

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**IVALDO DOS SANTOS GOMES**

**Aplicação de técnicas de análise multivariada na avaliação  
do teor de metais em temperos industrializados**

**Jequié - Ba**  
**Outubro / 2021**

**Ivaldo dos Santos Gomes**

**Aplicação de técnicas de análise multivariada na avaliação  
do teor de metais em temperos industrializados**

Dissertação 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 Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra

**Jequié - Ba**  
**Outubro / 2021**

G633a Gomes, Ivaldo dos Santos.

Aplicação de técnicas de análise multivariada na avaliação do teor de metais em temperos industrializados / Ivaldo dos Santos Gomes.- Jequié, 2021.

24f.

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação do Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra)

1.Temperos industrializados 2.Metals 3.Análise multivariada 4.PCA  
5.HCA 6.KSOM I.Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II.Título

CDD – 620.16

## TERMO DE APROVAÇÃO

**IVALDO SANTOS GOMES**

**Aplicação de Técnicas de Análise Multivariada na Avaliação do  
Teor de Macro e Micronutrientes em Temperos Industrializados**

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

### COMISSÃO EXAMINADORA

*Marcos de Almeida Bezerra*

---

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

*Fábio Alan Carqueija Amorim*

---

Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim  
(UFBA, Salvador – BA, 2008)

*Cleber Galvão Novaes*

---

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

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-  
graduação em Química em 29/11/2021

*Dedico este trabalho ao meu orientador, Professor Marcos, todo o seu apoio e atenção dedicados a mim foram imprescindíveis para a conclusão deste trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, em especial a minha avó, Valdete, por todo o apoio, carinho e afeto.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química pelos ensinamentos.

Ao meu orientador, Marcos de Almeida Bezerra, pela orientação concedida, pelos conselhos, ensinamentos, paciência e por ser um exemplo de profissional e de ser humano.

Ao grupo de pesquisa do Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim (Universidade Estadual de Santa Cruz) pelo tratamento de dados para os mapas auto organizáveis de Kohonen (KSOMs).

Aos colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Química Analítica II, em especial a Uilian Cerqueira, pela ajuda e por todo o conhecimento compartilhado.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Gráfico dos escores para os dados obtidos após análises das amostras de temperos industrializados comercializados em sachês. ....                                                                         | 10 |
| <b>Figura 2.</b> Gráfico dos loadings para os dados obtidos após análise das amostras de temperos industrializados comercializados em sachês. ....                                                                         | 11 |
| <b>Figura 3a.</b> Componentes do mapa neural mostrando os neurônios responsáveis pela formação dos grupos para os dados de concentração gerados pela determinação dos metais estudados nas amostras de temperos (..) ..... | 13 |
| <b>Figura 3b.</b> Matriz da distância (matriz U) para dos dados de concentração gerados pela determinação dos metais estudados nas amostras de temperos industrializados após tratamento por KSOM.....                     | 13 |
| <b>Figura 4.</b> Mapas dos componentes para os dados de concentração gerados pela determinação dos metais estudados nas amostras de temperos industrializados após o tratamento por KSOM.....                              | 14 |
| <b>Figura 5.</b> Mapa neural bidimensional para as amostras de temperos industrializados.....                                                                                                                              | 15 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com chama

FAES – Espectrometria de Emissão Atômica com chama

HCA – Análise Hierárquica de Cluster

KSOMs – Mapas auto organizáveis de Kohonen

PC – Componentes Principais

PCA – Análise de Componentes Principais



# **Aplicação de técnicas de análise multivariada na avaliação do teor de metais em temperos industrializados**

Autor: Ivaldo dos Santos Gomes

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra

## **Resumo**

Temperos em pó industrializados são largamente utilizados pela população no preparo de alimentos, embora sejam associados a diversos agravos à saúde. Essa relação dos temperos com problemas de saúde pode ser explicada devido a presença de algumas substâncias utilizadas para realçar o sabor e conservá-los. Portanto, torna-se importante avaliar o teor de metais nesses produtos permitindo sua caracterização. Nesse trabalho, seis metais (Zn, Fe, Ca, Mg, Na e K) foram determinados em 32 amostras de temperos secos industrializados e comercializados em sachês. Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e Espectrometria de emissão atômica com chama (FAES) foram usadas na quantificação dos metais nos digeridos obtidos após decomposição das amostras em bloco digestor. Encontrou-se as seguintes faixas de concentrações para os metais analisados ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ): Zn (<LQ-15,53), Fe (10,82-205,3), Ca (27,45-1842), Mg (114,8-1374), Na (63739-268188) e K (1560-235864). Esses valores foram avaliados usando-se as técnicas de análise de componentes principais (PCA) e mapas auto organizáveis de Kohonen (KSOMs). A análise multivariada permitiu o reconhecimento de tendências de agrupamentos de acordo com as marcas dos temperos, o que sugere a possibilidade de existir um material base, a partir do qual os sabores são diferenciados.

**Palavras-chave:** temperos industrializados, metais, análise multivariada, PCA, HCA e KSOM.

# **Application of multivariate analysis techniques in the evaluation of metal content in industrialized seasonings**

Author: Ivaldo dos Santos Gomes

Advisor: Prof. Dr. Marcos Almeida Bezerra

## **Abstract**

Industrialized powdered seasonings are widely used by the population in food preparation, although they are associated with several health problems. This relationship between spices and health problems can be explained due to the presence of some substances used to enhance the flavor and preserve them. Therefore, it is important to evaluate the metal content in these products, allowing their characterization. In this work, six metals (Zn, Fe, Ca, Mg, Na and K) were determined in samples of dry industrialized seasonings that were sprayed and sold in sachets. Flame atomic absorption (FAAS) and emission (FAES) spectrometry were used to quantify the metals in the digestate obtained after decomposition of the samples in a digester block. The following concentration ranges were found for the analyzed metals ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ): Zn (<LQ-15.53), Fe (10.82-205.3), Ca (27.45-1842), Mg (114.8-1374), Na (63739-268188) e K (1560-235864). These values were evaluated using principal component analysis (PCA) and Kohonen self-organizing maps (KSOMs) techniques. The multivariate analysis allowed the recognition of grouping trends according to the seasoning brands, which suggests the possibility of a base material, from which the flavors are differentiated.

**Keywords:** industrialized seasonings, metals, multivariate analysis, PCA, HCA, KSOM

## SUMÁRIO

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução .....                                          | 1  |
| 2. Experimental .....                                        | 3  |
| 2.1. Instrumentação .....                                    | 3  |
| 2.2. Reagentes e solução .....                               | 4  |
| 2.3. Coleta e preparo das amostras .....                     | 4  |
| 3. Resultados e discussão.....                               | 6  |
| 3.1. Figuras de mérito do método analítico .....             | 6  |
| 3.2. Concentrações dos metais nas amostras de temperos ..... | 7  |
| 3.3. Análise multivariada .....                              | 10 |
| 3.3.1. Análise de componentes principais.....                | 10 |
| 3.3.2. Mapas auto organizáveis de Kohonen.....               | 11 |
| 4. Conclusões.....                                           | 15 |
| Referências .....                                            | 16 |

## 1. Introdução

O termo “temperos” é bastante abrangente e se refere a aditivos alimentares naturais (ervas, especiarias, sais, etc.) ou industrializados que acrescentam e realçam sabores específicos aos alimentos. É definido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como produtos obtidos da mistura de especiarias e de outro(s) ingrediente(s), fermentados ou não, empregados para agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas. Estes podem ser denominados pelo nome “temperos” ou “condimentos preparados” seguido do ingrediente que caracteriza o produto, bem como serem designados por expressões relativas ao processo de obtenção, forma, finalidade de uso e característica específica [1,2].

Além de seus efeitos organolépticos, os temperos naturais também possuem benefícios fisiológicos, pois algumas especiarias, além de ricas em antioxidantes, exercem estimulação digestiva benéfica por meio de enzimas responsáveis pela digestão e/ou secreção da bile, que cumpre um papel de grande relevância na facilitação da digestão e absorção da gordura dietética [3,4]. Historicamente os temperos integram uma expressiva quantidade de ingredientes na cozinha, pois sua utilização surge em busca da necessidade de conservar a aparência e melhorar determinados odores dos alimentos. Por esse lado, desde o período das Grandes Navegações à atualidade os temperos são utilizados devido a comodidade e praticidade em preparar os alimentos [5].

Apesar de seu uso ser fortemente desaconselhado pelos nutricionistas devido aos seus impactos negativos na saúde, os temperos industrializados são atualmente muito consumidos pela população pois oferecem praticidade, fácil acesso, baixo preço e diversidade de sabores no preparo de alimentos [6,7]. Uma das classes muito consumidas desses produtos são os temperos industrializados em pó comercializados em sachês. Eles são fabricados a partir de ervas desidratadas, sal, colorífico, condimentos e realçadores artificiais de sabores tais como glutamato monossódico e inosinato dissódico. O uso de temperos industrializados é muito criticado devido às quantidades excessivas de conservantes, sal e outros aditivos usadas para preservar o produto e aumentar a aceitação pelo consumidor em termos de sabor. Eles podem aumentar os

riscos de desenvolvimento de doenças cardíacas, renais, diabetes e, até mesmo, câncer [8,9].

A garantia da qualidade dos alimentos consumidos pela população é uma demanda das sociedades atuais devido ao fato deles poderem impactar a saúde dos indivíduos e os sistemas econômicos das nações. A qualidade de um alimento depende de diversas características por ele apresentada, destacando-se também a diversidade e quantidade de nutrientes fornecida e a ausência de substâncias nocivas contaminantes [10,11]. Embora o consumo de ervas in natura como temperos nos alimentos traga muitos benefícios à saúde, torna-se necessário avaliar se os metais nutrientes e os metais potencialmente tóxicos estão presentes em concentrações seguras ao consumo pela população [12,13,14]. Essa preocupação deve se estender também aos temperos industrializados devido ao seu alto consumo, mesmo sabendo-se de todas desvantagens trazidas por esse tipo de produto, como já anteriormente abordado.

As técnicas analíticas modernas na análise de alimentos são capazes de gerar grandes quantidades de dados sobre as amostras de interesse. No entanto, a extração de informações relevantes desse conjunto de dados pode não ser uma tarefa tão simples e direta quando for feita confiando-se apenas na percepção humana. Desta forma, as técnicas de análise multivariada para reconhecimento de padrões como a análise de componentes principais (PCA) [15,16,17] têm sido bastante aplicadas com a intenção de revelar informações latentes nos dados que não podem ser percebidas apenas realizando-se uma inspeção visual. Na área de alimentos, PCA tem sido utilizada para, por exemplo, diferenciação de fontes de gelatina com base nos pesos moleculares dos polipeptídeos [18], na avaliação do efeito da radiação de feixe eletrônico sobre os alimentos prontos para consumo [19], no monitoramento em tempo real do processo de torrefação do café usando a espectroscopia de infravermelho próximo no modo refletância difusa [20], entre outros.

Mapas auto organizáveis de Kohonen (KSOMs) são algoritmos com base em redes neurais artificiais com a capacidade de organização de dados complexos em clusters de acordo com suas similaridades. Adotam uma abordagem relativamente simples e eficaz ao diminuir a dimensão dos dados

trabalhados, conseguindo manter a representação real com relação as propriedades investigadas. Este método solicita apenas os parâmetros de entrada, e isto mostra-se ideal para sua aplicação em problemas onde os padrões são desconhecidos ou indeterminados [21]. KSOMs tem sido aplicado para, por exemplo: avaliação dos dados gerados pela de terminação de metais em amostras de chás comercializados em sachês [22], exploração do teor de macro e micronutrientes em amostras de refrigerantes de diferentes sabores e fabricantes [23], identificação de contaminação por patógenos em embalagens de vegetais frescos [24], caracterização de méis de pinho da Grécia e da Turquia após determinação de compostos voláteis e semi-voláteis por sistema de espectrometria de massas [25], avaliação da propagação especial e temporal da COVID-19 pelo Brasil de acordo com o número de casos nas regiões, estados e cidades [26], estudo do uso de abelhas como marcadores de poluição espaço-temporal por chumbo [27], avaliação de perfis de nutrientes em amostras de castanhas de caju [28], realizar a triagem do teor de nutrientes minerais em diferentes partes e dois tipos de amostras de maracujás [29], entre outros.

No presente trabalho, métodos de análise multivariada de dados (PCA e KSOMs) foram utilizados na exploração de dados gerados pela análise do teor de metais (Zn, Fe, Ca, Mg, Na e K) por espectrometria de absorção atômica com chama em amostras de temperos industrializados comercializados em sachês. Essas duas ferramentas multivariadas também foram comparadas em termos de eficiência e capacidade de reconhecer padrões de comportamento em relação às amostras analisadas.

## **2. Experimental**

### **2.1. Instrumentação**

As determinações dos metais nos digeridos das amostras de tempero industrializados foram realizadas usando-se um espectrômetro de absorção atômica com chama Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA) com correção de background feita por lâmpada de deutério. Exceto para os elementos Na e K que foram determinados no modo emissão, todos os outros elementos tiveram as medidas de absorção realizadas usando-se lâmpadas de cátodo oco como fonte

de radiação. Os comprimentos de onda utilizados para a determinação do Ca (422,7 nm), Mg (285,2 nm), Fe (248,3 nm), Zn (213,9 nm), Na (589,0) e K (766,5 nm) foram aqueles recomendados pelo fabricante do equipamento. A chama foi composta por gás acetileno ( $2,0 \text{ L min}^{-1}$ ) e ar atmosférico ( $13,5 \text{ L min}^{-1}$ ), o fluxo de nebulização da amostra foi de  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$  e a altura do queimador foi de  $13,5 \text{ L min}^{-1}$ .

As massas das amostras e reagentes foram determinadas usando-se uma balança analítica Sartorius (BL D105). Um bloco digestor Tecnal (Modelo TE 0851, Piracicaba, Brasil) foi utilizado para decompor as amostras de temperos industrializados.

## 2.2. Reagentes e soluções

Ácido nítrico concentrado (Êxodus Científica, São Paulo, Brasil) e peróxido de hidrogênio 30% (Química Moderna, São Paulo, Brasil) usados na decomposição das amostras foram de grau analítico. Para evitar contaminação, as vidrarias foram submetidas à banho de ácido nítrico 5% ( $\text{vv}^{-1}$ ) por 24 horas e depois enxaguadas com água ultrapura e secas em ambiente livre de poeira. Para obtenção de água ultrapura, utilizou-se um sistema Elga Purelab Classic (High Wycombe, UK). Soluções padrão multielementares de Ca, Mg, Fe, Na, Zn e K foram obtidas por diluição de soluções estoques de cada metal no intervalo de concentrações de 0,10 a  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  perfazendo nove soluções de calibração. Também foi obtida uma solução branco.

## 2.3. Coleta e preparo das amostras

As amostras de temperos industrializados em sachês foram adquiridas em supermercados da região sudoeste da Bahia, Brasil. Foram coletadas 32 amostras pertencentes a quatro marcas mais consumidas, constituindo 8 amostras por marca. Para cada marca foram analisadas amostras pertencentes a 2 lotes e os temperos escolhidos foram os recomendados para o preparo de: carne, frango, aves, legumes, massas, salada, feijão e arroz.

Cada amostra foi misturada entre si para que houvesse uma homogeneização, e depois foram trituradas com auxílio de pistilo e almofariz, e posteriormente foram peneiradas para que fosse selecionados os menores grânulos afim de que aumente a superfície de contato, proporcionando uma digestão mais efetiva. Após esta etapa as amostras foram pesadas em balança analítica para determinar a massa. Aproximadamente 0,3 g de cada amostra foi digerida em bloco digestor, utilizando-se 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As condições de digestão do bloco digestor foram de 90 minutos a uma temperatura de 140 °C. Após serem resfriadas, as soluções foram avolumadas para 25 mL.

#### 2.4. Tratamento dos dados

Os dados obtidos da determinação dos metais nas amostras de temperos industrializados foram organizados na forma de uma matriz constituída de 96 linhas (as amostras e suas triplicatas) e 6 colunas (concentração dos metais). Antes da aplicação da PCA, os valores que constituíam a matriz foram autoescalados para evitar as distorções causadas pelas diferenças de magnitudes tanto entre os valores absolutos quanto das variâncias dos dados. O autoescalamento foi realizado aplicando-se a seguinte expressão:

$$x_{ik} = \frac{x_{ik} - \bar{x}_k}{s_k} \quad \text{com} \quad s_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}{n-1}}$$

Onde  $x_{ik}$  é o valor a ser autoescalado,  $\bar{x}_k$  é a média dos valores de uma dada coluna,  $s_k$  é o desvio padrão para os valores da coluna e  $n$  é o número de objetos. O autoescalamento foi realizado usando-se o programa Microsoft Excel®. O programa Statistica® 7.0 foi usado para realizar a análise de componentes principais e para gerar os gráficos de escores e de loadings.

O software Matlab R2016a (The MathWorks, Co., Natick, MA, USA) juntamente com uma caixa de ferramentas disponível no site [www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox](http://www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox) foi usado para análise dos dados, geração de gráficos e figuras relacionadas com os mapas auto organizáveis de Kohonen. Os resultados das análises das amostras de temperos (concentração dos metais em mg Kg<sup>-1</sup>) apresentados na Tabela 3 foram treinados e processados



implementando-se os códigos elaborados pelos algoritmos sugeridos no website acima.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Figuras de mérito do método analítico

As características analíticas do método empregado para determinação dos metais foram acessadas para comprovar sua adequação na análise das amostras de temperos. Características como os limites de quantificação, as precisões (na forma de repetibilidade), as sensibilidades e linearidades para cada metal estudado são apresentadas na Tabela 1. Todos os valores destas figuras de mérito acessadas foram satisfatórios e adequados para a metodologia utilizada.

**Tabela 1.** Características analíticas do método empregando FAAS e FAES na determinação dos metais estudados nas amostras de tempero.

| Metal | LOQ (mg/Kg)* | %RSD** | Sensibilidade (Abs/mg) | Linearidade ( $R^2$ ) |
|-------|--------------|--------|------------------------|-----------------------|
| Zn    | 0,15         | 2,9    | 0,373                  | 0,9981                |
| Fe    | 0,17         | 1,8    | 0,0593                 | 0,9993                |
| Ca    | 9,6          | 1,3    | 0,0517                 | 0,9982                |
| Mg    | 0,66         | 3,3    | 0,968                  | 0,9980                |
| Na    | 0,87         | 3,5    | 9752                   | 0,9911                |
| K     | 2,5          | 3,1    | 8952                   | 0,9972                |

\*Expresso para uma massa da amostra de 0,3 g; \*\*Expresso em termos de repetitividade para soluções de 0,5 mg L<sup>-1</sup> do metal e N=10.

Para a avaliação da exatidão da metodologia usou-se um material de referência certificado de folhas de maçãs (NIST 1515). A Tabela 2 apresenta os resultados da análise deste material. O teste t-pareado (nível de confiança de 95%) foi aplicado aos dois conjuntos de dados (valor certificado e valor encontrado) para compará-los e verificar se eles são estatisticamente semelhantes. O valor de t calculado (0,9168) mostrou-se localizar na região de aceitação da curva gaussiana ( $t$  crítico = 2,57) provando que a metodologia aplicada apresenta exatidão adequada.

**Tabela 2.** Resultados (média  $\pm$  desvio padrão) da análise do material de referência certificado de folhas de maçãs (N=3).

| Metal | Valor certificado (mg Kg <sup>-1</sup> ) | Valor encontrado (mg Kg <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Zn    | 12,45 $\pm$ 0,43                         | 11,6 $\pm$ 0,6                          |
| Fe    | 82,7 $\pm$ 2,6                           | 84,3 $\pm$ 0,4                          |
| Ca    | 15250 $\pm$ 100                          | 14587 $\pm$ 150                         |
| Mg    | 2710 $\pm$ 120                           | 3128 $\pm$ 181                          |
| Na    | 24,4 $\pm$ 2,1                           | 25,6 $\pm$ 0,8                          |
| K     | 16080 $\pm$ 210                          | 15287 $\pm$ 124                         |

### 3.2. Concentrações dos metais nas amostras de temperos

As concentrações dos seis metais determinados nas amostras de temperos em sachês são apresentadas na Tabela 3, juntamente com suas médias e desvios padrão. Usando-se apenas a percepção visual, pode-se fazer as seguintes observações gerais: (1) as concentrações encontradas para o Zn estavam abaixo do limite de quantificação na maior parte das amostras; (2) as amostras da marca D apresentaram as maiores concentrações dos elementos Zn, Fe, Ca e Mg; (3) os maiores coeficientes de variação dos resultados são em relação ao Ca e ao K; (4) o menor coeficiente de variação encontrado foi em relação ao elemento Na, isto pode indicar que a sua adição ao produto, quando comparada a adição dos demais micronutrientes, deve ocorrer de forma mais controlada, já que ocorre uma menor dispersão entre os valores de Na nas diferentes amostras analisadas e (5) as menores concentrações de sódio foram encontradas para as amostras de tempero de feijão da marca C.

**Tabela 3.** Concentração dos metais (mg Kg<sup>-1</sup>) nas amostras de temperos industrializados obtidas após decomposição ácida em bloco digestor e determinação por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e emissão atômica em chama (FAES).

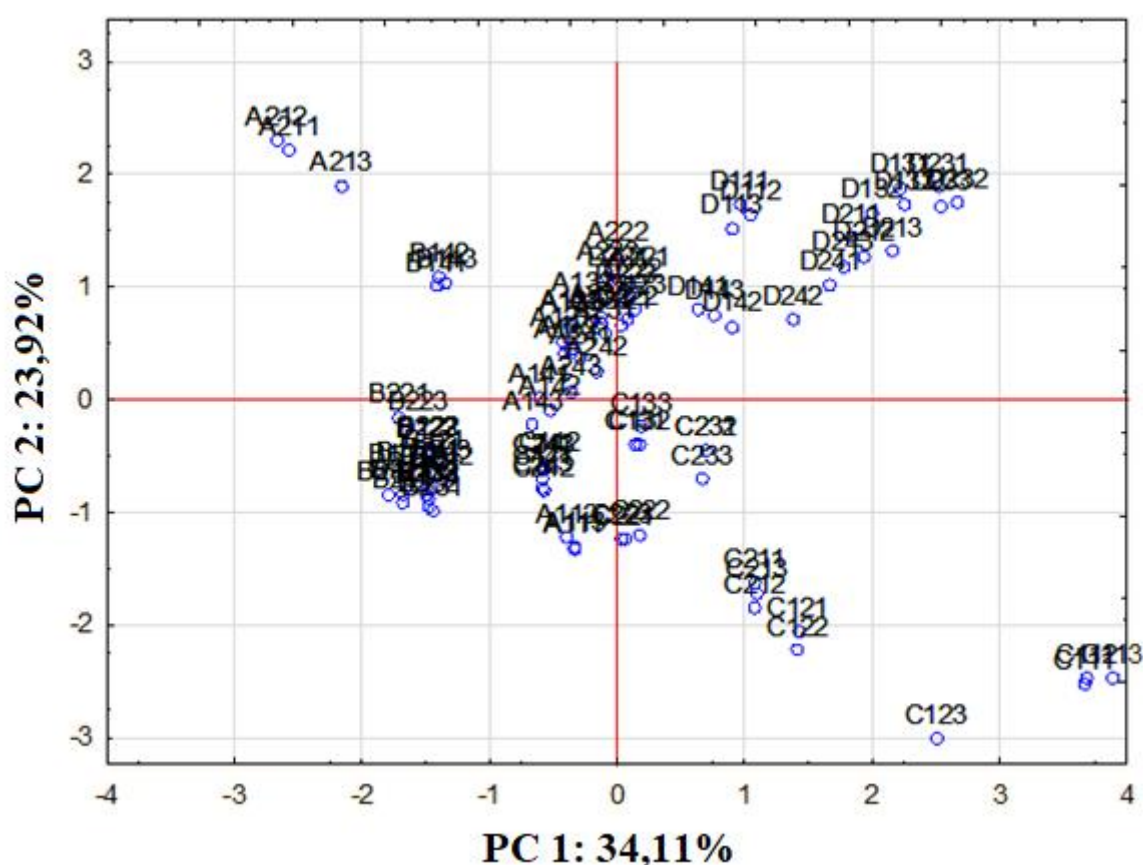
| Nº | Código | Marca | Sabor   | Zn           | Fe           | Ca          | Mg           | Na             | K              |
|----|--------|-------|---------|--------------|--------------|-------------|--------------|----------------|----------------|
| 1  | 11     | A     | Carne   | 4,374 ± 0,26 | 25,27 ± 0,44 | 61,31 ± 6,2 | 255,3 ± 18   | 173455 ± 4684  | 3367 ± 846     |
| 2  | 21     | A     | Carne   | <LQ          | 41,64 ± 14   | 1842 ± 268  | 312,4 ± 13   | 239484 ± 208   | 2055 ± 3560    |
| 3  | 12     | A     | Legumes | <LQ          | 70,58 ± 2,1  | 125,4 ± 6,7 | 791,6 ± 33   | 255523 ± 10322 | 38237 ± 6534   |
| 4  | 22     | A     | Legumes | <LQ          | 54,64 ± 8,28 | 221,0 ± 4,2 | 1329 ± 31    | 268188 ± 15027 | 38907 ± 2096   |
| 5  | 13     | A     | Salada  | <LQ          | 49,01 ± 2,4  | 348,9 ± 19  | 1005 ± 44    | 237218 ± 5188  | 32542 ± 4484   |
| 6  | 23     | A     | Salada  | <LQ          | 41,31 ± 1,3  | 373,8 ± 8,5 | 1113 ± 15    | 213068 ± 7202  | 29072 ± 972    |
| 7  | 14     | A     | Frango  | <LQ          | 45,33 ± 9,9  | 117,9 ± 8,0 | 656,6 ± 16   | 233493 ± 6422  | 37466 ± 719    |
| 8  | 24     | A     | Frango  | <LQ          | 42,04 ± 11   | 143,9 ± 5,2 | 941,0 ± 12   | 233271 ± 2216  | 37661 ± 5868   |
| 9  | 11     | B     | Carne   | <LQ          | 27,19 ± 2,3  | 129,4 ± 2,1 | 114,8 ± 0,49 | 227359 ± 8191  | 5445 ± 293     |
| 10 | 21     | B     | Carne   | <LQ          | 10,82 ± 2,4  | 156,2 ± 4,0 | 119,8 ± 11   | 216437 ± 7124  | 1560 ± 28      |
| 11 | 12     | B     | Aves    | <LQ          | 23,09 ± 1,6  | 176,2 ± 5,2 | 288,0 ± 4,5  | 228539 ± 6373  | 8195 ± 385     |
| 12 | 22     | B     | Aves    | <LQ          | 22,72 ± 2,9  | 425,7 ± 61  | 245,7 ± 7,3  | 220501 ± 11957 | 12479 ± 1614   |
| 13 | 13     | B     | Legumes | <LQ          | 21,50 ± 1,5  | 73,60 ± 7,4 | 185,4 ± 13   | 215719 ± 2878  | 5443 ± 202     |
| 14 | 23     | B     | Legumes | <LQ          | 21,16 ± 2,1  | 139,9 ± 7,1 | 124,6 ± 8,5  | 204164 ± 5574  | 11374 ± 822    |
| 15 | 14     | B     | Massas  | <LQ          | 38,66 ± 3,1  | 938,8 ± 7,9 | 599,9 ± 17   | 236670 ± 2582  | 20791 ± 1293   |
| 16 | 24     | B     | Massas  | <LQ          | 34,45 ± 2,4  | 27,45 ± 2,4 | 203,9 ± 10   | 243470 ± 4406  | 21141 ± 699    |
| 17 | 11     | C     | Carne   | 15,53 ± 0,62 | 34,50 ± 2,9  | 66,44 ± 5,1 | 779,9 ± 28   | 224612 ± 3967  | 235864 ± 8024  |
| 18 | 21     | C     | Carne   | <LQ          | 26,11 ± 1,8  | 71,24 ± 4,9 | 725,7 ± 53   | 215126 ± 5549  | 232757 ± 12382 |
| 19 | 12     | C     | Feijão  | 2,874 ± 0,35 | 28,65 ± 3,9  | 54,47 ± 5,7 | 626,8 ± 12   | 63739 ± 2795   | 140203 ± 71570 |
| 20 | 22     | C     | Feijão  | <LQ          | 25,23 ± 2,6  | 37,32 ± 4,1 | 637,3 ± 23   | 116164 ± 1587  | 32251 ± 2726   |

|                         |    |   |        |               |              |             |             |                |              |
|-------------------------|----|---|--------|---------------|--------------|-------------|-------------|----------------|--------------|
| 21                      | 13 | C | Massas | <LQ           | 49,55 ± 0,73 | 82,48 ± 3,3 | 853,1 ± 38  | 163223 ± 7212  | 33832 ± 1917 |
| 22                      | 23 | C | Massas | <LQ           | 37,54 ± 3,5  | 53,10 ± 3,6 | 1058 ± 61   | 160469 ± 3142  | 71182 ± 5734 |
| 23                      | 14 | C | Arroz  | <LQ           | 31,56 ± 2,3  | 60,66 ± 5,8 | 564,4 ± 21  | 198161 ± 4977  | 33552 ± 3079 |
| 24                      | 24 | C | Arroz  | <LQ           | 34,42 ± 6,1  | 40,00 ± 1,8 | 501,0 ± 3,8 | 197736 ± 3937  | 36883 ± 2458 |
| 25                      | 11 | D | Carne  | <LQ           | 147,2 ± 4,3  | 351,3 ± 15  | 1242 ± 38   | 202175 ± 5817  | 40951 ± 4193 |
| 26                      | 21 | D | Carne  | 4,067 ± 0,26  | 194,3 ± 8,2  | 296,6 ± 3,9 | 1062 ± 12   | 169578 ± 7423  | 37757 ± 5717 |
| 27                      | 12 | D | Frango | <LQ           | 103,6 ± 4,1  | 180,6 ± 9,9 | 864,5 ± 39  | 218863 ± 1653  | 30671 ± 1838 |
| 28                      | 22 | D | Frango | <LQ           | 141,1 ± 5,3  | 189,4 ± 5,4 | 711,5 ± 28  | 197453 ± 8011  | 2314 ± 925   |
| 29                      | 13 | D | Massas | 2,930 ± 0,14  | 202,0 ± 9,2  | 292,7 ± 2,1 | 1284 ± 27   | 210477 ± 2698  | 76433 ± 3617 |
| 30                      | 23 | D | Massas | 5,288 ± 0,48  | 205,3 ± 7,6  | 261,0 ± 12  | 1374 ± 9,9  | 185328 ± 13428 | 38563 ± 3386 |
| 31                      | 14 | D | Feijão | 2,876 ± 0,35  | 114,3 ± 2,3  | 336,9 ± 15  | 896,7 ± 27  | 198094 ± 5783  | 35515 ± 2730 |
| 32                      | 24 | D | Feijão | 3,961 ± 0,085 | 186,6 ± 24   | 260,4 ± 6,0 | 829,4 ± 32  | 163899 ± 1856  | 29789 ± 1081 |
| Média                   |    |   |        | 1,309         | 66,61        | 248,0       | 696,9       | 214114         | 44289        |
| Desvio padrão           |    |   |        | 3,0           | 59           | 339,4       | 378,2       | 40598          | 57007        |
| Coeficiente de variação |    |   |        | 2,31          | 0,90         | 1,37        | 0,54        | 0,20           | 1,29         |
| Menor valor             |    |   |        | <LQ           | 10,82        | 27,45       | 114,8       | 63739          | 1560         |
| Maior valor             |    |   |        | 15,53         | 205,3        | 1842        | 1374        | 268188         | 235864       |

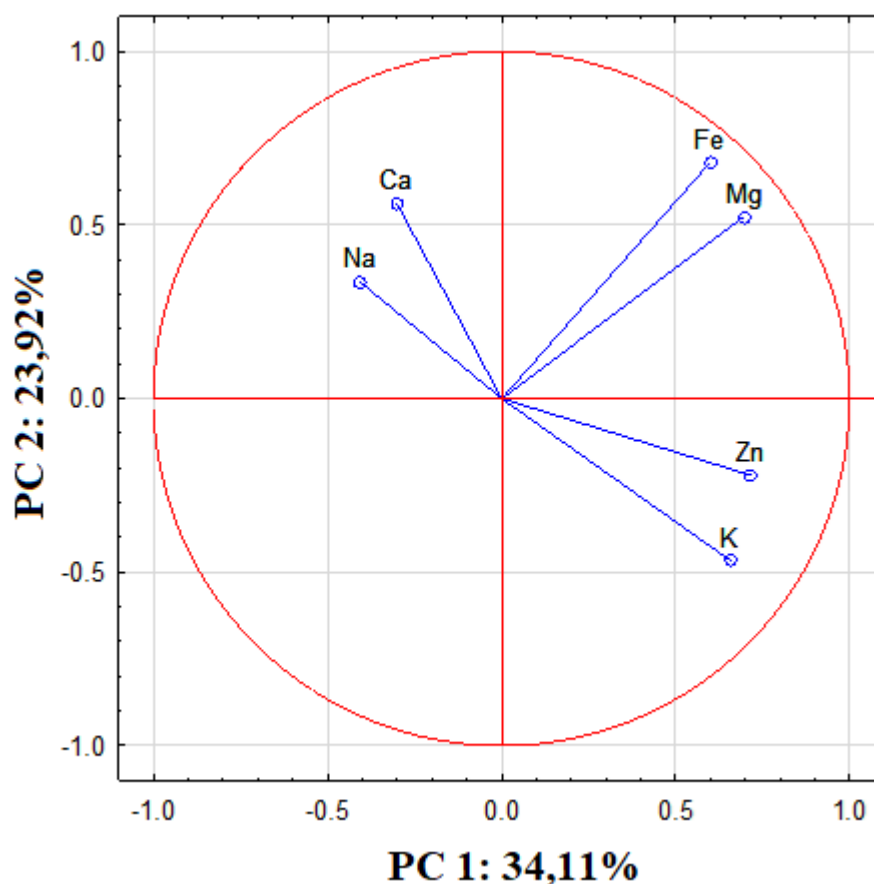
### 3.3. Análise multivariada

#### 3.3.1. Análise de componentes principais

A análise de componentes principais foi aplicada aos dados da Tabela 3 e gráficos de escores (Figura 1) e loadings (Figura 2) foram gerados permitindo a visualização do comportamento dos objetos (amostras) e variáveis (metais) após a transformação linear dos dados. As duas primeiras componentes principais (PCs) permitem a explicação de 58,03% da variância dos dados. Usando-se as três primeiras PCs, explica-se 75,17% da variância. O gráfico de escores nos revela que as amostras analisadas apresentam tendência de se agruparem de acordo com as marcas dos temperos ao invés do sabor. Esse comportamento pode indicar que, talvez, os fabricantes possuam um produto base a partir do qual todos os sabores são desenvolvidos e diferenciados por adição de pequenas quantidades de uma mistura de aromatizantes e realçadores de sabor. Nota-se também que, excluindo-se a marca A, há também a tendência de separação conforme os dois lotes investigados.



**Figura 1.** Gráfico dos escores para os dados obtidos após análise das amostras de temperos industrializados comercializados em sachês.



**Figura 2.** Gráfico dos loadings para os dados obtidos após análise das amostras de temperos industrializados comercializados em sachês.

O gráfico de loadings revela quais foram as variáveis responsáveis pela separação de cada grupo. As concentrações de Fe e Mg foram as variáveis responsáveis pela formação do grupo correspondente à marca D. As concentrações de K e Zn foram as responsáveis pelo agrupamento das amostras da marca C. O grupo formado pela marca B e três amostras da marca A foram agrupadas devido a maior concentração de Na e Ca, além da baixa concentração de Zn e K. A maior parte das amostras da marca A são representadas por pontos que localizam-se perto do centro do eixo cartesiano revelando que as concentrações das variáveis estudadas pouco contribuem para diferenciá-la das demais.

### 3.3.2. Mapas auto organizáveis de Kohonen

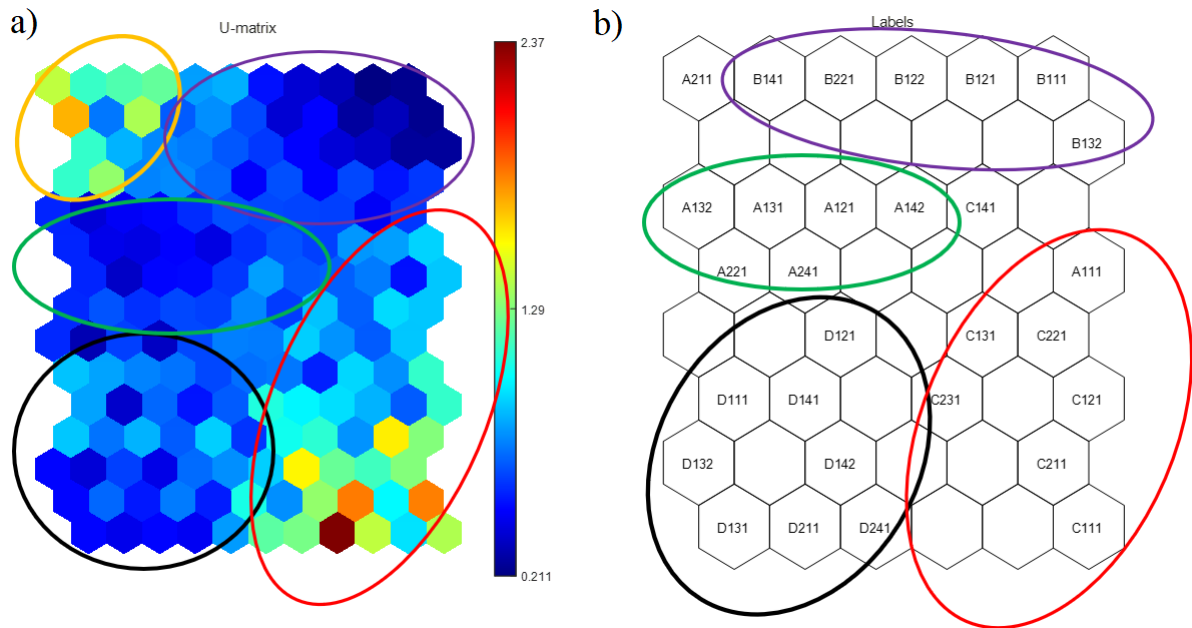
As redes neurais artificiais (RNAs) são inspiradas pelo arranjo de redes cerebrais biológicas e consistem em grupos de elementos de processamento altamente interconectados chamados neurônios. Os neurônios são organizados em uma série

de camadas: uma camada de entrada com neurônios representando variáveis independentes, uma camada de saída com neurônios representando variáveis dependentes e várias camadas ocultas que associam as entradas com as saídas. Cada neurônio de uma camada está conectado a cada neurônio da próxima camada. O padrão de interconexão entre os neurônios é denominado arquitetura da rede. Essas redes são capazes de realizar o aprendizado de máquina e o reconhecimento de padrões. São representadas como sistemas de neurônios interconectados, que podem computar valores de entradas, simulando o comportamento de redes neurais biológicas [30]. KSOMs são aplicações das redes neurais artificiais que objetivam reduzir a dimensionalidade dos dados permitindo a visualização rápida, simples e confiável de agrupamentos formados pelas amostras.

A rotina adotada por Gomes et al. [22] foi aplicada aos dados da Tabela 3 na implementação da análise por KSOM tanto na etapa de treinamento quanto na etapa de formação dos clusters das amostras.

Na Figura 3a é apresentado o mapa dimensional (de dimensão 8 x 7) obtido e seus componentes neurais. A não ser por três amostras (A211, C141 e A111) é possível evidenciar a formação de quatro grupos relacionados às diferentes marcas das amostras, independentemente dos sabores como também foi observado pela aplicação da PCA. Este mapa apresenta o neurônio que define o agrupamento das amostras para vários dados de entrada (inputs) devido à sua habilidade em reduzir a dimensionalidade e eliminar informações irrelevantes e/ou redundantes. Ao contrário de C141 e A111, que se aproxima de um grupo ao qual não pertence, a amostra A211 forma um grupo próprio com características completamente diferente das outras.

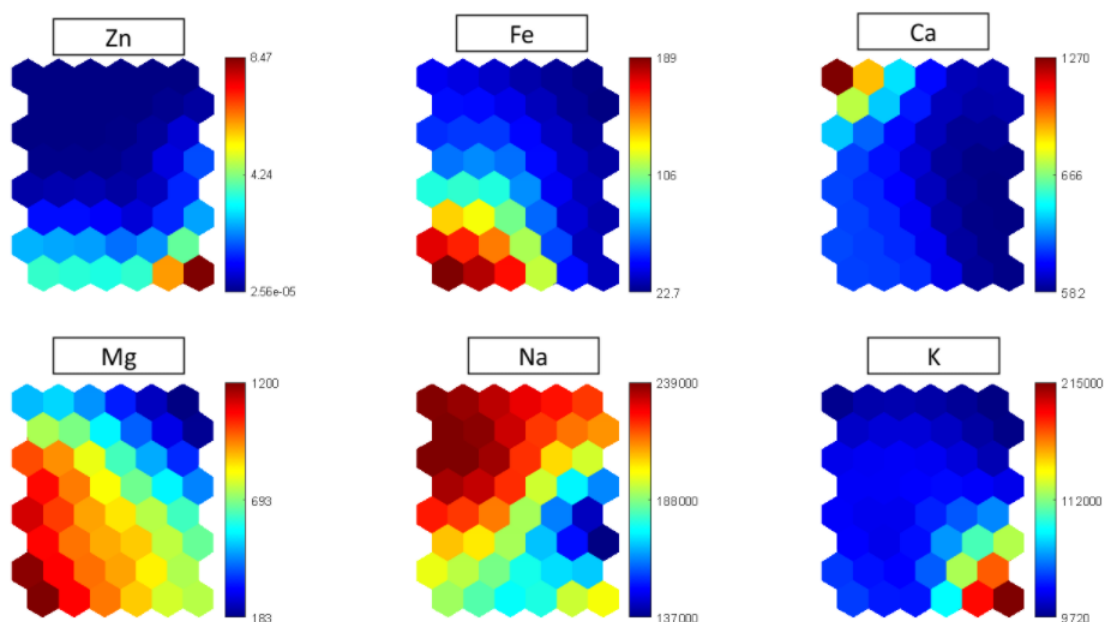
A Figura 3b apresenta a matriz de distância (matriz U) que mostra a formação de grupos. Neste gráfico, a proximidade das amostras se baseiam na escala de cores, em que o azul indica grande proximidade entre as amostras. Nele, pode-se notar a formação dos quatro grupos relacionados as marcas dos temperos industrializados.



**Figura 3.** a) Componentes do mapa neural mostrando os neurônios responsáveis pela formação dos grupos para os dados de concentração gerados pela determinação dos metais estudados nas amostras de temperos industrializados após o tratamento por KSOM; b) Matriz da distância (matriz U) para os dados de concentração gerados pela determinação dos metais estudados nas amostras de temperos industrializados após o tratamento por KSOM.

A Figura 4 mostra a influência de cada metal determinado na separação dos grupos de acordo com a marca do tempero. Nota-se que o grupo formado pelas amostras da marca D tendem a apresentar as maiores concentrações de Fe e Mg. Os grupos formados pelas amostras da marca C as maiores concentrações de K e o grupo formado pela maioria das amostras A e B apresentam altas concentrações de Na. Duas amostras (A211 e B141) formaram um grupo separado devido às suas altas concentrações de Ca e Na.

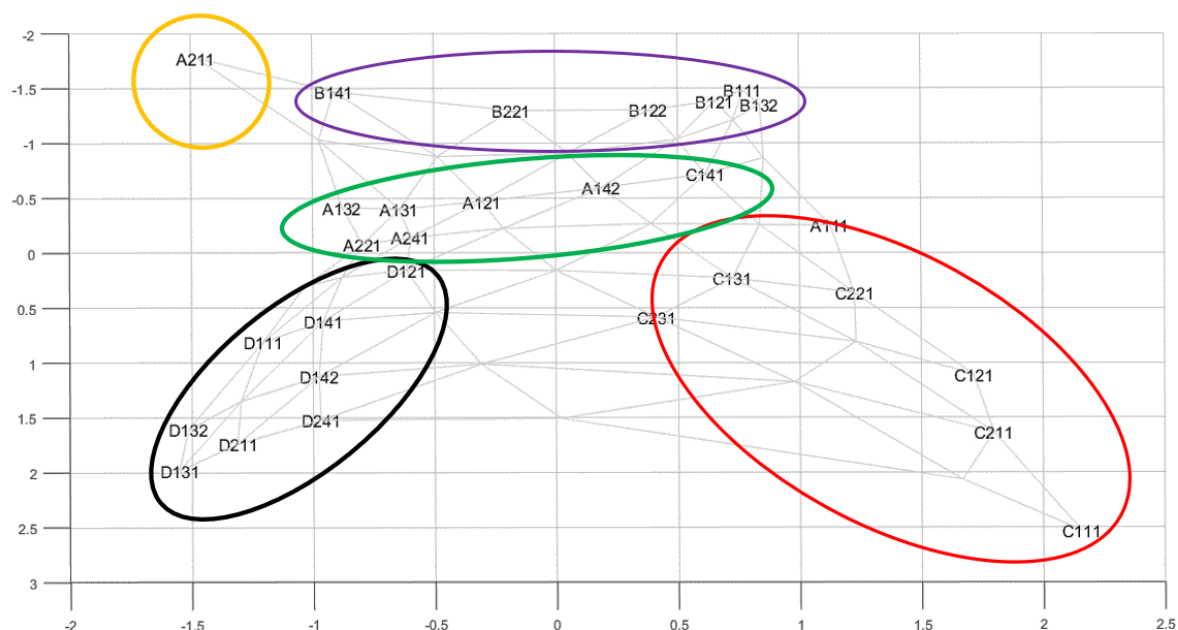




**Figura 4.** Mapas dos componentes para os dados de concentração gerados pela determinação dos metais estudados nas amostras de temperos industrializados após o tratamento por KSOM.

Na Figura 5 é apresentado o mapa neural bidimensional que revela as relações entre as amostras e evidencia a separação dos grupos corroborando as características observadas na Figura 3. Apesar da proximidade entre grupos distintos, observa-se que, no espaço, eles localizam-se em diferentes pontos.

Embora PCA e KSOM tenham revelado informações latentes muito semelhantes em relação ao conjunto de dados analisados, esta última se mostrou uma ferramenta mais poderosa de processamento, de rápida visualização dos clusters formados e de identificação das variáveis que influenciaram na similaridade entre as amostras. Apesar dessas vantagens, KSOMs ainda são pouco aplicadas no reconhecimento de padrões de dados em Química Analítica em relação a PCA, sendo essa última muito mais conhecida e aplicada.



**Figura 5.** Mapa neural bidimensional para as amostras de temperos industrializados.

#### 4. Conclusões

A determinação dos seis metais estudados nas amostras de temperos secos industrializados em sachês e o uso de técnicas de análise multivariada permitiu investigar e relacionar seus teores com as marcas que os produziram. Esse comportamento pode indicar que cada fabricante utiliza um material base e diferencia a finalidade do tempero adicionando pequenas quantidades dos ingredientes que são responsáveis pelo sabor. Tanto a análise de componentes principais, quanto os mapas auto organizáveis de Kohonen permitem chegar ao mesmo resultado, ou seja, a formação de quatro grupos relacionados às marcas. Porém, os KSOMs permitem uma maior precisão e segurança ao agrupar as amostras, além de também permitir a rápida visualização dos grupos formados e sua relação com as variáveis responsáveis pela formação dos clusters.

## Referências

---

- [1] SRINIVASAN, K. Spices as influencers of body metabolism: an overview of three decades of research. **Food Research International**, v.38, n.1, p.77-86, 2005.
- [2] BRASIL, ANVISA **RDC N° 276**. Disponível em < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-276-de-22-de-setembro-de-2005.pdf/view>> Acesso em 30 jun. 2021.
- [3] PLATEL, K.; SRINIVASAN, K. Studies on the influence of dietary spices on food transit time in experimental rats. **Nutrition Research**, v.21, n.9, p.1309-1314, 2001.
- [4] REINHOLDS, I.; PUGAJEVA, I.; BAVRINS, K.; KUCKOVSKA, G.; BARTKEVICS, V. Mycotoxins, pesticides and toxic metals in commercial spices and herbs. **Food Additives & Contaminants: Part B Surveillance**, v.10, n.1, p.5-14, 2017.
- [5] CORREA, T.H.B.; LIMA, R.F.X.; CAGLIARI, J.V.; BARBOSA, P.R. Temperos & condimentos: uma “pitada” interdisciplinar no ensino de química. **Ensino, Saúde e Ambiente**, v.9, p.140-159, 2016.
- [6] DOSSOU-YOVO, P.; TOSSOU, L. T. C.; SEZAN, A.; YELOUASSI, R. A. C. Evaluation of the nutritional quality of the most consumed seasonings named «cube» in South of Benin. **International Journal of Innovation and Applied Studies**, v. 17, n. 1, p. 94-99, 2016.
- [7] CHEN, Z.; OLDEWAGE-THERON, W. Household consumption of stock cubes and stock powder in the Vaal Triangle of SA. **Nutrition & Food Science**, v. 34, n. 4, p. 174-178, 2004.
- [8] LU, B.; YAN, J.; YANG, X. Effects of sodium depletion on detection thresholds for salty taste in rats. **Physiology Behavior**, v.97, n.4, p.463-469, 2009.
- [9] LI, D.F.; JIA, D.Y.; YAO, K. Applications and prospects of food additives in complex seasonings. **China Condiment**, v.21, n.1, p.1-4, 2011.
- [10] QIN, G.; NIU, Z.; XIANG, P. Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology. **Chemosphere**, v.267, 129205, 2021.
- [11] BISWAS, C.; SOMA, S. S.; HOSSAIN, M. S. Assessment of heavy metals in farmed shrimp, *Penaeus monodon* sampled from Khulna, Bangladesh: An inimical to food safety aspects. **Helyon**, v.7, n.3, e06587, 2021.
- [12] AIGBERUA, A.O.; IZAH, S.C.; ISAAC, I.U. Level and health risk assessment of heavy metals in selected seasonings and culinary condiments used in Nigeria, - **Biological Evidence**, v.8, n.2, 2018.

- 
- [13] LEMOS, V. A.; SANTOS, L. N.; BEZERRA, M. A. Determination of cobalt and manganese in food seasonings by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.23, n.3, p.277–281,2010.
- [14] YARADUA, A. I.; ALHASSAN, A. J.; MATAZU, K. I.; NASIR, A.; IDI, A.; USMAN, I. M.; KANADI, A. M. Evaluation of heavy metals in some locally produced food seasonings in Katsina State Nigeria. **Sustainability, agri, food and environmental research**, vol.7, n.4, p.297-313, 2019.
- [15] BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. *Analytical Methods*, v.6, n.9, p.2812-2831, 2014.
- [16] RODIONOVA, O.; KUCHERYAVSKIY, S.; POMERANTSEV, A. Efficient tools for principal component analysis of complex data— a tutorial. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v.213, 104304, 2021.
- [17] COZZOLINO, D.; POWER, A.; CHAPMAN, J. Interpreting and Reporting Principal Component Analysis in Food Science Analysis and Beyond. **Food Analytical Methods**, v.12,p.2469–2473, 2019.
- [18] AZIRA, T. N.; MAN, Y.B.C; HAFIDZ, R.N.R.; AINA, M.A.; AMIM, I. Use of principal component analysis for differentiation of gelatine sources based on polypeptide molecular weights. **Food Chemistry**, v.151, p.286-292, 2014.
- [19] CASLA, V.G.; CONTRADO, N.R.; GONZALEZ, M.E.L.; ARRIBAS, L.V.P.; DIEZ, L.M.P. Principal component analysis (PCA) and multiple linear regression (MLR) statistical tools to evaluate the effect of E-beam irradiation on ready-to-eat food. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.24,n.3, p.456-464, 2011.
- [20] C, T.A.; SANTOS, J.R; PÁSCOA, R.N.M.J.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R.; LOPES, J.A. Real-time monitoring of a coffee roasting process with near infrared spectroscopy using multivariate statistical analysis: A feasibility study. **Talanta**, v.179, p.292-299, 2019.
- [21] KOHONEN, T. Essentials of the self-organizing map. **Neural Networks**, v.37, p.52–65, 2013.
- [22] GOMES, D.A.S., ALVES, J.P.S; SILVA, E.G.P; NOVAES, C.G.; SILVA, D.S.; AGUIAR, R.M.; ARAÚJO, S.A.; SANTOS, A.C.L; BEZERRA, M.A. Evaluation of metal content in tea samples commercialized in sachets using multivariate data analysis techniques. **Microchemical Journal**, v.151, 104248, 2019.
- [23] SILVA,E.S.; DA SILVA, E.G.P.; SILVA, D.S.; NOVAES, C.G.; BEZERRA, M.A. Evaluation of macro and micronutrients elements content from soft drinks using

- 
- principal component analysis and Kohonen self-organizing maps. **Food Chemistry**, v.273, n.1, p.9–14, 2019.
- [24] SIRIPATRAWAN, U. Self-organizing algorithm for classification of packaged fresh vegetable potentially contaminated with foodborne pathogens. **Sensors and actuators B: Chemical**, v.128, n.2, p.435-441, 2008.
- [25] TANANAKI, C.; THRASYVOULOU, A.; GIRAUDEL, J.L.; MONTURY, M. Determination of volatile characteristics of Greek and Turkish pine honey samples and their classification by using Kohonen self organising maps. **Food Chemistry**, v.101, n.4, p.1687-1693, 2007.
- [26] GALVAN, D.; EFFTING, L.; CREMASCO, H.; CONTE-JUNIOR, C.A. The Spread of the COVID-19 Outbreak in Brazil: An Overview by Kohonen Self-Organizing Map Networks. **Medicina**, v.57, n.3, p.235-254, 2021.
- [27] ZARIĆ, N.M.; DELJANIN, I.; ILIJEVIĆ, K.; L. Stanisavljević, M. Ristić, I. Gržetić, Honeybees as sentinels of lead pollution: Spatio-temporal variations and source appointment using stable isotopes and Kohonen self-organizing maps. **Science of the Total Environment**, v.642, p.56–62, 2018.
- [28] MOREIRA, L.S.; CHAGAS, B.C.; PACHECO, C.S.V.; SANTOS, H.M.; DE MENEZES, L.H.S.; NASCIMENTO, M.M.; BATISTA, M.A.S.; DE JESUS, R.M.; AMORIM, F.A.C.; SANTOS, L.N.; DA SILVA, E.G.P. Development of procedure for sample preparation of cashew nuts using mixture design and evaluation of nutrient profiles by Kohonen neural network. **Food Chemistry**, v.273, p.136–143, 2019.
- [29] NOVAES, C.G.; ROMÃO, I.L.da S.; SANTOS, B.G.; RIBEIRO, J.P.; BEZERRA, M.A.; DA SILVA, E.G.P. Screening of *Passiflora L.* mineral content using principal component analysis and Kohonen self-organizing maps. **Food Chemistry**, v.233, p.507–513, 2017.
- [30] Bezerra, M.A.; Santelli, R.E.; Oliveira, E.P.; Villar, L.S.; Escaleira, L.A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p.965–977, 2008.

**Participação em artigos durante o curso de Mestrado**



## Determination of Copper and Cadmium in Petroleum Produced Formation Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction

Valdinei S. Souza,<sup>a</sup> Leonardo S. G. Teixeira,<sup>b</sup> Queila O. Santos,<sup>c</sup>IVALDO S. GOMES<sup>d</sup> and  
 Marcos A. Bezerra<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Rodovia Santa Inês (BR 420),  
 Ubuíra, Zona Rural, 45320-000 Santa Inês-BA, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina,  
 40170-115 Salvador-BA, Brazil

<sup>c</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Rodovia Itapetinga/Tuoró, km 02,  
 Clerolândia, 45700-000 Itapetinga-BA, Brazil

<sup>d</sup>Departamento de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,  
 Rua José Moreira Sobrinho s/n, 45208-409 Jequié-BA, Brazil

Cloud point extraction (CPE) in association with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) was proposed for preconcentration and quantification of trace amounts of copper and cadmium in samples of saline produced formation water from petroleum exploration. The procedure was based on the formation of hydrophobic complexes of the analytes with 1,5-diphenylthiocarbazone (dithionite) in a micellar media of the surfactant (1,1,3,3-tetramethyl butyl) phenyl-polyethylene glycol (Triton X-114). Constrained mixture design was performed for the optimization of the proportions of the three solutions employed in the CPE: Triton X-114, dithionite, and buffer solution. Under the recommended conditions, the CPE GF AAS procedure allowed to obtain enrichment factors of 18 and 11 times, limits of quantification of 0.030 and 0.12  $\mu\text{g L}^{-1}$  and precision, expressed as relative standard deviation (RSD,  $n = 8$ , 2.0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), of 1.1 and 4.3% for copper and cadmium, respectively. The CPE GF AAS method was applied to the determination of copper and cadmium in samples of saline produced formation water from petroleum exploration, and its accuracy was accessed by analyzing certified reference material CASS-5 (Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals) from National Research Council (Canada).

**Keywords:** produced-formation water, constrained mixture design, cloud-point extraction, cadmium, copper

## Introduction

Petroleum produced-formation waters (PFW) is typically generated along with oil or effluents resulting from the separation processes in existing gathering and treatment stations in the oil production.<sup>1</sup> The environmental hazards associated with the produced-formation water may vary depending on the composition of the water, the characteristics of the rocks in which it occurs and of its final disposal. It is a practice throughout the oil industry, physically separating water from fluids and then discard them directly into the ocean or injecting it back into the

wells or other suitable geological formations, with or without further treatment.<sup>2</sup> The PFW is a complex mixture constituting of the injection water, hydrocarbons residual, metals in the form of inorganic salts, radioactive materials and chemical residues added during the production and treatment process in the extraction.

Toxic metals can influence the biodegradation of organic substances by altering the activity or the microbial population. Various elements such as lead, cadmium, nickel, chromium, copper, and zinc have been studied demonstrating this action.<sup>3-5</sup> Among the metals of environmental interest, copper stands out for problems to the aquatic environment, since they exhibit the same toxicity, persistence, and bioaccumulation in the food

\*e-mail: mbezerra77@yahoo.com.br





## Concentration of Metals in Plant Litter Produced in Regions of Caatinga in Southwest Bahia, Brazil

Josely S. S. O. Lima,<sup>a</sup> Ivaldo S. Gomes,<sup>b</sup> Uillian M. F. M. Cergueira,<sup>b</sup> Paulo L. S. Carneiro,<sup>a</sup>  
Hélio R. Sousa Filho,<sup>c</sup> Rauldo M. de Jesus<sup>a</sup> and Marcos A. Bezerra<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,  
Av. José Moreira Sobrinho, s/n, 45206-191 Jequié-BA, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia,  
Av. José Moreira Sobrinho, s/n, 45206-191 Jequié-BA, Brazil

<sup>c</sup>Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente,  
Universidade Estadual de Santa Cruz, Rodovia Ilhéus-Itabuna, km 16, 45662-000 Ilhéus-BA, Brazil

Plant litter has several functions in a forest ecosystem. Studies about plant litter are of great importance to better understand and conserve ecological environments. The objective of this study was to investigate the concentration of metals (Fe, Cu, Ca, Ni, Mg, Mn and Zn) in Caatinga plant litter in the southwest region of Bahia. Plant litter was collected in summer (January/2017) and winter (August/2017). Concentrations were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The results were submitted to multivariate analysis, principal component analysis (PCA), and hierarchical cluster analysis (HCA). The average amount of plant litter found in January and August was 1190 and 1329 kg ha<sup>-1</sup>, respectively. The twigs fraction provided the largest amount of biomass to the plant litter since this deposition occurred in greater quantity in August, a period of drought. Metal concentrations (g kg<sup>-1</sup>) in the analyzed samples ranged from 1.39-257 (Fe), < limit of quantification (LOQ)-0.269 (Cu), 0.0036-0.61 (Cu), 1.39-8.76 (Ca), 0.0022-0.56 (Ni), 0.137-1.52 (Mg), 0.033-1.91 (Mn) and 0.0022-0.8 (Zn). The multivariate analysis showed that the composition of plant litter is altered seasonally.

**Keywords:** plant litter, Caatinga, metals, multivariate analysis

## Introduction

Caatinga is an exclusively Brazilian biome, and much of its biodiversity cannot be found anywhere else on the planet. Despite the semi-arid climate, the Caatinga presents a great variety of landscapes and biological wealth. Its biodiversity supports several economic activities aimed at farming-wild-pastoral and industrial purposes, especially in the pharmaceutical, cosmetic, chemical and food sectors, with immense potential for sustainable use and bioprospecting. However, the unsustainable use of natural resources over the years has led this biome to a state of considerable degradation.<sup>1</sup>

In this biome, annual average temperatures are in the range of 23 to 27 °C, and relative humidity is generally below 50%. As a consequence, potential evapotranspiration

is high, generally above 1500 mm year<sup>-1</sup>, resulting in negative water balances over seven to eleven months per year.<sup>2</sup> Its vegetation, adapted to the edaphoclimatic conditions of the semi-arid climate, is characterized by great heterogeneity and endemism, yet it is still one of the unknown biomes in the country.<sup>3</sup> Its soils are usually shallow, have low permeability, high surface flow and reduced natural drainage.<sup>4</sup>

Plant litter is the layer of organic waste formed on the soils of forest ecosystems due to the periodic falling of leaves, branches, bark, fruit, and the accumulation of animal debris. It is a fundamental component within a forest ecosystem, mainly for acting in soil protection and nutrient cycling.<sup>5</sup> Vegetation and litter cover are essential for the protection of the soil. Plant litter protects the soil from the intense sun rays in the dry season, and in the first rains, the concentration of the metal prevents the direct impact of rain droplets.<sup>6</sup> According to Maia,<sup>7</sup> plant litter

\*e-mail: mbezerra@uesb.edu.br



**APÊNDICE A** - Concentração dos metais (mg Kg<sup>-1</sup>) nas amostras em triplicata de temperos industrializados obtidas após decomposição ácida em bloco digestor e determinação por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e emissão atômica em chama (FAES).

| Nº | Código/marca | Sabor   | Zn    | Fe    | Ca    | Mg     | Na     | K     |
|----|--------------|---------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 1  | A111         | Carne   | 4,259 | 25,04 | 67,43 | 250,4  | 168246 | 4344  |
| 2  | A112         | Carne   | 4,154 | 24,99 | 54,96 | 275,6  | 177322 | 2913  |
| 3  | A113         | Carne   | 4,711 | 25,77 | 61,54 | 239,8  | 174796 | 2845  |
| 4  | A121         | Legumes | 0     | 69,28 | 132,1 | 808,2  | 264118 | 40847 |
| 5  | A122         | Legumes | 0     | 69,43 | 125,3 | 813,3  | 244073 | 30801 |
| 6  | A123         | Legumes | 0     | 73,01 | 118,8 | 753,4  | 258379 | 43063 |
| 7  | A131         | Salada  | 0     | 49,09 | 342,9 | 973,9  | 242879 | 37579 |
| 8  | A132         | Salada  | 0     | 51,41 | 370,3 | 1056,2 | 236083 | 31063 |
| 9  | A133         | Salada  | 0     | 46,54 | 333,4 | 987,1  | 232691 | 28984 |
| 10 | A141         | Frango  | 0     | 49,24 | 123,3 | 671,3  | 240619 | 37112 |
| 11 | A142         | Frango  | 0     | 52,75 | 121,9 | 639,3  | 228152 | 38294 |
| 12 | A143         | Frango  | 0     | 34,00 | 108,7 | 659,3  | 231707 | 36991 |
| 13 | A211         | Carne   | 0     | 33,01 | 1976  | 316,6  | 239309 | 6167  |
| 14 | A212         | Carne   | 0     | 33,49 | 2017  | 297,1  | 239429 | 0     |
| 15 | A213         | Carne   | 0     | 58,43 | 1534  | 323,6  | 239715 | 0     |
| 16 | A221         | Legumes | 0     | 62,22 | 224,4 | 1298   | 251498 | 40602 |
| 17 | A222         | Legumes | 0     | 55,89 | 222,5 | 1361   | 280646 | 39556 |
| 18 | A223         | Legumes | 0     | 45,80 | 216,3 | 1328   | 272420 | 36563 |
| 19 | A231         | Salada  | 0     | 39,84 | 374,4 | 1101   | 205360 | 28147 |
| 20 | A232         | Salada  | 0     | 42,41 | 365,0 | 1130   | 219627 | 28984 |
| 21 | A233         | Salada  | 0     | 41,67 | 381,9 | 1107   | 214216 | 30086 |
| 22 | A241         | Frango  | 0     | 49,91 | 140,9 | 943,3  | 235615 | 31001 |
| 23 | A242         | Frango  | 0     | 47,94 | 140,8 | 951,8  | 231209 | 42075 |
| 24 | A243         | Frango  | 0     | 28,28 | 149,9 | 927,9  | 232989 | 39906 |
| 25 | B111         | Carne   | 0     | 24,68 | 127,4 | 114,3  | 234297 | 5703  |
| 26 | B112         | Carne   | 0     | 27,85 | 129,2 | 115,1  | 218323 | 5507  |
| 27 | B113         | Carne   | 0     | 29,06 | 131,6 | 115,1  | 229456 | 5125  |
| 28 | B121         | Aves    | 0     | 21,53 | 173,7 | 283,5  | 221191 | 8123  |
| 29 | B122         | Aves    | 0     | 24,77 | 182,1 | 287,9  | 231848 | 8611  |
| 30 | B123         | Aves    | 0     | 22,96 | 172,6 | 292,5  | 232577 | 7850  |
| 31 | B131         | Legumes | 0     | 23,18 | 65,11 | 200,5  | 218494 | 5677  |
| 32 | B132         | Legumes | 0     | 20,66 | 77,07 | 176,3  | 212748 | 5329  |
| 33 | B133         | Legumes | 0     | 20,65 | 78,62 | 179,5  | 215916 | 5325  |

|    |      |         |       |       |       |       |        |        |
|----|------|---------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 34 | B141 | Massas  | 0     | 36,13 | 931,9 | 590,8 | 239047 | 21935  |
| 35 | B142 | Massas  | 0     | 42,16 | 947,4 | 589,2 | 237042 | 19388  |
| 36 | B143 | Massas  | 0     | 37,68 | 937,0 | 619,8 | 233922 | 21051  |
| 37 | B211 | Carne   | 0     | 9,418 | 160,6 | 124,0 | 209428 | 1539   |
| 38 | B212 | Carne   | 0     | 9,464 | 155,1 | 106,5 | 223671 | 1547   |
| 39 | B213 | Carne   | 0     | 13,59 | 152,8 | 129,1 | 216211 | 1592   |
| 40 | B221 | Aves    | 0     | 21,49 | 472,3 | 237,9 | 233139 | 13865  |
| 41 | B222 | Aves    | 0     | 20,65 | 356,4 | 252,4 | 209367 | 10706  |
| 42 | B223 | Aves    | 0     | 26,00 | 448,4 | 246,9 | 218996 | 12867  |
| 43 | B231 | Legumes | 0     | 18,83 | 139,5 | 127,0 | 198220 | 10467  |
| 44 | B232 | Legumes | 0     | 21,76 | 132,9 | 115,2 | 204998 | 11587  |
| 45 | B233 | Legumes | 0     | 22,89 | 147,1 | 131,7 | 209276 | 12069  |
| 46 | B241 | Massas  | 0     | 33,82 | 29,93 | 194,9 | 248301 | 20371  |
| 47 | B242 | Massas  | 0     | 32,39 | 25,18 | 215,5 | 239670 | 21737  |
| 48 | B243 | Massas  | 0     | 37,14 | 27,23 | 201,3 | 242439 | 21316  |
| 49 | C111 | Carne   | 15,73 | 31,70 | 70,38 | 747,9 | 225098 | 230458 |
| 50 | C112 | Carne   | 14,84 | 34,22 | 68,27 | 788,0 | 228314 | 245090 |
| 51 | C113 | Carne   | 16,04 | 37,58 | 60,67 | 803,9 | 220423 | 232045 |
| 52 | C121 | Feijão  | 2,519 | 32,49 | 58,15 | 638,8 | 66386  | 100186 |
| 53 | C122 | Feijão  | 2,888 | 24,67 | 47,90 | 613,9 | 60815  | 97592  |
| 54 | C123 | Feijão  | 3,214 | 28,79 | 57,36 | 627,9 | 64018  | 222833 |
| 55 | C131 | Massas  | 0     | 49,93 | 83,39 | 821,2 | 159609 | 32666  |
| 56 | C132 | Massas  | 0     | 48,71 | 78,88 | 842,5 | 158532 | 32785  |
| 57 | C133 | Massas  | 0     | 50,03 | 85,16 | 895,6 | 171528 | 36045  |
| 58 | C141 | Arroz   | 0     | 29,26 | 66,40 | 540,4 | 193409 | 33030  |
| 59 | C142 | Arroz   | 0     | 33,88 | 55,05 | 579,2 | 203337 | 36860  |
| 60 | C143 | Arroz   | 0     | 31,55 | 60,52 | 573,5 | 197735 | 30767  |
| 61 | C211 | Carne   | 0     | 24,68 | 74,95 | 780,2 | 211279 | 221555 |
| 62 | C212 | Carne   | 0     | 25,53 | 65,64 | 674,1 | 221488 | 246053 |
| 63 | C213 | Carne   | 0     | 28,14 | 73,14 | 722,9 | 212612 | 230664 |
| 64 | C221 | Feijão  | 0     | 23,11 | 41,23 | 628,9 | 115823 | 33849  |
| 65 | C222 | Feijão  | 0     | 28,35 | 37,73 | 663,6 | 114775 | 38393  |
| 66 | C223 | Feijão  | 0     | 24,24 | 33,01 | 619,3 | 117894 | 33510  |
| 67 | C231 | Massas  | 0     | 41,59 | 54,63 | 1073  | 163025 | 69099  |
| 68 | C232 | Massas  | 0     | 35,65 | 55,68 | 1110  | 161422 | 66781  |
| 69 | C233 | Massas  | 0     | 35,38 | 48,97 | 991,4 | 156961 | 77667  |
| 70 | C241 | Arroz   | 0     | 41,49 | 41,73 | 504,4 | 202278 | 34263  |
| 71 | C242 | Arroz   | 0     | 30,29 | 40,06 | 496,9 | 195286 | 39139  |
| 72 | C243 | Arroz   | 0     | 31,47 | 38,21 | 501,8 | 195645 | 37246  |
| 73 | D111 | Carne   | 0     | 147,6 | 368,4 | 1275  | 204402 | 37653  |

|    |      |        |       |       |       |        |        |       |
|----|------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 74 | D112 | Carne  | 0     | 151,3 | 346,3 | 1252   | 195572 | 39530 |
| 75 | D113 | Carne  | 0     | 142,7 | 339,2 | 1200   | 206550 | 45671 |
| 76 | D121 | Frango | 0     | 99,04 | 178,1 | 851,1  | 217005 | 28638 |
| 77 | D122 | Frango | 0     | 107,0 | 172,2 | 834,4  | 219412 | 32218 |
| 78 | D123 | Frango | 0     | 104,8 | 191,4 | 908,1  | 220172 | 31156 |
| 79 | D131 | Massas | 3,007 | 209,6 | 291,9 | 1308   | 211836 | 73771 |
| 80 | D132 | Massas | 2,769 | 191,8 | 295,0 | 1254   | 212225 | 74975 |
| 81 | D133 | Massas | 3,014 | 204,5 | 291,0 | 1291   | 207369 | 80551 |
| 82 | D141 | Feijão | 2,562 | 116,4 | 336,3 | 868,7  | 203392 | 32526 |
| 83 | D142 | Feijão | 3,254 | 111,8 | 321,6 | 923,1  | 191924 | 36141 |
| 84 | D143 | Feijão | 2,814 | 114,8 | 352,9 | 898,3  | 198967 | 37878 |
| 85 | D211 | Carne  | 3,922 | 193,1 | 300,7 | 1060,9 | 176969 | 31156 |
| 86 | D212 | Carne  | 3,907 | 186,7 | 296,3 | 1075   | 169645 | 40963 |
| 87 | D213 | Carne  | 4,371 | 203,0 | 292,9 | 1052   | 162121 | 41153 |
| 88 | D221 | Frango | 0     | 147,1 | 194,5 | 681,9  | 206631 | 2858  |
| 89 | D222 | Frango | 0     | 139,2 | 183,8 | 738,9  | 193867 | 2839  |
| 90 | D223 | Frango | 0     | 136,9 | 189,8 | 713,4  | 191860 | 1245  |
| 91 | D231 | Massas | 5,720 | 206,2 | 274,1 | 1365   | 199100 | 36237 |
| 92 | D232 | Massas | 4,776 | 212,4 | 248,9 | 1372   | 172271 | 42449 |
| 93 | D233 | Massas | 5,366 | 197,2 | 259,8 | 1385   | 184612 | 37003 |
| 94 | D241 | Feijão | 4,058 | 197,2 | 253,5 | 801,1  | 161841 | 28871 |
| 95 | D242 | Feijão | 3,925 | 158,1 | 263,9 | 822,3  | 165447 | 29514 |
| 96 | D243 | Feijão | 3,900 | 204,5 | 263,9 | 865,0  | 164408 | 30981 |