudos reportados na literatura.	22
Tabela 9.	Valores para as correlações entre as componentes principais e variáveis das amostras de café.	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CV	Coeficiente de variação
DMA	Analizador direto de mercúrio, do inglês <i>Direct mercury analyzer</i>
DP	Desvio padrão
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame atomic absorption spectrometry</i>
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, do inglês <i>Graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
HCA	Análise hierárquica de cluster, do inglês <i>Agglomerative hierarchical clustering</i>
HG AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês <i>Hydride generation atomic absorption spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, do inglês <i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MIP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas, do inglês <i>Microwave-induced plasma optical emission spectrometry</i>
PC	Componente Principal, do inglês <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de Componentes Principais, do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
R²	Coeficiente de determinação

Aplicação de PCA para avaliação da similaridade de amostras de café em pó produzidas na Bahia com base na composição mineral

Autora: Naiara dos Santos Brandão

Orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

Coorientador: Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva

RESUMO: O café é uma bebida amplamente consumida em todo o mundo, e o estudo da sua composição elementar pode ser utilizado como uma ferramenta para avaliação da qualidade e da genuinidade do produto, visto que estas dependem de fatores naturais e antrópicos. O objetivo desta pesquisa foi a determinação de metais em amostras de café em pó oriundas de diferentes regiões produtoras na Bahia e utilizar a Análise de Componentes Principais (PCA) como ferramenta para avaliação da similaridade das amostras com base na composição mineral. As amostras foram preparadas utilizando um método de decomposição ácida previamente otimizado e validado. A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES), também validada previamente, foi utilizada para quantificar os elementos Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn. As concentrações médias encontradas de cada um dos metais para as diferentes amostras estão aproximadamente nos mesmos intervalos, com exceção dos valores médios encontrados para o Al na amostra de Itiruçu ($556,53 \mu\text{g g}^{-1}$) e de Barra da Estiva ($163,57 \mu\text{g g}^{-1}$) e para o Fe de Barra da Estiva ($255,06 \mu\text{g g}^{-1}$), que foram superiores às demais localidades. Para todas as amostras, os elementos com maiores concentrações foram o Mn, Fe, Al, Zn e Cu; e as menores concentrações para os elementos Cr, Ni, Co e V. Na avaliação por PCA, as duas principais componentes (PC1 e PC2) foram responsáveis por explicar 65,41% da variância dos dados e a soma das quatro primeiras PCs explicaram 91,17% da variância total. Os valores encontrados neste estudo estão de acordo com outros estudos para amostras da mesma natureza. Tais resultados fornecem e agregam informações nutricionais relevantes sobre o café produzido na Bahia.

Palavras-chave: Metais, MIP OES, PCA, composição química dos alimentos, café.

Application of PCA to evaluate the similarity of powdered coffee samples produced in Bahia based on mineral composition

Autora: Naiara dos Santos Brandão

Orientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

Coorientador: Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva

ABSTRACT: Coffee is a beverage widely consumed throughout the world, and the study of its elemental composition can be used as a tool to assess the quality and genuineness of the product, as these depend on natural and anthropogenic factors. The objective of this study was to determine metals in coffee powder samples from different producing regions in Bahia and use Principal Component Analysis (PCA) as a tool to evaluate the similarity of samples based on mineral composition. Samples were prepared using a previously optimized and validated acid decomposition method. Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES), also previously validated, was used to quantify the elements Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V and Zn. The average concentrations found for each of the metals for the different samples are approximately in the same ranges, with the exception of the average values found for Al in the Itiruçu sample ($556.53 \mu\text{g g}^{-1}$) and Barra da Estiva ($163.57 \mu\text{g g}^{-1}$) and for the Fe of Barra da Estiva ($255.06 \mu\text{g g}^{-1}$), which were higher than the other locations. For all samples, the elements with the highest concentrations were Mn, Fe, Al, Zn and Cu; and the lowest concentrations for the elements Cr, Ni, Co and V. In the PCA evaluation, the two main components (PC1 and PC2) were responsible for explaining 65.41% of the data variance and the sum of the first four PCs explained 91.17% of the total variance. The values found in this study are consistent with those studies for samples of the same nature. Such results provide and add relevant nutritional information about coffee produced in Bahia.

Keywords: Metals, MIP OES, PCA, chemical composition of foods, coffee.

SUMÁRIO

	Pág.
APRESENTAÇÃO.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Técnicas instrumentais utilizadas para análise elementar em amostras de café	3
1.2 Análise de Componentes Principais.....	7
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivo geral.....	11
2.2 Objetivos específicos	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	12
3.1 Instrumentação.....	12
3.2 Reagentes e soluções.....	12
3.3 Aquisição das amostras.....	12
3.4 Preparo das amostras.....	14
3.5 Tratamento dos dados	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
4.1 Linearidade do método	15
4.2 Figuras de mérito do método aplicado.....	15
4.3 Análise das amostras de café em pó	17
4.4 Tratamento dos dados usando análise de componentes principais	25
5. CONCLUSÕES	30
6. PERSPECTIVAS.....	31
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

APRESENTAÇÃO

Esta Dissertação de Mestrado faz parte dos estudos desenvolvidos no âmbito do Projeto de Pesquisa denominado *Caracterização química e avaliação dos impactos causados por substâncias potencialmente tóxicas em amostras ambientais e alimentos provenientes da Bacia Hidrográfica do Rio de Contas*. Este projeto está cadastrado na Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UESB.

O trabalho de dissertação foi desenvolvido no Laboratório de Química Analítica III da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié. As análises utilizando a técnica de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) foram realizadas no Laboratório de Análises Ambientais do Extremo Sul da Bahia, em parceria com o Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva (IFBA/Porto Seguro).

Este trabalho foi escrito seguindo o formato de *Publicação*, conforme as orientações constantes no *Manual para Elaboração de Dissertações* do Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUI-UESB). A escrita da dissertação seguiu as instruções do periódico *Química Nova*, para submissão após as alterações sugeridas pela banca examinadora. O Periódico é enquadrado como estrato A4 na CAPES e Fator de Impacto de 0,8 (JCR 2022). O presente trabalho foi apresentado no evento nacional XIV Workshop de Quimiometria, realizado de 11 a 13 de setembro de 2023 em João Pessoa-PB.

Link para acesso ao Manual de dissertações do PGQUI:

http://www2.uesb.br/ppg/ppgquimica/wp-content/uploads/2018/09/Manual-para-elabora%C3%A7%C3%A3o-de-disserta%C3%A7%C3%A3o-Vers%C3%A3o-Final-_01.04.pdf

1. INTRODUÇÃO

O café é uma bebida amplamente consumida em todo o mundo, não somente pelo seu efeito estimulante resultante da presença da cafeína, como também pelo sabor e aroma agradáveis, diversidade fitoquímica e efeitos benéficos à saúde.¹ Pertence ao gênero *Coffea* (família Rubiaceae) que, apesar de possuir mais de noventa espécies diferentes, somente duas delas são amplamente cultivadas e apresentam valor econômico: *Coffea arábica* (aproximadamente 60% da produção mundial) e *Coffea canephora*, também conhecida como robusta.²

O Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo que em 2022 exportou o grão para 142 países, atingindo o maior valor já registrado na série histórica do produto. Além disso, aproximadamente 2,24 milhões de hectares foram destinadas para o cultivo das espécies arábica e robusta no país. O estado de Minas Gerais apresenta a maior área em produção do café, responsável por 60% de toda a área cultivada do país, seguida por Espírito Santo, São Paulo e Bahia.³

O fruto do café é a parte de interesse para consumo e para fins comerciais. Os grãos verdes, resultantes do fruto seco e descascado, são submetidos à torrefação em altas temperaturas, que ocasiona na obtenção do aroma característico, mudança na coloração e na composição química, em especial da fração de espécies voláteis.^{1,4} Além disso, o conteúdo químico disponível na bebida consumida dependerá do tipo de preparo utilizado. Por exemplo, considerando o preparo da bebida usando café moído ou solúvel, a lixiviabilidade dos elementos é diferente.^{5,6}

Informações da composição elementar do café podem ser utilizadas como uma ferramenta para avaliação da qualidade e da genuinidade do produto, visto que estas dependem de fatores naturais e antrópicos, como, por exemplo, o tipo de café, o ambiente de cultivo, o manejo na produção e o processamento, armazenamento e embalagem utilizados.¹

Na composição elementar do café podem estar presentes macro e microelementos essenciais (Ca, Mg, Fe, Co, Cu, Mn, Zn, etc.), bem como elementos tóxicos (As, Cd, Hg e Pb) decorrentes da poluição do solo e água e do uso de fertilizantes inorgânicos e pesticidas que influenciam no teor de elementos tóxicos presentes.² A toxicidade está associada ao excesso da concentração ingerida pelos seres humanos através das diversas vias, podendo levar a danos nos órgãos vitais, habilidades cognitivas e sistema reprodutivo.⁷ Tendo características acumulativas no solo, a absorção dos

elementos pela planta depende de fatores como a sensibilidade da espécie vegetal, a intensidade da exposição, o tipo de espécie envolvida e sua especiação bem como as características físico-químicas do solo.⁸

1.1 Técnicas instrumentais utilizadas para análise elementar em amostras de café

Tendo em vista o alto consumo mundial e a variedade nutricional do café, o estudo da composição química dessa matriz torna-se cada vez mais importante. Para atender a essa demanda, diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas na quantificação ou caracterização elementar em amostras de café. Dentre elas, pode-se citar a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), analisador de mercúrio direto (DMA), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), os métodos eletroanalíticos como a voltametria, potenciometria, entre outros. Os métodos instrumentais, apesar de exigirem um maior investimento em equipamentos de elevado custo e manutenção, são compensados pelas vantagens como maior sensibilidade, versatilidade, boa exatidão e precisão, fácil automação, aplicação em diferentes campos da ciência, ampla faixa linear, etc.

Dentre as técnicas supracitadas, MIP OES surge como uma interessante alternativa para análises elementares, já que o uso do plasma como fonte de energia é sustentado por nitrogênio retirado do ar atmosférico, o que reduz significativamente os custos das análises.^{9,10} O desenvolvimento e utilização dos MIPs ocorreu a partir da década de 50, e desde então os avanços tecnológicos tem gerado grande aceitação e um crescente número de estudos utilizando a técnica em diferentes campos: alimentício^{11,12,13}, farmacêutico^{14,15}, ambientais^{16,17,18}, combustíveis^{19,20,21}, fertilizantes^{22,23}, geológico^{24,25}, entre outros.²⁶

O sistema de introdução de amostras usado no MIP OES é muito semelhante ao de um instrumento convencional ICP OES. Amostras em meio aquoso ou na forma de gases podem ser injetadas diretamente no instrumento, enquanto que para amostras sólidas é necessário que elas estejam em forma de solução. Como a temperatura de excitação do plasma de micro-ondas é um pouco inferior ao do ICP convencional, a maior parte das espécies excitadas estarão no estado atômico. Os limites de detecção obtidos

para MIP OES são melhores do que aqueles relatados para FAAS para vários elementos e quase equivalentes aos obtidos por ICP OES, em muitos casos com faixas dinâmicas lineares mais longas. As interferências espectrais e não-espectrais são muito semelhantes às da técnica ICP OES. Essa técnica mostrou-se muito promissora para análises de rotina, apresenta capacidade multi-elementar, relativamente barata, baixo custo de manutenção, bom poder de detecção e boa velocidade de operação.²⁷

A Tabela 1 resume algumas aplicações de técnicas espectrométricas, baseadas tanto na emissão quanto na absorção de radiação eletromagnética, para análise da concentração de vários elementos em amostras de café. Quando se determina a concentração de vários elementos em diferentes amostras, o que gera um volume de dados maior, é interessante realizar o tratamento de dados utilizando ferramentas multivariadas, como a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*, PCA).

Tabela 1: Determinação de metais em amostras de café utilizando técnicas espectrométricas.

Analitos	Amostra	Técnica analítica	Objetivo do estudo	Referência
Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn	Café em infusão	MIP OES	Combinar análise de diluição padrão com MIP OES para determinação de elementos em bebidas.	28
Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sn e Zn	Café solúvel	ICP OES	Determinar o conteúdo nutricional e tóxico em 21 amostras do Brasil. PCA e HCA foram usados para investigação da variabilidade e classificação de grupos.	29
Ca, Fe, K, Mg e Na Al, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb e Sr	Cafés em pó e instantâneo	FAAS ICP OES	Comparar três diferentes tratamentos de amostras para análise elementar.	30
Ca, Fe e Zn	Café em grão	FAAS	Desenvolver um método analítico com base na amostragem em suspensão.	31
Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn	Café em grãos, em pó e instantâneo	MIP OES	Avaliar as concentrações de alguns metais pesados em 18 tipos de café, chá e cacau disponíveis comercialmente na cidade de Misurata, na Líbia.	32

Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Zn	Café em pó e em infusão	FAAS	Comparar os níveis de metais essenciais e não essenciais entre café em pó etíope comercialmente disponível e suas infusões	4
Pb	Café em infusão	GFAAS	Desenvolver um método rápido e eficiente para a determinação direta de chumbo em bebidas de café.	33
Ca, Cd, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb	Café em grãos torrados	FAAS	Determinar os níveis de metais essenciais e não essenciais em grãos de café torrados de regiões da Etiópia.	34
Ni	Café em infusão	FAAS	Determinar níquel em níveis traços através do desenvolvimento de um método analítico seletivo e sensível.	35
Hg	Café em grãos verdes	DMA	Estabelecer o perfil elementar e a proveniência de amostras de café coletadas em onze regiões produtoras de café da Etiópia.	36

DMA: Analisador direto de mercúrio; FAAS: Espectrometria de absorção atômica com chama; GFAAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite; HCA: Análise hierárquica de cluster; ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente; MIP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas; PCA: Análise de Componentes Principais.

1.2 Análise de Componentes Principais

A quimiometria é uma disciplina da química que utiliza métodos estatísticos e matemáticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para prover o máximo de informação química com a análise dos resultados obtidos.³⁷

Dentre as subáreas da quimiometria destaca-se o planejamento de experimentos, a calibração multivariada e o reconhecimento de padrões. Na área de reconhecimento de padrões, a partir de uma vasta gama de informações tais como medidas espectrais ou químicas sobre uma série de objetos, pretende-se encontrar agrupamentos de amostras (objetos) que apresentam similaridades entre si e, assim, detectar tendências nos dados. É possível também detectar amostras anômalas, denominadas *outliers*. Nesse contexto, a análise de componentes principais é a base para diversos métodos de reconhecimento de padrões e é um dos métodos mais empregados na quimiometria.³⁸

A técnica de PCA foi inicialmente descrita por Pearson (1901) e um aprimoramento usando uma descrição de métodos computacionais práticos foi feito por Hotelling em 1933. O uso desta ferramenta foi ampliada com o desenvolvimento da informática e dos pacotes estatísticos. PCA é uma técnica multivariada de modelagem da estrutura de covariância que transforma linearmente um conjunto de variáveis originais inicialmente correlacionadas entre si em um conjunto consideravelmente reduzido de variáveis não correlacionadas.³⁹

A aplicação de PCA reduz a dimensionalidade do conjunto original de dados, preservando a maior quantidade de variância possível. Essa redução é feita através da obtenção de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs), e mantém a maior parcela da informação original. Tais componentes são independentes entre si e são organizadas em ordem decrescente de importância.⁴⁰

A PCA permite a observação gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o quantitativo de amostras e variáveis é grande. O uso desse algoritmo aumenta a compreensão do conjunto de dados, examinando a ausência ou presença de agrupamentos naturais entre as amostras. É um método exploratório ou não supervisionado, visto que nenhuma informação com relação à identidade das amostras é considerada. Os gráficos obtidos descrevem as amostras em um sistema cartesiano onde os eixos são as PCs e permitem a interpretação multivariada por meio de gráficos bi ou tridimensionais. Tais gráficos contêm informações que expressam as inter-relações existentes entre as variáveis, melhorando a interpretação multivariada do comportamento

das amostras.⁴¹ Com a aplicação da PCA é possível obter informações latentes que não seriam observadas através de um tratamento univariado.

As etapas de análise compreende a organização da matriz de correlação, a extração de um conjunto de fatores dessa matriz, a determinação do número de fatores e a rotação desses fatores para aumentar a sua interpretabilidade.⁴²

Em uma PCA, o agrupamento das amostras define a disposição dos dados através de gráficos de loadings e scores, cujos eixos são componentes principais. Os loadings fornecem a composição das PCs em relação às variáveis, enquanto os scores fornecem essa mesma composição em relação às amostras. O estudo de loadings e scores conjuntamente também permite estimar a influência de cada variável em cada amostra.⁴³

O uso da composição química elementar dos alimentos para investigar a similaridade entre amostras utilizando métodos de reconhecimento de padrões é bastante explorado, com a intenção de garantir a autenticidade desses produtos. As questões relacionadas com a autenticação de alimentos têm estimulado as pesquisas para avaliar problemas de contaminação, adulteração e utilização indevida de organismos geneticamente modificados. Além disso, a carência de informações confiáveis associadas à composição química presente nos rótulos também tem impulsionado estudos voltados para a autenticação de alimentos. Portanto, o desenvolvimento de novas estratégias analíticas e o aperfeiçoamento das ferramentas estatísticas para tratamento de dados possibilita a atuação do químico na área de reconhecimento de padrões.⁴⁴

Nesse contexto, Santos *et al.* (2010) avaliaram a disponibilidade de elementos tóxicos (Cr, Ni, Cd e Pb) em cafés produzidos por agriculturas orgânica, tradicional e tecnológica no sudoeste da Bahia utilizando ICP OES. A PCA foi realizada para os dados obtidos de amostras de tecidos de café (folhas e frutos) coletados em quatro fazendas com diferentes formas de cultivo (orgânico, orgânico sombreado, tradicional e tecnológico). Os resultados do estudo sugerem que elementos tóxicos presentes nos fertilizantes utilizados na cafeicultura tradicional e tecnológica são fontes potenciais para provocar um aumento de metais tóxicos no solo da cultura, serem absorvidos pelas plantas e transmitido na cadeia alimentar.⁴⁵

Em outro estudo, Voica *et al.* (2016) fizeram a caracterização de trinta e sete amostras de café com base nas concentrações de dezesseis elementos, incluindo elementos tóxicos e essenciais, determinados por ICP-MS. A PCA e a Análise de Variância (ANOVA) foram usados para caracterizar o café com base na origem

geográfica ou para distinguir o café moído do solúvel. As correlações entre os elementos foram feitas por meio da correlação de Pearson.⁴⁶

Endaye *et al.* (2020) combinaram a análise multielementar com modelagem estatística por PCA para rastrear a origem dos grãos verde do café da região de Amhara, Etiópia. Um total de 120 amostras foram coletadas em quatro grandes zonas de cultivo e foram quantificados os elementos K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Na, Co, Ni, Zn, Si, Cr, Cd e Pb por ICP OES. Os elementos K, Mg, Ca e Na foram considerados os principais discriminadores entre as amostras. Os autores relataram que a composição elementar dos grãos de café verde pode ser utilizada como descritor químico na autenticação do café produzido na região de Amhara.⁴⁷

Muñiz-Valencia *et al.* (2014) determinaram os teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn em grãos de cafés torrados mexicanos de quatro estados produtores por ICP OES. Foram encontradas diferenças significativas nos teores de Ca, Mn, Na e Zn. A PCA utilizou as concentrações dos elementos para diferenciar a área cafeeira visualizando as tendências naturais na distribuição dos dados para os grupos considerados.⁴⁸

Em outro estudo, Anissa *et al.* (2023) determinaram por ICP-MS o conteúdo de Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em produtos de café adquiridos nas regiões Chlef na Argélia. Foram coletadas 44 amostras de diversas origens, formas e tipos de embalagens. A PCA indicou uma elevada correspondência entre a forma do café e os níveis de elementos traço, com as maiores concentrações encontradas nas amostras de café em pó, enquanto os níveis mais baixos foram observados em café em grãos. A PCA também revelou uma elevada relação entre os níveis de elementos com as embalagens utilizadas. Segundo os autores, as amostras acondicionadas em cápsulas contêm altas concentrações de Cu, Co, Zn, Mn e Al, as amostras de café em pó embaladas em caixas contêm principalmente As, Pb, Cr e Cd, enquanto que as amostras armazenadas em garrafas de vidro e a granel contêm concentrações muito baixas dos elementos.⁴⁹

Um estudo para determinar as concentrações de Ag, Al, As, B, Ca, Cu, Fe, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb e Zn em 25 amostras de café foi realizado por Petrović *et al.* (2020).⁵⁰ Três diferentes tipos de café (tradicional, expresso e instantâneo), oriundos da Sérvia, Brasil, República Checa, Eslovênia, Hungria, Polônia, Romênia e França foram adquiridas em mercados dos Balcãs Ocidentais. As amostras foram submetidas ao processo de infusão de maneira tradicional, sem adição de açúcar, e a quantificação foi feita por ICP OES. Resultados mostraram que as amostras de café são geralmente ricas em potássio e cálcio. Por outro lado, em termos de metais potencialmente tóxicos, as

concentrações estimadas estavam em quantidades permitidas em todas as amostras investigadas. Resultados da análise por PCA mostraram que não há evidências claras de correlação entre os tipos de café e o país de origem.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostras de café em pó oriundas de diferentes regiões produtoras na Bahia e utilizar a Análise de Componentes Principais como ferramenta para avaliação da similaridade das amostras com base na composição mineral quantificada por MIP OES.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Aplicar uma metodologia usando MIP OES para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn em amostras de café em pó oriundas das regiões Sudoeste e Chapada Diamantina, Bahia.
- ❖ Avaliar a similaridade das amostras de café em pó com base na composição elementar usando a técnica multivariada PCA.
- ❖ Fornecer informações nutricionais sobre o café produzido na Bahia.
- ❖ Comparar os resultados obtidos com outros reportados na literatura para amostras de café.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação

A determinação multielementar dos metais foi realizada usando o MIP OES modelo 4210 (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália), modo axial, equipado com nebulizador OneNeb, câmara de nebulização ciclônica concêntrica de duplo passo em vidro, tocha de quartzo, monocromador tipo Czerny-Turner e detecção usando dispositivo de carga acoplada (CCD). O plasma foi gerado usando gás nitrogênio obtido a partir do ar atmosférico através de um gerador de N₂ (modelo 4107 Agilent). As linhas analíticas espectrais utilizadas estão apresentadas na Tabela 2. Para realização das análises foi utilizado um método previamente validado já operado em rotina.

Tabela 2: Linhas espectrais utilizadas para as medidas de emissão por MIP OES.

Elemento	Linha analítica (nm)	Elemento	Linha analítica (nm)
Al	396,152	Mn	403,076
Co	340,512	Ni	352,454
Cr	425,433	Pb	405,781
Cu	324,754	V	437,923
Fe	371,993	Zn	213,857

3.2 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados nos ensaios foram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, EUA; resistividade de 18,2 MΩ cm). As soluções de ácido nítrico foram preparadas através de diluição a partir da solução estoque 65% (Merck, Darmstadt, Alemanha). Solução de peróxido de hidrogênio 30% (Synth, Brasil) foi utilizada na etapa de digestão. Solução padrão de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn para calibração foi preparada a partir de solução estoque multielementar (1000 mg mL⁻¹, Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA). Vidrarias convencionais de laboratório, previamente descontaminadas com HNO₃ 10% por 24 h, foram utilizadas.

3.3 Aquisição das amostras

As amostras de café em pó foram adquiridas em supermercados ou diretamente com produtores de cidades das regiões Sudoeste e Chapada Diamantina, Bahia. Apenas para nível de comparação, uma amostra processada em indústria localizada em Salvador

foi adquirida em supermercado. Certamente o grão que originou essa amostra de café em pó não foi cultivado em Salvador, visto que o município não tem histórico de produção desse alimento, mas há indústrias de processamento do café. A Figura 1 apresenta um dos locais de produção do grão que originou o café em pó e a Tabela 3 apresenta uma descrição dos pontos de coleta.

Figura 1. Local de plantio do café onde foi adquirida uma das amostras de café em pó.



Fonte: própria.

Tabela 3: Descrição dos pontos de aquisição das amostras de café em pó.

Município de aquisição das amostras	Café (espécie)	Informações adicionais
Barra da Estiva	Arábica	Produção de agricultura familiar / aquisição diretamente com o produtor
Barra do Choça	Arábica	Café com propósito orgânico / aquisição em supermercado
Brumado	Sem informação no rótulo	Processamento industrial em larga escala / aquisição em supermercado
Ibicoara	Arábica	Café agroecológico / torra artesanal / aquisição em supermercado
Itapetinga	Sem informação no rótulo	Processamento industrial em larga escala / aquisição em supermercado
Itiruçu	Sem informação no rótulo	Processamento industrial em larga escala / aquisição em supermercado
Ituaçu	Arábica	Produção de agricultura familiar / aquisição em supermercado
Maracás	Arábica	Produção de agricultura familiar / aquisição diretamente no local de plantio
Poções	Arábica	Produção de agricultura familiar / aquisição em feira livre
Salvador	Arábica	Processamento industrial em larga escala / aquisição em supermercado

3.4 Preparo das amostras

Essa dissertação utilizou um método de preparo da amostra já otimizado e validado em outro estudo de dissertação associado ao mesmo projeto de pesquisa.⁵¹

No método, aproximadamente 0,2000 g da amostra de café em pó foi pesado em copos de teflon. À amostra foi adicionado 2,25 mL de água ultrapura, 1,75 mL de ácido nítrico 7,0 mol L⁻¹ e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30%, sendo tampado logo em seguida. A mistura foi então colocada em bombas de aço e submetida à estufa durante 3,5 horas, em temperatura de 150 ± 10 °C. Após esse período, esperou-se o resfriamento dos digeridos e avolumou-se com água ultrapura (volume final = 10,0 mL). A solução final foi armazenada em geladeira até o momento da análise por MIP OES.

3.5 Tratamento dos dados

O tratamento estatístico dos dados de concentrações dos elementos obtidos por MIP OES nas amostras de café em pó foi realizado usando Análise de Componentes Principais. Foram utilizados os softwares Excel[®] para cálculo dos parâmetros estatísticos básicos e Statistica[®] 12 para a análise multivariada dos dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Linearidade do método

Após o preparo das amostras de café em pó, foi feita a quantificação de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn usando a técnica MIP OES. As intensidades referentes a cada elemento foram tratadas em planilha eletrônica e as concentrações dos elementos nas amostras foram calculadas através da regressão linear por meio dos métodos dos mínimos quadrados. Nesse método é possível obter a equação da regressão linear e o coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 4). Valores de R^2 maiores que 0,99 indicam boa linearidade.⁵² Para o estudo, os coeficientes de correlação foram superiores a 0,9988, o que implica boa linearidade das curvas.

Tabela 4: Coeficientes de determinação e faixa dinâmica linear obtida usando MIP OES.

Elemento	Equação	R^2	Faixa dinâmica linear
Al	$Y = 58127 \cdot \text{Conc} + 16,23$	0,9989	LQ – 6,25 mg/L
Co	$Y = 636190,9 \cdot \text{Conc} + 2,73$	0,9997	LQ – 1,25 mg/L
Cr	$Y = 84553,6 \cdot \text{Conc} + 21981,5$	0,9998	LQ – 1,25 mg/L
Cu	$Y = 178295 \cdot \text{Conc} + 108,95$	0,9996	LQ – 1,25 mg/L
Fe	$Y = 28436,8 \cdot \text{Conc} + 1,0867$	0,9993	LQ – 12,5 mg/L
Mn	$Y = 42112,9 \cdot \text{Conc} + 156,313$	0,9995	LQ – 1,0 mg/L
Ni	$Y = 251605 \cdot \text{Conc} + 102,63$	0,9996	LQ – 6,25 mg/L
V	$Y = 246616,4 \cdot \text{Conc} + 1,94$	0,9994	LQ – 1,0 mg/L
Zn	$Y = 399732 \cdot \text{Conc} + 1245,89$	0,9990	LQ – 6,25 mg/L

4.2 Figuras de mérito do método aplicado

As figuras de mérito foram obtidas de um método já em operação para análises em meio aquoso e estão apresentadas na Tabela 5. Nesta tabela estão apresentados os parâmetros: limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), precisão e exatidão.

Tabela 5. Figuras de mérito do método aplicado nas análises de amostras de café.

Analito	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	Precisão (RSD %)		Exatidão (% recuperação)		
			Repetibilidade (n = 4)	Intermediária (n = 15)	Adição 1	Adição 2	Adição 3
Al	0,0060	0,0182	0,26 – 1,54	0,37 – 0,91	71	105	108
Co	0,0469	0,1420	0,86 – 2,10	0,21 – 3,01	88	92	85
Cr	0,0045	0,0135	0,34 – 2,92	0,46 – 1,74	80	97	96
Cu	0,0107	0,0323	0,18 – 1,74	0,24 – 0,80	74	80	79
Fe	0,0226	0,0683	0,25 – 1,70	0,04 – 0,91	74	96	94
Mn	0,0066	0,02006	0,94 – 3,08	0,71 – 2,98	78	94	85
Ni	0,0014	0,0043	0,10 – 1,16	0,55 – 1,01	110	100	99
Pb	0,0016	0,0048	0,10 – 1,62	0,51 – 6,81	75	95	94
V	0,0042	0,0128	0,74 – 3,16	0,61 – 3,74	93	86	79
Zn	0,0090	0,0271	0,42 – 0,60	0,13 – 0,70	82	88	88

Adição 1: 0,25 mg L⁻¹ para o Fe; 0,13 mg L⁻¹ para Al, Ni, Pb, V e Zn; 0,03 mg L⁻¹ para Co, Cr, Cu e Mn.

Adição 2: 4,0 mg L⁻¹ para o Fe; 2,5 mg L⁻¹ para Al, Ni, Pb, V e Zn; 0,4 mg L⁻¹ para Co, Cr, Cu e Mn.

Adição 2: 12,5 mg L⁻¹ para o Fe; 6,5 mg L⁻¹ para Al, Ni, Pb, V e Zn; 6,25 mg L⁻¹ para Co, Cr, Cu e Mn.

4.3 Análise das amostras de café em pó

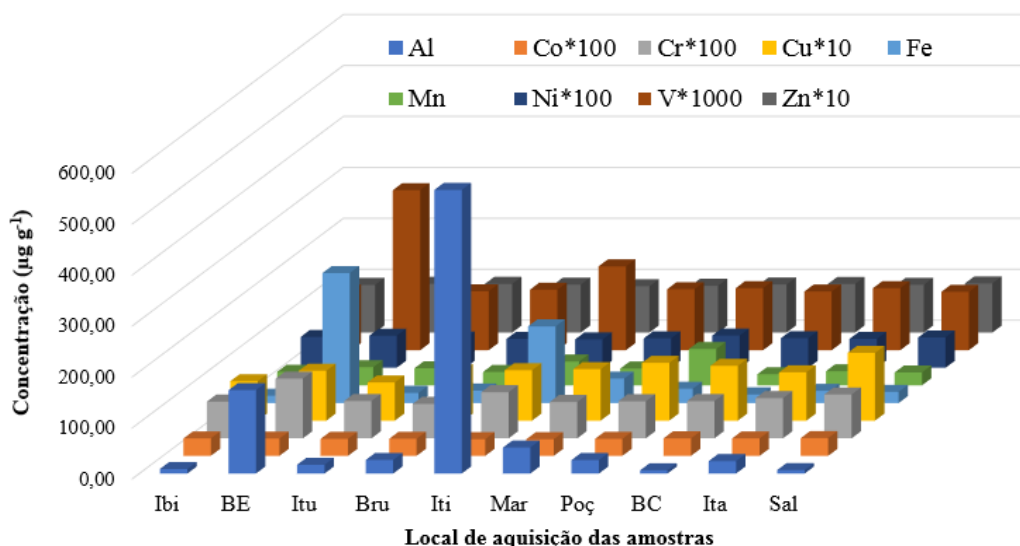
Os resultados das análises obtidas por MIP OES, representados como média, desvio padrão e coeficiente de variação estão apresentados na Tabela 6 e como gráfico de barras, na Figura 2. Os resultados para o elemento Pb não foram apresentados porque os valores estavam abaixo do LQ da técnica para este elemento. Valores baixos encontrados para Pb representa uma informação relevante, visto que o Pb é um elemento altamente tóxico.

Tabela 6: Concentrações dos elementos quantificados nas amostras de café em pó.

Amostra	Estatística básica	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)								
		Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Zn
Barra da Estiva	Média	163,57	0,3401	1,17	9,79	255,06	35,67	0,6282	0,3140	9,57
	DP	4,72	0,0010	0,04	0,14	17,93	0,54	0,0049	0,0189	0,04
	CV (%)	2,89	0,2899	3,60	1,45	7,03	1,52	0,7754	6,0250	0,38
Barra do Choça	Média	6,32	0,3450	0,73	10,76	16,92	21,99	0,5813	0,1154	9,53
	DP	0,16	0,0028	0,01	0,19	0,58	0,57	0,0031	0,0004	0,10
	CV (%)	2,54	0,8137	0,78	1,73	3,41	2,60	0,5394	0,3051	1,00
Brumado	Média	26,57	0,3370	0,68	9,68	24,42	26,42	0,5676	0,1186	9,40
	DP	2,20	0,0037	0,03	0,05	0,47	0,62	0,0017	0,0003	0,08
	CV (%)	8,27	1,1053	3,72	0,50	1,92	2,36	0,3007	0,2348	0,84
Ibicoara	Média	8,62	0,3434	0,72	7,74	14,26	26,49	0,6062	0,1152	9,49
	DP	0,53	0,0056	0,02	0,42	0,59	0,40	0,0158	0,0025	0,22
	CV (%)	6,17	1,6225	2,79	5,47	4,13	1,50	2,5994	2,1976	2,31
Itapetinga	Média	24,47	0,3442	0,79	9,48	23,89	27,89	0,5664	0,1216	9,36
	DP	1,58	0,0008	0,02	0,13	1,86	0,44	0,0036	0,0001	0,04
	CV (%)	6,47	0,2264	2,85	1,32	7,79	1,57	0,6411	0,0452	0,45
Itiruçu	Média	556,53	0,3276	0,91	9,90	150,45	46,86	0,5564	0,1645	9,08
	DP	19,46	0,0012	0,01	0,07	2,16	1,19	0,0049	0,0028	0,04
	CV (%)	3,50	0,3797	0,53	0,71	1,44	2,54	0,8832	1,7203	0,46
Ituaçu	Média	17,14	0,3349	0,73	7,51	19,98	33,54	0,5731	0,1156	9,55
	DP	1,19	0,0013	0,06	0,12	0,47	0,60	0,0008	0,0002	0,07
	CV (%)	6,92	0,3965	8,74	1,59	2,33	1,80	0,1376	0,2016	0,69
Maracás	Média	51,04	0,3274	0,71	10,11	48,04	33,15	0,5768	0,1197	9,17
	DP	2,05	0,0006	0,03	0,49	4,15	0,90	0,0015	0,0005	0,08
	CV (%)	4,01	0,1921	4,83	4,85	8,64	2,70	0,2594	0,4075	0,83
Poções	Média	26,49	0,3349	0,73	11,34	28,10	71,36	0,6320	0,1218	9,43
	DP	2,23	0,0012	0,01	0,73	1,13	0,71	0,0050	0,0007	0,01
	CV (%)	8,43	0,3546	1,60	6,44	4,00	0,99	0,7849	0,5526	0,16
Salvador	Média	6,78	0,3504	0,81	13,29	21,94	25,90	0,5956	0,1145	9,65
	DP	0,60	0,0029	0,05	0,41	3,71	1,56	0,0086	0,0025	0,05
	CV (%)	8,83	0,8313	6,74	3,10	16,90	6,14	1,4391	2,1428	0,55

DP: Desvio padrão; CV: Coeficiente de variação.

Figura 2. Gráfico de barras com as concentrações dos elementos nas amostras de café em pó.



Para o alumínio a maior concentração encontrada foi de 556,53 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a amostra de Itiruçu, seguida de 163,57 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a de Barra da Estiva. Já a menor concentração (6,32 $\mu\text{g g}^{-1}$) foi encontrada para a amostra de Barra do Choça. A concentração média obtida entre as amostras foi de 88,75 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para o elemento cobalto a maior concentração encontrada foi 0,35 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a amostra de Salvador, seguida de 0,34 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a de Barra do Choça. A menor concentração (0,32 $\mu\text{g g}^{-1}$) foi obtida para a amostra de Itiruçu. A concentração média entre as amostras foi de 0,34 $\mu\text{g g}^{-1}$. No caso do cromo, a amostra de Barra da Estiva apresentou a maior concentração (1,17 $\mu\text{g g}^{-1}$), seguida pela amostra de Itiruçu (0,91 $\mu\text{g g}^{-1}$). A amostra adquirida em Brumado obteve a menor concentração (0,68 $\mu\text{g g}^{-1}$). A concentração média obtida foi de 0,80 $\mu\text{g g}^{-1}$.

A amostra de Salvador obteve a maior concentração de cobre (13,29 $\mu\text{g g}^{-1}$), seguida pela amostra de Poções (11,34 $\mu\text{g g}^{-1}$). A menor concentração (7,51 $\mu\text{g g}^{-1}$) foi da amostra de Ituaçu. A concentração média obtida entre as amostras foi de 9,96 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para o ferro, as maiores concentrações foram de 255,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a amostra de Barra da Estiva e 150,45 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a de Itiruçu. A menor concentração (14,26 $\mu\text{g g}^{-1}$) foi para a amostra de Ibicoara. A concentração média obtida entre as amostras foi de 60,31 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Para o elemento manganês, uma concentração de 71,36 $\mu\text{g g}^{-1}$ no café adquirido em Poções foi encontrada como maior valor entre as cidades e 46,86 $\mu\text{g g}^{-1}$ como segundo maior valor para a amostra de Itiruçu. A menor concentração foi de 21,99 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a amostra de Barra do Choça e 34,88 $\mu\text{g g}^{-1}$ foi obtida como concentração média.

A maior concentração encontrada para o níquel foi de $0,63 \mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras de Barra da Estiva e Poções, seguida de $0,61 \mu\text{g g}^{-1}$ para a amostra de Ibicoara. A menor concentração ($0,56 \mu\text{g/g}$) foi encontrada para a amostra de Itiruçu e uma concentração média de $0,59 \mu\text{g g}^{-1}$ foi encontrada entre as amostras. Para o vanádio, a maior concentração encontrada foi de $0,31 \mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras de Barra da Estiva, seguida de $0,16 \mu\text{g g}^{-1}$ para as de Itiruçu. A menor concentração foi de $0,11 \mu\text{g g}^{-1}$ para a amostra de Salvador. A concentração média entre as amostras foi de $0,14 \mu\text{g g}^{-1}$. Por fim, a amostra adquirida em Salvador apresentou a maior concentração de zinco ($9,65 \mu\text{g g}^{-1}$), seguida pela amostra de Barra da Estiva ($9,57 \mu\text{g g}^{-1}$). Itiruçu apresentou a menor concentração ($9,08 \mu\text{g g}^{-1}$). A concentração média entre as amostras foi de $9,42 \mu\text{g g}^{-1}$.

No geral, as concentrações médias encontradas de cada um dos metais para as diferentes amostras estão aproximadamente nos mesmos intervalos, com exceção dos valores médios encontrados para o alumínio na amostra de Itiruçu ($556,53 \mu\text{g g}^{-1}$) e de Barra da Estiva ($163,57 \mu\text{g g}^{-1}$) e para o ferro de Barra da Estiva ($255,06 \mu\text{g g}^{-1}$), que foram superiores às demais localidades. Para todas as amostras, os elementos com maiores concentrações foram o manganês, ferro, alumínio, zinco e cobre; e as menores concentrações para os elementos cromo, níquel, cobalto e vanádio. A Tabela 7 apresenta os resultados organizados em ordem decrescente de concentração. É possível verificar que não há um padrão único obtido devido às diferenças na origem dessas amostras. A similaridade está presente apenas para os elementos encontrados em concentrações menores, sendo a sequência $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$ identificada em todas as amostras.

Tabela 7: Elementos quantificados nas amostras de café em pó em ordem decrescente de concentração.

Amostra	Elementos em ordem decrescente de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Barra da Estiva	$\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Barra do Choça	$\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Brumado	$\text{Al} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Ibicoara	$\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Itapetinga	$\text{Mn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Itiruçu	$\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Ituaçu	$\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Maracás	$\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Poções	$\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$
Salvador	$\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V}$

A variação da concentração dos metais no café em pó podem ocorrer devido a diferentes fatores naturais e antrópicos, dentre eles a deposição atmosférica, a composição química do solo, o manejo do cultivo, contaminações via água, fertilizantes, corretivos e defensivos utilizados no cultivo, pH do solo, até mesmo a proximidade das plantações a grandes centros e rodovias.⁵³ Além disso, pode-se considerar também a influência do maquinário utilizado no processamento e armazenamento, que, dependendo das condições de conservação e manutenção, podem contaminar o produto final.

Os metais são considerados potenciais contaminantes ambientais, porém alguns deles são essenciais para o desenvolvimento de plantas, animais e seres humanos. Os elementos cobre, manganês, zinco e níquel são essenciais para o desenvolvimento da cultura do café, sendo incrementado via solo ou via foliar, podendo ocasionar, portanto, a presença destes nos grãos.⁵⁴ Além disso, o cobre e o zinco são indispensáveis no metabolismo humano e participam de atividades enzimáticas, enquanto o ferro contribui significativamente nas reações celulares do organismo.⁵⁵ Dessa forma, para que os metais sejam considerados contaminantes e tóxicos são levados em consideração fatores como a dose, a via de exposição, bem como a idade, genética e estado nutricional dos indivíduos expostos.⁵⁶

Com os resultados obtidos, não foi possível verificar diferenças significativas nas concentrações dos elementos entre as amostras provenientes da produção de agricultura familiar daquelas de processamento industrial. Até mesmo as amostras das localidades que apresentaram maiores valores nas concentrações de alumínio e ferro (Barra da Estiva e Itiruçu) provêm, cada uma, dos diferentes tipos de processamento, não sendo possível justificar a discrepância dos valores dessas concentrações das demais amostras, se fazendo necessário posteriormente um estudo aprofundado nessas matrizes.

Em relação às demais localidades, a amostra processada em indústria localizada em Salvador, inserida para fins de comparação, visto que não está dentro da região de estudo, apresentou as maiores concentrações para os elementos cobalto, cobre e zinco, e a menor para o vanádio. Apesar disso, os valores das concentrações se encontram aproximadamente nos mesmos intervalos que as demais amostras.

Na legislação brasileira vigente não há limites máximos de consumo exigidos para os metais que foram analisados neste estudo. Porém, considerando os limites máximos permitidos que consta no decreto Nº 55.871, de 26 de março de 1965, revogado em 2019, para o cobre ($30,0 \mu\text{g g}^{-1}$), cromo ($0,10 \mu\text{g g}^{-1}$), níquel ($5,0 \mu\text{g g}^{-1}$) e zinco ($50,0 \mu\text{g g}^{-1}$)⁵⁷, os valores médios encontrados neste estudo para o cromo estão acima do limite

máximo permitido. Os demais elementos citados estão dentro dos valores máximos estabelecidos. Os valores das concentrações encontradas neste estudo foram comparados a valores descritos na literatura para os mesmos analitos em amostras de café, e estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Comparação dos valores obtidos para as amostras de café em pó com outros estudos reportados na literatura.

Referência	Característica da amostra	Técnica aplicada	Analito	Faixa de concentração encontrada, $\mu\text{g g}^{-1}$ (literatura)	Faixa de concentração encontrada, $\mu\text{g g}^{-1}$ (neste estudo usando MIP OES)
Oleszczuk <i>et al.</i> , 2007. ⁵⁸	Café em grãos verde (Brasil)	ICP OES	Co	0,1 – 0,3	0,33 – 0,35
			Cu	10,1 – 16,2	7,51 – 13,29
			Mn	15,7 – 32,0	21,99 – 71,36
Habte <i>et al.</i> , 2016. ³⁶	Café em grãos verde (Etiópia)	ICP OES ICP-MS	Al	4,23 – 173,4	6,32 – 556,53
			Co	0,019 – 0,061	0,33 – 0,35
			Cr	0,071 – 0,255	0,68 – 1,17
			Cu	13,2 – 16,9	7,51 – 13,29
			Fe	21,1 – 126,7	14,26 – 255,06
			Mn	12,6 – 24,0	21,99 – 71,36
			Ni	0,139 – 0,509	0,56 – 0,63
			V	0,005 – 0,102	0,11 – 0,31
Semen <i>et al.</i> , 2017. ²	Café em grãos verde (Turquia)	ICP-MS	Zn	3,0 – 8,27	9,08 – 9,65
			Al	4,56 – 45,28	6,32 – 556,53
			Co	0,09 – 0,25	0,33 – 0,35
			Cu	9,85 – 14,74	7,51 – 13,29
			Ni	0,27 – 0,81	0,56 – 0,63
Pohl <i>et al.</i> , 2022. ⁵⁹	Café pronto para consumo após infusão (Europa)	ICP OES	Zn	3,79 – 42,36	9,08 – 9,65
			Cu	0,0261 – 0,0450	7,51 – 13,29
			Fe	0,0331 – 0,175	14,26 – 255,06
			Mn	0,257 – 0,451	21,99 – 71,36
			Zn	0,0233 – 0,0948	9,08 – 9,65

Barbosa <i>et al.</i> , 2014. ⁶⁰	Café orgânico (Brasil)	ICP-MS	Al	3,8 – 16,4	6,32 – 556,53
			Co	0,0505 – 0,373	0,33 – 0,35
			Cr	1,1 – 1,8	0,68 – 1,17
			Mn	15,3 – 37,7	21,99 – 71,36
			Ni	0,22 – 0,99	0,56 – 0,63
			Zn	2,9 – 6,3	9,08 – 9,65
	Café convencional (Brasil)	ICP-MS	Al	8,3 – 118	6,32 – 556,53
			Co	0,0094 – 0,368	0,33 – 0,35
			Cr	1,0 – 1,7	0,68 – 1,17
			Mn	17,3 – 30,3	21,99 – 71,36
			Ni	0,06 – 0,96	0,56 – 0,63
			Zn	3,8 – 28,4	9,08 – 9,65
Jarošová <i>et al.</i> , 2014. ⁶¹	Café moído (Índia, Quênia, Honduras, Colômbia e Etiópia)	ICP-MS	Cr	0,02 – 0,85	0,68 – 1,17
			Cu	16,61 – 19,25	7,51 – 13,29
			Fe	23,91 – 47,75	14,26 – 255,06
			Mn	27,32 – 123,38	21,99 – 71,36
			Ni	0,07 – 3,69	0,56 – 0,63
			Zn	1,71 – 7,12	9,08 – 9,65
Voica, <i>et al.</i> , 2016. ⁴⁶	Sem identificação (vários países)	ICP-MS	Al	0,54 – 308,38	6,32 – 556,53
			Co	0,04 – 1,05	0,33 – 0,35
			Cr	0,90 – 57,02	0,68 – 1,17
			Cu	0,46 – 150,76	7,51 – 13,29
			Fe	5,90 – 520,75	14,26 – 255,06
			Mn	7,57 – 70,08	21,99 – 71,36
			Ni	0,22 – 12,25	0,56 – 0,63
			Zn	1,68 – 22,40	9,08 – 9,65

Albals <i>et al.</i> , 2021. ⁷	Café em grãos verde e torrado (Jordânia)	ICP-MS	Al	70,90 – 181,80	6,32 – 556,53
			Co	0,27 – 0,97	0,33 – 0,35
			Cr	2,03 – 4,06	0,68 – 1,17
			Cu	24,85 – 30,81	7,51 – 13,29
			Fe	132,20 – 196,0	14,26 – 255,06
			Mn	45,10 – 86,20	21,99 – 71,36
			Ni	0,75 – 2,67	0,56 – 0,63
			V	0,72 – 1,62	0,11 – 0,31
			Zn	5,99 – 10,57	9,08 – 9,65

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente; ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente;
MIP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma de micro-ondas.

Nos comparativos apresentados na Tabela 8 nota-se que as variações nas concentrações médias encontradas do alumínio e ferro também foram maiores para Habte *et al.* (2016), Barbosa *et al.* (2014), Voica *et al.* (2016) e Albals *et al.* (2021), indicando conformidade com este estudo. Tanto as concentrações elevadas do ferro quanto a do alumínio podem estar diretamente associadas ao pH do solo, já que em solos ácidos esses elementos tem maior disponibilidade para as plantas.

Pohl *et al.* (2022) realizaram análise das concentrações dos elementos cobre, ferro, manganês e zinco para o café pronto para consumo após infusão, sendo possível observar que os valores encontrados são bastante inferiores aos das amostras de café torrado e moído deste estudo. Isto é justificável considerando que a concentração dos elementos extraídos no processo de infusão aquosa da bebida sofre influência não somente das concentrações iniciais dos elementos presentes no café utilizado, como também das condições de preparação da bebida, da matriz do café e das características físicas e químicas dos elementos.⁶² O grau de lixiviabilidade dos elementos é diferente para cada elemento e para cada tipo de café, devido a fatores como a natureza e a força dos complexos de íons dos elementos formados com constituintes do café.¹

Barbosa *et al.* (2014) realizaram um estudo comparativo entre amostras de café de cultivo convencional e de cultivo orgânico, relatando que no geral os cafés convencionais apresentaram teores minerais mais elevados do que os cafés orgânicos. Considerando os elementos de estudo em comum, o alumínio nas amostras de café convencional apresentou teores superiores, enquanto o cobalto, cromo, manganês, níquel e zinco apresentaram valores próximos entre os dois tipos de amostras, sendo que estes valores também se encontram coerentes com os observados neste estudo.

4.4 Tratamento dos dados usando análise de componentes principais

Uma avaliação multivariada dos resultados obtidos após a determinação dos analitos por MIP OES (Tabela 6) foi realizada utilizando a análise por componentes principais. A realização deste tratamento matemático torna-se uma alternativa interessante para melhorar a compreensão e interpretação dos dados gerados, visto que aumenta a compreensão do conjunto de dados explorando a presença ou ausência de agrupamentos entre as amostras.⁶³

Inicialmente montou-se uma matriz de dados (10 amostras $\times$ 9 variáveis) contendo informações referentes às amostras de café dispostas em linhas e as informações referentes às variáveis (valores individuais de concentração dos elementos) dispostas em coluna.

O número de componentes principais que podem ser obtidos é igual ao número de variáveis disponíveis, sendo que neste trabalho foram nove (referente aos nove elementos: Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn). No entanto, a maior parte das informações está contida nas primeiras PCs e as demais podem ser descartadas, contribuindo significativamente para a redução da dimensionalidade dos dados. Para a seleção do número de PCs necessárias, são necessários alguns critérios, como por exemplo a percentagem da variância explicada, a magnitude do autovalor e a inflexão do gráfico screen-plot.⁶⁴

Na Tabela 9 estão apresentados os valores associados às correlações entre as variáveis e as quatro primeiras PCs. Considerou-se como contribuição significativa a variável com valor de correlação acima de 0,60, destacado em negrito na tabela.

Tabela 9: Valores para as correlações entre as componentes principais e variáveis das amostras de café.

Parâmetro	PC1	PC2	PC3	PC4
Al	0,673	0,577	0,097	-0,308
Co	-0,290	-0,802	0,231	-0,149
Cr	0,891	-0,341	0,205	-0,105
Cu	0,035	-0,365	-0,397	-0,821
Fe	0,979	-0,038	0,164	0,012
Mn	0,359	0,252	-0,858	0,088
Ni	0,322	-0,622	-0,552	0,350
V	0,916	-0,279	0,176	0,148
Zn	-0,113	-0,869	0,020	0,047

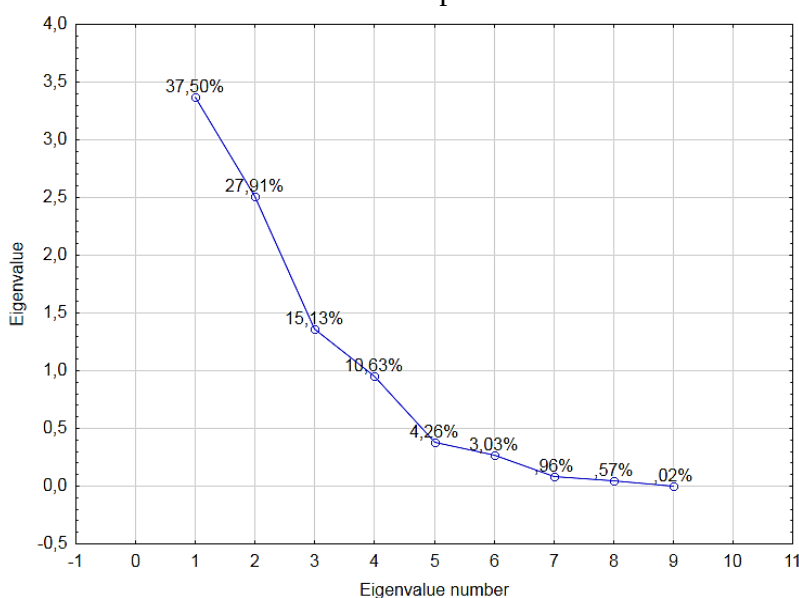
PC: Componente Principal.

As variáveis que mais contribuem na variância total (Al, Cr, Fe e V) apresentaram valores significantes na PC1, ressaltando que essa primeira componente principal representa 37,50% da variância dos dados. A segunda componente principal (PC2) é responsável por 27,91% dos dados, sendo o Co, Ni e Zn as variáveis que apresentam maiores valores na PC. A terceira componente principal (PC3) é responsável

por 15,13% da variância e está relacionada ao elemento Mn. Já a quarta componente principal (PC4) é responsável por apenas 10,63% dos dados e está relacionada ao elemento Cu. A soma das quatro primeiras PCs explica 91,17% da variância dos dados.

Outro critério aplicado foi o da inflexão do gráfico do screen-plot, que relaciona o número de PCs com seu autovalor. No screen-plot apresentado na Figura 3 observa-se que a inflexão ocorre na terceira PC. Entretanto, a análise realizada em conjunto com os valores para as correlações entre os componentes principais e variáveis, mostrou a necessidade da quarta PC para explicar a variância obtida para o elemento cobre. Logo, foi necessário escolher quatro PCs para explicar de forma satisfatória a variância dos dados.

Figura 3. Screen-plot para os dados provenientes da análise elementar das amostras de café em pó.



A interpretação de dados utilizando a PCA é realizada através dos eixos das componentes principais, onde o gráfico de escores apresenta as coordenadas das amostras nos novos eixos e o de loadings apresenta os autovetores⁶⁵, permitindo identificar e expressar dados destacando suas similaridades e diferenças. As Figuras 4a (PC1 x PC2), 5a (PC1 x PC3) e 6a (PC1 x PC4) apresentam o gráfico de escores com as PCs mais significativas para os dados da Tabela 6. A projeção dos loadings sobre as PCs gera o gráfico dos loadings, que é apresentado nas Figuras 4b (PC1 x PC2), 5b (PC1 x PC3) e 6b (PC1 x PC4). Este gráfico permite a avaliação da contribuição de cada variável na separação dos grupos.

Figura 4. Gráficos dos escores (a) e loadings (b) obtidos para a análise por PC1 versus PC2.

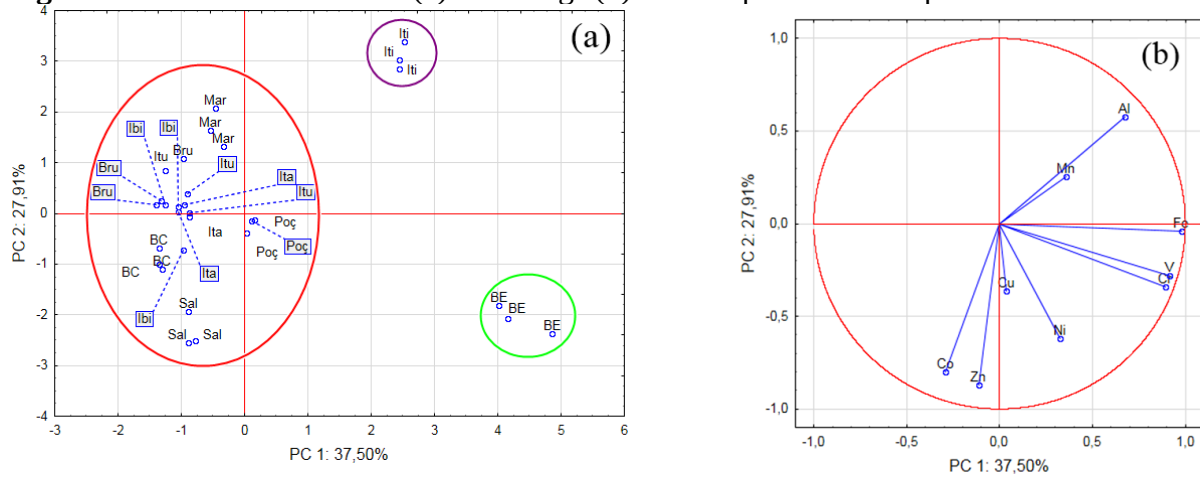


Figura 5. Gráficos dos escores (a) e loadings (b) obtidos para a análise por PC1 versus PC3.

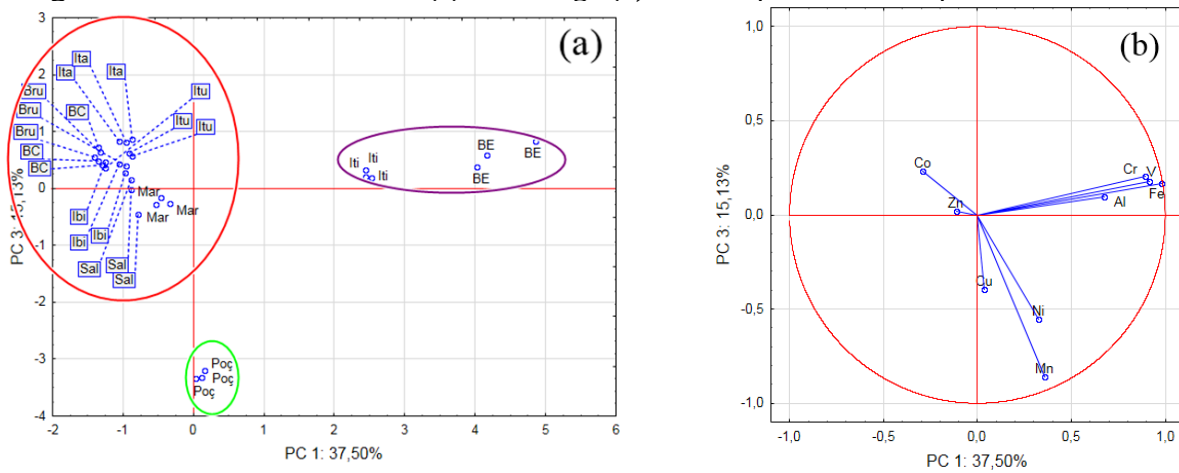
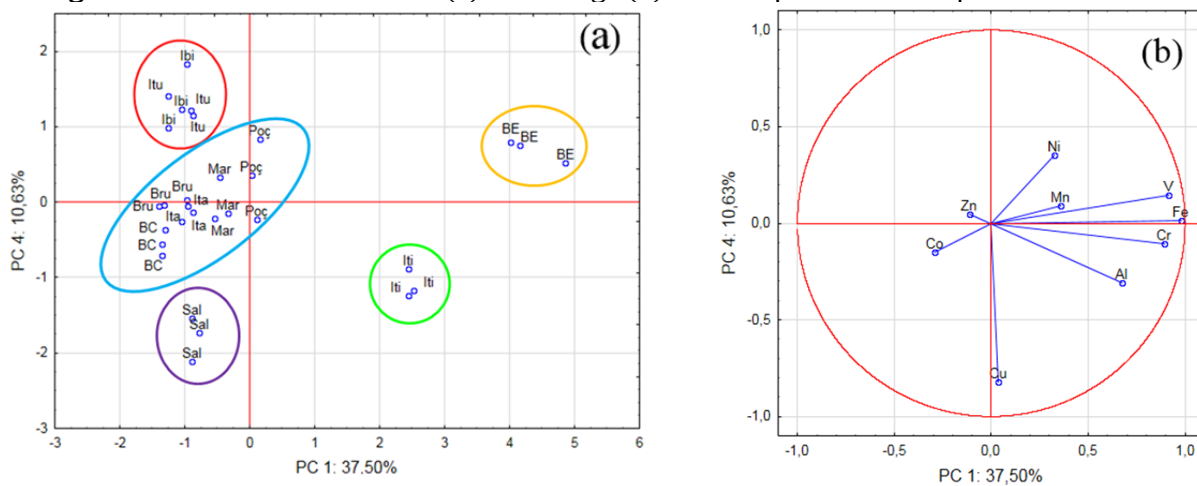


Figura 6. Gráficos dos escores (a) e loadings (b) obtidos para a análise por PC1 versus PC4.



Na Figura 4a é possível verificar que há a separação das amostras em três grupos. Dessa forma, é indicada alta similaridade entre as amostras de Barra do Choça, Brumado, Ibicoara, Itapetinga, Ituaçu, Maracás, Poções e Salvador. O agrupamento dessas amostras deve-se às baixas concentrações de Al, Co Cr, Fe, Ni, V e Zn.

Os dois grupos restantes foram formados somente por uma amostra cada, sendo estas a amostra de Itiruçu (grupo formado na parte positiva das componentes 1 e 2), isolada no gráfico devido à maior concentração de Al em relação às demais; e a amostra de Barra da Estiva (grupo formado pela parte positiva da componente 1 e negativa da componente 2), isolada no gráfico devido à maior concentração de Cr, Fe e V em relação às demais.

Na Figura 5a verifica-se também a formação de três agrupamentos. A amostra de Poções ficou isolada no gráfico devido a maior concentração de Mn em relação às outras amostras. O agrupamento com as amostras de Barra da Estiva e Itiruçu (grupo formado na parte positiva das componentes 1 e 3), deve-se às concentrações de Mn maiores em relação às do terceiro agrupamento, que contém as demais amostras.

Analisando a Figura 6a é possível visualizar cinco agrupamentos, no qual a amostra de Salvador ficou isolada devido a maior concentração de Cu, contrastando com o grupo contendo as amostras de Ibicoara e Ituaçu, que apresentam as menores concentrações de Cu. As amostras dos demais grupos apresentam valores intermediários de concentração de Cu. Essas observações podem ser constatadas nos dados apresentados na Tabela 6. O gráfico de PC 1 *versus* PC4 só foi feito para observar os grupos formados em relação ao cobre, único que apresentou significância na PC4. Da mesma forma, o gráfico de PC 1 *versus* PC3 foi feito em relação ao manganês (Figura 5a).

A Figura 4b apresenta o gráfico de loadings com as PCs mais significativas (PC1 *versus* PC2) e é possível verificar as variáveis responsáveis pelo agrupamento das amostras. O primeiro grupo foi formado pelas variáveis Al e Mn, o segundo formado pelas variáveis Cr, Fe e V, e o terceiro pelas variáveis Co, Cu, Ni e Zn.

A Figura 5b apresenta o gráfico de loadings com PC1 *versus* PC3, uma componente que representa em maior significância a variável Mn. De forma semelhante, a Figura 6b (PC1 *versus* PC4) representa em maior significância a variável Cu. O tamanho dos vetores associados ao Mn e Cu na Figura 5b e 6b, respectivamente, destaca a importância dessas variáveis para a modelagem da PC.

5. CONCLUSÕES

Através deste trabalho foi possível aplicar de forma eficiente um método de digestão usando ácido diluído para decomposição de amostras de café de pó. Amostras oriundas de diferentes regiões da Bahia foram analisadas e os resultados puderam ser avaliados em relação ao teor de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn, quantificados por MIP OES. Para todas as amostras, os elementos com maiores concentrações foram o manganês, ferro, alumínio, zinco e cobre; e as menores concentrações para os elementos cromo, níquel, cobalto e vanádio. Em relação ao elemento chumbo, a técnica MIP OES não apresentou capacidade de quantificação. Essa dificuldade é também notada para outras técnicas como ICP OES e FAAS. No entanto, o fato das amostras apresentarem baixíssimas concentrações deste elemento já representa uma informação bastante útil, haja vista a toxicidade deste elemento.

A avaliação da similaridade das amostras com base na composição mineral através da Análise de Componentes Principais foi realizada e informações úteis puderam ser apontadas. Com as duas principais componentes (PC1 e PC2) foi possível explicar 65,41% da variância dos dados e a soma das quatro primeiras PCs explicaram 91,17% da variância dos dados.

Os resultados apresentados neste estudo são importantes pois contribuem com informações relacionadas à tabela de composição dos alimentos de uma região carente de informações químicas dessa natureza. Da mesma forma, fornece informações nutricionais relevantes sobre o café produzido na Bahia. Tais informações são importantes para várias áreas da ciência, tais como química, agronomia, nutrição, saúde e alimentos.

Na legislação brasileira vigente não há limites máximos de consumo exigidos para os metais que foram analisados neste estudo, entretanto os valores estão de acordo com estudos desenvolvidos por outros autores para o mesmo tipo de amostra.

6. PERSPECTIVAS

O estudo apresentou resultados interessantes frente aos objetivos estabelecidos. Porém, a matriz analisada permite a ampliação desse estudo, considerando variáveis como o manejo da produção, o tipo de solo, exposição aos diferentes meios de poluição, entre outros, permitindo, inclusive, a investigação dos teores mais elevados de alumínio e ferro encontrados em algumas amostras.

Estudos mais amplos podem ser realizados aumentando o número de regiões produtoras, bem como ampliando o número de elementos analisados. Outras técnicas mais sensíveis (ICP-MS, GFAAS, HG AAS) podem ser avaliadas numa possível análise de elementos traço, tais como o chumbo, mercúrio, arsênio e cádmio. Além disso, um estudo comparativo associado às diferentes preparações das amostras de café pode ser explorado para análise da biodisponibilidade dos elementos no consumo da bebida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pohl, P., Stelmach, E. Welna, M., Szymczycha-Madeja, A. Determination of the Elemental Composition of Coffee Using Instrumental Methods. *Food Analytical Methods*. **2013**, 6, 598–613.
2. Şemen, S., Mercan, S., Yayla, M., Açikkol, M. Elemental composition of green coffee and its contribution to dietary intake. *Food Chemistry*. **2017**, 215, 92–100.
3. CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira – café: Quarto levantamento, dezembro 2022 – Safra 2022. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento, **2022**, 4, 1-52. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe/boletim-da-safra-de-cafe/item/download/45502_94f81af36eb923bc7561183a3f1e1761> Acesso em 16 ago. 2023.
4. Ashu, R., & Chandravanshi, B. S. Concentration levels of metals in commercially available Ethiopian roasted coffee powders and their infusions. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. **2011**, 25.
5. Pohl, P., Welna, M., Szymczycha-Madeja, A., Greda, K., Jamroz, P., Dzimitrowicz, A. Response surface methodology assisted development of a simplified sample preparation procedure for the multielement (Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn) analysis of different coffee brews by means of inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*. **2022**, 241, 123215.
6. Grembecka, M., Malinowska, E., Szefer, P. Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. *Science of the Total Environment*. **2007**, 383, 59-69.
7. Albals, D., Al-Momani, I. F., Issa, R., Yehya, A. Multi-element determination of essential and toxic metals in green and roasted coffee beans: A comparative study among different origins using ICP-MS. *Science Progress*. **2021**, 104, 1–17.
8. Magna, G. A. M., Machado, S. L., Portella, R. B., Carvalho, M. F. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. *Quimica Nova*. **2013**, 36, 989-997.
9. de Leão, P. R. P., Medina, A. L., Vieira, M. A., Ribeiro, A. S. Beer sample decomposition using a reflux system for the monoelementar determination by F AAS/AES and multielementar determination by MIP OES. *Brazilian Journal of Food Technology*. **2018**, 21.
10. Silva, S. A., Bonemann, D. H., Silva, J. S., Timm, J. G., Ribeiro, A. S., Vieira, M. A. Determination of metals in fish and shrimp (*Farfantepenaeus paulensis*) from Patos Lagoon (Pelotas- RS, Brazil) by MIP OES. *Brazilian Journal of Food Technology*. **2019**, 22.

-
11. Bonemann, D. H., Luckow, A. C. B., Pereira, C.C., Souza, A. O., Cadore, S., Nunes, A. M., Vieira, M. A., Ribeiro, A. S. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in tomatoes and their derivatives by MIP OES. *Journal of Food Composition and Analysis*. **2021**, 96.
 12. Rios, S. E. G., Peñuela, G. A., Botero, C. M. R. Method Validation for the Determination of Mercury, Cadmium, Lead, Arsenic, Copper, Iron, and Zinc in Fish Through Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES). *Food Analytica. Methods*. **2017**, 10, 3407–3414.
 13. Carneiro, C. N., Dias, F. S. Multiple response optimization of ultrasound-assisted procedure for multi-element determination in Brazilian wine samples by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*. **2021**, 171
 14. Oliveira, A. F., González, M. H., Nogueira, A. R. A. Use of multiple lines for improving accuracy, minimizing systematic errors from spectral interferences, and reducing matrix effects in MIP OES measurements. *Microchemical Journal*. **2018**, 143, 326-330.
 15. Zubricheva, D.V., Lastovka, A.V., Il'ina, I.V., Volcho, K. P., Tikhova, V. D., Fadeeva, V. P., Salakhutdinov, N. F. Determination of elemental impurities Cd, Pb, As, Hg, Co, V, Ni, Pd, Ru, Ag, Pt, Mo, Al, and Fe in highly potent analgesic activity agent by microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). *Chemical Papers*. **2022**, 76, 5677–5689.
 16. Niedzielski, P., Kozak, L., Jakubowski, K., Wachowiak, W., Wybieralska, J. Microwave induced plasma optical emission spectrometry in agricultural analysis. *Plant Soil Environ*. **2016**, 62, 215-221.
 17. Serrano, R., Anticó, E., Grindlay, G., Gras, L., Fontàs, C. Determination of elemental bioavailability in soils and sediments by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES): Matrix effects and calibration strategies. *Talanta*. **2022**, 240.
 18. Jofré, F.C., Perez, M., Kloster, N., Savio, N. Analytical methods assessment for exchangeable cations analysis in soil: MIP OES appraisalment. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **2020**, 51, 2205-2214.
 19. Amais, R. S., Donati, G. L., Schiavo, D., Nóbrega, J. A. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*. **2013**, 106, 318-322.
 20. Donati, G. L., Amais, R. S., Schiavo, D., Nóbrega, J. A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanolfuel by microwave plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2013**, **28**, 755–759.
 21. Lowery, K. L., McSweeney, T., Adhikari, S. P., Lachgar, A., Donati, G. L. Signal correction using molecular species to improve biodiesel analysis by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*. **2016**, 129, 58-62.

-
22. Lima, A. F., da Costa, M. C., Ferreira, D. C., Richter, E. M., Munoz, R. A. A. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. *Microchemical Journal*. **2015**, 118, 40-44.
 23. Müller, A., Pozebon, D., Ribeiro, A. S. Methodology for elemental analysis of a mineral fertilizer, some of its raw materials and limestone using microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). *Analytical Methods*. **2020**, 12, 2638-2644.
 24. Niedzielski, P., Kozak, L., Wachelka, M., Jakubowski, K., Wybieralska, J. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples. *Talanta*. **2015**, 132, 591-599.
 25. Whitty-Léveillé, L., Turgeon, K., Bazin, C., Larivière, D. A comparative study of sample dissolution techniques and plasma-based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices. *Analytica Chimica Acta*. **2017**, 961, 33-41.
 26. Müller, A., Pozebon, D., Dressler, V. L. Advances of nitrogen microwave plasma for optical emission spectrometry and applications in elemental analysis: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2020**, 35, 2113-2131.
 27. Balaram, V. Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review. *Microchemical Journal*. **2020**, 159.
 28. Gonçalves, D. A., McSweeney, T., Santos, M. C., Jones, B. T., Donati, G. L. Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **2016**, 909, 24-29.
 29. dos Santos, E. J., de Oliveira, E. Determination of mineral nutrients and toxic elements in Brazilian soluble coffee by ICP-AES. *Journal of Food Composition and Analysis*. **2001**, 14, 523-531.
 30. Szymczycha-Madeja, A., Pohl, P., Welna, M., Stelmach, E., Jedryczko, D. The evaluation of the suitability of different alternative sample preparation procedures prior to the multi-elemental analysis of brews of ground roasted and instant coffees by FAAS and ICP OES. *Food Research International*. **2016**, 89, 958-966.
 31. Trindade, A. C., Araújo, S. A., Amorim, F. A. C., Silva, D. S., Alves, J. P. S., Trindade, J. S., Bezerra, M. A. Development of a method based on slurry sampling for determining Ca, Fe, and Zn in coffee samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Analytical Methods*. **2020**, 13(1), 203-211.
 32. Mohammed, A. A., Mohamed, H. O., Muftah, E. K. Heavy Metals Contents in Some Commercially available Coffee, Tea, and Cocoa Samples in Misurata City – Libya. *Progress in Chemical and Biochemical Research*. **2019**, 2(3), 99-107.

-
33. Qiua, W., Zhanga, Y., Xua, Y., Sua, Q., Liua, R., Lia, C. Sensitive and direct determination of lead in coffee drinks by graphite furnace atomic absorption spectrometry after in-furnace digestion. *Atomic Spectroscopy*. **2014**, 35(6), 260-264.
 34. Gebretsadik, A. T., Berhanu, T., Kefarge, B. Levels of Selected Essential and Nonessential Metals in Roasted Coffee Beans of Yirgacheffe and Sidama, Ethiopia. *American Journal of Environmental Protection*. **2015**, 4 (4), 188-192.
 35. Şaylan, M., Zaman, B. T., Bakırdere, E. G., Bakırdere, S. Determination of trace nickel in chamomile tea and coffee samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with dispersive liquid-liquid microextraction method using a Schiff base ligand. *Journal of Food Composition and Analysis*. **2020**, 88.
 36. Habte, G., Hwang, I. M., Kim, J. S., Hong, J. H., Hong, Y. S., Choi, J. Y., Nho, E. Y., Jamila, N., Khan, N., Kim, K. S. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP-mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA). *Food Chemistry*. **2016**, 212, 512–520.
 37. Ferreira, M. M. C., Antunes, A. M., Melgo, M. S., Volpe, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*. **1999**, 22 (5).
 38. 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 I. *Química Nova*. **2012**, 35(1), 223-229.
 39. Hongyu, K., Sandanielo, V. L. M., Junior, G. J. de O. Análise de Componentes Principais: Resumo Teórico, Aplicação e Interpretação. *E&S Engineering and Science*. **2016**, 5(1), 83–90.
 40. Correia, P. R. M.; Ferreira, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Química Nova*. **2007**, 30, 481.
 41. Beebe K. R., Pell, R. J., Seasholtz, M. B. Chemometrics: a practical guide. *John Wiley & Sons*. **1997**.
 42. Olinto, M. T. A. Padrões alimentares: análise de componentes principais. In: Kac, G., Sichieri, R., Gigante, D. P. *FIOCRUZ/Atheneu*. **2007**, 213-225.
 43. Ferreira, E. C., Rodrigues, S. H. B. G., Ferreira, M. M. C., Nóbrega, J. A., Nogueira, R. A. Exploratory analysis of inorganic constitution contents in grape juices and soft drinks. *Ecletica Química*. **2002**, 27, 77.
 44. Correia, P. R. M., Ferreira, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Química Nova*. **2007**, 30(2), 481-487.

-
45. Santos, J. S., Santos, M. L. P., Conti, M. M. Comparative Study of Metal Contents in Brazilian Coffees Cultivated by Conventional and Organic Agriculture Applying Principal Component Analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2010**, 21(8), 1468–1476.
 46. Voica, C., Feher, I., Iordache, A. M., Cristea, G., Dehelean, A., Magdas, D. A., Mirel, V. Multielemental Analysis of Coffee by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Analytical Letters*. **2016**, 49(16), 2627-2643.
 47. Endaye, M., Atlabachew, M., Mehari, B., Alemayehu, M., Mengistu, D. A., Kerisew, B. Combining Multi-Element Analysis with Statistical Modeling for Tracing the Origin of Green Coffee Beans from Amhara Region, Ethiopia. *Biological Trace Element Research*. **2020**, 195, 669–678.
 48. Muñiz-Valencia, R., Jurado, J. M., Ceballos-Magaña, S. G., Alcázar, A., Hernández-Díaz, J. Characterization of Mexican coffee according to mineral contents by means of multilayer perceptrons artificial neural networks. *Journal of Food Composition and Analysis*. **2014**, 34(1), 7-11.
 49. Anissa, Z., Sofiane, B., Adda, A., Marlie-Landy, J. Evaluation of trace metallic element levels in coffee by ICP-MS: a comparative study among different origins, forms, and packaging types and consumer risk assessment. *Biological Trace Element Research*. **2023**, 201, 5455–5467.
 50. Petrović, S. M., Savić, S. R., Zvezdanović, J. B., Mladenović-Ranisavljević, I., Cvetković, D. J., Cvetanović, A. D. Benefits and risks of commercially available coffee beverages from Western Balkan. *Chemical Papers*. **2020**, 74, 847–857
 51. da Rocha, Priscila Carôso. Aplicação de planejamento de mistura para digestão de amostras de café em pó usando ácido diluído visando a quantificação de Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). 2022. 39f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2022.
 52. INMETRO DOQ-CGCRE-008: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, 2003.
 53. Schmidt, C. A. P., Miglioranza, É., Nagashima, G., Grecco, F. Heavy metals concentration in coffee grains produced in farming under basalt and Caiuá sandstone soils. *Ciência Rural*. **2009**, 39(5), 1590-1593.
 54. da Silva, S. A., Mendes, F. Q., Reis, M. R., Passos, F. R., de Carvalho, A. M. X., Rocha, K. R. O., Pinto, F. G. Determination of heavy metals in the roasted and ground coffee beans and brew. *African Journal of Agricultural Research*. **2017**, 12(4), 221-228.
 55. Jan, A. T., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., Choi, I., Haq, Q. M. R. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System

-
- of Antioxidants. *International Journal of Molecular Sciences*. **2015**, 16, 29592–29630.
56. Hejna, M., Gottardo, D., Baldi, A., Dell’Orto, V., Cheli, F., Zaninelli, M., Rossi, L. Review: Nutritional ecology of heavy metals. *Animal*. **2018**, 12, 2156–2170.
57. Brazil (1965) Decreto No 55871, de 26/03/1965. Modifica o Decreto No 50.040, de 24/01/1961 referente as normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto No 691, de 13/03/1962. D.O.U., Brasília, BR.
58. Oleszczuk, N., Castro, J. T., da Silva, M. M., Korn, M. G. A., Welz, B., Vale, M. G. R. Method development for the determination of manganese, cobalt and copper in green coffee comparing direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*. **2007**, 73, 862–869.
59. Pohl, P., Welna, M., Szymczycha-Madeja, A., Greda, K., Jamroz, P., Dzimitrowicz, A. Response surface methodology assisted development of a simplified sample preparation procedure for the multielement (Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn) analysis of different coffee brews by means of inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*. **2022**, 241, 123215.
60. Barbosa, R. M., Batista, B. L., Varrique, R. M., Coelho, V. A., Campiglia, A. D., Barbosa Jr, F. The use of advanced chemometric techniques and trace element levels for controlling the authenticity of organic coffee. *Food Research International*. **2014**, 61, 246–251.
61. Jarošová, M., Milde, D., Kuba, M. Elemental Analysis of Coffee: a Comparison of ICP-MS and AAS Methods. *Czech Journal of Food Sciences*. **2014**, 32(4), 354–359.
62. Gogoșă, Ioan et al. Study regarding coffee brew metal content. In: Proceedings of the 22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, **2016**, 164-167.
63. Correia, P.R.; Ferreira, M.M. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Química Nova*. **2007**, 30(2), 481-487.
64. OTTO, M. *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*. 3. ed. Germany: Wiley, 2007.
65. Godinho, M. S., Pereira, R. O., Ribeiro, K. O., Schmidt, F., Oliveira, A. E., Oliveira, S. B. Carbonated soft drink classification based on image analysis and PCA. *Química Nova*. **2008**, 31(6).