

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 11/10/2018.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Tese de doutorado

**“Exploração de técnicas analíticas limpas para a
avaliação da qualidade de café”**

Tiago Varão Silva

Araraquara – SP
2018

TIAGO VARÃO SILVA

Exploração de técnicas analíticas limpas para a avaliação da qualidade de café

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Edilene Cristina Ferreira

Co-Orientador: Dr. Ednaldo José Ferreira

**Araraquara – SP
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

S586e Silva, Tiago Varão
Exploração de técnicas analíticas limpas para a avaliação da
qualidade do café / Tiago Varão Silva. –
Araraquara : [s.n.], 2018
116 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Insti-
tuto de Química
Orientador: Edinele Cristina Ferreira Coorienta-
dor: Ednaldo José Ferreira

1. Café. 2. Controle de qualidade. 3. Espectroscopia de
infravermelho. 4. Espectroscopia de emissão com plasma
induzido por laser. 5. Quimiometria. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Exploração de técnicas analíticas limpas para a avaliação da qualidade do café"

AUTOR: TIAGO VARÃO SILVA

ORIENTADORA: EDILENE CRISTINA FERREIRA

COORDENADOR: EDNALDO JOSÉ FERREIRA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



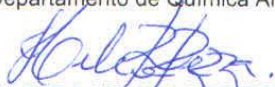
Profª. Drª. EDILENE CRISTINA FERREIRA

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



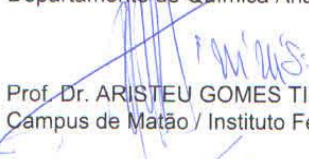
Prof. Dr. PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profª. Drª. HELENA REDIGOLO PEZZA

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ARISTEU GOMES TININIS

Câmpus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão



Prof. Dr. MARCOS YASSUO KAMOGAWA

Departamento de Química / Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - USP - Piracicaba

Araraquara, 11 de maio de 2018

Tiago Varão Silva

Data de nascimento: 29/08/1985

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Guarulhos-SP

Filiação: Antônio Roberto Santos Silva

Justina Lopes Varão

Formação acadêmica

Graduação em Química – Bacharelado

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – IQ-UNESP, Araraquara-SP

Período (2007-2012)

Mestrado em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – IQ-UNESP, Araraquara-SP

Período (2012-2014)

Doutorado em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – IQ-UNESP, Araraquara-SP

Período (2014-2018)

1. Atividades acadêmicas relevantes

- Estágio-docência na disciplina Espectroanalítica
Supervisão: Edilene Cristina Ferreira
Período: 2º/2015
- Estágio-docência na disciplina Química Analítica Qualitativa (FCF)
Supervisão: Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Período: 2º/2016

2. Principais participações em eventos científicos durante o doutorado:

- **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (março/2014).** Com apresentação do trabalho na forma de **pôster**, intitulado: Avaliação do teor de antimônio em embalagens de politereftalato de etileno empregando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite e amostragem direta de sólidos.
- **Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, SIAGRO (novembro/2014).** Com apresentação do trabalho na forma de **pôster**, intitulado: Correlações entre o conteúdo de nitrogênio e a qualidade do café através do monitoramento de linhas de nitrogênio por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS).
- **II WORKSHOP SOBRE LASER EM QUÍMICA ANALÍTICA (junho/2015).**
- **4º Congresso Analítica Latin America (setembro/2015):** Com apresentação do trabalho na forma de **pôster**, intitulado: Avaliação da distribuição de Ni em amostras de bijuteria empregando espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser.
- **18º Encontro Nacional de Química Analítica (setembro/2016):** Com apresentação do trabalho na forma de **pôster** e **oral**, intitulado: Avaliação do potencial da técnica LIBS para a discriminação de classes de café não torrados.
- **9th Euro-Mediterranean Symposium on LIBS (Pisa-IT) (junho/2017):** Com apresentação do trabalho na forma **oral**, intitulado: Quantitative prediction of coffee adulteration by defective beans using Laser-induced breakdown spectroscopy.
- **III Escola de Inverno em Quimiometria (julho/2017)**
- **IX Workshop de Quimiometria (abril/2018):** Com apresentação do trabalho na forma de **pôster**, intitulado: Autenticação de origem geográfica de arroz integral

usando espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser e algoritmos de classificação supervisionada.

- **1º Escola de Verão em Química (fevereiro/2018)**

3. Trabalhos publicados e/ou submetidos a periódicos indexados no período:

- **Silva, T. V.**, Rêgo, J. F., Moraes, M. De, Cavalheiro, A. J., Anchieta, J., & Neto, G. Multi-Element Determination of Calcium, Potassium and Magnesium in Medicinal Plant By High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry. *Eclética Química* (2012), 45–50.
- **Silva, T. V.**, Miranda, K., Ferreira, E. C., Santos, M. C., Neto, J. A. G., & Barbosa, F. Determination of lead in plastic food packaging by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, 36(4), 182–186 (2015).
- Barros, A., **Silva, T. V.**, Ferreira, E. C., & Gomes Neto, J. A. Determination of Lead in Coal Using Direct Solid Sampling and High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Microchim Acta*, 26 (1), 140–146 (2015).
- **Silva, T. V.**, Hubinger, S. Z., Neto, J. A. G., Milori, D. M. B. P., Ferreira, E. J., and Ferreira, E. C. Potential of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for analyzing the quality of unroasted and ground coffee. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 135, 29–33 (2017).
- Vieira, A. L., **Silva, T. V.**, de Sousa, F. S. I., Senesi, G. S., Júnior, D. S., Ferreira, E. C., & Neto, J. A. G. Determinations of phosphorus in fertilizers by spark discharge-assisted laser-induced breakdown spectroscopy. *Microchemical Journal*, 139, 322–326 (2018).
- C. P. de Moraes, Barros, A. I., Bechlin, M.A., **Silva, T.V.**, Júnior, D. S., Senesi, G. S., M. S. Crespi, C. A. Ribeiro, Neto, J.A.G. and E. D. Ferreira. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of K in biochar-based fertilizers in the presence of easily ionizable element (SUBMETIDO) *Talanta*, (2018).

- **Silva, T.V.**, J. A. G., Milori, D. M. B. P., Ferreira, E. J., and Ferreira, E. C. Prediction of coffee defective beans using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (SUBMETIDO), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (2018)

4. Supervisão científica dos alunos:

- Carla Pereira de Moraes:
Período: 2014
- Jaqueline Maria Felipe:
Período: 2015
- Bruno Abranches:
Período: 2015/2016
- João Paulo Varoni:
Período: 2017/2018
- Fernanda Grespi:
Período: 2017/2018

Dedico esse trabalho...

A minha companheira, amiga e namorada Juliana, e aos meu pais, por todo o carinho, apoio e compreensão.

Obrigado!

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos iniciais vão para a minha namorada Juliana, por toda a paciência, carinho, apoio e ajuda dada. Já são 8 anos de companheirismo verdadeiro e nesse período só nós sabemos o quanto trabalhamos por isso. Podemos não ser as melhores pessoas, mas do seu lado me sinto uma pessoa melhor a cada dia. Me inspiro muito no seu poder de organização e calma. Espero que continuemos assim nos completando, porque eu te amo muito e sempre amarei.

A professora Edilene e ao meu co-orientador Edinaldo, pela orientação e boas discussões dos resultados obtidos pela tese.

Ao Grupo GEA: Alan, Maisa, Thaila, Sâmia, Augusto, João, Fernanda e antigos Geanos: Marcão, Felipe, Ariane, Carla, Jaqueline, pelo apoio incondicional prestado, discussões científicas ou não, mas principalmente por serem pessoas especiais, no qual tive o prazer e trabalhar.

A todos os meus amigos da ex-república Xurupitas, Alan, Rodolfo, Marco, Vitor, Marcelo, Ricardo, Leonardo, Robert, Leopoldo e João, por todo apoio científico e grandes momentos de descontração.

Aos meus pais, por serem guerreiros e me proporcionar condições de seguir com a carreira acadêmica.

Aos professores do Departamento de Química Analítica, pelos ensinamentos constantes.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial a todos da seção de pós-graduação e da biblioteca pela atenção dada em todos os momentos.

Ao Instituto de Química por todo o suporte dado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES – pela bolsa concedida.

*“Sábio é aquele que admite não saber algo,
pois se um homem não sabe o que uma coisa é,
já é um avanço de conhecimento.
entretanto, se ele não sabe, mas finge saber,
engana-se e retrocede,
pois inibe a busca do conhecimento”*

Carl Jung

RESUMO

O café é uma importante *commodity* e uma bebida popular no mundo todo. O seu valor econômico é decorrente da qualidade da bebida, a qual está intrinsicamente relacionada à qualidade dos grãos. Misturas de grãos defeituosos do tipo Pretos, Verdes e Ardidos (PVA), a grãos de boa qualidade causam impactos negativos à qualidade global das bebidas. A agroindústria cafeeira é carente de métodos capazes de prever a concentração de PVAs em amostras de cafés. Assim, a presente proposta teve por objetivo explorar um pouco da composição de cafés bons e PVAs empregando técnicas analíticas de análise direta e propor métodos para predição da concentração de PVAs em amostras de café não torrados. Espectrometria no Infravermelho Próximo (NIRS) e espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS) foram as técnicas avaliadas. Os resultados mostraram que bandas monitoradas por NIRS, atribuídas à compostos como proteínas, lipídios, açúcares e ácidos carboxílicos, e linhas de emissão observadas por LIBS, atribuídas à C, Ca, Mg, K, CN, C₂ e N apresentavam potenciais para discriminação de café sadio e PVAs. Assim, foram desenvolvidos diferentes métodos analíticos para a quantificação de PVAs utilizando NIRS e LIBS e diferentes conjuntos de variáveis. O método utilizando a técnica NIRS e variáveis relacionadas à proteínas, lipídeos, açúcares e ácidos carboxílicos apresentou bom desempenho de predição com $R^2 > 0,9$, raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC) de 1,68% e raiz quadrada do erro médio quadrático de predição (RMSEP) de 1,69%. Os métodos analíticos utilizando a técnica LIBS e variáveis altamente correlacionadas com compostos orgânicos, apresentaram $R^2 > 0,8$ e RMSEC e RMSEP respectivamente inferiores a 2,2% e 3,8%. Por fim, os métodos analíticos empregando a técnica LIBS e variáveis relacionadas à composição mineral apresentaram bom desempenho apenas para a predição dos defeitos verdes e pretos, com $R^2 > 0,7$ e RMSEC e RMSEP respectivamente inferiores a 2,2% e 2,8%. Os métodos desenvolvidos podem ser considerados limpos, versáteis, com o mínimo preparo de amostra, capazes de detectar e quantificar misturas de PVAs em amostras de cafés não torrados.

Palavras chave: Qualidade de café, Grãos defeituosos, PVA, Seleção de variáveis, MLR, NIRS, LIBS

ABSTRACT

Coffee is an important commodity and a popular drink worldwide. Its economic value is due to the quality of the beverage, which is intrinsically related to the quality of the beans. Blends of defective beans containing Black, Green and Sour (BSG) with good beans cause negative impacts on beverages. The coffee agroindustry is devoid of methods capable of predicting the concentration of PVAs in coffee samples. Thus, the present proposal aimed to explore the composition of good coffees and PVAs using analytical techniques of direct analysis and propose methods for predicting the concentration of PVAs in samples of unroasted coffee. Near Infrared Spectrometry (NIRS) and Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) were evaluated. The NIRS results showed bands attributed to compounds such as proteins, lipids, sugars and carboxylic acids, and emission lines observed by LIBS, attributed to C, Ca, Mg, K, CN, C₂ and N had potential for discrimination of good coffee and BGSs. Methods were developed for the quantification of BGSs using NIRS and LIBS and different sets of variables. The method using NIRS technique and variables related to proteins, lipids, sugars and carboxylic acids presented good prediction performance with $R^2 > 0.9$, square root mean square error of calibration (RMSEC) of 1.68% and square root mean error of prediction (RMSEP) of 1.69%. Analytical methods using the LIBS technique and variables highly correlated with organic compounds presented $R^2 > 0.8$ and RMSEC and RMSEP respectively lower than 2.2% and 3.8%. Finally, analytical methods using the LIBS technique and variables related to mineral composition showed good performance only for the prediction of green and black defects, with $R^2 > 0.7$ and RMSEC and RMSEP respectively lower than 2.2% and 2.8 %. Developed methods can be considered clean, safe using minimal sample preparation, capable to detect and quantify mixtures of BGS in coffee samples before roasted step.

Key words: Coffee quality, Defective beans, BGS, Variables selection, MLR, NIRS, LIBS

Lista de figuras

Figura 1: Representação esquemática do experimento de Frederick William Herschel em 1800.	25
Figura 2: Espectro da radiação eletromagnética dividida por respectivos números de onda.	27
Figura 3: Representação esquemática dos diagramas de energia potencial: (--) oscilador harmônico e (—) oscilador anarmônico.	29
Figura 4: Representação esquemática de um espectrômetro NIRS.	30
Figura 5: Sistema LIBS básico.	34
Figura 6: Representação esquemática simplificada de um laser visando a emissão estimulada e consequentemente formação da luz laser.	36
Figura 7: Evolução temporal do plasma após o pulso do laser.	37
Figura 8: Representação esquemática do fenômeno de emissão (A) atômica e iônica, (B) molecular, em LIBS.	39
Figura 9: Moinho criogênico SPEX CertiPrep 6800 Freezer/Mill empregado para as moagens das amostras.	56
Figura 10: Em (A) Prensa mecânica Solab SL - 10/15 e em (B) molde empregado para confecções das pastilhas.	57
Figura 11: Espectrômetro no infravermelho próximo utilizados para as análises dos grãos de café (Disponível na Embrapa Instrumentação- São Carlos).....	58
Figura 12: Sistema LIBS montado modelo LIBS2500plus utilizado para a aquisição dos dados. (A) <i>Q-switched</i> Laser de Nd:YAG em 1064 nm, (B) câmara de ablação, (C) cabos de ótica do tipo <i>bundle</i> , (D) espectrômetro equipado com detector CCD e (E) microcomputador para o monitoramento dos espectros das amostras de café (Disponível na Embrapa Instrumentação- São Carlos).	59

Figura 13: Pastilha de amostra de café em comparação com uma moeda de dez centavos.	61
Figura 14: Espectros NIR sem tratamento espectral obtidos para as amostras de grãos pertencentes a diferentes classes.	67
Figura 15: Taxa de variação de 1° ordem dos espectros NIR para as diferentes amostras de grãos das diferentes classes.	68
Figura 16: Resultados da análise das componentes principais (PC1xPC2): (A) Gráfico de <i>scores</i> e (B) Variáveis que contribuem para a discriminação das classes (<i>loadings</i>).	69
Figura 17: Espectros LIBS obtidos para a amostra de grãos defeituosos do tipo ardido.	71
Figura 18: Fragmentos de espectros LIBS de amostra de café ardido referentes a região de emissão de: (A) CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$), (B) C ₂ ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$).	72
Figura 19: Áreas médias referentes a integração dos sinais de emissão de CN 388,5 nm ($n=40$) para cada tipo de grão defeituoso e sadio de café.	75
Figura 20: Teste estatístico Tukey para as diferentes amostras no comprimento de onda 388,5 nm, (■) amostras significativamente diferentes (95% de confiança).	76
Figura 21: Resultados da análise das componentes principais (PC1xPC2): (A) Gráfico de <i>scores</i> e (B) Variáveis que contribuem para a discriminação das classes (<i>loadings</i>).	78
Figura 22: Teste estatístico Tukey para os valores médios ($n=5$) (A) pH e (B) teor de umidade obtidos nas diferentes amostras de café. Os símbolos ■ e ■ representam a não diferença significativa e diferença significativa (95% de confiança) entres as classes de grãos, respectivamente.	82
Figura 23: Gráficos das predições de defeitos, (A) ardido, (B) preto, (C) verde e (D) PVA, utilizando variáveis selecionadas por algoritmo <i>Wrapper</i>	87

Figura 24: Espectros LIBS ($n=40$) para um ponto no conjunto de calibração com diferentes tratamentos espectrais: (A) dados sem pré-processamento, (B) dados processados por SNV e (C) dados processados por SNV e primeira derivada.	90
Figura 25: Taxas de variações máximas e mínimas relativas as linhas de emissão previamente selecionadas para um ponto no conjunto de calibração: (A) C (I) 193,0 nm; (B) CN (1.1) 387,0 nm e CN (0.0) 388,5 nm; (C) C ₂ (0.0) 516,6 nm; (D) N (I) 742,3 nm, 744,2 nm e 746,8 nm e (E) O (I) 777,4 nm.....	91
Figura 26: Relação entre atual vs predito do conjunto de validação para cada tipo de grão defeituoso: (A) ardido, (B) preto e (C) verde.	93
Figura 27: Áreas médias referentes a integração dos sinais de emissão de Ca (II) 396,8 nm ($n=40$) para cada tipo de grão defeituoso e sadio de café.	96
Figura 28: Resultados da análise das componentes principais (PC1xPC2): (A) Gráfico de scores e (B) Gráfico de <i>loadings</i>	98
Figura 29: Relação entre atual vs predito do conjunto de validação para cada tipo de grão defeituoso: (A) ardido, (B) preto e (C) verde.	101

Lista de tabelas

Tabela 1: Regiões espectrais do infravermelho.....	28
Tabela 2: Lasers comumente empregados em LIBS	35
Tabela 3: Programa de moagem criogênica empregado para as amostras de café. 60	
Tabela 4: Média e desvio-padrão ($n=5$) dos parâmetros físico-químicos avaliados para as diferentes amostras de grãos café.	82
Tabela 5: Comprimentos de onda dos elementos e moléculas presentes nas amostras de café atribuídos com auxílio do NIST.....	72
Tabela 6: Classes de cafés discriminadas de acordo com as linhas de emissão selecionadas no espectro LIBS.	77
Tabela 7: Módulos dos coeficientes de correlação linear (r) entre as inflexões descendentes diferenciadas dos sinais de LIBS e NIRS.....	80
Tabela 8: Módulos dos coeficientes de correlação (r) entre os parâmetros físico-químicos e os dados obtidos em NIRS e LIBS.....	84
Tabela 9: Variáveis selecionadas por <i>Wrapper</i> para a construção de modelos de predição de defeitos em grãos sadios.	86
Tabela 10: Resultados estatísticos do MLR obtido para cada modelo de predição de defeitos.....	87
Tabela 11: Resultados de desempenho dos modelos MLRs desenvolvidos para cada tipo de defeito misturado ao grão sadio.	94
Tabela 12: Classes de cafés discriminadas de acordo com as linhas de emissão elementares selecionadas no espectro LIBS.	97

Tabela 13: Resultados de desempenho dos modelos MLRs desenvolvidos para cada tipo de defeito misturado ao grão sadio empregando variáveis correspondentes a linhas elementares.	102
---	-----

Lista de abreviaturas

ABIC	Associação Brasileira das Indústrias de Café
ANOVA	Analysis of variance
AOAC	Association of Official Agricultural Chemists
AOTF	Acousto-Optical Tunable Filters
ATR	Attenuated total reflectance
CCD	Charge-Coupled Device
CT	Czerny-Turner
DR	Diffuse reflectance
DTGS	Deuterated Triglycine Sulfate
ESI-MS	Electrospray ionization – mass spectrometry
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
FT	Fourier Transform
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
FWHM	full width at half maximum
GA	Genetic algorithm
GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry
HCA	Hierarchical cluster analysis
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
ICO	International Coffee Organization
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IR	Infrared
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
MLR	Multiple linear regression
MSC	Multiplicative scatter correction
NASA	National Aeronautics and Space Administration
ND:YAG	Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet
NIRS	Near Infrared Spectroscopy
NIST	National Institute of Standards and Technology
PCA	Principal component analysis
PCR	Principal component regression

PLS	Partial least squares regression
PLS-DA	Partial least squares-discriminant analysis
PLSR	Partial least squares regression
PQC	Programa da Qualidade do Café
PVA	Pretos, Verdes e Ardidos
QG	Qualidade Global
R²	Coeficiente de determinação
RAE	Relative absolute error
RBFNN	Radial basis function neural network
RMSEC	Root mean squares error of calibration
RMSEP	Root mean squares error of validation
SAA	Secretaria de Agricultura e Abastecimento
SNV	Standard normal variate
SPA	Successive projection algorithm
SVD	Singular values decomposition
SVM	Support vector machine
SW	Stepwise
UV	Ultravioleta

Sumário

1. Introdução	21
2. Revisão Bibliográfica	25
2.1. NIRS	25
2.1.1. Histórico	25
2.1.2. Fundamentos	27
2.2. LIBS	32
2.2.1. Histórico	32
2.2.2. Fundamentos	34
2.3. Pré-tratamento dos dados e Ferramentas Quimiométricas	40
2.3.1. Transformações – Derivadas	41
2.3.2. Transformações – Correção multiplicativa de espalhamento (MSC)	42
2.3.3. Transformações – Variação normal padrão (SNV)	42
2.3.4. Pré-processamento dos dados – centrar na média e autoescalamento	43
2.3.5. Ferramentas Quimiométricas – PCA	44
2.3.6. Ferramentas Quimiométricas – Métodos de regressão multivariada (Calibração e Validação)	45
2.3.7. Ferramentas Quimiométricas – Seleção de variáveis	47
2.4. Análise da Qualidade do Café	48
3. Objetivos Gerais	54
3.1. Objetivos Específicos	54
4. Materiais e Métodos	55
4.1. Amostras	55
4.2. Equipamentos	55
4.3. Procedimento Experimental	60
4.3.1. Avaliação individual das técnicas LIBS e NIRS para obtenção de informações químicas e posterior associação dos dados das duas técnicas	60
4.3.2. Correlação do teor de umidade dos grãos e pH dos extratos com dados de LIBS e NIRS	62
4.3.3. Desenvolvimento e avaliação de modelos de predição para quantidades PVAs em amostras cafés, utilizando as técnicas NIRS e LIBS	63
4.3.4. Avaliação da técnica LIBS para obtenção de informações químicas elementares potenciais para discriminação das classes de grãos estudadas	65
4.3.5. Desenvolvimento de modelos de regressão empregando dados elementares observados por LIBS	65

5. Resultados e discussão	66
5.1. Avaliação individual das técnicas LIBS e NIRS para obtenção de informações químicas e posterior associação dos dados das duas técnicas	66
5.2. Verificação de correlação entre pH e teor de umidade com dados de LIBS e NIRS	81
5.3. Desenvolvimento e avaliação de modelos de predição para quantidades PVAs em amostras de cafés, utilizando as técnicas NIRS e LIBS	84
5.3.1. Processamento dos dados e desenvolvimento do método empregando NIRS	85
5.3.2. Processamento dos dados e desenvolvimento do método empregando LIBS	89
5.4. Avaliação da técnica LIBS para obtenção de informações químicas elementares potenciais para discriminação das classes de grãos estudadas	95
5.5. Desenvolvimento de modelos de regressão empregando dados elementares observados por LIBS	99
6. Conclusões	103
7 Perspectivas Futuras	104
REFERÊNCIAS	105

1. Introdução

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo. Segundo a *International Coffee Organization* (ICO) estima-se que o consumo mundial foi de aproximadamente 158,7 milhões de sacas de 60 kg, no ano de 2017 [1]. Nesse âmbito, o Brasil apresenta relativo destaque, pois é o maior produtor (com cerca de 55 milhões de sacas) e o segundo maior consumidor, perdendo apenas para os Estados Unidos [2,3]. A disseminação mundial do consumo da bebida veio acompanhada de um aumento na exigência por qualidade do café, deixando esse parâmetro de ser um simples diferencial, para se tornar um requisito essencial.

A qualidade do café está intimamente relacionada com suas propriedades organolépticas que, por sua vez, dependem da composição química dos grãos. Porém, diversos fatores podem influenciar nessa composição química como a variedade da planta, condições de cultivo e o pré-processamento pós colheita [4].

Segundo provadores especializados, dentre os fatores preponderantes para qualidade o café, a variedade do grão é tida como a mais importante [3]. No Brasil, as variedades mais produzidas são a *Coffea arabica* e a *Coffea canephora*, geralmente conhecidas como arábica e conilon/robusta, respectivamente [5,6]. Entre as duas variedades citadas, o café arábica é considerado de mais alta qualidade por apresentar maior concentração de açúcar e menor concentração de cafeína, o que proporciona um sabor mais suave a bebida [7]. Entretanto, a qualidade do café não está somente relacionada à variedade, mas também a isenção de misturas. Assim, um café de alta qualidade é aquele que apresenta essencialmente grãos da espécie arábica sadios, sendo inadmissível qualquer tipo de mistura, ainda que sejam grãos da espécie arábica que apresente defeito [8,9]. A introdução de defeitos de qualquer natureza deprecia a qualidade final da bebida [10].

No agronegócio cafeeiro, os defeitos são classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Defeitos extrínsecos são provenientes de impurezas que são incorporadas ao café durante o processo de colheita [11,12]. Essas impurezas podem ser pedras, gravetos, cascas, folhas, entre outros [10]. Já os defeitos intrínsecos são provenientes de modificações fisiológicas ou genéticas nos frutos, associadas às colheitas prematuras ou tardias.

Os defeitos intrínsecos mais frequentes em misturas com grãos sadios, são os grãos Pretos, Verdes e Ardidos, comumente intitulados como PVA. Os grãos verdes

são obtidos por meio da colheita prematura, os ardidos são ocasionados pela escassez hídrica durante o cultivo ou por processo de fermentação anormal dos grãos verdes e os pretos são grãos passados, resultantes de colheita tardia [13]. A mistura de PVAs à grãos sadios ocasiona depreciação da qualidade por inserir sabores intenso, azedo e adstringente à bebida [14].

Atualmente, estima-se que a produção dos grãos defeituosos seja de 15 a 20% do total colhido [15,16]. Assim, considerando a possibilidade de aproveitamento dos grãos defeituosos e tendo em vista a problemática das misturas, normativas nacionais e internacionais foram desenvolvidas para estabelecer um padrão técnico para a certificação da qualidade do café.

A normativa internacional proposta pela ICO, recomenda no máximo 86 defeitos por 300 g de grãos sadios da espécie arábica. Para cafés constituídos por grãos da espécie robusta, a quantidade de defeito permitida aumenta, sendo 150 defeitos por 300 g [17,18].

As normativas brasileiras foram propostas pela Associação Brasileira das Indústrias de Café (ABIC) juntamente com a Secretaria de Agricultura e Abastecimento (SAA), por meio do Programa da Qualidade do Café (PQC) [3,19] e da resolução normativa SAA-28 de 01 de junho de 2007 [20], respectivamente. De acordo com essas regulamentações, o café brasileiro é categorizado como Gourmet, Superior e Tradicional.

No PQC a categorização é feita por degustadores altamente treinados, que experimentam a bebida e, a partir de características como aroma, acidez, corpo, adstringência, fragrância do pó e amargor, entre outras, classificam o café de acordo com a qualidade global (QG) através de notas que variam de 0 a 10. Deste modo, os cafés com notas entre 4,5 a 6,0 são classificados como Tradicionais; 6,1 a 7,2 como Superiores e 7,3 a 10 como Gourmets. Cafés que apresentarem QG inferiores a 4,5, são denominados impróprios para o consumo [3]. Embora, a categorização de cafés feitas pelo PQC seja de extrema importância para a cafeicultura nacional, ela pode estar sujeita a subjetividade, por se tratarem de medidas que dependem de sentidos humanos [21,22].

Pela normativa SAA-28, os cafés são categorizados pelo teor de PVAs presentes. Cafés Gourmet devem conter apenas grãos da espécie arábica e não podem apresentar PVAs na composição de suas misturas. Para as classes Superior e Tradicional são permitidas misturas de PVAs no máximo de 10% e 20%,

respectivamente, além de grãos conilon/robusta, desde que o sabor na análise sensorial não seja pronunciado [20]. Embora essa normativa tenha por objetivo controlar o emprego dos PVAs nas misturas de café, atualmente estima-se que no mercado interno haja a inserção de até 50% de PVAs, sendo o máximo recomendado 20% [13]. Como a obtenção dos grãos demanda tempo e investimento, mesmo após a separação dos grãos, os rejeitados são novamente misturados aos grãos sadios em uma porcentagem conhecida. Essa mistura é destinada ao mercado interno com o valor relativamente inferior [9,15,16].

Para checar infringência à essa normativa ou controlar as misturas de PVAs, há três procedimentos amplamente difundidos em fazendas e cooperativas: separação manual, separação eletrônica e a classificação por cor, sendo esse último o mais amplamente empregado. Contudo, como os grãos verdes, ardidos e sadios apresentam praticamente a mesma coloração, a eficiência do procedimento de classificação por cores é baixa e pode apresentar uma alta porcentagem de rejeição de grãos sadios [23,24]. Já os procedimentos baseados em separação manual são morosos e altamente sujeito à erros. Além disso, nenhum dos procedimentos supracitados podem ser empregados na análise de pó.

Diante desse cenário, inúmeros métodos analíticos oficiais são frequentemente utilizados para determinação de parâmetros considerados importantes para a qualidade do café, como: o método do Instituto Adolfo Lutz (1985) para determinação do pH e da solubilidade em água [25], o método da *Association of Official Agricultural Chemists* (AOAC) (1945) para determinação de cafeína [26], o método AOAC (1980) para determinação de proteínas [26] e o método descrito por Browning (1967) para determinação de polissacarídeos totais [26].

Os referidos métodos apresentam resultados bastante satisfatórios, todavia demandam grandes quantidades de reagentes químicos (orgânicos e inorgânicos), possuem baixa frequência analítica e geram grandes quantidades de resíduos. Além disso, esses métodos são morosos, o que inviabiliza o seu emprego para a obtenção de parâmetros analíticos para classificação rotineira de café.

A partir do exposto observa-se a necessidade por métodos analíticos limpos (sem geração de resíduos) que estudem os PVAs de maneira, simples, rápida e de baixo custo [27–29]. Assim, o presente trabalho teve por objetivo atuar nessa lacuna empregando técnicas espectroscópicas para análise da composição orgânica e da composição elementar de grãos bons e PVAs. Para esse propósito foram

selecionadas a espectroscopia no infravermelho próximo, (NIRS, do inglês *Near Infrared Spectroscopy*) e a espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS, do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*).

A NIRS destaca-se por apresentar relativas vantagens em comparação à outras técnicas dedicadas à análise da composição orgânica, uma vez que possibilita a análise rápida, direta, dispensando complexos procedimentos de preparo da amostra [17,30,31]. Considerando que em NIRS, as bandas moleculares mais frequentes são associadas à estiramentos C-H, N-H e O-H, os quais são geralmente atribuídos à compostos orgânicos como proteínas, lipídeos, açúcares e água [32,33], essa técnica pode fornecer informações importantes para discriminar as classes de grãos. Apesar da NIRS ser amplamente empregada para a análise da qualidade de café, sua aplicação na análise de PVAs em cafés não torrados e moídos é ainda um tema inédito, assim como a associação dos dados analíticos de NIRS e de LIBS.

A LIBS quando comparada às técnicas espectroanalíticas atômicas bem estabelecidas apresenta-se como uma alternativa atraente e versátil. Pois, além de permitir análises diretas em amostras sólidas, líquidas ou gasosas, a técnica apresenta uma série de outras vantagens como reduzido custo por análise, possibilidade da análise *in-situ* [34–36], simplicidade, rapidez na obtenção de resultados, detecção simultânea da composição elementar da amostra e potencialidade para avaliar espécies orgânicas por meio das linhas de emissão de elementos como C, H, O, N e P e das estruturas rotacionais finas de moléculas diatômicas como CN [37] e C₂ [38]. Essas características da LIBS têm sido amplamente exploradas para avaliação de materiais biológicos [35,39–41], óleos [42–44], plantas [45–48], explosivos [38,49], alimentos [50–55] entre outros.

Considerando o acima exposto, no presente trabalho as técnicas LIBS e NIRS foram exploradas para análise qualitativa e quantitativa de PVAs sendo possível acessar seus potenciais analíticos a partir da aplicação de adequados tratamentos espectral, método de seleção de variáveis e estratégias quimiométricas. potencialidade analíticas das técnicas foi utilizando análise estatística e ferramentas quimiométricas.

6. Conclusões

Estudos sistemáticos sobre a capacidade de NIRS e LIBS para avaliar a qualidade de cafés não torrados, com relação à inserção de PVAs, indicaram o potencial de ambas as técnicas. A composição orgânica de cada classe de cafés (bons, pretos, verdes e ardidos) acessada por NIRS sugere que compostos como proteínas, lipídeos, açúcares, ácidos carboxílicos e água são importantes para discriminação das classes. A composição elementar e diatômica de espécies constituintes de moléculas orgânicas, acessada pela técnica LIBS também mostrou potencial para discriminação das classes estudadas. Além disso, os estudos sugeriram que as emissões ópticas de N, CN, C e C₂ podem ser utilizadas para monitoramento de classes de compostos como proteínas e lipídeos devido suas altas correlações com as bandas de absorção desses compostos, analisadas por NIRS.

Os parâmetros físico-químicos, compreendidos por pH e teor de umidade, apresentaram resultados satisfatórios frente à distinção dos tipos de grãos. Os valores de pHs obtidos para soluções de cafés de diferentes classes, bem como os teores de umidade foram correlacionados com estiramentos de bandas e linhas de emissão observadas por NIRS e LIBS. Dentre todas as correlações feitas, destaca-se a obtida para o teor de umidade pela linha de emissão de H em LIBS, que apresentou $r > 0,9$ indicando que a umidade pode ser avaliada por LIBS. Contudo, esta linha de emissão, não foi selecionada para a construção de modelos de predição devido aos resultados insatisfatórios no teste Tukey.

Do ponto de vista da utilização das técnicas para desenvolvimento de métodos quantitativos para determinação de misturas de PVAs à cafés de alta qualidade, destaca-se a alta potencialidade NIRS. O modelo gerado para predição de PVAs empregando variáveis, previamente selecionadas por meio de um algoritmo computacional, apresentou excelente exatidão enfatizada pela alta correlação observada ($R^2 > 0,9$) entre os valores preditos pelo modelo para o conjunto de teste.

O desempenho da técnica LIBS para a predição de defeitos empregando linhas correspondentes à compostos orgânicos, foi mais satisfatório comparado ao da técnica NIRS, visto que, possibilitou a construção de três modelos robustos para a predição de PVA ($R^2 > 0,8$), sendo um para cada tipo de defeito. É importante enfatizar

que, esses modelos foram alcançados devido as minuciosas seleções de variáveis para cada defeito.

Outra potencialidade de LIBS que deve ser destacada é que as linhas atômicas e iônicas de elementos como Ca, Mg e K, possibilitaram a diferenciação das classes de grãos de café estudados, bem como o desenvolvimento de métodos para as predições dos defeitos verdes e pretos com $R^2 > 0,8$ na presença do grão sadio.

Por fim, este trabalho explorou de maneira, qualitativa e quantitativa as diferentes propriedades do café brasileiro, estabelecendo novas metodologias limpas, versáteis e consonantes a química verde, para controle da inserção de PVAs em cafés de alta qualidade

7. Perspectivas Futuras

- Avaliação da composição química dos grãos sadios e PVA em diferentes graus de torra empregando técnicas analíticas “limpas”;
- Desenvolvimento de modelos para a predição de PVA em grãos sadios com diferentes graus de torra, empregando variáveis que auxiliaram as separações das classes;
- Avaliação da composição química de possíveis adulterantes (arroz, milho, palha, cevada, entre outros), visando a sua detecção em cafés de alta qualidade;
- Desenvolvimento de modelos de predição de adulterantes em café de alta qualidade;
- Aplicação dos modelos desenvolvidos em cafés comerciais.

REFERÊNCIAS

- [1] ICO, International Coffee Organization, Merc. Recua Com Queda Dos Preços Dos Robustas. (2017).
- [2] Organização Internacional de Café, Preços sobem ante novas preocupações com a safra brasileira de 2017/18, Relatório Sobre o Merc. Café. Julho de 2 (2017).
- [3] ABIC, Assoc. Bras. Das Indústrias Café. (n.d.). <http://abic.com.br> (accessed January 2, 2018).
- [4] A.T. Toci, A. Farah, Volatile fingerprint of Brazilian defective coffee seeds: corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators., *Food Chem.* 153 (2014) 298–314. doi:10.1016/j.foodchem.2013.12.040.
- [5] I. Esteban-Díez, J.M. González-Sáiz, C. Sáenz-González, C. Pizarro, Coffee varietal differentiation based on near infrared spectroscopy, *Talanta.* 71 (2007) 221–229. doi:10.1016/j.talanta.2006.03.052.
- [6] M. Grembecka, E. Malinowska, P. Szefer, Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition., *Sci. Total Environ.* 383 (2007) 59–69. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.04.031.
- [7] B. Cheng, A. Furtado, H.E. Smyth, R.J. Henry, Influence of genotype and environment on coffee quality, *Trends Food Sci. Technol.* 57 (2016) 20–30. doi:10.1016/j.tifs.2016.09.003.
- [8] A. Farah, M.C. Monteiro, V. Calado, A.S. Franca, L.C. Trugo, Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee, *Food Chem.* 98 (2006) 373–380. doi:10.1016/j.foodchem.2005.07.032.
- [9] A.P. Craig, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Discrimination between defective and non-defective roasted coffees by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, *LWT - Food Sci. Technol.* 47 (2012) 505–511. doi:10.1016/j.lwt.2012.02.016.
- [10] A.T. Toci, A. Farah, Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers, *Food Chem.* 108 (2008) 1133–1141. doi:10.1016/j.foodchem.2007.11.064.
- [11] W.B. Sunarharum, D.J. Williams, H.E. Smyth, Complexity of coffee flavor : A compositional and sensory perspective, *Food Res. Int.* 62 (2014) 315–325.
- [12] N. Yang, C. Liu, X. Liu, T.K. Degn, M. Munchow, I. Fisk, Determination of volatile marker compounds of common coffee roast defects, *Food Chem.* 211 (2016) 206–214. doi:10.1016/j.foodchem.2016.04.124.
- [13] A.S. Franca, L.S. Oliveira, Chemistry of defective coffee beans, 2008.

- <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84895401013&partnerID=40&md5=68858d241264e14ca649cec6d04c3d5c>.
- [14] R.J. Clarke, R. Macrae, *Coffee*, Volumen 2: Technology, 1987. doi:10.1007/978-94-009-3417-7.
 - [15] L.S. Oliveira, A.S. Franca, J.C.F. Mendonça, M.C. Barros-Júnior, Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans, *LWT - Food Sci. Technol.* 39 (2006) 235–239. doi:10.1016/j.lwt.2005.01.011.
 - [16] J.C.F. Mendonça, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Physical characterization of non-defective and defective Arabica and Robusta coffees before and after roasting, *J. Food Eng.* 92 (2009) 474–479. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.12.023.
 - [17] J.R. Santos, M.C. Sarraguça, A.O.S.S. Rangel, J.A. Lopes, Evaluation of green coffee beans quality using near infrared spectroscopy: A quantitative approach, *Food Chem.* 135 (2012) 1828–1835. doi:10.1016/j.foodchem.2012.06.059.
 - [18] ICO, International coffee organization, *Coffee Qual. Program.* (2003) 1–3.
 - [19] ABIC, (n.d.). <http://abic.com.br/src/uploads/2017/07/2.8.1-Norma-de-qualidade-PQC.pdf> (accessed May 3, 2017).
 - [20] Codeagro, Resolução SAA - 28, de 01 de junho de 2007, (2007). http://www.codeagro.agricultura.sp.gov.br/arquivos/selo/saa_28a191a62ed1008f350553a619ba36f7e7.pdf (accessed April 15, 2016).
 - [21] I. Flament, *Coffee Flavor Chemistry.pdf*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2002.
 - [22] K. Tolessa, M. Rademaker, B. De Baets, P. Boeckx, Prediction of specialty coffee cup quality based on near infrared spectra of green coffee beans, *Talanta.* 150 (2016) 367–374. doi:10.1016/j.talanta.2015.12.039.
 - [23] J.C.F. Mendonça, A.S. Franca, L.S. Oliveira, M. Nunes, Chemical characterisation of non-defective and defective green arabica and robusta coffees by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS), *Food Chem.* 111 (2008) 490–497. doi:10.1016/j.foodchem.2008.03.080.
 - [24] A.L.S. Vasconcelos, A.S. Franca, M.B.A. Glória, J.C.F. Mendonça, A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans, *Food Chem.* 101 (2006) 26–32. doi:10.1016/j.foodchem.2005.12.049.
 - [25] I.A. LUTZ, *Normas analíticas: métodos químicos e físicos para análise de alimento*, 3rd ed., IAL, São Paulo, 1985.
 - [26] G. a. Morais, S .A. L., Aquino, F. J. T., Chang, R., Nascimento, E. A., Oliveira, N.C. Santos, Chemical analysis of Arabica coffee (*Coffea arabica* L.) and defective beans submitted to different degrees of roasting, *Coffee Sci.* 2 (2007) 97–111.

- [27] P. Anastas, N. Eghbali, Green chemistry: principles and practice., Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 301–12. doi:10.1039/b918763b.
- [28] P.T. Anastas, Green Chemistry and the Role of Analytical Methodology Development, Crit. Rev. Anal. Chem. 29 (1999) 167–175. doi:10.1080/10408349891199356.
- [29] E.J. Lenardão, M.J. Dabdoub, C.F. Batista, “GREEN CHEMISTRY” – OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE E SUA INSERÇÃO NAS ATIVIDADES DE ENSINO E PESQUISA, Quim. Nova. 26 (2003) 123–129.
- [30] A.P. Craig, A.S. Franca, L.S. Oliveira, J. Irudayaraj, K. Ileleji, Fourier transform infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy for the quantification of defects in roasted coffees., Talanta. 134 (2015) 379–86. doi:10.1016/j.talanta.2014.11.038.
- [31] E. Bertone, A. Venturello, A. Giraudo, G. Pellegrino, F. Geobaldo, Simultaneous determination by NIR spectroscopy of the roasting degree and Arabica/Robusta ratio in roasted and ground coffee, Food Control. 59 (2016) 683–689. doi:10.1016/j.foodcont.2015.06.055.
- [32] T.V. Silva, S.Z. Hubinger, J.A.G. Neto, D.M.B.P. Milori, E.J. Ferreira, E.C. Ferreira, Potential of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for analyzing the quality of unroasted and ground coffee, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 135 (2017) 29–33. doi:10.1016/j.sab.2017.06.015.
- [33] D. Burns, E. Ciurczak, Handbook of Near-Infrared Analysis Second Edition, Revised and Expanded edited, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2001. <http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=6EEed1a0uka0C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Handbook+of+Near-Infrared+Analysis+Second&ots=L1ceT2HQst&sig=XLPYEtMerTivJnDEhsU7rGiqyzo>.
- [34] D. Cremers, L.J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 2006. doi:10.1002/0470093013.
- [35] S.J. Rehse, H. Salimnia, A.W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications, J. Med. Eng. Technol. 36 (2012) 77–89. doi:10.3109/03091902.2011.645946.
- [36] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, LIBS Fundamentals and Applications, 2006. doi:10.1017/CBO9780511541261.
- [37] Á. Fernández-Bravo, T. Delgado, P. Lucena, J.J. Laserna, Vibrational emission analysis of the CN molecules in laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 89 (2013) 77–83. doi:10.1016/j.sab.2013.08.004.
- [38] P. Lucena, A. Doña, L.M. Tobaría, J.J. Laserna, New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. 66 (2011)

12–20. doi:10.1016/j.sab.2010.11.012.

- [39] X. Chen, X. Li, X. Yu, D. Chen, A. Liu, Diagnosis of human malignancies using laser-induced breakdown spectroscopy in combination with chemometric methods, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 139 (2018) 63–69. doi:10.1016/j.sab.2017.11.016.
- [40] D. Prochazka, M. Mazura, O. Samek, K. Rebrošová, P. Pořízka, J. Klus, P. Prochazková, J. Novotný, K. Novotný, J. Kaiser, Combination of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy for multivariate classification of bacteria, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 139 (2018) 6–12. doi:10.1016/j.sab.2017.11.004.
- [41] B. Busser, S. Moncayo, J.L. Coll, L. Sancey, V. Motto-Ros, Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: A new and promising approach for biological and medical applications, *Coord. Chem. Rev.* 358 (2018) 70–79. doi:10.1016/j.ccr.2017.12.006.
- [42] Y.G. Mbesse Kongbonga, H. Ghalila, M.B. Onana, Z. Ben Lakhdar, Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Food Chem.* 147 (2014) 327–331. doi:10.1016/j.foodchem.2013.09.145.
- [43] J.O. Caceres, S. Moncayo, J.D. Rosales, F.J.M. De Villena, F.C. Alvira, G.M. Bilmes, Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and neural networks to olive oils analysis, *Appl. Spectrosc.* 67 (2013) 1064–1072. doi:10.1366/12-06916.
- [44] A. El-Hussein, A. Marzouk, M.A. Harith, Discriminating crude oil grades using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 113 (2015) 93–99. doi:10.1016/j.sab.2015.09.002.
- [45] L.C. Nunes, J.W. Batista Braga, L.C. Trevizan, P. Florêncio de Souza, G.G. Arantes de Carvalho, D.S. Júnior, R.J. Poppi, F.J. Krug, Optimization and validation of a LIBS method for the determination of macro and micronutrients in sugar cane leaves, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1453. doi:10.1039/c003620j.
- [46] M. da Silva Gomes, G.G.A. de Carvalho, D. Santos, F.J. Krug, A novel strategy for preparing calibration standards for the analysis of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy: A case study with pellets of sugar cane leaves, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 86 (2013) 137–141. doi:10.1016/j.sab.2013.03.009.
- [47] D. Santos, L.C. Nunes, G.G.A. de Carvalho, M.D.S. Gomes, P.F. de Souza, F.D.O. Leme, L.G.C. dos Santos, F.J. Krug, Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 71–72 (2012) 3–13. doi:10.1016/j.sab.2012.05.005.
- [48] P. Florêncio, D. Souza, D. Santos, G. Gustinelli, A. De Carvalho, L. Cristina, S. Gomes, M. Braga, B. Guerra, F. José, Determination of silicon in plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B.*

84 (2013) 61–65.

- [49] K. Sovová, K. Dryahina, P. Spanel, M. Kyncl, S. Civis, A study of the composition of the products of laser-induced breakdown of hexogen, octogen, pentrite and trinitrotoluene using selected ion flow tube mass spectrometry and UV-Vis spectrometry., *Analyst*. 135 (2010) 1106–1114. doi:10.1039/b926425f.
- [50] M.P. Casado-gavalda, Y. Dixit, D. Geulen, R. Cama-moncunill, X. Cama-moncunill, M. Markiewicz-keszycka, P.J. Cullen, C. Sullivan, Quantification of copper content with laser induced breakdown spectroscopy as a potential indicator of offal adulteration in beef, *Talanta*. 169 (2017) 123–129. doi:10.1016/j.talanta.2017.03.071.
- [51] Y. Dixit, M.P. Casado-Gavalda, R. Cama-Moncunill, X. Cama-Moncunill, M. Markiewicz-Keszycka, F. Jacoby, P.J. Cullen, C. Sullivan, Introduction to laser induced breakdown spectroscopy imaging in food: Salt diffusion in meat, *J. Food Eng.* 216 (2018) 120–124. doi:10.1016/j.jfoodeng.2017.08.010.
- [52] G. Bilge, İ.H. Boyacı, K.E. Eseller, U. Tamer, S. Çakır, Analysis of bakery products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Food Chem.* 181 (2015) 186–190. doi:10.1016/j.foodchem.2015.02.090.
- [53] B. Sezer, G. Bilge, I. Hakki, Capabilities and limitations of LIBS in food analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* 97 (2017) 345–353. doi:10.1016/J.TRAC.2017.10.003.
- [54] G. Bilge, H.M. Velioglu, B. Sezer, K.E. Eseller, İ.H. Boyaci, Identification of meat species by using laser-induced breakdown spectroscopy, *Meat Sci.* 119 (2016) 118–122. doi:10.1016/j.meatsci.2016.04.035.
- [55] G. Bilge, B. Sezer, K. Efe, H. Berberoglu, A. Topcu, I. Hakki, Determination of whey adulteration in milk powder by using laser induced breakdown spectroscopy, 212 (2016) 183–188.
- [56] E.S. Barr, Historical Survey of the Early Development of the Infrared Spectral Region, *Am. J. Phys.* 28 (1960) 42–54. doi:10.1119/1.1934975.
- [57] W.C. Donald A., Burns Emil, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Third Edition (Practical Spectroscopy), 3rd ed., Taylor & Francis, New York, 2008.
- [58] T. Davies, The history of near infrared spectroscopic analysis: Past, present and future “From sleeping technique to the morning star of spectroscopy,” *Analusis*. 26 (1998) 17–19. doi:10.1051/analusis:199826040017.
- [59] C. Pasquini, Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 198–219. doi:10.1590/S0103-50532003000200006.
- [60] Skoog, *Fundamentos de Química Analítica*, 2005. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [61] D.A. Skoog, S.R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6 ed, n.d.

- [62] Y. Ozaki, W.F. McClure, A.A. Christy, Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology, 2006. doi:10.1002/0470047704.
- [63] J. Workman, L. Weyer, Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy, 2007. doi:10.1002/anie.200885575.
- [64] C.D. Tran, R.J. Furlan, Spectrofluorometer Based on Acousto-Optic Tunable Filters for Rapid Scanning and Multicomponent Sample Analyses, *Anal. Chem.* 65 (1993) 1675–1681. doi:10.1021/ac00061a008.
- [65] D. Santos Junior, L.V.G. Tarelho, F.J. Krug, D.M.B.P. Milori, L. Martin Neto, N.D. Vieira Junior, A.E. Perspectivas, ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) -, *Rev. Anal.* (2006) 10.
- [66] C. Pasquine, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga, Laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Brazilian Chem. Soc.* 18 (2007) 463. doi:10.1366/000370210793561691.
- [67] L.J. Radziemski, From LASER to LIBS, the path of technology development, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 57 (2002) 1109–1113. doi:10.1016/S0584-8547(02)00052-6.
- [68] L. Radziemski, D. Cremers, A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012, *Spectrochim. Acta Part B.* 87 (2013) 3–10. doi:10.1016/j.sab.2013.05.013.
- [69] D. Cremers, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, (2007).
- [70] E.F. Rungle, Spectrochemical analysis using a pulsed laser source, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 52 (1962) 733–736.
- [71] J.D. Winefordner, I.B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B.W. Smith, N. Omenetto, Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1061. doi:10.1039/b400355c.
- [72] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 347–419. doi:10.1366/11-06574.
- [73] D.A. Cremers, F.-Y. Yueh, J.P. Singh, H. Zhang, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Elemental Analysis Update* based on the original article by Fang-Yu Yueh, Jagdish P. Singh, Hansheng Zhang, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, © 2000, John Wiley & Sons, Ltd., *Encycl. Anal. Chem.* (2012). doi:10.1002/9780470027318.a0708.pub2.
- [74] T. Takahashi, B. Thornton, Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in LIBS signals of solids, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 138 (2017) 31–42. doi:10.1016/j.sab.2017.09.010.

- [75] J.-B. Sirven, B. Sallé, P. Mauchien, J.-L. Lacour, S. Maurice, G. Manhès, Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 1471. doi:10.1039/b704868h.
- [76] W. Rapin, P.Y. Meslin, S. Maurice, R.C. Wiens, D. Laporte, B. Chauviré, O. Gasnault, S. Schröder, P. Beck, S. Bender, O. Beyssac, A. Cousin, E. Dehouck, C. Drouet, O. Forni, M. Nachon, N. Melikechi, B. Rondeau, N. Mangold, N.H. Thomas, Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 130 (2017) 82–100. doi:10.1016/j.sab.2017.02.007.
- [77] T. Dequaire, P.Y. Meslin, P. Beck, M. Jaber, A. Cousin, W. Rapin, J. Lasne, O. Gasnault, S. Maurice, A. Buch, C. Szopa, P. Coll, Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy; the quest for organics under Mars-like conditions, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 131 (2017) 8–17. doi:10.1016/j.sab.2017.02.015.
- [78] S.M. Clegg, R.C. Wiens, R. Anderson, O. Forni, J. Frydenvang, J. Lasue, A. Cousin, V. Payré, T. Boucher, M.D. Dyar, S.M. McLennan, R. V. Morris, T.G. Graff, S.A. Mertzman, B.L. Ehlmann, I. Belgacem, H. Newsom, B.C. Clark, N. Melikechi, A. Mezzacappa, R.E. McInroy, R. Martinez, P. Gasda, O. Gasnault, S. Maurice, Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 129 (2017) 64–85. doi:10.1016/j.sab.2016.12.003.
- [79] V.S. Bagnato, Os Fundamentos da Luz Laser, *Física Na Esc.* 2 (2008) 4–9.
- [80] a L.S. a E. Siegman, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Springer, 2014. doi:10.1007/978-3-642-45085-3.
- [81] D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010). doi:10.1366/000370210793561691.
- [82] E. Tognoni, G. Cristoforetti, Signal and noise in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: An introductory review, *Opt. Laser Technol.* 79 (2016) 164–172. doi:10.1016/j.optlastec.2015.12.010.
- [83] Q.Y. LIN, Y.X. DUAN, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: From Experimental Platform to Field Instrument, *Chinese J. Anal. Chem.* 45 (2017) 1405–1414. doi:10.1016/S1872-2040(17)61040-5.
- [84] J.E. Carranza, E. Gibb, B.W. Smith, D.W. Hahn, J.D. Winefordner, Comparison of Nonintensified and Intensified CCD Detectors for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6016. doi:10.1364/AO.42.006016.
- [85] J. Rakovský, P. Čermák, O. Musset, P. Veis, A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 101 (2014) 269–287. doi:10.1016/j.sab.2014.09.015.

- [86] M.M.C. Ferreira, *Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações*, 1st ed., Campinas, 2015.
- [87] G. Strang, *Linear Algebra and its applications*, 4th ed., 2010. doi:10.1016/S1874-5679(13)60001-X.
- [88] P. Geladi, D. MacDougall, H. Martens, Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat, *Appl. Spectrosc.* 39 (1985) 491–500. doi:10.1366/0003702854248656.
- [89] T. Isaksson, T. Naes, Effect of multiplicative scatter correction (MSC) and linearity improvement in NIR spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 42 (1988) 1273–1284. doi:10.1366/0003702884429869.
- [90] R.J. Barnes, M.S. Dhanoa, S.J. Lister, Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra, *Appl. Spectrosc.* 43 (1989) 772–777. doi:10.1366/0003702894202201.
- [91] P. Gemperline, *Practical Guide to Chemometrics*, Second Edi, Taylor & Francis, 2006.
- [92] R.D. Tobias, *Chemometrics: A Practical Guide*, *Technometrics.* 41 (1999) 375. doi:10.2307/1271366.
- [93] K. Pearson, LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 2 (1901) 559–572. doi:10.1080/14786440109462720.
- [94] E.C. Ferreira, S.H.B.G. Rodrigues, M.M.C. Ferreira, J.A. Nóbrega, A.R.A. Nogueira, Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva, *Eclética Química.* 27 (2002) 77–90. doi:10.1590/S0100-46702002000200007.
- [95] L. Valderrama, V.B. Paiva, P.H. Março, P. Valderrama, Proposta experimental didática para o ensino de análise de componentes principais, *Quim. Nova.* 39 (2016) 245–249. doi:10.5935/0100-4042.20150166.
- [96] M.M. De Sena, R.J. Poppi, R.T.S. Frighetto, P.J. Valarini, Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos, *Quim. Nova.* 23 (2000) 547–556. doi:10.1590/S0100-40422000000400019.
- [97] S. Moncayo, S. Manzoor, F. Navarro-Villoslada, J.O. Cáceres, Evaluation of supervised chemometric methods for sample classification by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 146 (2015) 354364. doi:10.1016/j.chemolab.2015.06.004.
- [98] M.M.C. Ferreira, A.M. Antunes, M.S. Melgo, P.L.O. Volpe, *Chemometrics I: multivariate calibration, a tutorial*, *Quim. Nova.* 22 (1999) 724–731. doi:10.1590/S0100-40421999000500016.
- [99] J.W.B. Braga, R.J. Poppi, Validação de modelos de calibração multivariada: Uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por

- espectroscopia no infravermelho próximo, *Quim. Nova.* 27 (2004) 1004–1011. doi:10.1016/S0378-5173(00)00335-5.
- [100] N. Reis, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Quantitative evaluation of multiple adulterants in roasted coffee by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and chemometrics, *Talanta.* 115 (2013) 563–568. doi:10.1016/j.talanta.2013.06.004.
- [101] M. Miguel, C. Ferreira, C.A. Montanari, Seleção de Variáveis em QSAR, *Quim. Nova.* 25 (2002) 439–448.
- [102] M.J.C. Pontes, J. Cortez, R.K.H. Galvão, C. Pasquini, M.C.U. Araújo, R.M. Coelho, M.K. Chiba, M.F. de Abreu, B.E. Madari, Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain, *Anal. Chim. Acta.* 642 (2009) 12–18. doi:10.1016/j.aca.2009.03.001.
- [103] P. Zhang, L.X. Sun, H.Y. Kong, H.B. Yu, M.T. Guo, P. Zeng, A method derived from genetic algorithm, principal component analysis and artificial neural networks to enhance classification capability of laser-Induced breakdown spectroscopy, *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* 10461 (2017). doi:10.1117/12.2281493.
- [104] G. Puchwein, Selection of Calibration Samples for Near-Infrared Spectrometry by Factor Analysis of Spectra, *Anal. Chem.* 60 (1988) 569–573. doi:10.1021/ac00157a015.
- [105] V. Centner, D.L. Massart, O.E. De Noord, S. De Jong, B.M. Vandeginste, C. Sterna, Elimination of Uninformative Variables for Multivariate Calibration, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3851–3858. doi:10.1021/ac960321m.
- [106] L. Norgaard, J. Wagner, J.P. Nielsen, L. Munc, S.B. Engelsen, Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from Near-Infrared Spectroscopy, 54 (2000) 413–419.
- [107] P.A. Da Costa Filho, R.J. Poppi, Algoritmo genético em química, *Quim. Nova.* 22 (1999) 405–411. doi:10.1590/S0100-40421999000300019.
- [108] J. Guezenoc, L. Bassel, A. Gallet-Budynek, B. Bousquet, Variables selection: A critical issue for quantitative laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 134 (2017) 6–10. doi:10.1016/j.sab.2017.05.009.
- [109] R. Leardi, L. Norgaard, Sequential application of backward interval partial least squares and genetic algorithms for the selection of relevant spectral regions, *J. Chemom.* 18 (2004) 486–497. doi:10.1002/cem.893.
- [110] A.R. Caneca, M.F. Pimentel, R.K.H. Galvão, C.E. da Matta, F.R. de Carvalho, I.M. Raimundo, C. Pasquini, J.J.R. Rohwedder, Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils, *Talanta.* 70 (2006) 344–352. doi:10.1016/j.talanta.2006.02.054.

- [111] M. Forina, S. Lanteri, M.C.C. Oliveros, C.P. Millan, Selection of useful predictors in multivariate calibration, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 397–418. doi:10.1007/s00216-004-2768-x.
- [112] R. Kohavi, G.H. John, Wrappers for feature subset selection, *Artif. Intell.* 97 (1997) 273–324. doi:10.1016/S0004-3702(97)00043-X.
- [113] R. Panthong, A. Srivihok, Wrapper Feature Subset Selection for Dimension Reduction Based on Ensemble Learning Algorithm, *Procedia Comput. Sci.* 72 (2015) 162–169. doi:10.1016/j.procs.2015.12.117.
- [114] P. Mazzafera, Chemical composition of defective coffee beans, *Food Chem.* 64 (1999) 547–554. doi:10.1016/S0308-8146(98)00167-8.
- [115] P.D.C. Mancha Agresti, A.S. Franca, L.S. Oliveira, R. Augusti, Discrimination between defective and non-defective Brazilian coffee beans by their volatile profile, *Food Chem.* 106 (2008) 787–796. doi:10.1016/j.foodchem.2007.06.019.
- [116] T. Cai, H. Ting, Z. Jin-Lan, Novel identification strategy for ground coffee adulteration based on UPLC-HRMS oligosaccharide profiling, *Food Chem.* 190 (2016) 1046–1049. doi:10.1016/j.foodchem.2015.06.084.
- [117] A.T. Toci, A. Farah, H.R. Pezza, L. Pezza, Coffee Adulteration: More than two decades of research, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46 (2016) 83–92. doi:10.1080/10408347.2014.966185.
- [118] A.P. Craig, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Evaluation of the potential of FTIR and chemometrics for separation between defective and non-defective coffees, *Food Chem.* 132 (2012) 1368–1374. doi:10.1016/j.foodchem.2011.11.121.
- [119] E.J. Ferreira, E.C. Ferreira, A.C.B. Delbem, D.M.B.P. Milori, Ensemble of predictors and laser induced breakdown spectroscopy for certifying coffee, *Electron. Lett.* 47 (2011) 967–969. doi:10.1049/el.2011.1150.
- [120] C. Zhang, T. Shen, F. Liu, Y. He, Identification of Coffee Varieties Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Chemometrics, *Sensors.* 18 (2017) 95. doi:10.3390/s18010095.
- [121] NIST, National Institute of Standards and Technology, (2016) 1–100. <https://aset.az.gov/advanced-persistent-threatsapt-nist%5Cnhttp://www.nist.gov> (accessed April 15, 2016).
- [122] Associação Brasileira das Indústrias de Café, Norma de Qualidade Recomendável e Boas Práticas de Fabricação de Cafés Torrados em Grãos e Cafés Torrados e Moídos, *Planta.* 09 (2007) 1–38. <http://abic.com.br/src/uploads/2017/07/2.8.1-Norma-de-qualidade-PQC.pdf> (accessed January 30, 2015).
- [123] T.A. Catelani, R.N.M.J. Páscoa, J.R. Santos, L. Pezza, H.R. Pezza, J.L.F.C. Lima, J.A. Lopes, A Non-invasive Real-Time Methodology for the Quantification of Antioxidant Properties in Coffee During the Roasting Process Based on

- Near-Infrared Spectroscopy, *Food Bioprocess Technol.* 10 (2017) 630–638. doi:10.1007/s11947-016-1843-6.
- [124] F.J. Krug, *Métodos de Preparo de Amostra*, 1st ed., Cena/USP, Piracicaba, 2010.
- [125] L. St-Onge, R. Sing, S. Béchard, M. Sabsabi, Carbon emissions following 1.064 μm laser ablation of graphite and organic samples in ambient air, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 69 (1999) S913. doi:10.1007/s003390051557.
- [126] D.F. Barbin, A.L. de S.M. Felicio, D.W. Sun, S.L. Nixdorf, E.Y. Hirooka, Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview, *Food Res. Int.* 61 (2014) 23–32. doi:10.1016/j.foodres.2014.01.005.
- [127] M.A. MORGANO, C.G. FARIA, M.F. FERRÃO, N. BRAGAGNOLO, M.M.C. FERREIRA, Determinacao de umidade em café cru usand espectroscopia NIR e regressao multivariada, *Cienc. e Tecnol. Aliment.* 28 (2008) 12–17. doi:10.1590/S0101-20612008000100003.
- [128] A.S. Franca, J.C.F. Mendonça, S.D. Oliveira, Composition of green and roasted coffees of different cup qualities, *LWT - Food Sci. Technol.* 38 (2005) 709–715. doi:10.1016/j.lwt.2004.08.014.
- [129] J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6.ed, Pearson Education Limited, Edinburgh, 2010. doi:10.1198/tech.2004.s248.
- [130] M.A. MORGANO, C.G. FARIA, M.F. FERRÃO, N. BRAGAGNOLO, M.M.C. FERREIRA, Determinação de proteína em café cru por espectroscopia NIR e regressão PLS, *Ciência e Tecnol. Aliment.* 25 (2005) 25–31. doi:10.1590/S0101-20612005000100005.
- [131] M.C. Sarraguça, J.R. Santos, A.O.S.S. Rangel, J.A. Lopes, Authenticity Control of Roasted Coffee Brands Using Near-Infrared Spectroscopy, *Food Anal. Methods.* 6 (2013) 892–899. doi:10.1007/s12161-012-9499-y.
- [132] P. Pohl, E. Stelmach, M. Welna, A. Szymczycha-Madeja, Determination of the Elemental Composition of Coffee Using Instrumental Methods, *Food Anal. Methods.* 6 (2013) 598–613. doi:10.1007/s12161-012-9467-6.
- [133] D. Syvilay, N. Wilkie-Chancellier, B. Trichereau, A. Texier, L. Martinez, S. Serfaty, V. Detalle, Evaluation of the standard normal variate method for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data treatment applied to the discrimination of painting layers, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 114 (2015) 38–45. doi:10.1016/j.sab.2015.09.022.
- [134] S. Şemen, S. Mercan, M. Yayla, M. Açikkol, Elemental composition of green coffee and its contribution to dietary intake, *Food Chem.* 215 (2017) 92–100. doi:10.1016/j.foodchem.2016.07.176.
- [135] V.R.A. Filho, W.L. Polito, Comparative Studies of the Sample Decomposition of

Green and Roasted Coffee for Determination of Nutrients and Data Exploratory Analysis, 18 (2007) 47–53.

- [136] H. Santos, E. De Oliveira, Determination of Mineral Nutrients and Toxic Elements in Brazilian Soluble Coffee by ICP-AES, 531 (2001). doi:10.1006/jfca.2001.1012.
- [137] E. Stelmach, P. Pohl, A. Szymczycha-madeja, The content of Ca , Cu , Fe , Mg and Mn and antioxidant activity of green coffee brews, FOOD Chem. 182 (2015) 302–308. doi:10.1016/j.foodchem.2015.02.105.
- [138] V. Krivan, P. Barth, A.F. Morales, Multielement analysis of green coffee and its possible use for the determination of origin, Mikrochim. Acta. 110 (1993) 217–236. doi:10.1007/BF01245106.