

## **AValiação de Al, Ca, Mg e Na LIXIVIADO EM DIFERENTES AMOSTRAS DE CAFÉ POR ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS**

**CHARLIE GUIMARÃES GOMES<sup>1</sup>; DAISA HAKBART BONEMANN<sup>2</sup>; SABRINA  
HARTER SCHERDIEN<sup>3</sup>; MIGUEL PEREIRA SOARES<sup>4</sup>;  
ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO<sup>5</sup>; MARIANA ANTUNES VIEIRA<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [charlieggomesii@gmail.com](mailto:charlieggomesii@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [daisa\\_bonemann@yahoo.com.br](mailto:daisa_bonemann@yahoo.com.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas - [sp.miguel@gmail.com](mailto:sp.miguel@gmail.com),

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas - [sabrinasherdien@gmail.com](mailto:sabrinasherdien@gmail.com)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – [andersonsch@hotmail.com](mailto:andersonsch@hotmail.com)

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – [maryanavieira@hotmail.com](mailto:maryanavieira@hotmail.com)

### **1. INTRODUÇÃO**

O Brasil é o maior produtor e exportador do grão de café no mundo, exportando cerca de 34 milhões de sacas de 60 kg nos primeiros meses de 2019. Também se destaca como sendo o segundo maior consumidor mundial da bebida, com consumo de 21 milhões de sacas ao ano. Diante disso, calcula-se um consumo per capita anual de 6,02 kg de café cru e 4,82 kg de café torrado e moído. Sendo assim, fica evidente a necessidade de estudos para conhecer a composição elementar essencial e não essencial no café, a fim de obter uma maior segurança alimentar para o consumidor (ABIC, 2022).

É sabido que o consumo do café traz diversos benefícios a saúde, proporcionando uma maior atividade do sistema nervoso central, sistema renal, respiratório e digestivo (ARRUDA, 2009; FOOD INGREDIENTS, 2018). Na composição do café, diversos elementos importantes para funcionamento do organismo humano como o Ca, Fe, Mg, Zn entre outros são encontrados.

Dentre as técnicas utilizadas para a determinação de metais presentes em amostras alimentícias, destacam-se os métodos espectrométricos de análise. A escolha da técnica analítica ideal é de suma importância para quantificação elementar da amostra (AGILENT TECHNOLOGIES, 2016). Outra etapa importante para quantificação elementar é o preparo de amostras, já que cada equipamento possui diferentes requisitos para introdução das mesmas (KRUG, 2010). Desta forma, percebesse a necessidade da utilização de ferramentas de análises multivariadas tanto para otimização de processos de preparo de amostras, quanto para avaliação do comportamento dos analitos presentes.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para avaliar a concentração de analitos (Al, Ca, Mg e Na) em amostras de café para consumo (café passado ou *espresso*) de diferentes marcas comerciais e em diferentes etapas do preparo utilizando a técnica de MIP OES.

### **2. METODOLOGIA**

Para a análise elementar foi utilizado um espectrômetro de emissão ótica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) modelo 4200. O preparo da fração sólida das amostras (Pó de café e Borra) foi desenvolvido e otimizado utilizando um planejamento fatorial do tipo DCCR (Delineamento de composto central rotacional) (método A). Para fração líquida, foi realizada uma adaptação do método de Raineldes *et al* 2018 (método B). Para a avaliação da exatidão, foi utilizado um CRM-Agro CV\_012021 de café verde e o balanço de massa com os valores encontrados para a borra do café.

**Método A:** Em tubos de digestão, misturaram-se 750 mg de amostra com 5 mL de  $\text{HNO}_3$ . Após, o sistema de refluxo foi acoplado aos tubos e os mesmos foram colocados no bloco digestor para aquecimento à 130 °C por 1h. Depois, adicionou-se 1mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e elevou-se a temperatura do bloco para 300 °C, deixando os tubos em aquecimento por mais 2h. **Método B:** Em tubos de digestão, adicionaram-se 10 mL de amostra (fração líquida) juntamente com 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  e 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os tubos com o sistema de refluxo acoplado foram colocados no bloco digestor a 120 °C por 3h. Para avaliação estatística utilizou-se a análise de componentes principais (PCA) e uso de superfície de resposta (MSR) através do software livre R®.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de mérito obtidos a partir das curvas de calibração para as determinações multielementares pela técnica de MIP OES se mostraram adequados para as análises de amostras de café. Os limites de detecção e de quantificação ficaram abaixo de 0,135 mg/kg e 0,451 mg/kg, respectivamente.

A otimização multivariada foi aplicada para se obter a melhor condição de preparo de amostra das frações sólidas estudadas. Os ensaios foram realizados variando as seguintes condições: massa de amostra, volume de ácido sulfúrico, tempo e temperatura, com dois níveis de teste mais os pontos axiais e centrais. Foi utilizado como uma variável dependente um coeficiente de desejabilidade entre as intensidades, como mostrado na Figura 1.

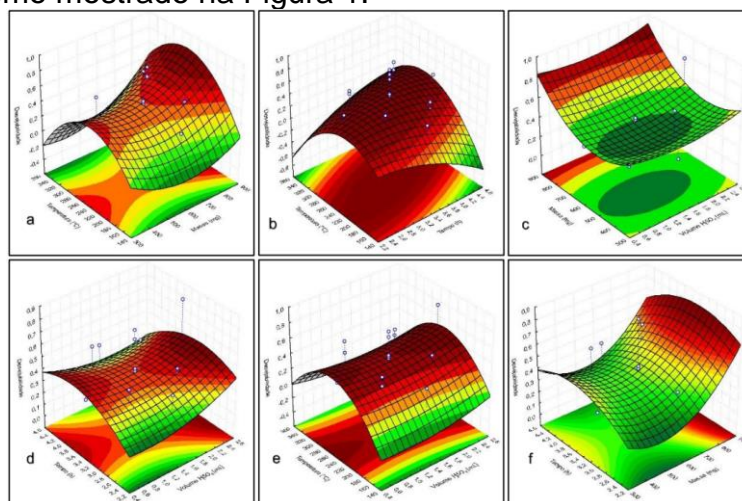


Figura 1 – Gráficos de superfície de resposta para desejabilidade. (a: Temperatura x Massa; b: Temperatura x Tempo; c: Massa x volume d: Tempo x Volume; e: Temperatura x Volume; f: Tempo x Massa)

De acordo com a Figura 1, as superfícies de resposta utilizando a desejabilidade mostram regiões ótimas cruzando duas variáveis por vez, mostrando um alcance ótimo da condição. Quando analisado o gráfico, se observa que a temperatura se dispõe como efeito negativo quadrático para desejabilidade, que resulta em bons valores intermediários. Já a massa possui um efeito linear positivo, mostrando que o seu aumento é favorável para o sistema. Outro fator significativo foi a interação tempo e temperatura, que se mostra positiva, indicando que um aumento nessas duas variáveis é adequado para o sistema. Logo, as condições otimizadas para a decomposição da fração sólida foram: massa de amostra de 750 mg, volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 2,0 mL, tempo total de decomposição de 3 h a uma temperatura de 300 °C.

Após otimização do método, as amostras de café (fração sólida) foram preparadas e analisadas pela técnica de MIP OES. Os valores de concentração encontrados para o pó do café são apresentados na Tabela 1. É possível observar que a amostra C8D apresenta maiores concentrações para Al e Ca, já as amostras C5D e C6T apresentam maiores concentrações para Mg e Na, respectivamente. Além disso, é possível observar que as duas amostras descafeinadas (C5D e C8D), apresentaram as maiores concentrações para 3 dos 4 elementos determinados. Isso pode ser explicado pelo fato de elas passarem por um processo químico a mais que as outras, já que há um tratamento químico para o processo de descafeinização, que pode utilizar mistura de água com acetato de etila, cloreto de etileno ou dióxido de carbono, substâncias que podem carregar uma série de contaminações (IOC, 2016).

Tabela 1 – Concentrações dos analitos no pó do café convencional (Fração sólida total) obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3)

	Al	Ca	Mg	Na
C1T	24,38 ± 1,33	1006 ± 38	1628 ± 32	35,36 ± 1,89
C2E	54,30 ± 0,85	1312 ± 70	1737 ± 80	42,82 ± 2,67
C3T	38,06 ± 1,17	967 ± 25	1780 ± 31	44,92 ± 1,71
C4E	23,97 ± 0,89	929 ± 39	1746 ± 68	32,16 ± 1,99
C5D	10,70 ± 0,51	1198 ± 74	1600 ± 19	114,7 ± 10,2
C6T	15,97 ± 1,36	1138 ± 21	1978 ± 49	99,82 ± 5,84
C7E	35,71 ± 3,22	1209 ± 110	1943 ± 101	113,7 ± 4,8
C8D	59,09 ± 0,71	1600 ± 51	1686 ± 30	49,46 ± 2,47
C9T	28,69 ± 1,81	1239 ± 47	1752 ± 93	82,76 ± 5,45
C10E	36,40 ± 8,41	1196 ± 104	1675 ± 8,0	87,15 ± 7,69

Média ± desvio-padrão; T: tradicional; E: extraforte; D: descafeinado.

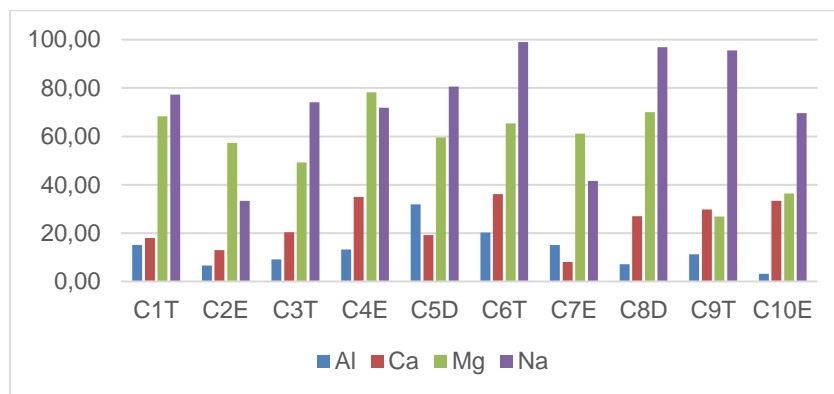


Figura 1: Valores em % do analitos na infusão do café.

Na Figura 1, é possível comparar as porcentagens dos elementos lixiviados durante o processo de infusão. Desta forma, observa-se que o Na de modo geral foi o que apresentou a maior porcentagem de lixiviação em todas as amostras tradicionais e descafeinadas. Já nas amostras de café extraforte, o Mg foi o que apresentou a maior porcentagem de lixiviação, com exceção da amostra C10E, que apresentou maior porcentagem para o Na. O que se pode supor é que a relação analito e interação com água tem grande influência nessa análise, assim como a interação com a matriz da amostra.

A análise de componentes principais aplicadas a fração líquida (infusão) do conjunto de amostras podem ser observadas na Figura 2, onde as concentrações dos analitos encontradas mostram agrupamentos formados de acordo com similaridade da composição elementar. A amostra C9T e C10E se agrupam por suas menores concentrações de Al e Mg, como pode ser observado cruzando os dados

das figuras 2a e 2b. Já a amostra C6T possui maior concentração de Na e Ca, e as amostras C2E, C3T e C1T se agrupam por conter menores concentrações desses analitos. A amostra C7E possui maiores concentrações de Al e Mg. Quando observado somente a Figura 2a, nota-se as correlações entre os analitos para esse grupo de amostras, onde se percebe relações significativas positivas entre Ca e Na, e Al Mg.

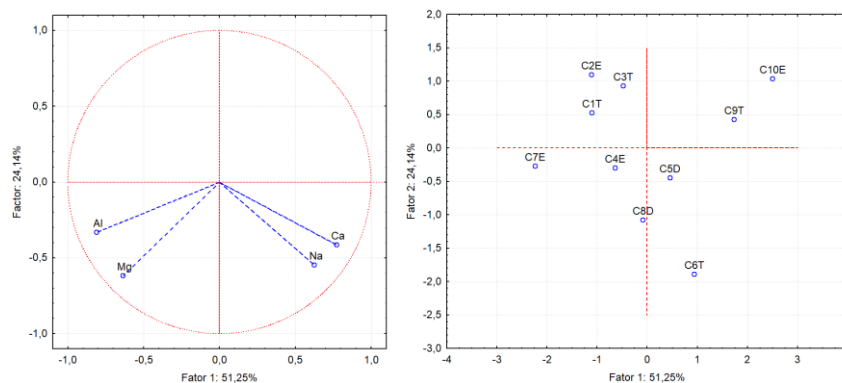


Figura 2: a. Gráfico de dispersão de amostras b. Gráfico de correlação de variáveis

Ainda na Figura 2a é possível perceber agrupamentos de amostras, mostrando correlações em sua composição elementar, como a C9E e C10, ambas da mesma marca. As amostras C1T, C3T, C4E, C2E e C8D também se agrupam sendo destacada por suas concentrações de Al, como pode ser acompanhado cruzando os gráficos da Figura 2a e 2b.

#### 4. CONCLUSÕES

É possível concluir a partir dos resultados apresentados que o método desenvolvido para os pós de café é adequado e pode ser empregado para a quantificação de Al, Ca, Na e Mg. Através do acompanhamento feito na infusão, nota-se o comportamento desses analitos durante a percolação da água quente no pó, sendo notável a maior transferência do Na e o Ca devido à natureza dos metais.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIC – Associação Brasileira da Indústria do Café. Indicadores da Indústria do café. Disponível em: <https://www.abic.com.br/estatisticas/>. Acesso em 03 de junho 2021.
- AGILENT TECHNOLOGIES. **Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES)** - Application e Handbook. 167 p., 2016.
- ARRUDA, A.C.; MINIM, V.P.R.; FERREIRA, M.A.M.; MINIM, L.A.; SILVA, M.N.; SOARES, C.F. Justificativas e motivações do consumo e não consumo de café. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.29, p. 754-763, 2009
- BENEVIDES, C. M. J.; SOUZA, M. V.; SOUZA, R. D. B.; LOPES, M. V. Fatores antinutricionais em alimentos: revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 18, p. 67-79, 2011.
- FOOD INGREDIENTS BRASIL. Dossiê os minerais na alimentação. 4, 2008. Disponível em: <Dossiê (revista-fi.com.br)>. 60-70p. Acessado 06/08/2022
- IOC. International coffee organization. Disponível em: < <https://www.ico.org/>>. Acessado 20/07/2022.
- KRUG, F. J.; **Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª d. Piracicaba, p.340, 2010.
- PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: Editora UFSCar, p. 88, 2015.