

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Prospecção de metais em diferentes etapas do
consumo de café comercial por espectrometria de
emissão óptica com plasma induzido por
micro-ondas**

Charlie Guimarães Gomes

Pelotas, agosto de 2021.

Charlie Guimarães Gomes

**Prospecção de metais em diferentes etapas do
consumo de café comercial por espectrometria de
emissão óptica com plasma induzido por
micro-ondas**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Pelotas,
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Química (Área de
Concentração: Química Analítica)

Orientadora: Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira
Coorientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Pelotas, agosto de 2021.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

G633p Gomes, Charlie Guimarães

Prospecção de metais em diferentes etapas do consumo de café comercial por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas / Charlie Guimarães Gomes ; Mariana Antunes Vieira, orientadora ; Anderson Schwingel Ribeiro, coorientador. — Pelotas, 2021.

129 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Café convencional. 2. Café espresso. 3. Análise multivariada. 4. Sistema de refluxo. 5. MIP OES. I. Vieira, Mariana Antunes, orient. II. Ribeiro, Anderson Schwingel, coorient. III. Título.

Charlie Guimarães Gomes

“Prospecção de metais em diferentes etapas do consumo de café comercial por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas”

Dissertação aprovada como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciência Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 19/08/21

Banca examinadora:

Mariana Antunes Vieira

Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira (Orientadora - UFPel)

Doutorado em Química Analítica pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Márcia Arocha Gularte

Profa. Dra. Marcia Arocha Gularte (Universidade Federal de Pelotas)

Doutora em Ciências pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Alexander Ossanes de Souza

Dr. Alexander Ossanes de Souza

Doutor em Ciências pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família, por sempre ser meu alicerce, sendo uma base sólida e confiável para me apoiar quando fosse necessário.

Lar:” é o lugar onde sempre pensam em você, é o lugar para onde você se deve voltar”

Ao meu pai, um Encanador e minha mãe uma Doméstica que com o mínimo de estudo foram capazes ensinar, mesmo que de formas tortuosas, que o estudo é a única forma de pessoas menos privilegiadas crescerem honestamente.

Gostaria de agradecer minha Dinda Eva, por todos os almoços de sábado e suprir minha principal carência de família em uma cidade nova, sendo minha segunda mãe, e muitas vezes a primeira.

Prof^a. Dr^a. Janaina Gomes e Luiz Alfredo D. Miritz amigos de muita estima para mim, que sempre vão estar no meu coração, nunca vou saber agradecer o apoio de vocês. Principalmente a Jana, por proporcionar o melhor amigo que se poderia ter.

Falando nisso, gostaria de agradecer a essa amizade de conversas cheias de devaneios, de melhor parceria de dividir casa, melhores relatórios de FQ, viagens aleatórias a Lajeado, das idas e vindas do *capãozin* e de melhores gameplay onde a porrada comia solta em Azeroth. Que mesmo longe ainda representa amizade genuína, Emanuel Gomes Bertizzolo.

Gostaria de agradecer uma pessoa especial, minha namorada Natascha Dornelles Roesch, por dividir muitos momentos bons, por tornar os dias trabalhosos e cansativos mais leves e felizes e sempre me apoiar. E por estar presente na minha vida e juntos vislumbrar e comemorar as vitórias um do outro, com satisfação de saber que é apenas mais um passo para algo maior que estamos construindo.

Gostaria de agradecer principalmente a duas pessoas no qual sem elas esse trabalho nem existiria Daisa e Sabrina, que juntos desafiamos o Covid e seguimos, na maioria das vezes sozinhos, indo para o campus. E dia após dia com risadas, piadas, comidas e muito trabalho superamos boa parte desses momentos tensos de pandemia.

Ainda sobre a pandemia gostaria de agradecer um serzinho que surgiu na minha vida no meio dessa crise, e preencheu os dias solitários da quarentena em Pelotas, pela companhia e às vezes umas mordidas, minha gata Willow.

Gostaria de agradecer aos professores que sempre serviram de inspiração, em especial, a minha orientadora Prof^a. Dr^a Mariana Antunes Vieira, pela oportunidade de realização deste trabalho, por toda a confiança e responsabilidade depositada em mim. Obrigado por todos os conhecimentos transmitidos e pela amizade. Ao meu Co-orientador pelos ensinamentos, contribuição com o trabalho e pela confiança depositada ao longo desses anos de laboratório.

A Prof^a. Dr^a. Marcia Arocha Gularte ao Dr. Alexander Ossanes de Souza, por terem aceitado o convite para compor a banca e pelas contribuições científicas com este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade da realização do mestrado. A Capes e o CNPq pelo apoio financeiro para execução deste trabalho.

“Os dados conduzem para a informação, que orientam para o conhecimento”
(Bruce Kowalski)

Resumo

Gomes, Charlie Guimarães. **Prospecção de metais em diferentes etapas do consumo de café comercial por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas. 2021.** 123f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

O consumo de café sempre é um assunto abordado em diversas esferas da sociedade atual e no decorrer dos tempos. Desde seu descobrimento, na África, aos anos de disseminação em massa, o fruto do café sempre teve seus embates, com alegações de melhora em desempenhos intelectuais e físicos até os riscos de seu consumo, como o vício por exemplo. O que é indiscutível é seu consumo crescente e toda economia em seu entorno, que através de diversos produtos e inovações nunca se deixam cair em esquecimento, se tornando umas das bebidas mais populares do mundo, perdendo apenas para água. Diante disso é evidente que um controle mais detalhado de sua composição se torna inevitável, principalmente em caráter elementar. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi determinar metais em amostras de café convencional e *espresso* em diferentes estágios do seu consumo. Para isso, foi realizado um acompanhamento da concentração dos analitos nas diferentes frações (pó do café total, infusão e pó infusionado). As determinações foram realizadas através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Para o preparo das frações sólidas (pó e borra), foi utilizado bloco digestor com sistema de refluxo. As melhores condições de decomposição foram otimizadas a partir de um planejamento fatorial sendo: 750 mg de amostra com adição de 2,0 mL e 5,0 mL de H₂SO₄ e HNO₃, respectivamente, à 300°C durante 3h. Para a fração líquida (infusão), foram utilizados 0,2 mL de HNO₃ e 3,0 mL de H₂O₂ a 120°C para 10 mL de amostras. A exatidão foi verificada através de um balanço de massas entre as concentrações das frações das amostras (pó total, pó infusionado e infusão) e pelo teste de adição de analito. Ambos apresentaram recuperações entre 81 a 119% para Al, B, Cu, Ca, K, Mg, Mn, Pb, Se e Zn, sendo considerados satisfatórias, comprovando a exatidão do método. A otimização do método possibilitou a determinação desses elementos, evidenciando o comportamento destes ao processo de infusão do café. Os resultados obtidos demonstraram que há 50% da transferência da concentração de Pb do pó do café para a infusão do café, já para o B a transferência foi de 74%. Através de métodos estatísticos multivariados foi observado a similaridade na composição elementar das amostras na sua fração sólida. Com isso, pode-se constatar que o método proposto foi capaz de determinar 12 elementos de forma confiável e extrair o máximo de informação possível das amostras obtidas.

Palavras-chave: café convencional, café *espresso*, decomposição ácida, sistema de refluxo, MIP OES, análise multivariada.

Abstract

GOMES, Charlie Guimarães. **Metal prospecting at different stages of commercial coffee consumption by Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry**. 2021. 123f. Dissertation (Master in Chemistry) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

Coffee consumption is always a subject discussed in various spheres of society today and over time. Since its discovery in Africa of the years of mass dissemination, the fruit of coffee has always had its clashes, with claims of improvement in intellectual and physical performances to the risks of its consumption, such as addiction, for example. What is indisputable is its growing consumption and all the economy in its surroundings, which through various products and innovations never fall into oblivion, becoming one of the most popular beverages in the world, second only to water. In view of this, it is evident that a more detailed control of its composition becomes inevitable, especially in an elementary character. Thus, the objective of this work was to present results for the determination of metals in samples of conventional coffee *and espresso* at different stages of their consumption. For this, a follow-up of the concentration of the analyses was performed in the different fractions (total coffee powder, infusion, and infusion powder). The determinations were made using the microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) technique. For the preparation of solid fractions (powder and sludge), a digester block with reflux system was used. The best decomposition conditions were optimized from a factorial planning: 750 mg of sample with the addition of 2.0 mL and 5.0 mL of H₂SO₄ and HNO₃, respectively, at 300°C for 3 h. For the liquid fraction (infusion), 0.2 mL of HNO₃ and 3.0 mL of H₂O₂ to 120°C were used for 10 mL samples. The accuracy was verified by a mass balance between the concentrations of the fractions of the samples (total powder, infusion powder and infusion) and by the analyte addition tests. Both presented recoveries between 81-119%, for Al, B, Cu, Ca, K, Mg, Mn, Pb, Se and Zn considered satisfactory, proving the accuracy of the method. The optimization of the method allowed the determination of these elements, evidencing their behavior to the coffee infusion process. The results obtained showed that there is 50% of the transfer of Pb concentration from coffee powder to coffee infusion, while for B the transfer was 74%. Through multivariate statistical methods, similarity in the elemental composition of the samples in their solid fraction was observed. Thus, it can be seen that the proposed method was able to reliably determine 12 elements and extract as much information as possible from the samples obtained.

Keywords: conventional coffee, *espresso* coffee, acid decomposition, reflux system, MIP OES, multivariate analysis.

Lista de Abreviaturas

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês “Atomic Absorption Spectrometry”
ABIC	Associação Brasileira da Indústria do Café
ANOVA	Análise de variância, do inglês “Analysis of variance”
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CCD	Dispositivo de carga acoplada, do inglês “Coupled charge device”
Cecafé	Conselho dos Exportadores de Café do Brasil
CRM	Material de referência certificado, do inglês “Certified Reference Material”
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional, do inglês “Central Composite Rotational Design”
DoE	Planejamento de Experimentos, do inglês “Design of Experiments”
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês “Flame Atomic Absorption Spectrometry”
F AES	Espectrometria de Emissão Atômica em Chama, do Inglês “Flame Atomic Emission Spectrometry”
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos, do inglês “Food and Drug Administration”
FIB	Feixe de Íons Focalizado, do inglês “Focused Ion Beam”
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno Grafite, do inglês “Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry”
IAL	Instituto Adolfo Lutz
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICO	Organização Internacional do café, do inglês “International Coffee Organization”
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”
IDR	Ingestão diária recomendada

INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas, do inglês "Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry"
PTFE	Politetrafluoroetileno
RSD	Desvio-padrão relativo, do inglês "Relative standard deviation"
RSM	Metodologia de superfície de resposta, do inglês "Response Surface Methodology"
SD	Desvio-padrão, do inglês "Standard deviation"
TACO	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, do inglês "United States Department of Agriculture"

Lista de Figuras

Figura 1	Distribuição do consumo de café por continente/região.....	18
Figura 2	Exportação brasileira de diferentes tipos de café sacas/por ano.....	19
Figura 3	Percentual da exportação brasileira de café.....	21
Figura 4	Ramo de café da espécie <i>Coffea arabica</i>	22
Figura 5	Ilustração do fruto do café.....	23
Figura 6	Sementes do café após processo de beneficiamento.....	26
Figura 7	Mercado de café em cápsula no Brasil em mil toneladas.....	29
Figura 8	Exemplo de alguns tipos de embalagens para café espresso.....	30
Figura 9	Esquema do sistema de refluxo adaptado por Oreste e colaboradores.....	35
Figura 10	Separação esquemática das análises químicas.....	42
Figura 11	Representação matricial da análise de componente principal.....	47
Figura 12	Ilustração do espectrômetro de MIP OES modelo 4200.....	49
Figura 13	Efeitos estimados para Fe e Al.....	62
Figura 14	Efeitos estimados para B, Ca, Cu, K e Mg.....	63
Figura 15	Efeitos estimados para Mn, Na, Pb, Se e Zn.....	64
Figura 16	Gráfico de efeitos estimados e gráfico de valores preditos por valores obtidos.	65
Figura 17	Gráficos de superfície de resposta para desejabilidade.....	66
Figura 18	Demonstração gráfica da porcentagem de analito na infusão do café convencional em relação à fração sólida.....	92
Figura 19	Demonstração gráfica da porcentagem de analito na infusão do café em relação a fração sólida para amostras de café <i>espresso</i>	94
Figura 20	Dendrograma utilizando fração sólida total das 22 amostras analisadas.....	95
Figura 21	Dendrograma utilizando fração líquida das 22 amostras analisadas	97
Figura 22	Análise de componentes principais para fração total sólida.....	98
Figura 23	Análise de componentes principais para fração líquida (infusão).....	99

Lista de Tabelas

Tabela 1	Exportação brasileira nos anos 2020 e até março de 2021.....	20
Tabela 2	Características do café arábica e robusta.....	23
Tabela 3	Distribuição detalhada das fases por ano.....	24
Tabela 4	Condições de torrefação de café.....	27
Tabela 5	Métodos de preparo de amostras para grãos de café verde e torrado e pó de café torrado.....	37
Tabela 6	Métodos de preparo de amostras de infusão e café instantâneo.....	38
Tabela 7	Exemplificação DoE.....	41
Tabela 8	Métodos Instrumentais e suas propriedades físicas-químicas.....	43
Tabela 9	Parâmetros instrumentais utilizados para as determinações multielementares por MIP OES.....	50
Tabela 10	Amostras utilizadas no estudo.....	52
Tabela 11	Variáveis e níveis do planejamento multivariado empregado para a otimização das condições de decomposição das amostras.....	54
Tabela 12	Parâmetros de mérito obtidos por MIP OES para as determinações multielementares por MIP OES em amostras de café.....	58
Tabela 13	Variáveis do planejamento multivariado e respostas obtidas expressas em intensidades e suas desejabilidade global.....	61
Tabela 14	Recuperação do balanço de massa para amostra C1T. Valores em mg/kg.....	68
Tabela 15	Resultados obtidos para o teste de adição de analito na amostra C1T.....	70
Tabela 16	Concentrações dos analitos no pó do café convencional (Fração sólida total) obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg (n= 3).....	72
Tabela 17	Valores encontrados na literatura para fração sólida total.....	76
Tabela 18	Concentrações dos analitos na infusão do café convencional obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3).....	77
Tabela 19	Valores de concentração dos analitos encontrados na literatura para fração líquida (infusão).....	81
Tabela 20	Concentrações dos analitos no pó convencional lixiviado obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3).....	82

Tabela 21	Concentrações dos analitos encontradas no pó de café espresso obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3).....	84
Tabela 22	Concentrações dos analitos encontradas na infusão de café espresso obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg.(n = 3).....	87
Tabela 23	Concentrações dos analitos encontradas no pó lixiviado de café espresso (Fração sólida lixiviada) obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3).....	90

Sumário

1. Introdução.....	13
2. Revisão bibliográfica.....	15
2.1. Café Tradicional.....	15
2.1.1. História do café.....	15
2.1.2. Importância econômica.....	17
2.1.3. Características da planta.....	21
2.1.4. Processamento.....	25
2.1.5. Processo Industrialização.....	27
2.2 Café <i>espresso</i>	28
2.3. Benefícios do consumo de café.....	30
2.4. Preparo de amostras.....	32
2.5. Planejamento de Experimentos.....	39
2.6. Análise instrumental - Técnicas espectrométricas.....	42
2.7. Estatística Aplicada.....	46
3. Objetivos.....	48
3.1. Objetivo geral.....	48
3.2. Objetivos Específicos.....	48
4. Materiais e Métodos.....	49
4.1. Instrumentação.....	49
4.2. Reagentes.....	50
4.3. Amostras.....	51
4.4. Pré-tratamento.....	52
4.5. Otimização multivariada do método de decomposição das amostras.....	53
4.6. Condições Experimentais.....	54
4.7. Determinação de Sólidos e Acidez Residual.....	56
4.8. Tratamento estatístico.....	57
5. Resultados e discussões.....	58
5.1. Parâmetros de Mérito.....	58
5.2. Otimização multivariada das condições de otimização.....	59
5.3. Determinação de Sólidos e Acidez Residual.....	67

5.4. Avaliação da exatidão e precisão.....	67
5.5. Determinação da concentração elementar nas amostras de café convencional.....	71
5.6. Determinação da concentração elementar nas amostras de café <i>espresso</i>	83
5.7. Análise descritiva e Análise multivariada dos dados.....	91
6. Conclusão.....	100
7. Referências.....	101
8. Anexos.....	119

1. Introdução

O café é uma bebida produzida a partir dos grãos torrados do fruto do cafeeiro, uma planta originária do continente africano (Almeida, 2012). Sua chegada ao Brasil é datada em 1727, se tornando o maior produtor mundial em 1880, durante o período do Brasil Império (Cafeicultura, 2018).

O Brasil é o maior produtor e exportador do grão no mundo, exportando 34,05 milhões de sacas de 60 kg do fruto de café nos primeiros meses de 2019. O país é o segundo maior consumidor mundial da bebida, consumindo cerca de 21 milhões de sacas ao ano (Cafeicultura, 2020). 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 (Embrapa, 2019). Sendo assim, fica evidente a necessidade de estudos para conhecer a composição elementar essencial e não essencial em amostras de café, assegurando assim uma maior segurança alimentar para o consumidor.

O consumo diário de café possui muitos benefícios em estudo, tais como as relações entre o café e o sistema nervoso central, sistema renal, sistema musculoesquelético, sistema respiratório e o sistema digestivo (Alves *et al.*, 2009; Gonçalves Et Al., 2008; Arruda, 2009; Food Ingredients, 2018). O café possui em sua composição elementos químicos, em diferentes concentrações, que desempenham funções importantes no organismo humano, como por exemplo, o cálcio (Ca), atuando na formação de ossos e dentes, na metabolização do ferro e funções neuromusculares, o ferro (Fe), sendo essencial por transportar o oxigênio para as células humanas; o manganês (Mn), atuando como antioxidante, e ativador de enzimas metabólicas, por fim, o zinco (Zn), atuando no crescimento, sistema imunológico e neurológico (Aditivos Ingredientes, 2018; Gonçalves Et Al., 2008; Arruda, 2009; Food Ingredients, 2018).

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. Esta escolha dependerá das espécies de interesse, custo, praticidade e confiabilidade da técnica (Agilent Technologies, 2016; Niedzielski *et al.*, 2015; Holler *et al.*, 2009). Assim, a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) se torna viável, tendo em vista ser uma técnica multielementar e de menor custo, pois utiliza plasma de nitrogênio, o qual

pode ser obtido através de um gerador, a partir do ar atmosférico. Logo, o equipamento se torna ideal para análises mais simples e de baixo custo, sendo ideal para análises de rotina, já que é uma opção mais em conta, tanto na sua obtenção e manutenção (Agilent Technologies, 2016; Niedzielski *et al.*, 2015; Holler *et al.*, 2009).

Uma etapa muito importante que antecede a análise, é o preparo da amostra, já que, grande parte das técnicas espectrométricas, incluindo a MIP OES, necessitam de ajuste para que a amostra se torne adequada para a sua introdução no equipamento. A amostra sólida deve ser convertida em uma forma líquida e com a mínima presença da matriz para a introdução no equipamento. Métodos como decomposição ácida, solubilização alcalina, calcinação em mufla ou solubilização por ultrassom, são opções de adequação de amostra para análises instrumentais (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008; Souza, 2018).

Um fator importante para o preparo de amostra, após a escolha do método idealizado e os analitos a serem determinados, é a sua otimização. A otimização pode ser realizada de forma tradicional ou aplicando ferramentas multivariadas, como o planejamento fatorial, que dentre outras vantagens apresenta um maior entendimento sobre o sistema analisado (Saeys *et al.*, 2019; Neto *et al.*, 2006).

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

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Café tradicional

2.1.1. História do café

Mundialmente consumida e apreciada por milhões de pessoas, o café é uma bebida feita a partir do fruto da árvore cafeeiro, que é torrado e moído. Não se sabe com precisão a origem do seu consumo, mas há uma quantidade de lendas e falácias que convergem a um início em Kaffa e Enária, nas regiões altas da Etiópia. Os arbustos de cafeeiro ocorrem naturalmente como vegetação de sub-bosque, há relatos que pastores de região notaram uma mudança de comportamento de suas cabras, ficando mais ativas e persistentes a longas distâncias percorridas, após o consumo dos frutos verde-amarelado produzido por essas plantas. Inicialmente os povos etíopes consumiam a fruta misturando-as com gordura animal, porém com a intenção de uso medicinal, surgiu a ideia de beber a infusão a partir do fruto em água fervente (Amaral, 1956; Oliveira *et al*, 2010; Bragança, 2001).

A disseminação dos arbustos de gênero *Coffea* se deu início como resultado do plano de ampliação e exploração do povo Árabe. Acredita-se que prisioneiros de guerra ajudaram, pois quando capturados espalhavam o conhecimento sobre essa planta (Amaral, 1956). O hábito do consumo do café se consolidou mesmo, com os monges islâmicos do Yamen entre 1250 e 1600, que utilizavam para suas longas rotinas de leituras e meditação, assim cultivaram os primeiros arbustos para o consumo próprio (Oliveira *et al.*, 2010). Apesar de comum hoje em dia, uma planta de café, há 300 anos, só poderia ser adquirida ao ser roubada. No século XVI, a Arábia monopolizou o comércio de café e então os árabes foram os primeiros a reconhecer o valor econômico da planta. Na Arábia e na Turquia foram abertas as primeiras cafeterias do mundo, em Meca e Constantinopla. A cultura do consumo do café cresceu tanto que, por um período, a Turquia proibiu o consumo de qualquer bebida de torra similar, já que muitos grupos se reuniam para o consumo, e muitas vezes eram associados a rebeliões (Amaral, 1956; Oliveira *et al.*, 2010; Bragança, 2001).

Segundo relatos na literatura, a divulgação do café na Europa ocorreu em 1592 através do alemão Leonardo Rauwof, porém há relatos de que em 1615 durante a expansão do império Otomano o café chegou a Europa, conhecido por vinho árabe,

que apesar das restrições de exportação encantou os viajantes europeus (Amaral, 1956). Em 1616, os holandeses conseguiram levar mudas de cafeeiro para Amsterdã, que iniciaram seus cultivos utilizando estufa. Pouco tempo depois, a prática de torrar e moer café foi se espalhando também pela Europa e várias cafeterias foram abertas, em sintonia com a Revolução Científica e o surgimento do Barroco (Souza *et al.*, 2004). Em 1652 foi aberta por Pasquar Rosee, a primeira cafeteria de Londres a qual obteve tamanho sucesso com a população, que até mesmo tentou ser boicotada pelo comércio local, sendo acusada de promover procrastinação alheia e possivelmente venenosa. A popularização da bebida foi tamanha que não era mais possível o controle do consumo pelo governo. Assim posteriormente foi aberto mais duas importantes cafeterias o Le Procope em Paris (1686) e Florian na Piazza San Marco em Veneza (1720), primeiras em suas respectivas cidades, ainda em funcionamento até hoje (Amaral, 1956; Oliveira *et al.*, 2010; Souza *et al.*, 2004).

Os holandeses também cultivavam café na região de Malabar na Índia, e em 1699 levaram para a Batávia (Java), na atual Indonésia. Dentro de alguns anos, a maior parte do café fornecido para a Europa vinha das colônias holandesas. No início do século XVIII, o café já era um importante produto nos mercados internacionais dos países do Ocidente, estimulando a sua cultura nas colônias europeias da América e da Ásia. A partir disso, a introdução do café nas Américas Central e do Sul se deu no Suriname, colonizado por holandeses, o grão foi trazido pois o pequeno país era usado como terra de cultivo, assim também se espalhando para Guiana Francesa (Amaral, 1956; Souza *et al.*, 2004).

Em 1727, um plano foi armado para que a primeira muda de café fosse adquirida pelo Brasil. Sendo assim, o Sargento Francisco de Mello Palheta, oficial português, com a intenção diplomática acabou adquirindo de forma clandestina um exemplar da planta e retornou ao Brasil (Souza *et al.*, 2004). As primeiras sementes e mudas foram plantadas no Pará em seguida no Maranhão. Desde então, o café foi se difundindo lentamente no litoral brasileiro em direção ao sul, até chegar na região do Rio de Janeiro, mas foi no Sudeste que o café começou a tomar grandes proporções. Entre 1760 e 1780, o desembargador Castelo Branco cultivou café no Rio de Janeiro, em São Paulo e em Minas Gerais em larga escala. O plantio se espalhou pela Serra do Mar até o Vale do Paraíba por volta de 1820 (Amaral, 1956;

Oliveira *et al.*, 2010; Bragança, 2001). De São Paulo para Minas Gerais e de Espírito Santo e Paraná. O desenvolvimento do cultivo desta planta assemelha-se a história do país devido a sua grande importância econômica (Amaral, 1956; Oliveira *et al.*, 2010; Bragança, 2001).

A história do Brasil está intimamente ligada a cultura de cultivo do café. Com início do ciclo econômico do café e o período do mercado de mineração de ouro em Minas Gerais, provocando a emergência de uma aristocracia e promovendo o progresso do Império e da Primeira República (Hoffmann, 2001). Avançando pelo Vale do Rio Paraíba a marcha dos cafezais, que dominava a paisagem Fluminense, chegou a São Paulo. Em 1880, já era o principal produto nacional, fazendo fortunas, durante sua trajetória foram sendo criadas cidades, estradas e linhas férreas que foram construídas e financiadas pelos grandes cultivadores de café. Ao terminar do século XIX, o Brasil controlava praticamente todo o mercado cafeeiro do mundo (ABIC, 2021; Oliveira *et al.*, 2010; Souza *et al.*, 2004).

A partir do século XVII, a história do café foi tão marcante no país que, de acordo com os economistas e historiadores, os avanços ocorridos no Brasil não teriam acontecido sem os rendimentos obtidos pelos barões do café. Foi através dos lucros obtidos dessas lavouras que a partir dos anos de 1830 e 1840, que surgiram as estradas de ferro, avanços da urbanização, entrada de imigrantes europeus, deslocamento do centro do poder político do Nordeste para o Sudeste e até mesmo o refinamento da educação e costumes brasileiros. A relação entre o Brasil e o café é tão grande que as rotinas das grandes fazendas de café paulista, compõe boa parte dos primeiros registros fotográficos do país (ABIC, 2021).

Por volta do século XIX há registros de grande aumento de consumo de café pelo mundo todo. Entre 1815 e 1938 na França, o consumo aumentou cerca de 24 vezes. Enquanto na Alemanha nos anos 1970 o consumo por pessoa teve um salto de 352 litros para 455 litros (Oliveira *et al.*, 2010).

2.1.2. Importância econômica

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e a Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC), o Brasil é atualmente o maior produtor de café *in natura*, ficando responsável por 32% do mercado mundial entre 72 países produtores do grão. É também grande consumidor de café com cerca de

5,89 kg de café torrado por habitante, perdendo para alguns países como os Bélgica (6,8 kg) e Finlândia (12 kg) no consumo da bebida (ABIC, 2021). O café é a segunda *commodity* mundial em valor de mercado, sua importância pode ser mostrada em números, os quais refletem a importância do café para a economia brasileira. Dados de 2017 mostram que existem no Brasil, aproximadamente 287 mil produtores de café, os quais são divididos entre 15 estados, correspondendo a uma área estimada em 2,256 milhões de hectares do parque cafeeiro, gerando cerca de mais de 8 milhões de empregos (Pereira, 2017; Gonçalves, 2018)

Em 2019 o consumo mundial de café atingiu 167,90 milhões de sacas de 60 kg, sendo que 116,88 milhões foram consumidos por países importadores e 51,02 milhões por países produtores. A Europa é o continente que apresenta o maior consumo da bebida mundial com 54,54 milhões de sacas. A Ásia/Oceania consome cerca de 37,84 milhões de sacas ficando em segundo lugar como consumidor de café. Em terceiro fica a América do Norte, consumindo 30,96 milhões de sacas. Em quarto, América do Sul, com 27,14 milhões de sacas, em quinto lugar, África, com 11,94 milhões de sacas. Por fim, América Central/México são responsáveis por consumir 3% do volume global, com 5,57 milhões de sacas (ABIC, 2021; CeCafe, 2021). NA Figura 1 está apresentada a distribuição do consumo do café por continente e região.

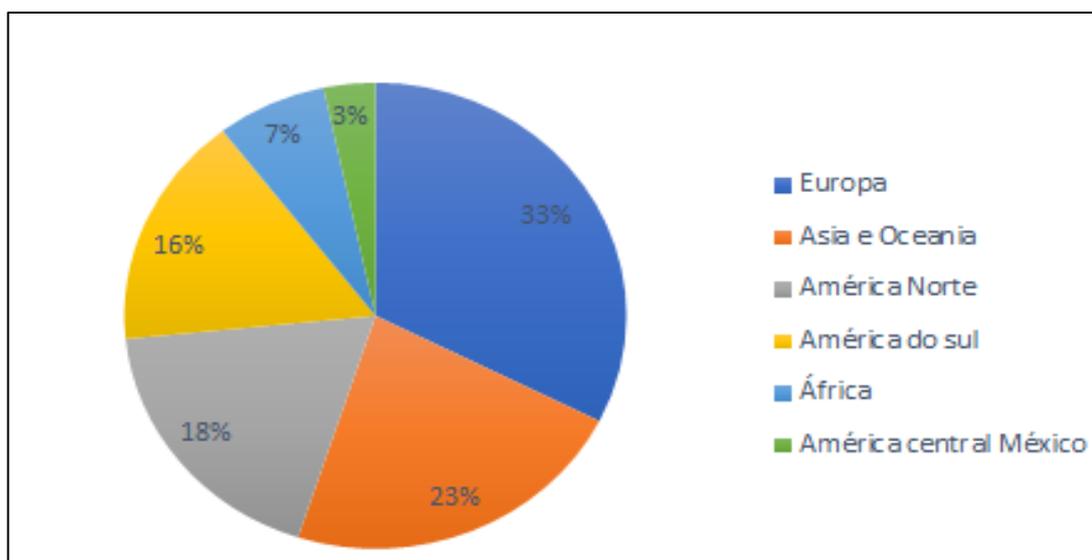


Figura 1- Distribuição do consumo do café por continente/região.
Fonte: Conselho dos exportadores de café do Brasil 2021.

Em relação as exportações brasileiras, nos primeiros meses do ano de 2019, as exportações atingiram 34,05 milhões de sacas. Esse volume é superior ao

mesmo período de 2018, cujas exportações atingiram 27,73 milhões de sacas, de acordo com o Conselho de Exportadores de Café do Brasil (Cecafé). A safra de café em 2020 no Brasil se encerrou com estimado de superprodução de 63,08 milhões de sacas beneficiadas de café arábica e *conilon*, a maior da história. O Brasil teve um crescimento de 27,9% sobre a colheita de 2019 e de 2,3% sobre o recorde anterior, de 2018 (61,7 milhões de sacas). A área de plantio aumentou 3,9%, situando-se em 1,88 milhão de hectares. Esses dados fazem parte do 4º levantamento da safra de café 2020, divulgado pela Conab (Campanha Nacional de Abastecimento) (ABIC, 2021; Cecafe, 2021; Bonfim, 2020).

Em 2021, o Brasil exportou 3,438 milhões de sacas, só em março de 2021, que renderam US\$ 450,2 milhões. Esse desempenho elevou o acumulado do primeiro trimestre de 2021 para 11,015 milhões de sacas, tendo um crescimento de 10,4% na comparação com o mesmo período do ano passado. Em receita no agregado até março, os embarques renderam US\$ 1,437 bilhão ao país segundo os dados do relatório mensal do (Cecafé). Ainda podemos observar como se comportou a exportação brasileira de abril de 2020 a março de 2021, conforme mostrado na Figura 2.

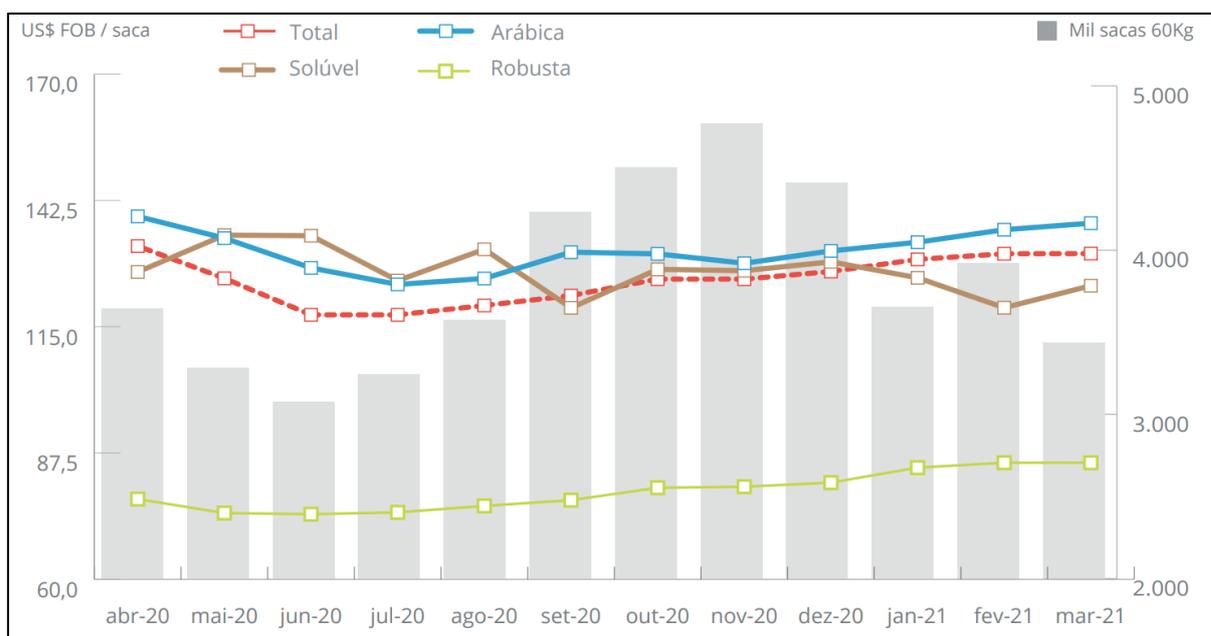


Figura 2 – Exportação brasileira de diferentes tipos de café sacas/por ano.

Fonte: Relatório mensal de março, Conselho dos exportadores de café brasileiro (2021).

O mercado externo é de extrema importância para o Brasil. Na categoria Café não torrado, não descafeinado, os maiores compradores são a Alemanha (17,71%),

Estados Unidos (17,57%) e Itália (10,06%). Já na categoria Café torrado, não descafeinado, os maiores mercados são Estados Unidos (31,47%), Argentina (14,16%) e Japão (12,90%). Segundo estudo feito pela consultoria Euromonitor, o mercado brasileiro de café *premium* tem crescido de forma acelerada. Apesar disso, a maior parte do consumo dentro do país é de café tradicional (Euromonitor, 2021).

Em relação a exportação atual brasileira, os números tiveram poucos ajustes nos anos 2020 e 2021, conforme dados apresentados na Tabela 1. A posição dos países receptores do café do Brasil não difere muito, e os EUA continuam como principal destino do produto (ABIC, 2021; CeCafe, 2021; Relatório mensal de março, 2021).

Tabela 1 – Exportação brasileira de café nos anos 2020 e até março de 2021

País de Destino	Jan-Mar 2021	Jan-Mar 2020
E.U.A.	2.077.412	1.898.356
Alemanha	1.969.554	1.798.402
Itália	865.522	993.304
Bélgica	813.187	527.346
Japão	593.970	492.843
Colômbia	369.179	124.473
Federação da Rússia	327.757	334.825
Turquia	262.454	293.629
França	229.042	208.627
Espanha	211.364	253.561
Outros	329.5430	3.050.534
Subtotal	7.719.441	6.925.366
TOTAL GERAL	11.014.871	9.975.900

Números expressos em sacas de 60 kg.

Fonte: Relatório mensal de março, Conselho dos exportadores de café brasileiro (2021).

Como pode ser acompanhado na Tabela 1, EUA é o país que fica como maior escoo da produção brasileira com cerca de 19%, seguido da Alemanha com 18% e Itália com 8%. Como pode ser observado na Figura 3, o somatório de pequenas exportações para países diversos consumiu a maior parte do café exportado (ABIC, 2021; Cecafo, 2021; Relatório mensal de março, 2021).

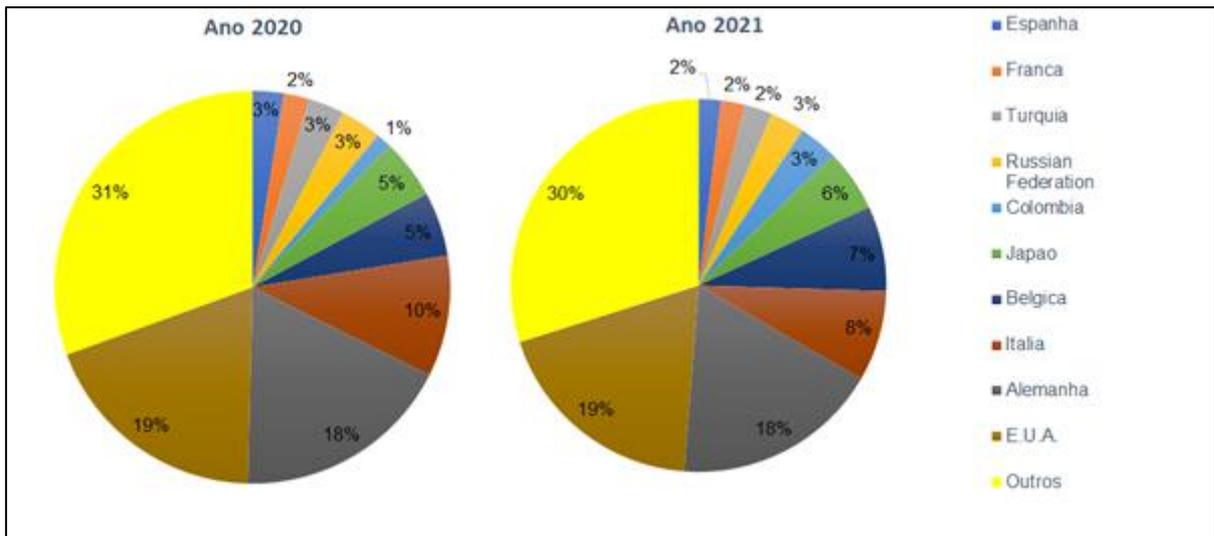


Figura 3 – Percentual da exportação brasileira de café.

Fonte: Relatório mensal de março, Conselho dos exportadores de café brasileiro (2021)

Segundo a Associação Brasileira de Café, o mercado no Brasil, está na terceira onda. A primeira foi a introdução do produto no país, o tipo instantâneo e a embalagem a vácuo. Na segunda onda, as cafeterias com bebidas e *espresso*. E a terceira com o surgimento de marcas regionais. A quarta onda está em andamento e nesta o consumidor além de experiência, também quer exclusividade no café experimentado (CECafe, 2021).

Ainda que possa ser notório o desempenho registrado até o momento, o setor cafeeiro mantém certa cautela em relação as exportações futuras relacionadas a 2021. Há uma indicação de baixa na produção, levando em conta um comportamento já conhecido a bienalidade da safra do café, que entra em ciclo de baixa nesse ano. Além disso tem ocorrido prolongadas estiagens e altas temperaturas que afetam as principais regiões de cultivo do café no Brasil, no segundo semestre de 2020 e primeiro de 2021 (Euromonitor, 202; ABIC, 2021; Relatório mensal de março. 2021).

2.1.3. Características da planta

O café é uma planta perene, ou seja, com ciclo de vida longo, normalmente levando até dois anos para se completar. Esse grande sucesso do cultivo de café no Brasil não é de forma gratuita. As características da planta indicam condições climáticas e regionais extremamente favoráveis para essa cultura, como a

temperatura de cultivo ótima de 15 a 30 °C. O cafeeiro pode apresentar tamanho variado entre dois e cinco metros na sua fase adulta, apresenta raízes superficiais, sendo 80% em até 20 cm de profundidade do solo. O cafeeiro possui um caule do tipo lenhoso com desenvolvimento exógeno e direção ereta (Oliveira, 2012; Mesquita, 2016; Machado, 2019). As suas folhas possuem continuação simples e limbo em forma elíptica, com tamanho variado entre 90 e 180 mm na fase adulta como pode ser observado na Figura 4 (Mesquita, 2016).

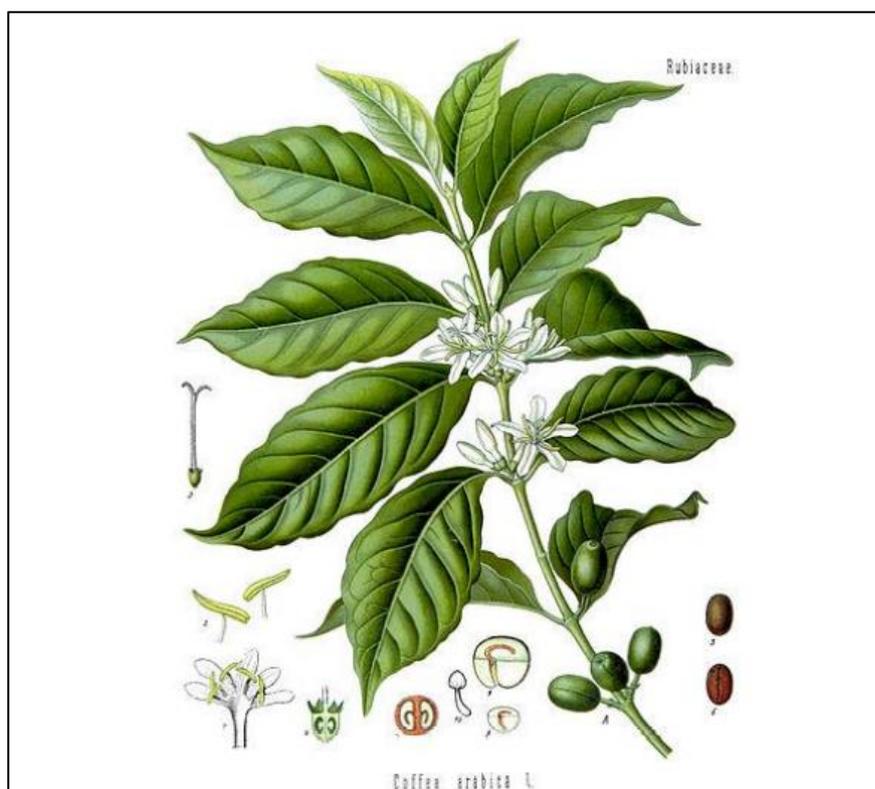


Figura 4 - Ramo de café da espécie *Coffea arabica*.

Fonte: Cultura de café: histórico, classificação botânica e fases de crescimento; Itamar (2012).

O cafeeiro (*Coffea sp.*) é um arbusto da família *Rubiaceae* e do gênero *Coffea L.*, e são conhecidas 103 espécies. Existem inúmeras espécies de café cultivadas no mundo, mas no Brasil se tem conhecimento e exploração de duas, o café Arábica, *Coffea arabica* e o café Robusta conhecido também como Conillon da espécie *Coffea canephora*. Cada espécie tem suas características, o que acarreta grãos com diferentes características agronômicas, nutricionais e sensoriais. Isso pode ser observado na Tabela 2, a qual apresenta um comparativo entre essas duas cultivares (Oliveira, 2012; Mesquita, 2016; Machado, 2019).

Tabela 2 - Características do café *arabica* e *robusta*

	Características da Planta	
	Arábica	Robusta
Faixa de temperatura	15-24 °C	24-30 °C
Precipitação ótima	1500 - 2000 mm/ano	2.000 - 3.000 mm/ano
Altitude máxima	1.000 - 2.000 m	Abaixo de 700 m
Tamanho e forma	Arbusto baixo e denso	Árvore pequena
Época de Floração	Após chuva	Irregular
Produtividade	Menor produtividade	Maior Produtividade
Características da bebida	Maior qualidade, menor teor de cafeína, mais leve, mais ácido	Menor qualidade, maior teor de cafeína, encorpado, mais amargo

Fonte: Organização Internacional do café (ICO), 2012.

O café é produzido da semente do fruto do cafeeiro, que é composto por quatro partes como pode ser observado na Figura 5. A casca, que é a parte mais externa, tem como função proteger de substâncias nocivas ou pragas. A polpa, também chamada de mucilagem, uma camada com aspecto de grude e açucarada. O pergaminho é coriáceo, ou seja, com uma consistência semelhante ao couro. A semente é parte central do fruto, sendo a de maior interesse para a produção do café comercial (Oliveira, 2012; Mesquita, 2016; Machado, 2019).

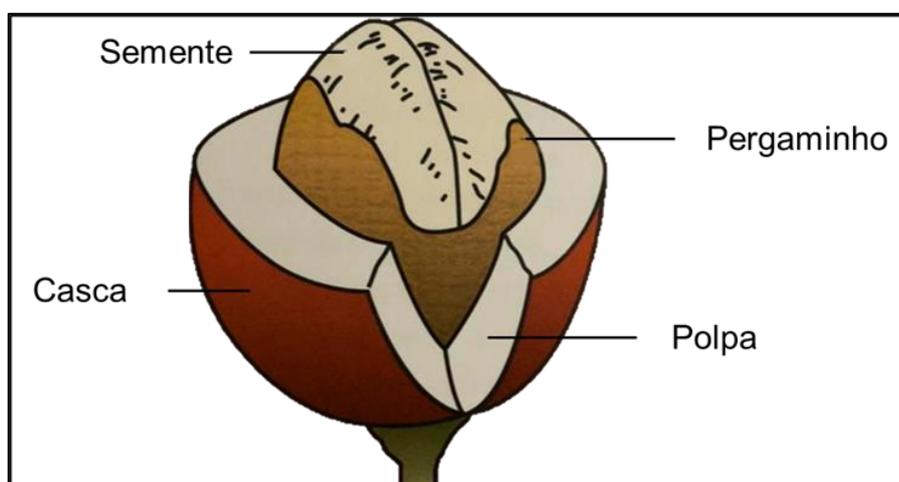


Figura 5 - Ilustração do fruto do café.
 Fonte: Livro Sou Barista, Senac SP, 2018.

O cultivo do café pode ser apresentado por fases. São seis fases fenológicas distintas, sendo duas vegetativas e quatro reprodutivas que ocorrem em dois anos consecutivos (Camargo *et al.*, 2001).

1ª fase: Vegetação e formação de gemas foliares dependentes da condição fotoperiódica.

2ª fase: Indução, desenvolvimento, maturação e dormência das gemas florais.

3ª fase: Florada e expansão dos frutos no segundo ano fenológico.

4ª fase: Granação dos frutos.

5ª fase: Maturação dos frutos.

6ª fase: Senescência, o envelhecimento da planta.

Os períodos relativos anuais de cada fase podem ser mais bem compreendidos na Tabela 3 (Camargo *et al.*, 2001).

Tabela 3 - Distribuição detalhada das fases por ano.

Período vegetativo										
Set	Out	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago
Vegetação e formação de gemas florais						Indução e maturação das gemas florais				
									Repouso	
Período reprodutivo										
Set	Out	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago
Florada, chumbinho e expansão dos frutos			Granação dos frutos			Maturação dos frutos			Repouso, senescência ramos 3ª e 4ª	
Período reprodutivo (novo período vegetativo)									Autopoda	

3ª e 4ª são fases do ciclo.

Fonte: Mesquita, Manual do café: implantação de cafezais Coffea arábica, 2016.

As principais regiões produtoras das cultivares de café são Minas Gerais, Paraná e Bahia. Cada região deve apresentar características compatíveis com as variedades cultivadas, a fim de garantir uma boa produção e evitar perdas previsíveis (Oliveira, 2012; Mesquita, 2016; Machado, 2019).

2.1.4. Processamento

Após a colheita, o café passa por diversas etapas até chegar à mesa do consumidor. O café comum passa por quatro grandes passos no seu processo produtivo: plantio, colheita, secagem em terreiro ou secagem mecânica e beneficiamento (Gonçalves, 2018; Gonzalez, 2004; Beulux, 2004).

Plantio: Existem diversas formas de espaçamento de plantio para cafezais, variando com tipo de clima, região e espécie a ser plantada, o que normalmente já é predefinido de acordo com método de plantio utilizado. Basicamente há duas formas de se realizar o plantio: adensado e normal. Na forma adensado, a quantidade de pé de café por hectare é maior, entre 5 e 10 mil plantas de café por hectare, o que proporciona uma colheita mais produtiva. Já a forma normal de plantio é a mais comumente encontrada, já que esse tipo de fazenda é de caráter mais antigo, quando a maximização de produtividade não era tão desenvolvida (Mesquita, 2016).

Colheita: possui uma grande importância na produção do café, é a atividade que mais emprega durante todo o processo produtivo e equivale cerca de 40% do custo total. Na colheita do café, a forma mais utilizada é a colheita rasa ou derriça manual. Neste método, o trabalhador derruba o grão no chão, galho a galho de forma manual, posteriormente ser coletado e separado das impurezas (Gonçalves, 2018; Gonzalez, 2004; Beulux, 2004; Mesquita, 2016).

Secagem e seleção de grãos: A seleção dos grãos pode acontecer por via seca ou preparo por via úmida.

Na via seca, o grão pode ser submetido a tanques lavadores-separadores ou seletores. Os tanques lavadores-separadores lavam e separam os grãos por densidade, o grão que secou no pé é mais leve e flutua sobre a água. Os grãos verdes e maduros são mais pesados e sedimentam, assim são direcionados para área do terreiro para serem secos. Outra forma de separação por via seca, os seletores, utilizam sopradores de ar para separa os grãos do café (Mesquita, 2016). O grão pode ser submetido também a uma secagem mecânica que utiliza ar quente para obter a umidade desejada nessa etapa do processamento, que é de 11% a 12%. Após a secagem, é levado para armazenamento em tulhas onde permanecem idealmente por 3 meses, esse processo ajuda na homogeneização da umidade do grão e na melhora do sabor do café, já que há uma retirada de substâncias

adstringentes, como algumas proteínas e o tanino, que prejudica na qualidade do sabor final do café (Mesquita, 2016).

Na via úmida o principal objetivo é a obtenção de um produto de melhor qualidade. Os cafés que passam pela via úmida têm a sua casca (epicarpo) e a mucilagem açucarada (polpa) removidas. O café passa por três etapas: (i) lavagem, (ii) despulpamento e (iii) degomagem (Gonçalves, 2018; Gonzalez, 2004; Beulux, 2004).

Beneficiamento do café: após atingir a umidade desejada o grão do café está apto para o beneficiamento, ocorrendo a remoção da casca do grão (pergaminho). O grão passa por uma etapa de limpeza, para remoção de pedras, e pequenas madeiras e outras impurezas oriundas do processo de secagem no terreiro. Posteriormente a limpeza, ocorre o descascamento mecânico em uma máquina que é composta por navalhas metálicas giratórias e uma outra fixa, que são reguláveis. A casca é descartada pelo sistema de ventilação. Assim, é obtido o café chamado de grão cru, principal produto de comercialização do *commodity* como pode ser visualizada na Figura 6 (Gonçalves, 2018; Gonzalez, 2004; Beulux, 2004).



Figura 6 – Sementes do café após processo de beneficiamento.
Fonte: Blog, Professional Pilão, 2020.

2.1.5. Processo Industrialização

Após o beneficiamento do café, a separação e a distribuição, o grão cru chega às indústrias, onde acaba passando por basicamente dois processos: a torrefação e a moagem. Esses processos são de extrema importância pois os resultados impactam diretamente no produto final que chega ao consumidor (ABIC, 2021; MAPA, 2020; Francisco, 2014; Gonzalez, 2004; Hoffmann, 2001; Machado, 2019).

A torrefação do café é uma etapa importante para formação do aroma e do sabor final da bebida, já que apenas os grãos beneficiados não geram uma bebida agradável para o paladar e o olfato humano. O processo pirolítico decorrente da torrefação transforma a água contida no interior do grão em vapor, gera reações químicas complexas formando diferentes compostos voláteis (Francisco, 2014; Gonzalez, 2004; Hoffmann, 2001). A evolução da torra e o objetivo almejado está relacionado com o tempo e a temperatura utilizada. O processo precisa ser extremamente controlado, já que cada mudança pode alterar os “tons das notas” do sabor do café do café. Se o tempo de aplicação da torra for insuficiente os grãos perdem sabor, caso o tempo seja excessivo, os sabores amargos ficam mais aparentes, se a temperatura for muito elevada então as características desejadas podem não ser obtidas, caso seja muito baixa, o grão cozinha ao invés de torrar (Gonzalez, 2004; Hoffmann, 2001; Machado, 2019).

As torras podem ser classificadas de três formas, moderadamente clara, média e moderadamente escura, e suas condições são apresentadas na Tabela 4 (Santos, 2008).

Tabela 4 - Condições de torrefação de café

Torra	Temperatura final (°C)	Tempo (min)	Cor dos Grãos
Moderadamente Clara	200 (± 20)	5	Marrom Claro
Média	200 (± 20)	8	Marrom escuro
Moderadamente escura	200 (± 20)	10	Preta

Fonte: Santos, Influência do processamento e da torrefação sobre a atividade antioxidante do café (*Coffea arabica*).

Logo, uma grande variável para o sabor do café é o processo de torra. Além disso, a mistura (*blends*) entre diferentes tipos, espécies e/ou torras de café tem grande relevância para saborização dessa bebida. Sendo assim, um profissional especializado na construção de sabor do café consegue agregar sabor ao produto final com uma gama de variações, entre misturas de tipo e de torra de café (Santos, 2008; Machado, 2019).

A moagem do café é o processo em que o grão torrado é triturado para obtenção de diferentes tipos de pó, com diferentes granulometrias e sua escolha depende diretamente do modo de preparo do café. Em escala industrial, é feita através de um rolo compressor que quebra os grãos. Porém, há métodos de moagem em menores escalas e até mesmo domésticos, podendo variar para moinhos de faca manual ou elétrico. A moagem ideal depende do tempo em que a água fica em contato com o pó e sua temperatura durante o processo de infusão. Quanto mais fino o produto final mais rápido se dá a liberação das substâncias na água, como contraponto dessa produção cafés com moagem mais fina estão mais predispostos ao envelhecimento após ter as embalagens abertas (Gonzalez, 2004; Hoffmann, 2001; Machado, 2019).

Com isso há uma grande preocupação do fabricante em relação à forma em que o café é entregue ao consumidor, acarretando o desenvolvimento em mudanças e embalagens, como se pode observar no surgimento de cafés encapsulados (Santos, 2008; Machado, 2019).

2.2. Café Espresso

A principal diferença na produção desse tipo de café é sua adequação para uso nas máquinas de café *espresso*, que através de altas pressões e maiores temperaturas consegue extrair aromas e diferentes sabores em comparação aos métodos tradicionais, como o coado com filtro de papel. Com essa gama de sabores e a praticidade no uso, consegue atrair cada vez mais consumidores para esse mercado (Pereira, 2017; Bonfim, 2020; Pereira, 2017; Salguero, 2013).

O sistema de café *espresso* em cápsulas teve sua primeira aparição em 1976 no grupo Nestlé®, através de Eric Favre o qual uniu o conceito da cafeteira doméstica e de *espresso* profissional com a tecnologia e a engenharia, resultando no desenvolvimento de cápsulas preenchidas com café. A partir dos anos 2000, as

patentes envolvendo esse tipo de tecnologia caíram, o que provocou o surgimento de concorrência, tornando o mercado mais dinâmico e inserindo novas marcas e tipos de café *espresso*. No Brasil, o café em cápsulas começou a ser importado em 2006 pela Nestlé®, mas atualmente o mercado recebeu a inserção de outras marcas famosas de torrefação, tais como: Nescafé Dolce Gusto®, TRES®, Pilão®, Moccato®, Kaffa®, L'OR®, Café Pelé®, Café Orfeu®, Astro Café®, Melitta® e outras. O consumo vem aumentando a cada ano, como pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 7 (Bragança, 20001; Machado, 2006; Nakazawa, 2017; ABIC, 2021).

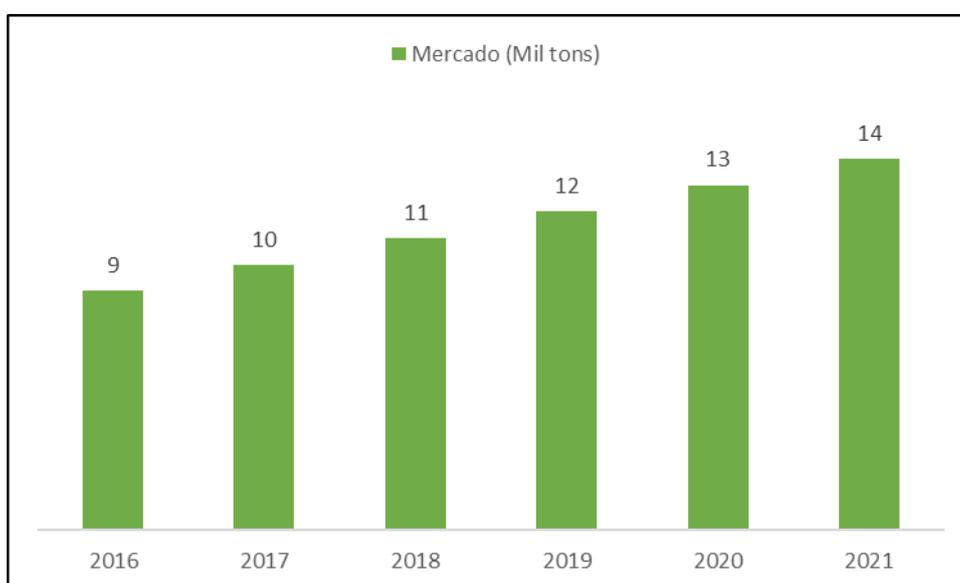


Figura 7 - Consumo de café em cápsula no Brasil em mil toneladas
Fonte: Associação brasileira de café (ABIC), 2021

O tipo de cápsula mais comumente comercializado é feito de alumínio (parte superior) ou plástico (corpo da cápsula), na parte exterior, e na parte interior possui algum tipo de filtro, filme plástico ou metálico, além do pó de café. Ambas as partes não possuem grande resistência mecânica já que o funcionamento das máquinas de café consiste na perfuração, tanto na parte superior quanto na parte inferior da cápsula (Bonfim, 2020; Pereira, 2017; Salguero, 2013).

Alguns modelos de máquinas se desenvolveram de forma a usar o café retido em “sachês”, ou seja, são colocados aproximadamente 5 g de pó em um invólucro feito de papel filtro ou derivações de materiais sintéticos, ambos de uso apropriado para fins alimentícios. O equipamento tem funcionamento parecido com os que utilizam cápsulas, já que o sachê é perfurado e percolado água quente sob pressão (Bonfim 2020; Pereira, 2017; Salguero, 2013).

A comparação entre os tipos de embalagens para máquinas de café *espresso* pode ser visualizada na Figura 8.



Figura 8 – Exemplo de café *espresso* contido em cápsulas e sachê.
Fonte: BONFIM, Reciclagem de cápsulas de café *espresso* para a obtenção de compósitos reforçados com a borra de café aplicados no design de uma composteira doméstica, 2020.

Um dos grandes atrativos para o consumo do café *espresso*, é sua variedade de sabores, sendo que cada marca apresenta cerca de cinco tipos de café puro, além de outros tipos de café *espresso* que possuem a adição de chocolate, leite e cacau, por exemplo. Essa possibilidade de sabores para os cafés puros se origina principalmente do tipo de torra, *blend* e da interação entre temperatura e pressão da água durante o preparo do café (Bonfim 2020; Pereira, 2017; Salguero, 2013).

2.3. Benefícios do consumo de café

O consumo de café faz parte da rotina do brasileiro trazendo inúmeros benefícios para saúde. A ingestão moderada (3 ou 4 xícaras por dia) exerce efeito de prevenção de diversas doenças, como o mal de Parkinson, depressão, diabetes, cálculos biliares e o câncer de cólon. Além disso, melhora atenção, o desempenho e produtividade nos estudos e trabalhos (ABIC, 2021; Gonçalves *et al.*, 2008; Arruda, 2009).

É um grão que contém vitaminas A, E, K e do complexo B, além de lipídeos, aminoácidos, açúcares e uma grande variedade de minerais, como K, Mg, Ca, Na, Fe, Mn, Zn, entre outros, além da cafeína (ARRUDA, 2009). Apresenta propriedades antioxidantes, evitando envelhecimento precoce de células por ações de radicais livres e melhora a taxa de oxigenação do sangue. A cafeína chega às células do corpo em menos de 20 minutos após a ingestão do café, aumentando a influência do

neurotransmissor dopamina (Gonçalves *et al.*, 2008; Arruda, 2009; Food Ingredients, 2018).

No entanto, se consumido em excesso do café pode causar alguns distúrbios no organismo humano, tais como, ação diurético compulsiva que causa perda de minerais, como Ca, K, Mg e Zn, e vitaminas, como A e C. Além disso, pode ocasionar a ingestão de substâncias prejudiciais à saúde, as quais podem estar presente no café por contaminação proveniente do cultivo, processamento e ou contato com outros materiais contaminados (Pascalichio, 2002; Arruda, 2009). Com isso, se torna cada vez mais atraente e importante pesquisar sobre a composição química dos alimentos, em especial o café, uma vez que os mesmos impactam no cotidiano da população e na economia mundial.

A análise de alimentos é de grande importância para a saúde de uma forma geral. Conhecer a composição do que é consumido acarreta uma melhor qualidade de vida. Já que permite evitar a ingestão de substâncias prejudiciais, quanto por aumentar o consumo de nutrientes benéficos à saúde não essenciais ou utilizar produto como alimento complementar para uma alimentação saudável (Maham, 2003; Aditivos & Ingredientes, 2016; Benevides, 2011; Azevedo, 2003; Bonemann, 2019).

A determinação da composição elementar em alimentos é muito importante, já que permite avaliar a concentração dos macros e microminerais presentes nessas amostras. Os elementos contidos nos comestíveis podem ser muito variados, e em diferentes concentrações, eles podem ser subdivididos em macro e microminerais, de acordo com a quantidade necessária para o funcionamento do corpo humano. Como macrominerais podemos citar o Ca, P, Mg, Na, entre outros e microminerais o Zn, Fe, Se, Cu, entre outros (Benevides, 2011; Azevedo & Chasin, 2003).

Se estabelece outro tipo de classificação de minerais conhecida os essenciais e os potencialmente tóxicos. Os elementos essenciais são aqueles que desempenham função indispensável para manutenção de diversos sistemas humano (sistema respiratório, sistema digestivo, sistema cardiovascular, sistema nervoso), através de reações enzimáticas. Porém o corpo não é capaz de sintetizar esse tipo de substância, assim sua principal fonte é através da alimentação. Para os elementos com potencial tóxico, se entende que apesar do corpo humano aceitar certas concentrações ou até mesmo precisar para algumas rotas metabólicas, um

pequeno excedente destes elementos pode acarretar em diversos danos para o indivíduo, tais como o mau funcionamento de enzimas, intoxicação ou falhas em sistemas vitais como o respiratório (Maham, 2003; Aditivos & Ingredientes, 2016; Benevides,2011).

Como observado, os recorrentes riscos e benefícios que os elementos químicos apresentam à saúde humana, fica evidente uma necessidade da determinação da concentração em que se encontram nas amostras de elevado consumo, como o café. Assim, com ampla consumação, as concentrações podem exceder a ingestão diária recomendada, trazendo risco a saúde. (Maham, 2003; Aditivos & Ingredientes, 2016; Benevides, 2011; Azevedo, 2003).

2.4. Preparo de amostras

Para uma medição coesa com a realidade, a análise química precisa que a amostra de interesse esteja de acordo com as especificações da técnica almejada. O preparo de amostra é uma das principais etapas da sequência analítica, que se demanda mais tempo, recursos gastos e também acarreta as principais fontes de erros, como contaminação e perda analito por volatilização. Porém, essa etapa é de grande importância para a determinação, já que é nesse processo que as amostras se tornam compatíveis com o método de introdução no equipamento. Levando em consideração que para cada tipo de matriz de amostras e cada tipo de equipamento deve se obter um preparo de amostra adequado. O mais importante é que a espécie química de interesse deva ser preservada para quantificação (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008).

Existe uma gama de tipos de métodos de preparo de amostras, por isso a escolha do mais compatível com o instrumento de medição é importante. Existem equipamentos que se pode usar a inserção de amostras sólidas, líquidas ou em suspensão. Com isso, procedimentos ineficazes, utilização de reagente de grau de pureza incompatível e/ou erro humano, pode resultar em uma concentração que não condiz com a realidade. Cerca de 30% do erro relativo da medida é proveniente da falha no preparo de amostra (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008). Alguns instrumentos analíticos necessitam de maior manuseio das amostras em relação a outros, como por exemplo, técnicas espectrométricas que em sua grande maioria

necessitam da introdução de amostras na fase líquida (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008; Souza, 2018; Pereira *et al.*, 2018; Bonemann *et al.*, 2021).

Os métodos de preparo de amostra podem ser divididos em basicamente dois grupos, método por via úmida. O preparo de amostras por via seca é considerado mais simples, consiste em calcinar ou fundir a amostra em altas temperaturas, destruindo ligações químicas entre a matriz das amostras e as espécies de interesse. É utilizada comumente para análise elementar e facilita a aplicação em larga escala, porém esse tipo de método apresenta inconvenientes, como dificuldade de encontrar reagentes de elevado grau de pureza, perda de analitos voláteis etc. (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008).

Dando uma ênfase maior para os métodos por via úmida, já que é assunto de interesse para os tópicos mais à frente, são métodos que consistem na destruição, ou separação da espécie química de interesse através de reações químicas e aplicação de alguma fonte de energia externa. Dentre as opções dispostas para esse tipo de preparo de amostra, a decomposição ácida oferece muitos benefícios, tanto para matrizes complexas quanto em análises espectrométricas. A decomposição ácida facilita a quebra de ligação químicas dos analitos nas amostras por ação de reagentes como o HNO₃, H₂SO₄, HCl entre outros ácidos ou até mesmo a misturas deles (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008).

A decomposição ácida por via úmida, quando comparada a via seca, apresenta algumas vantagens como menor contaminação durante a decomposição, disponibilidade de reagentes com maior grau de pureza, menor tempo gasto no preparo e dependendo da temperatura empregada, não há perdas de analitos por volatilização. Além disso, pode ser dividida em sistemas fechados e abertos, de acordo com suas particularidades. As fontes de energias utilizadas variam entre térmicas (bloco digestor, chapa de aquecimento, manta térmicas, entre outros), radiação micro-ondas e ondas ultrassônicas (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008; Souza, 2018; Oreste *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2018; Bonemann *et al.*, 2021).

Os sistemas abertos de decomposição são eficientes e de baixo custo, pois nestes as amostras são levadas a reagir sob aquecimento em recipientes sem qualquer contenção em sua abertura. Apesar de apresentar benefícios como facilidade de aplicação em larga escala, menor experiência do operador, uma boa frequência analítica e grandes quantidades de reagentes e amostra, o sistema

aberto apresenta certos inconvenientes, como risco de secura, projeção de ácidos e amostra durante o processo ou inserção indesejada de contaminantes ao recipiente, perda de analitos voláteis e maiores riscos de contaminação, conseqüentemente maiores valores de branco analítico, além de apresentar tempos prolongados de reação (Krug, 2010; Oliveira 2003; Korn *et al.*, 2008; Souza, 2018).

Os sistemas fechados surgiram com a intenção de contornar a maioria dos inconvenientes apresentados pelos sistemas abertos, e consistem na diferença básica de não haver possibilidade de troca de matéria com o ambiente externo. É amplamente utilizado para decompor amostras para realizar a determinação de analitos voláteis como Hg, já que não há perda de analitos durante o processo. Também possibilita reações mais rápidas, com o auxílio de altas pressões internas tornando a técnica consideravelmente eficiente na destruição da matriz da amostra. A grande desvantagem imposta nesse tipo de método é o risco de explosão, apesar dos avanços nessas tecnologias, como a utilização das pressões externas para amenizar as pressões internas do sistema (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008; Souza, 2018).

Outros avanços foram realizados na área de preparo de amostras e um exemplo disso é a utilização de radiação micro-ondas como fonte de energia na decomposição, mostrando algumas vantagens, como ação direta da radiação nas ligações levando a um aproveitamento energético mais eficiente, logo a uma quebra mais rápida. Outra tecnologia utilizada é aplicação de ondas ultrassônicas como fonte de energia, que através do fenômeno de cavitação, consegue atingir temperaturas e pressões pontualmente consideravelmente altas também levando a quebras de ligação (Krug, 2010; Oliveira, 2003).

Como alternativa, mediando os inconvenientes dos benefícios dos sistemas abertos e sistemas fechados, encontra-se os sistemas “semifechados”. Assim problemas como secura do meio, excesso contaminações externas, projeções, explosão, limitações de quantidade de amostras entre outros podem ser evitados. Com o inconveniente de algumas desvantagens em comparação ao sistema fechado, como tempo de decomposição e quebra de matrizes mais complexas. Um exemplo de sistema semifechado é a adaptação feita nos tubos de digestão empregados no bloco digestor. Oreste e colaboradores (2013) acoplaram ao tubo de

digestão, um sistema de refluxo (dedo frio) como pode ser visto na Figura 9 (Souza, 2018; Oreste, 2013).

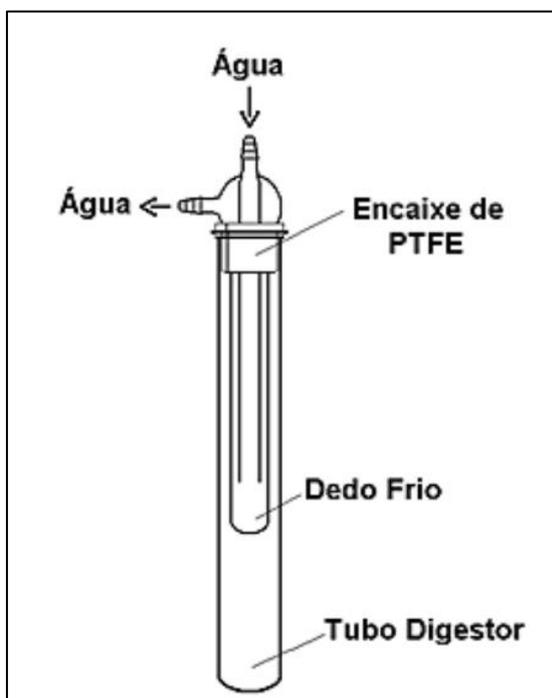


Figura 9 – Esquema do sistema de refluxo adaptado por Oreste e colaboradores

Fonte: Oreste e colaboradores

Esse sistema consiste no refluxo dos gases, gerado pelo aquecimento e reação no tubo digestor. É realizado por um tubo de vidro, chamado de “dedo frio”, onde é mantida uma temperatura de 15°C, através de um banho termostatizado. A eficiência desse sistema se dá pela superfície fria que retém espécies químicas de interesse, através da formação de um filme absorvedor, feita de gases derivadas do ácido condensado ao entrar em contato com a temperatura mais baixa. Assim o sistema conta ainda com um encaixe feito de politetrafluoretileno (PTFE), evitando o contato direto com a partes de vidro do sistema, porém esse encaixe ainda possui uma leve ranhura na lateral para alívio de pressão, evitando assim riscos de explosão (Oreste, 2013).

Sendo assim, o sistema se mostrou eficiente e já foi aplicado para a decomposição de diversas amostras alimentícias como goma xantana (Souza *et al.*, 2015), erva-mate (Pereira *et al.*, 2016), arroz (Oliveira *et al.*, 2016), leite em pó (Oreste *et al.*, 2016), suco industrializado (Pereira *et al.*, 2018), tomate (Bonemann *et al.*, 2020), frango (Pinto *et al.*, 2019), requeijão (Diniz *et al.*, 2017) entre outros.

Alguns trabalhos apresentam até mesmo a determinação de analitos voláteis como o Hg, sendo considerado um parâmetro para afirmar a eficiência em relação a perdas de analitos voláteis (Oreste *et al.*, 2013)

Percebe-se então que há possibilidade do desenvolvimento de um método de preparo de amostra utilizando o sistema de refluxo “dedo frio” para amostras de café. Como pode ser observado nas Tabelas 5 e 6 alguns trabalhos que realizaram a determinação de minerais empregando diferentes métodos de preparo de amostras em amostras de café (grãos verdes, grãos torrados, infusões, café instantâneo e pó torrado). Os métodos variam entre utilização de ácidos em sistemas fechados, uso de micro-ondas, uso de muflas, entre outros.

Algumas estratégias estão sendo adotadas para evitar o excesso de ácidos concentrados durante o preparo de amostras. A utilização de meios menos agressivos, principalmente quando a matriz não é tão complexa. Como por exemplo, algumas amostras de interesse que são líquidas como, vinhos, bebidas destiladas, água com baixos teores de material orgânico, que podem ser decompostas com baixo volume de ácidos e utilização de reagentes oxidativos como a peróxido de hidrogênio. Raineldes e colaboradores em 2018 utilizou o método em amostras de vinho. Alegando ainda que o preparo dispunha de vantagens como ser mais quimicamente verde e preservação de elementos voláteis (Raineldes *et al.*, 2018)

Tabela 5 - Métodos de preparo de amostras para grãos de café verde e torrado e pó de café torrado.

Amostra	Método de preparo da amostra	Analitos	Técnica(s)	Fonte
Pó torrado	0,7 g de amostra + 5 mL HNO ₃ em <i>over night</i> + (90 - 100 °C + 5 mL de HNO ₃ após redução 50% do volume) até solução clara + 10 mL H ₂ O ₂ até secura. Em copos de vidro tapado	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn	F AAS	Stelmach <i>et al.</i> , 2013
Grão torrado	0,5 g de amostra + 4 mL HNO ₃ + 1 mL HClO ₄ à 270 °C por 2 h + 1 mL HNO ₃ + 0,5 mL de HClO ₄ por 2 h a 270 °C. Em balão de digestor micro Kjeldahl	K, Mg, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn	F AAS	Gure <i>et al.</i> , 2018
Grão verde e grão torrado	a- 0,4 g de amostra + 10 mg de V ₂ O ₅ + 3 mL de HNO ₃ + 2 mL H ₂ O ₂ a 180 °C por 1 h. Tubo digestor sistema aberto b- 0,4 g de amostra + 3 mL de HNO ₃ + 2 mL H ₂ O ₂ entre 0 e 1000 W por 18 min. Tubo de TFM em forno micro-ondas	Cu, Fe, Mn, Zn, Na, Ca, K	F AAS	Filho <i>et al.</i> , 2007
Pó torrado	0,5 g de amostra + 4 mL de HNO ₃ + 0,5 mL de HClO ₄ a 350 °C por 2 h + 1 mL de HNO ₃ + 0,5 mL de HClO ₄ a 350 °C por 2 h. Em balão digestor Kjeldahl com refluxo	Na, K, Mg Ca, Fe, Cu, Mn, Co, Zn, Cd, Pb	F AAS	Ashu <i>et al.</i> , 2010
Pó torrado	1,5 g de amostras presadas em forma de Pellets de 25 mm de diâmetro 2 mm de espessura	Mg, Al, P, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu e Zn	FIB	Debastiani <i>et al.</i> , 2019
Pó de café	0,5 g de amostra + 6 mL de HNO ₃ + 1 mL de H ₂ O ₂ a 250-650W por 60 min. Em frasco fechado no micro-ondas	Ca, Fe, K, Mg, Na, Al, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr e Zn	F AAS e ICP OES	Szymczycha-Madeja <i>et al.</i> , 2016

F AAS: Espectrometria de absorção atômica em chama. HR-ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplada de alta resolução. ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. ICP-MS: Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado. FIB: Feixe de íon focalizado.

Tabela 6 - Métodos de preparo de amostras de infusão e café instantâneo.

Amostra	Método de preparo da amostra	Analitos	Técnica(s)	Fonte
Infusão de café	10 mL amostra +1 mL HNO ₃ a 90 -100 °C. Em copos de vidro tapado até a secura.	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn	F AAS	Ewelina et al., 2013
Infusão de café	25 mL de amostra aquecida até evaporar + 3,5 mL de HNO ₃ + 0,5 HClO ₄ por 2 h a 300 °C + 0,5 mL de HNO ₃ + 0,5 mL HClO ₄ por 2 h a 300 °C. Em balão digestor Kjeldahl com refluxo.	Na, K, Mg Ca, Fe, Cu, Mn, Co, Zn, Cd, Pb	F AAS	Ashu et al., 2010
Infusão de café	10 mL de amostra + 1 mL de HNO ₃ + 0,1 mL de HClO ₄ por 5 h a 140 °C. Tubo digestor aberto.	Mn, Co, Ni, Cr, Ag, Pb	ICP-MS	Nedzarek et al., 2010
Infusão de café	10 mL de amostras reduzida a 1 mL em chapa de aquecimento + 2 mL de HNO ₃ . Em frasco fechado de PTFE no micro-ondas.	Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr e Zn	HR-ICP OES	Pohl et al., 2018
Café instantâneo	a- 0,5 -10g de amostras + 5 mL de HNO ₃ + 5 mL de H ₂ O ₂ após secura a 100 °C até redução do volume; b- Diluição de 0,5 – 2 g de amostra em 50 mL de água quente; c- 0,5 - 2g de amostra + 3.5 mL HNO ₃ diluição em água quente.	Ca, Fe, Mg e Mn	F AAS	Pohl et al., 2014
Café instantâneo	2 g de amostras em forno mufla a 350 °C + 2 mL de HNO ₃ + 1 mL HClO ₄ . Em frascos de PTFE forno micro-ondas.	Pb, Cd, Cu, Zn, Ca, Cr, Fe, Ni, Sr, K, Mn e Mg	F AAS	Suseela et al., 2010
Infusão e Café instantâneo	a- 200 mL de amostra + 15 mL de HNO ₃ até redução de 2 mL em ponto de ebulição + 3 mL de H ₂ O ₂ até soluções límpidas; b- Análise direta; c- 10 g de infusão ou bebida + HNO ₃ até 0,25 mol/L final; d- 10 g de infusão ou bebida + Água regia até 0,25 - 1 mol/L final;	Ca, Fe, K, Mg, Na, Al, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr e Zn	FAAS e ICP OES	Szymczycha-Madeja et al., 2016

F AAS: Espectrometria de absorção atômica em chama. HR-ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplada de alta resolução. ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. ICP-MS: Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado.

2.5. Planejamento de Experimentos

Existem diversas formas de se proceder em relação a otimização de processos, seja uma análise, uma mistura de soluções ou um produto final. A forma mais convencional é a verificação univariada das variáveis envolvidas, que apesar de amplamente utilizada em várias esferas produtivas, ainda apresenta imperfeições. Uma alternativa para esse mecanismo é utilização de ferramentas estatísticas como o DoE (*design of experiments*) ou planejamento de experimentos, que é uma técnica capaz de abranger de uma forma mais concisa os processos a serem otimizados (Rodrigues & Lemma, 2014; Costa Junior *et al.*, 2019).

A otimização convencional se baseia na verificação univariada das variáveis do processo. Assim, fixa-se todas as outras variáveis e se realiza processos com modificações apenas na variável estudada, e se repete o procedimento até se obter os melhores indicativos para todas as mudanças nas condições. Em diversas situações, a otimização univariada se torna a melhor opção, dependendo principalmente da objetivação do experimento a ser melhorado. Quando se almeja uma otimização mais rápida, menos trabalhosa ou mais rasa sobre o experimento, os métodos univariados acabam se sobressaindo. O problema desse método, é que uma variável nem sempre exerce influência nos resultados sozinha, ou seja, a variação de dois fatores pode proporcionar uma maior diferença nos valores finais, de uma forma positiva (sinérgico) ou negativa (antagônico). Quando se utiliza desse tipo de otimização, deixa-se de explorar uma área de domínio do experimento, ou seja, há lacunas que não foram observadas com as informações disponíveis (Rodrigues & Lemma, 2014; Costa Junior *et al.*, 2019).

Uma alternativa para otimização desses processos é a utilização do método de DoE juntamente com a superfície de resposta (RSM). São técnicas matemáticas estatísticas que ajudam a modelar e entender sistemas onde os resultados são afetados por várias variáveis (Novaes *et al.*, 2016; Pereira Filho, 2015; Barros *et al.*, 2006). Para as análises dos resultados, tanto do método univariado ou multivariado, são utilizadas técnicas que envolvem o uso de gráficos e tabelas, aplicação de regressão de mínimos quadrados e análise de variância (ANOVA), ou seja, cálculos algébricos e estatísticos. Desta forma, o experimento pode ser estudado por outra perspectiva, variando todas as variáveis ao mesmo tempo, tornando assim possível

visualizar, uma área de domínio do experimento mais nítida e sem lacunas (Rodrigues & Lemma, 2014; Pereira Filho, 2015).

Apesar de ter diversos benefícios em relação a otimização univariada, tais como análise de variáveis simultaneamente, análise de efeitos sinérgicos ou antagônicos das variáveis, base estatística mais sólida, entre outros, a otimização multivariada pode apresentar alguns inconvenientes, como número elevado de experimentos, maior tempo de conclusão e uso demorado de reagentes. Com isso há o surgimento de variações de planejamento multivariado tais como: Planejamento fatorial completo e Planejamento fatorial fracionário (Ferreira *et al.*, 2019; Bezerra *et al.*, 2019).

A utilização de DoE para a otimização de preparo de amostras consiste na definição das variáveis independentes importantes para o processo, e após isso, o controle de como elas vão refletir na variável dependente. Para a análise da decomposição de amostras, muitos fatores podem ser utilizados para acompanhar a otimização (variável dependente), tais como o teor de sólidos totais, a acidez residual, a resposta do equipamento analítico e ou % de carbono residual. Já as variáveis a serem otimizadas, as variáveis independentes, são as que afetam diretamente o resultado e podem ou não ter influências uma sobre as outras, tais como volume de ácido, volume de agente oxidante, tempo, temperatura entre outras (Pereira filho, 2015; Bezerra *et al.*, 2019).

O DoE mais comum utilizado é o delineamento composto central completo, onde o número de experimento é descrito por J^K em que K é o número de fatores a serem investigados e J é o nível das variáveis. Normalmente se utiliza sinais de menos (-) e mais (+) para designar os níveis das variáveis. Os sinais obtidos experimentalmente podem ser separados por ordem (interações), uma vez que os de 1ª ordem são os sinais resultantes da variação dos fatores sozinhos. Já os de 2ª ordem são os sinais resultantes das interações obtidas através da multiplicação dos fatores, assim consecutivamente para ordens 3ª, 4ª, 5ª, como é demonstrado na Tabela 7. Uma coluna de sinais mais (+) é adicionada a tabela, para realização do cálculo de média de todas as observações (Novaes *et al.*, 2016; Pereira Filho, 2015; Barros *et al.*, 2006).

Tabela 7 - Exemplificação do DoE.

Média	Variáveis			Interações			
	X1	X2	X3	X11	X12	X23	X123
+	-	-	-	+	+	+	-
+	-	+	+	+	-	+	-
+	+	-	+	+	-	-	-

x₁₂, x₁₃ e x₂₃ são interações de segunda ordem, x₁₂₃ representa terceira ordem, assim os índices indicam os fatores que estão sendo multiplicados

As variáveis dependentes ou repostas do planejamento, não costumam ser únicas, como os sinais analíticos multielementares, onde há necessidade de encontrar uma condição ideal que maximize todos os elementos analisados ao mesmo tempo. Isso torna a aplicação de um DoE um pouco mais complexa, elevando a utilização de equações que minimizem esses inconvenientes. Sendo assim, a função de desejabilidade, proposta por Derringer e Suich (1980), leva em consideração diferentes tipos de respostas e estabelece uma correlação entre as repostas do planejamento (Novaes *et al.*, 2016; Pereira Filho, 2015; Barros *et al.*, 2006), de acordo com a Equação 1.

Fórmula de desejabilidade:

$$di = \begin{cases} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L} \right)^s & \\ \left(\frac{U-y}{U-t} \right)^t & \\ 0 & \text{se } y > U \end{cases} \quad \text{Equação (1)}$$

y= resposta;

L= menor valor aceitável;

T= valor alvo;

s e t= peso (varia de 1 a 0);

U= maior valor aceitável.

Observando a fórmula proposta, a utilização se dá calculando uma desejabilidade para cada resposta obtida nos ensaios, que varia de 0 a 1, considerado conforme a proximidade da resposta desejada. O valor 0 caracteriza uma resposta inaceitável, enquanto 1 determina o valor mais aceitável. Uma

condição experimental que melhora a resposta de algum elemento pode causar efeitos negativos em outros (Breitkreitz et al., 2009; Costa et al., 2011; Hadjmohammadi & Sharifi, 2012). Com isso, se faz necessário um ponto em que toda as respostas apresentem valores aceitáveis, permitindo a otimização simultânea das várias respostas baseadas na função de desejabilidade global (Candiotti et al., 2014; Novaes et al., 2016).

Assim, as técnicas de análise multielementar tornam-se cada vez mais uma opção para aplicação de técnicas multivariadas de otimização de preparo de amostras, já que é possível correlacionar sinais analíticos de diversos elementos ao mesmo tempo.

2.6. Análise instrumental - Técnicas espectrométricas

As técnicas analíticas instrumentais têm se destacado devido aos avanços tecnológicos, tanto na montagem de sistemas analíticos mais robustos e de menor tamanho, quanto no desenvolvimento de softwares de operação, desenvolvimento de microchips e novas abordagens analíticas. Esses avanços abriram um leque de novas oportunidades para área de Química Analítica. A análise química pode ser dividida em química analítica instrumental e clássica, onde a química analítica instrumental é subdividida de acordo com a Figura 10 (Holler et al., 2009; Lima et al., 2016).

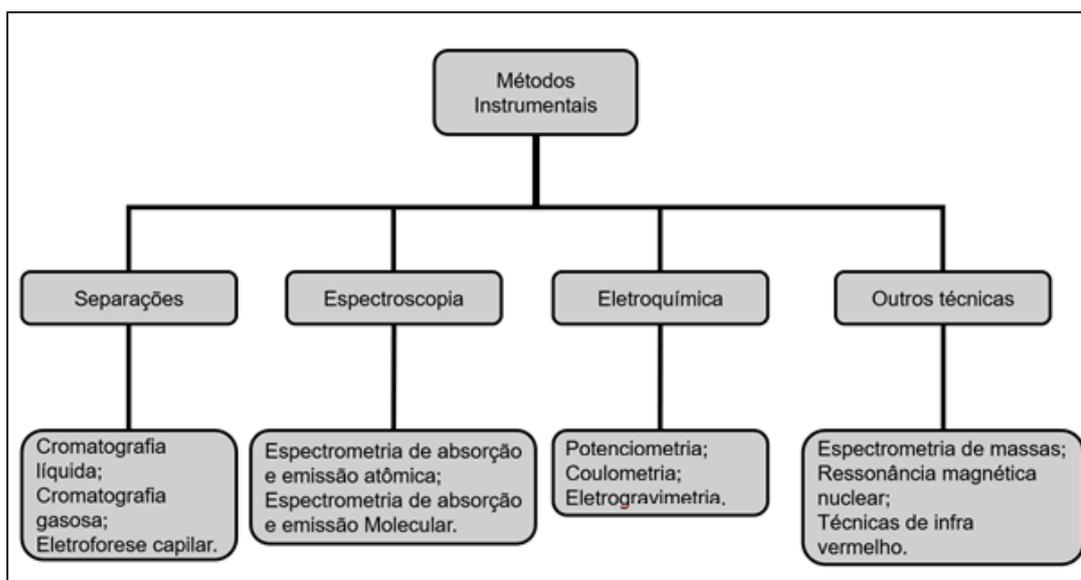


Figura 10 – Separação esquemática das análises químicas.

Fonte: Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis

Em contrapartida a análise clássica, os métodos instrumentais entregam maior velocidade de análise, maior praticidade, maior robustez. Utilizando propriedades físicas ou químicas da matéria, a instrumentação analítica possui uma gama de técnicas com funcionamentos diversos, para que essa propriedade responda de forma mensurável ao analito. Para isso, é necessária a utilização de uma fonte de energia externa, ou seja, um “estímulo”, o qual pode ser de energia térmica, elétrica, eletromagnética, mecânica ou nuclear, conforme demonstrado na Tabela 8 (Li *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 2016).

Tabela 8 – Métodos Instrumentais e suas propriedades físicas-químicas.

Propriedade	Método Instrumental
Emissão de radiação	Espectrometria de Emissão (Raio-X, UV, Vis), Fluorescência, Fosforescência Luminescência.
Absorção de radiação	Espectrofotometria e Fotometria (Raio-X, UV, Vis, IV), Ressonância Magnética Nuclear.
Espalhamento de radiação	Turbidimetria, Nefelometria e Espectrometria Raman
Refração de radiação	Refratometria e Interferometria
Difração de radiação	Difração de Raio – X
Rotação de radiação	Polarimetria, Discrocismo Circular
Potencial elétrico	Potenciometria e Cronopotenciometria
Carga elétrica	Coulometria
Corrente elétrica	Voltametria e Amperometria
Resistência elétrica	Condutometria
Razão massa-carga	Espectrometria de Massas
Velocidade de reação	Métodos Cinéticos
Características térmicas	Calorimetria Diferencial de Varredura, Análise Térmica Diferencial
Radioatividade	Método de Diluição Isotópica e Ativação Neutrônica

Fonte: Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis, 2010

Para determinação das espécies de interesse em uma amostra é de suma importância a escolha do método analítico, pois cada técnica possui diferentes

características, como sensibilidade, detectabilidade e precisão. Há uma gama de variedade de técnicas para determinação elementar, assim a escolha deve ser baseada em alguns parâmetros, como a faixa de concentração do analito, espécie de analito a ser determinado, estado da amostra entre outros (Li *et al.*, 2013; Karlsson *et al.*, 2015; Agilent Technologies, 2016). Dentre as técnicas mais utilizadas, citam-se a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) ou em forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de emissão atômica em chama (F AES) e as que utilizam plasma como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Amorim *et al.*, 2008; Holler *et al.*, 2009; Jankowski *et al.*, 2010).

Dentre essas técnicas, as que utilizam plasma como fonte de atomização costumam se destacar na escolha do método, já que possuem capacidade multielementar de detecção, com destaque para a técnica de ICP-MS, por apresentar menores valores de limites de detecção e maior detectabilidade. A técnica de ICP OES apresenta parâmetros de mérito superiores às técnicas de F AAS e MIP OES, com vantagens, como a disponibilidade de várias linhas espectrais intensas para maioria dos elementos, maior energia de atomização devido ao plasma de argônio, interferência de matriz baixa para soluções diluídas, entre outras. Contudo a utilização da técnica de ICP OES apresenta como sua maior desvantagem, o seu custo operacional elevado, pois apesar de ser um plasma altamente energético, o argônio possui alto valor de compra, e seu consumo é constante e elevado nessa técnica (Zhang & Wagatsuma, 2002; Holler *et al.*, 2009).

Para análises utilizando as técnicas como ICP OES e MIP OES, a amostra é introduzida na forma de uma solução até o nebulizador e então seu líquido é convertido em um aerossol, e introduzida através de gás de arraste diretamente para região do plasma. Para que seja gerado um aerossol adequado, é necessário que a solução não apresente nenhum material particulado, para que não se tenha entupimento dos capilares do nebulizador e não comprometa a homogeneidade do método (Boss & Fredeen, 1989; Holler *et al.*, 2009).

Para o ICP OES o plasma que é a fonte atomizadora, é gerado com uma descarga elétrica na região de entrada do argônio, provocando a sua ionização.

Conforme aumenta a energia na fonte de radiofrequência os elétrons produzidos são acelerados pelo campo magnético, atingindo energia cinética elevada que causa diversas colisões, gerando mais íons e elétrons, iniciando o processo de efeito cascata até que se forme o plasma. Após sua formação o plasma atinge temperatura de cerca de 10.000°C. Esses altos níveis energéticos são capazes de levar a uma dissociação dos átomos e colisões, que provocam a excitação (ou ionização) dos analitos presente na amostra. Assim, quando os átomos voltam do estado excitado para o estado fundamental ocorre à liberação da energia característica, para cada elemento. Essa energia é emitida em comprimentos de ondas específicos que podem ser medidos pelo equipamento e usados para quantificação da concentração dos analitos (Boss & Fredeen, 1989; Guiné, 1998; Holler *et al.*, 2009).

Como alternativa para essa técnica, se destaca a utilização do MIP OES, possuindo um plasma mantido com nitrogênio, é uma técnica consideravelmente mais barata, visto que há sistemas acoplados ao MIP OES em que o gás do plasma é retirado diretamente do ar ambiente, com auxílio de um pressurizador de ar. Uma vantagem dessa técnica são seus limites de detecção consideravelmente mais baixos se comparados com aqueles da técnica de F AAS (IUPAC, 1976; Long & Winefordner, 1983; Giné, 1998; PerkinElmer, 2000; Holler *et al.*, 2009).

Para a formação e manutenção do plasma a base de nitrogênio o processo ocorre de forma diferente: inicialmente é liberado um fluxo momentâneo de gás argônio e é gerado um campo magnético para excitação do gás. Após a formação do plasma, o gás argônio é substituído pelo gás nitrogênio, sendo mantido por todo tempo de funcionamento, apresentando um menor custo com gases, uma das suas principais vantagens dessa técnica. A ignição não é feita com nitrogênio devido à necessidade de uma maior energia para iniciar o efeito cascata, uma vez que esse gás precisa ser dissociado para posterior ionização. Além disso, comparado com a temperatura do plasma de argônio, o plasma de nitrogênio atinge uma menor temperatura, cerca de 5.000 °C, fazendo com que a técnica tenha menor sensibilidade para alguns elementos (Jankowski & Reszke, 2010; Agilent Technologies, 2016).

As técnicas espectrométricas podem apresentar interferências não espectrais e espectrais. Dentre as interferências não espectrais, pode-se citar o efeito da matriz das amostras e entupimento do nebulizador, afetando o transporte da amostra e,

consequentemente, a energia do plasma. Contudo, para contornar esses inconvenientes, algumas alternativas podem ser empregadas, como: adição da matriz da amostra nas soluções padrões de calibração; uma maior diluição da matriz; separação da matriz da solução; ou uso de padrão interno. Já as interferências espectrais na emissão atômica podem ser causadas pela sobreposição de sinal do elemento de interesse. Essas interferências podem ser corrigidas com equipamentos de alta resolução (Boss & Fredeen, 1989; Guiné, 1998; Holler et al., 2009).

2.7. Estatística Aplicada

Com o desenvolvimento cada vez mais da Ciência, a obtenção de dados em massa se torna uma rotina. Porém, áreas como a Química analítica demonstram uma maior demanda da utilização de ferramentas estatísticas para compreensão dos diversos resultados que podem ser obtidos (Ferreira, 2015; Ferreira, 2007; Moita Neto, 1998).

Quando se tem um objeto de estudo, toda informação associada a ele se torna de grande valor, a capacidade de coletar dados sempre pode ser aprimorada, para que haja um maior discernimento sobre o sistema. Ao se analisar um certo número de parâmetros em uma amostra, essas informações podem acarretar uma série de novas assimilações sobre a estrutura do objeto, comportamento do sistema, origem, correlações entre outras informações mais complexas. Por isso a análise exploratória de dados se torna algo cada vez mais almejado (Moita *et al.*, 2010; Moita Neto *et al.*, 1998).

A análise exploratória de dados se enquadra em métodos não supervisionado de reconhecimento de padrões, já que para esse método não existe conhecimento prévio dos dados analíticos. Para esse tipo de modelo são usadas ferramentas como Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamento por Método Hierárquico (HCA), os quais são capazes de agrupar as amostras com base apenas nos dados experimentais (Ferreira, 2015; Ferreira, 2007; Moita, 2010).

Entre as técnicas exploratória de dados, a PCA é a mais usada, tendo como princípio projetar dados multivariados comum em um espaço dimensional menor, visando a redução e interpretação dos dados. Assim, as variáveis são combinadas linearmente em componentes principais, condensando a maior parte da informação

em poucas variáveis. Assim diminuindo o número de dimensões dos dados sem perder significativamente a informação (Kemsley *et al.*, 2019).

Os cálculos envolvendo a obtenção das componentes principais envolvem a decomposição da matriz original dos dados (X), em uma matriz de *scores* (T) e na transposta de *loadings* (P^t) (Figura11). *Scores* são compostos de informações de toda a base de dados e os *loadings*, são multiplicadores de vetores e são calculados para atribuir pesos às variáveis originais para que as pontuações maximizem sucessivamente a variância. A dedução matemática para isso é mostrada na Equação 2 (Saeys *et al.*, 2019; Neto *et al.*, 2006).

$$X = TP^t + E \quad \text{Equação (2)}$$

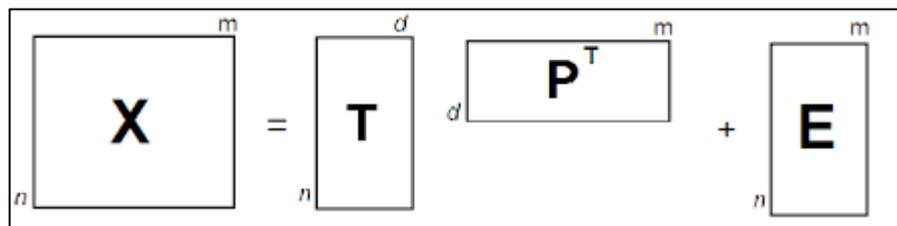


Figura 11 - Representação matricial da análise de componente principal
Fonte: Yuri Guimarães Dias, 2011

Após os cálculos, as variáveis originais são reduzidas ao número de componentes principais relevantes capazes de explicar o modelo, ou seja, descrever a variabilidade dos dados. Assim, o primeiro componente detém maior porcentagem de informação estatística, seguido do segundo componente, que contém informação que não foi explicado pelo primeiro componente principal e assim sucessivamente. Desta forma, a PCA permite visualizar as variáveis semelhantes (Ferreira, 2015; Sabin, *et al.* 204).

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Determinar as concentrações de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em amostra de café, nas suas frações solidas (pó de café e pó lixiviado) e na sua fração líquida (infusão de café) pela técnica de MIP OES. Também avaliar a composição elementar de café convencional e *espresso* e suas variações de intensidade e sabores.

3.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver um método de preparo de amostra empregando a decomposição ácida com sistema de refluxo para o pó do café;
- Utilizar o planejamento fatorial para otimizar o preparo de amostras do pó de café;
- Aplicar o método de preparo de amostras desenvolvido e otimizado em diferentes tipos de café em pó comercial e suas subcategorias como: tradicional, extraforte e descafeinado;
- Aplicar o método de preparo de amostras desenvolvido e otimizado para diferentes tipos de café *espresso* utilizando máquinas de diferentes marcas;
- Aplicar o método adaptado de Raineldes e colaboradores para a fração infundida da amostra de café;
- Realizar a prospecção elementar das diferentes frações das amostras de café pela técnica de MIP OES;
- Avaliar o método através da técnica de adição de analito;
- Avaliar o método através de cálculo de balanço de massas;
- Realizar estudo do comportamento dos analitos em relação a lixiviação com água;
- Realizar análises estatísticas multivariada, estabelecendo correlações entre as amostras e sua composição elementar;

4. Materiais e Métodos

4.1. Instrumentação

As determinações de Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Se e Zn foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) modelo 4200 (Agilent Technologies, Austrália), conforme demonstrado na Figura 12. Esse equipamento é equipado com um detector multielementar simultâneo de estado sólido do tipo CCD (*charge-coupled device*), um monocromador *Czerny-Turner*, um nebulizador *OneNeb series 2* e uma câmara de nebulização ciclônica. O nitrogênio utilizado para manter o plasma é extraído do ar atmosférico por meio de um gerador de nitrogênio modelo 4107 (Agilent Technologies, Austrália), com vazões de 20 L min⁻¹ e 1,5 L min⁻¹ para o gás de plasma e de 1,5 L min⁻¹ para o gás auxiliar (nebulização). Para a ignição do plasma foi utilizado um pequeno fluxo de gás Argônio (Ar) fornecido por cilindro de armazenamento interno instalado no aparelho (Agilent Technologies, Austrália).

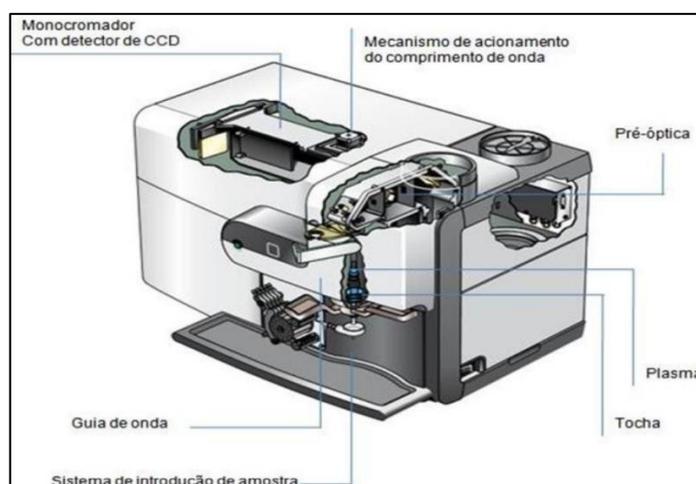


Figura 12 – Ilustração do espectrômetro de MIP OES modelo 4200
Fonte: Agilent Technologies, 2016

As medidas foram realizadas em triplicata com velocidade da bomba de 15 rpm, tempo de aspiração das amostras de 15 s, tempo de estabilização de 15 s, tempo de leitura de 3 s e correção automática dos sinais de fundo por meio de subtração entre espectros das amostras e do branco. Os demais parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros instrumentais utilizados para as determinações multielementares por MIP OES.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Posição de visualização do plasma (mm)	Vazão de nebulização (L min ⁻¹)
Al	396,15	0	1
B	249,77	0	0,75
Ca	393,37	0	0,6
Cu	324,75	0	0,6
Fe	371,99	0	0,75
K	766,49	0	1
Mg	285,21	0	0,7
Mn	403,08	0	0,85
Na	588,99	0	1
Pb	405,78	0	0,75
Se	196,026	0	0,4
Zn	213,86	0	0,55

Todas as amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica modelo AR 2140 (Ohaus Adventurer, EUA), com uma resolução de 0,1mg e tara máxima de 210g. Para as decomposições, foi utilizado um bloco digestor modelo MA-4025 (Marconi, Brasil). Em cada tubo digestor foi acoplado um sistema de refluxo com recirculação de água controlada, a 15°C, mantida por uma unidade de refrigeração termostaticada modelo Q MA083 (Marconi, Brasil).

4.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados nesse estudo são de grau analítico e todas as soluções preparadas utilizaram água desionizada, obtida através de um sistema de destilação de quartzo, modelo MA078/5 (Marconi, Brasil), seguida de desionização através de uma coluna modelo CS1800 Evolution (Permuton, Brasil). As soluções multielementares dos analitos foram preparadas a partir da solução estoque nº 6 para ICP (Sigma-Aldrich, Alemanha) contendo 100 mg L⁻¹ de cada um dos analitos. O HNO₃ (Dinâmica, Brasil) utilizado na etapa de preparo de amostra foi bidestilado

abaixo do ponto de ebulição em um destilador de quartzo, modelo MA-075 (Marconi, Brasil). Também foi utilizado H₂O₂ 35% (m/v) (Êxodo científica, Brasil).

Todas as amostras decompostas foram filtradas em papel filtro, espessura de 0,2 mm e poros de 35 µm. A infusão do café foi realizada utilizando filtro para café comercial, conforme indicado pelo fabricante. Todos os materiais e vidrarias utilizados foram lavados com água e detergente e, em seguida ficaram por 48h imersos em HNO₃ 10% (v/v). Posteriormente foram lavados com água desionizada e secos à temperatura ambiente antes de seu uso.

4.3. Amostras

Para o desenvolvimento e aplicação do método proposto, as amostras de café em pó torrado e moído foram adquiridas em supermercados da cidade de Pelotas, RS, sendo 4 marcas de pó de café convencional (Marcas 1, 2, 3 e 4), em duas ou três intensidades de sabor diferentes: tradicional, extraforte e descafeinado. Também foram adquiridas cápsulas de diferentes marcas (Marcas 1, 2 e 3) que são utilizadas em máquinas de café *espresso* variando entre 2 e 5 amostras de acordo com os sabores encontrados nos supermercados, conforme apresentado na Tabela 10.

As amostras foram retiradas da embalagem no momento do preparo, homogeneizadas e posteriormente acondicionadas em frascos de polipropileno (PP) de 50 mL.

Para as amostras de café *espresso*, as amostras foram mantidas em suas cápsulas ou sachês até o momento do preparo das amostras ou do infusão. Após isso, foram homogeneizadas e armazenadas em frasco de PP. As frações líquidas também foram preparadas conforme o fabricante e posteriormente armazenadas conforme já descrito.

Tabela 10 - Amostras utilizadas no estudo.

Marca do Café	Tipo	Descrição	Infusionagem	Código da Amostra
1	Tradicional	Pó de café Tradicional	C	C1T
1	Extraforte	Pó de café Extraforte	C	C2E
2	Tradicional	Pó de café Tradicional	C	C3T
2	Extraforte	Pó de café Extraforte	C	C4E
2	Descafeinado	Pó de café Descafeinado	C	C5D
3	Tradicional	Pó de café Tradicional	C	C6T
3	Extraforte	Pó de café Extraforte	C	C7E
3	Descafeinado	Pó de café Descafeinado	C	C8D
4	Tradicional	Pó de café Tradicional	C	C9T
4	Extraforte	Pó de café Extraforte	C	C10E
Marcas para café Espresso				
1	-	Intensidade 5 *	M	M11
1	-	Intensidade 6 *	M	M12
1	-	Intensidade 9 *	M	M13
1	-	Intensidade 9 *	M	M14
1	-	Intensidade 7 *	M	M15
2	-	Intensidade 6 *	M	M21
2	-	Intensidade 4 *	M	M22
2	-	Intensidade 8 *	M	M23
2	-	Intensidade 6 *	M	M24
2	-	Intensidade 9 *	M	M25
3	-	Sachê Clássico	M	M31
3	-	Sachê Extraforte	M	M32

C: convencional; M: máquina

*Escala dos níveis de intensidade dos cafés:

1 a 4: café levemente encorpado com um sabor delicado.

5 a 7: café equilibrado, rico em sabores.

8 a 10: café encorpado com aromas generosos.

(https://www.lavazza.com.br/pt_BR/magazine/coffee-culture/the-coffee-book/i-de-intensidade.html)

4.4. Pré-tratamento

Para a obtenção das infusões de café, montou-se um sistema de filtração com papel filtro indicado para cafés. As amostras de infusão de café foram obtidas de acordo com as especificações do fabricante, em relação a proporção massa de pó de café, volume e temperatura da água desionizada. No rotulo das embalagens de café sugere que para 80 g de pó, se utilize 1000 mL de água levemente em fervura. Logo, estipulando uma massa de 15 g de pó (aproximadamente 1 colher de sopa rasa), foi calculado o volume de água necessário, conforme demonstrado na Equação 3.

$$mL \text{ de } \acute{a}gua = \frac{15g * 1000}{80g} \quad \text{equa\c{c}\~{a}o (3)}$$

Para as amostras de caf\~{e} *espresso*, o preparo das infus\~{o}es seguiu restritamente as recomenda\c{c}\~{o}es do fabricante, levando em considera\c{c}\~{a}o o n\~{i}vel do regulador de l\~{i}quido indicado na m\~{a}quina para “passar” o p\~{o} de caf\~{e} contido na c\~{a}psula. A temperatura e press\~{a}o utilizadas para esses processos s\~{a}o par\~{a}metros que n\~{a}o podem ser regulados, considerando as m\~{a}quinas comerciais empregadas. As amostras foram homogeneizadas utilizando o volume de 3 a 4 c\~{a}psulas diferentes da mesma caixa.

4.5. Otimiza\c{c}\~{a}o multivariada do m\~{e}todo de decomposi\c{c}\~{a}o das amostras

Para a decomposi\c{c}\~{a}o \c{a}cida da amostra de p\~{o} de caf\~{e} foi realizado uma otimiza\c{c}\~{a}o atrav\~{e}s do planejamento multivariado completo de 2^4 com 8 pontos axiais e 3 r\~{e}plicas do ponto central, totalizando 30 ensaios. As seguintes vari\~{a}veis independentes foram investigadas: temperatura do bloco digestor ($^{\circ}C$); tempo de decomposi\c{c}\~{a}o (h), volume de H_2SO_4 (mL), massa de amostra (mg), nos n\~{i}veis apresentados na Tabela 11. O volume de HNO_3 foi mantido em 5,0 mL, uma vez que \c{e} a m\~{i}nima quantidade utilizada para gera\c{c}\~{a}o do refluxo e condensaa\c{c}\~{a}o dos vapores no momento da decomposi\c{c}\~{a}o, possibilitando o perfeito funcionamento do sistema. Um tempo de 60 min de aquecimento a $130^{\circ}C$, somente com HNO_3 foi estipulado, j\~{a} que o contato direto do p\~{o} do caf\~{e} com o H_2SO_4 formava uma esp\~{e}cie de calcina\c{c}\~{a}o, atrapalhando a decomposi\c{c}\~{a}o da amostra.

Tabela 11 - Variáveis e níveis do planejamento multivariado empregados para a otimização das condições de decomposição das amostras.

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	1	2
Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	0,5	1	1,5	2	2,5
Massa de amostra (mg)	375	500	625	750	875
Tempo de decomposição (h)	2,5	3	3,5	4	4,5
Temperatura do bloco (°C)	165	210	255	300	345

Como variável dependente, foi avaliado um parâmetro para múltiplas respostas, que utilizou a maximização da intensidade do sinal analítico do MIP OES aplicando a fórmula de desejabilidade já citada anteriormente.

As respostas foram analisadas usando os efeitos obtidos para cada variável, com auxílio de gráficos de Pareto e superfícies de resposta (Análise de Variância). Os modelos obtidos foram combinados através da função de desejabilidade de Deringer e Suich (1980) para estabelecer a condição ótima de decomposição para todos os analitos. Para a análise dos dados foi utilizado o *software* Statistica 7.0(Statsoft, 2004).

4.6. Condições Experimentais

a) Frações Sólidas

A decomposição das frações sólidas da amostra foi realizada utilizando um bloco digestor acoplado com sistema de refluxo. Assim, foram pesados 750 mg de amostra de pó de café diretamente no tubo de decomposição. Posteriormente foram adicionados 5,0 mL de HNO₃ e os tubos foram levados ao bloco digestor, onde o sistema de refluxo foi acoplado. O aquecimento aplicado foi primeiramente, de 1h a 130 °C e depois foram adicionados 2,0 mL de H₂SO₄ e levado por mais 2 h de aquecimento à 300°C. Após o tempo de decomposição, as amostras foram transferidas para frascos de polipropileno (PP) e avolumadas a 50,0 mL com água desionizada.

As amostras de pó de café foram removidas das embalagens, cápsulas ou sachês, de acordo com tipo de café, e foram pesadas diretamente no tubo digestor.

Para o pó, após o processo de infusão, foi realizada uma secagem para remoção da água residual utilizando uma estufa a 105 °C em um período de 4 a 5 h (Adolf Lutz, 2008). Logo após esta etapa, foi aplicado o método de decomposição citado acima para o sólido resultante.

b) Frações Líquidas

Para a infusão do café, tanto as frações líquidas obtidas através do método convencional quanto aquelas dos métodos *espressos*, foi aplicado o método de Raineldes e colaboradores (2019) com algumas adaptações. Desta forma, 10 mL da infusão de café foram colocados no tubo de decomposição, seguidos da adição de 200 µL de HNO₃ e 3,0 mL de H₂O₂ e levado a aquecimento no bloco digestor à 120°C, com sistema de refluxo acoplado, por um período de 3h. Posteriormente, as soluções foram retiradas e transferidas para frascos de PP e o volume final de 25,0 mL foi completado com água desionizada. Todas as amostras foram decompostas em triplicatas (n=3).

Assim, utilizando as concentrações dos analitos obtidas nas frações sólidas (CFS) e líquidas (CFL), pode-se utilizar um balanço de massa para avaliar a exatidão do método proposto, de acordo com a Equação 4:

$$CT = CFS + CFL \qquad \text{Equação (4)}$$

Onde:

Concentração total (CT): obtida da decomposição do pó de café antes de qualquer percolação com água.

Concentração da fração líquida (CFL): obtida da infusão do café (café passado)

Concentração da fração sólida (CFS): obtida através da decomposição do pó após a infusão e secagem em estufa (borra).

Foram aceitas variações de balanço de massa entre 80 e 120%, que é um parâmetro para avaliar a exatidão do método proposto (Food and Drug Administration, 2003).

4.7. Determinação de Sólidos e Acidez Residual

Para uma pré-avaliação das decomposições das frações sólidas, foram aplicados testes para a determinação de sólidos e acidez residuais, conforme metodologia descrita por Adolfo Lutz, 2008.

Para determinação dos sólidos residuais, uma alíquota da amostra digerida foi adicionada ao béquer previamente pesado, e levado a aquecimento em chapa até sua secura. Posteriormente, o sólido resultante foi levado à estufa aquecida à 180°C e deixado por um período de 3 a 4 horas. A cada 1h, o material era retirado da estufa e deixado resfriar em dessecador e então, pesado. Esse processo foi repetido até peso constante.

Para determinação da acidez, retirou-se uma alíquota de 0,5 mL da amostra e adicionaram-se 25,0 mL de água desionizada. Após isso foi utilizado um pHmetro e através do cálculo detalhado a seguir (Equação 5) foi determinado a % de acidez residual da amostra.

Considerando o cálculo de pH:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = [HNO_3] = 10^{-pH}$$

E aplicando o cálculo de concentração de soluções temos:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

V_2 é o volume final das amostras, V_1 é alíquota para o pHmetro

$$C_{[H^+]} * 25mL = C_{[H^+] amostra} * 50mL$$

$$C_{[H^+] amostra} = \frac{C_{[H^+]} * 25mL}{50mL}$$

Logo, foi utilizado o seguinte cálculo para determinar o número de mols (n) de HNO_3 :

$$n = \frac{C_{[H^+]} amostra * V_{amostra}}{1000}$$

Quando aplicado ao cálculo de volume utilizando massa molar (MM) e densidade (ρ) do ácido temos:

$$V_{ácido} = \frac{MM * n}{densidade_{ácido}}$$

Considerando então o cálculo de % de acidez:

$$\%_{acidez} = \frac{V_{ácido} * 100}{50}$$

Então, foi obtido a fórmula geral para transformar concentração de H⁺ medido no pHmetro em % de ácido presente na solução da amostra:

$$\%_{ácido} = \frac{MM * C_{[H^+]} * V_{amostra}}{Densidade_{ácido} * 10} \quad \text{Equação 5}$$

4.8. Tratamento estatístico

Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* Statistica 7.0 (Statsoft., 2004) e o *software* Microsoft Excel (Microsoft, 2021).

Foram realizados os seguintes testes: análises multivariadas de PCA e HCA, considerando correlações entre as grandezas das concentrações obtidas.

5. Resultados e Discussão

5.1. Parâmetros de Mérito

Os parâmetros de mérito para as determinações multielementares por MIP OES em amostras de café foram obtidas a partir das condições de curvas de calibrações e são apresentadas na Tabela 12. A faixa linear utilizada para os analitos Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Se e Zn foi de 0,1 a 5 mg L⁻¹ e os padrões de calibração foram preparados nas mesmas condições da solução da amostra, ou seja, com caráter ácido proporcional. Pode ser observado na Tabela 12 que os parâmetros indicaram bons coeficientes de correlação linear ao quadrado (> 0,998).

Tabela 12 - Parâmetros de mérito obtidos para as determinações multielementares por MIP OES em amostras de café

Analitos	a (L/mg)	R ²	LD _m (mg/kg)	LQ _m (mg/kg)
Al	49251	0,99987	0,036	0,120
B	12952	0,99904	0,159	0,529
Ca	875121	0,99929	0,135	0,451
Cu	209897	0,99999	0,284	0,947
Fe	15502	0,99994	0,260	0,866
K	33786	0,99992	0,059	0,196
Mg	363828	0,99818	0,043	0,145
Mn	64806	0,99997	0,032	0,107
Na	564169	0,99992	0,083	0,276
Pb	6628	0,99989	0,265	0,882
Se	705	0,99891	0,278	0,927
Zn	26847	0,99869	0,152	0,506

a: coeficiente angular; R²: coeficiente de correlação linear ao quadrado; b: coeficiente linear; LD_m: limite de detecção do método; LQ_m: Limite de quantificação do método.

Os cálculos para determinar os limites de detecção e quantificação apresentados na Tabela 12, foram realizados seguindo as equações 6 a 9, e depois convertidas levando em consideração a massa de amostra empregada. Foram

realizados a partir de 10 leituras do branco, considerando os valores de desvios padrão obtidos e os valores de Concentração Equivalente de Fundo (BEC - *Background Equivalent Concentration*) para cada analito (Silva, *et al.*, 2002; Araújo, 2007; Bonemann, 2019).

$$BEC = \frac{C_{\text{ponto da curva}}}{SBR} \quad \text{Equação 6}$$

$$SBR = \frac{I_{\text{Ponto da curva}} - I_{\text{Branco}}}{I_{\text{branco}}} \quad \text{Equação 7}$$

$$LQ_i = \frac{10 * SRD_{\text{Branco}} * BEC}{100} \quad \text{Equação 8}$$

$$LD_i = \frac{3 * SRD_{\text{Branco}} * BEC}{100} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

RSD: Desvio padrão da leitura do branco (n=10)

BEC: Concentração equivalente do fundo

C_{padrão}: Concentração de um padrão da curva analítica

I_{padrão}: Intensidade do sinal de emissão do padrão da curva escolhido

I_{branco}: Intensidade do sinal de emissão do branco analítico

SBR: Razão entre o sinal de emissão e sinal de fundo.

5.2. Otimização multivariada das condições de otimização

A otimização multivariada foi aplicada para se obter a melhor condição de preparo de amostra das frações sólidas estudadas nesse trabalho, ou seja, a fração sólida total e a fração sólida infundida, para isso se utilizou uma amostra teste e sua fração sólida total. Para a fração líquida não foi aplicado o planejamento multivariado, pois faz parte da adaptação de um método já proposto por Raineldes e colaboradores 2018.

As variáveis utilizadas no processo de otimização multivariada das condições de preparo de amostra junto com as respostas utilizadas são apresentadas na Tabela 13, onde se observa todos os níveis testados para a compreensão do modelo. Assim, as intensidades obtidas das soluções provenientes da decomposição da fração sólida total da amostra testem foram convertidas para desejabilidade, de acordo com o cálculo já demonstrado na seção 2.5, usando uma média geométrica e visando maximizar o sinal obtido pelo MIP OES (Pereira Filho *et al.*, 2018).

As condições propostas para essa etapa do preparo se baseiam em trabalhos publicados com determinação elementar em amostras biológicas complexas, as quais necessitaram de misturas de ácidos, principalmente de um ácido com temperatura de ebulição superior à do HNO₃ como é o caso do H₂SO₄ (Kleeman, 2017; Diniz, 2017).

Os ensaios foram realizados utilizando uma massa de amostras pesada diretamente no tubo de ensaio, sendo a massa uma variável estudada, variando de 375 mg a 875mg. Foi considerado níveis de volume de H₂SO₂, variando de 0,5 a 2,5 mL, visando amostras complexas com certas porcentagens de gordura, (Kleeman, 2017; Diniz, 2017). Também foram testados níveis de temperatura e tempo de decomposição de 165 °C a 345 °C e 2,5h a 4,5h respectivamente. Variáveis diretamente ligada a decomposição de amostras, orgânicas (Krug, 2010; Oliveira, 2003; Korn *et al.*, 2008; Souza, 2018). Todas as variáveis foram testadas considerando os pontos axiais do planejamento.

Tabela 13 – Variáveis do planejamento multivariado e respostas obtidas expressas em intensidades e suas desejabilidade global

Ensaio	Ác.	m	t	Temp.	Al	B	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Se	Zn	Desejabilidade
1	1	500	3	210	16317	2352	14077214	41933	9087	8852730	6496348	18459	603202	875	4496	1932	0,172
2	2	500	3	210	13439	2170	15443615	46514	9738	9924432	7143117	20616	622360	734	5383	2422	0,210
3	1	750	3	210	20866	2923	20981256	67033	13585	13400223	9109055	29419	1149238	808	5330	2568	0,441
4	2	750	3	210	21114	2625	20604842	84128	13751	13265095	9090503	28932	1000692	774	5406	2556	0,432
5	1	500	4	210	10142	1792	15240035	43875	7934	9407567	6842841	19676	940630	532	5555	2461	0,161
6	2	500	4	210	14400	1304	11196039	31351	6984	7163415	5245935	13628	551710	472	6159	940	0,000
7	1	750	4	210	17246	2300	18968141	57089	11265	11824285	8429210	25785	1006836	545	5985	2955	0,319
8	2	750	4	210	10155	1967	17117749	50667	9605	10583685	7521415	21934	767323	586	6298	1784	0,207
9	1	500	3	300	11631	1763	16754636	46275	8777	9533019	6974020	19958	1040483	554	6801	1231	0,180
10	2	500	3	300	8489	1713	14512831	39062	6994	8641281	6300194	17296	865984	533	6441	881	0,000
11	1	750	3	300	17868	2828	22991963	66908	13450	13391351	9091032	29661	1339198	681	7182	2332	0,444
12	2	750	3	300	15263	2460	22032802	75572	12514	13343478	9113831	29716	1232512	712	7059	1519	0,392
13	1	500	4	300	12141	2004	17484423	48221	9296	10326205	7402613	21805	1026714	521	6923	1656	0,215
14	2	500	4	300	12439	1849	15909108	44095	8340	9460781	6716477	18931	1058035	566	7226	1998	0,194
15	1	750	4	300	26188	3247	25979944	78557	15732	15223890	10136022	35815	1813846	648	7768	3283	0,592
16	2	750	4	300	20526	2591	22049210	63181	12914	13199563	9010160	29024	1101997	653	7904	6158	0,469
17	0,5	625	3,5	255	16126	2430	19130185	55982	11211	11939132	8020007	25059	1230045	640	7950	2475	0,354
18	2,5	625	3,5	255	20882	3223	24380128	97116	23336	18245205	10726094	39563	1847902	1008	8089	11353	0,808
19	1,5	375	3,5	255	22282	3301	29200753	95308	18617	18982953	11358859	44164	1523012	998	8406	3542	0,732
20	1,5	875	3,5	255	23739	2976	24207613	83107	16847	16362986	10279312	36399	1536937	838	8215	5860	0,658
21	1,5	625	2,5	255	18203	1873	21698569	58431	11753	12428435	8241528	26009	1171392	728	7560	6332	0,410
22	1,5	625	4,5	255	26426	2010	20596976	57859	13071	11722406	8088361	25316	1355738	613	7919	5087	0,416
23	1,5	625	3,5	165	13270	1939	18265459	50993	10505	11354978	7657962	23145	1018659	628	7822	4128	0,305
24	1,5	625	3,5	345	17797	3847	21749232	79962	17116	12935077	8589193	29407	1999041	1762	3066	4563	0,000
25	1,5	625	3,5	255	16573	1827	20839955	56531	11419	11900527	7963409	25102	1185469	608	8149	7442	0,375
26	1,5	625	3,5	255	14006	2111	21575939	60198	12005	12333501	8305973	25937	1263234	641	7943	5975	0,397
27	1,5	625	3,5	255	30546	1945	19696302	54491	14895	11584977	7798546	24149	1085568	650	8179	6623	0,419

Ác: ácido sulfúrico (mL);
m: massa (g);
t: tempo (h);
temp: temperatura (°C)

Com os dados expostos na Tabela 13, pode-se constatar que os 3 últimos ensaios são réplicas realizadas no ponto central, que tiveram em suas intensidades variações relativas entre 1,7% e 7,8% para o B, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb e Se, que corresponde uma boa repetibilidade. Já para o Al e Fe, houve uma maior variação, que pode ser explicado pelos gráficos de Pareto mostrados na Figura 13.

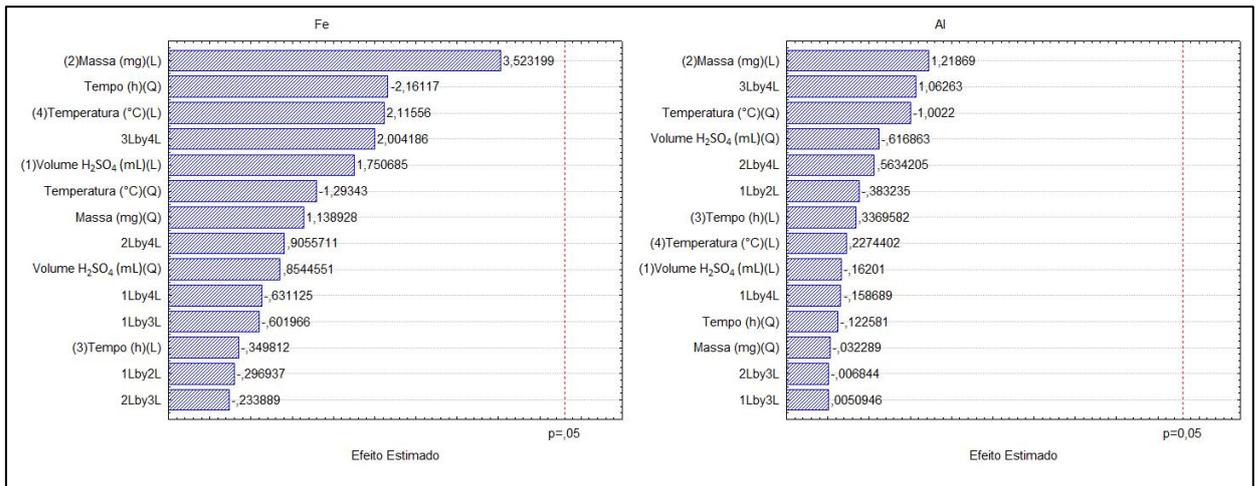


Figura 13 – Efeitos estimados para Fe e Al

Como se observou nos gráficos de Pareto, para estimativa dos efeitos das variáveis no Fe e no Al, não houve significância apresentada, utilizando 95% de confiança. Ainda utilizando 95% de confiança os gráficos de Pareto para os demais analitos podem ser demonstrados nas Figuras 14 e 15.

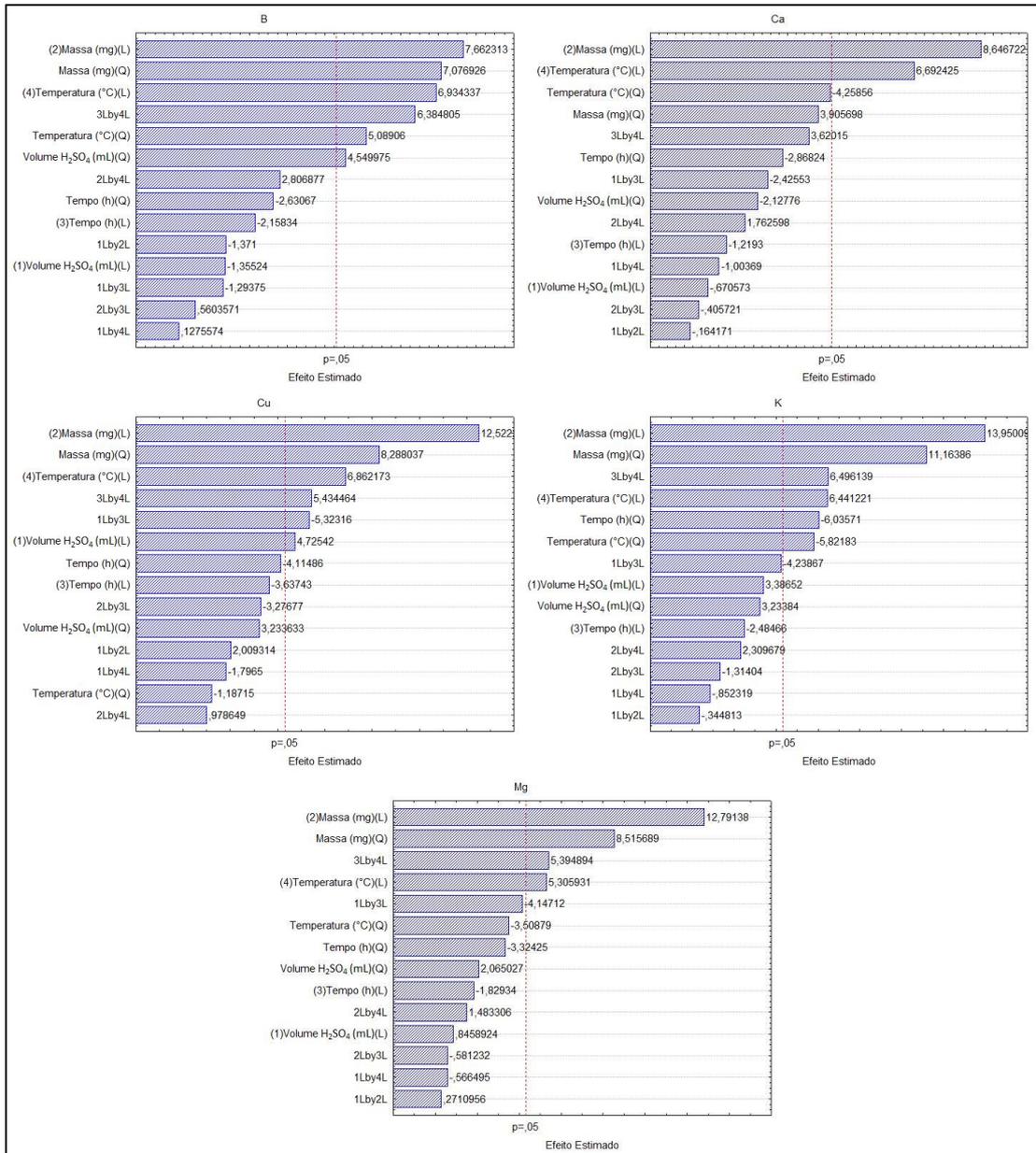


Figura 14 – Efeitos estimados para B, Ca, Cu, K e Mg

Para os analitos B, Ca, Cu, K e Mg, a massa de amostra apresentou efeito positivo significativo. A temperatura também apresentou esse tipo de comportamento para esses analitos. O volume de H₂SO₄ quando apresentou efeito significativo, se mostrou positivo, ou seja, para os analitos B e Cu. Já o tempo de decomposição apresentou efeito negativo somente para o analito K e os demais não apresentaram significância.

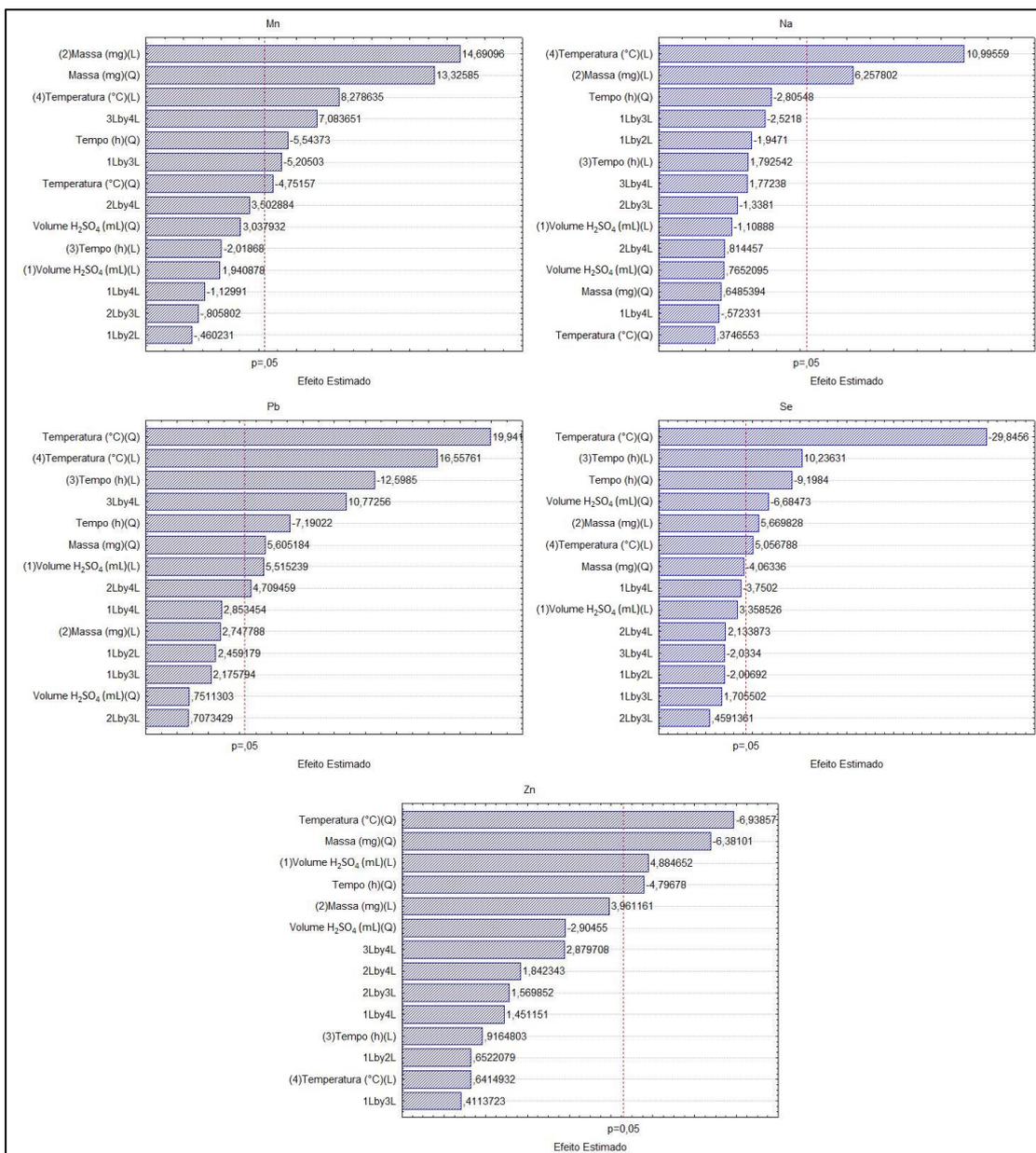


Figura 15 – Efeitos estimados para Mn, Na, Pb, Se e Zn

De acordo com a Figura 15, a temperatura se mostrou significativa para todos os analitos, porém com efeito negativo somente para Se e Zn. Para os analitos Mn, Na, Pb apresentou efeito positivo, evidenciando uma preferência para utilização de maiores temperaturas de decomposição, já que há um ganho nas respostas de 8 analitos. A massa de amostras teve efeito negativo somente para o Zn, mas todos tiveram efeitos significativo positivo, evidenciando assim um ganho ao se utilizar massas maiores. O volume de H₂SO₄ se mostrou significativo para o Se de forma negativa e para os analitos Pb Zn, B e Cu positiva. Os demais analitos não mostram efeito significativo.

Considerando os dados obtidos com os ensaios do planejamento, aplicou-se o cálculo de desejabilidade nas intensidades para então analisar os efeitos de uma forma universal para todos os analitos, utilizando como resposta do planejamento foi obtido o gráfico de Pareto da Figura 16.

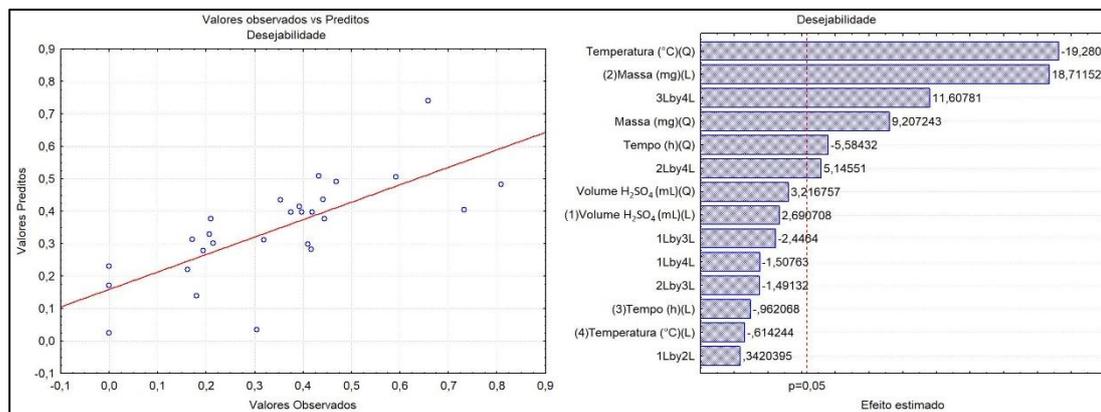


Figura 16 - Gráfico de efeitos estimados e gráfico de valores preditos por valores obtidos.

Como pode ser observado no gráfico de Pareto da Figura 16, a temperatura de decomposição e a massa de amostra exercem grande efeito no modelo, seguido da variável tempo. A temperatura e o tempo de decomposição têm seu efeito quadrático significativo e negativo, indicando que o aumento da temperatura e do tempo até certo ponto, favorece a decomposição e a liberação dos analitos em solução. Já a massa de amostra apresentou efeito quadrático positivo, indicando que a maior quantidade de amostra aumenta a desejabilidade global das respostas para os analitos. Já para o volume de H₂SO₄, não foi obtido efeito significativo usando a desejabilidade. Porém, ao se analisar os casos individuais, há ganho nas respostas de 4 analitos (Cu, B, Zn e Pb). Já para os demais, não foi observado efeito significativo, exceto para o Se que teve efeito negativo. Assim, se optou por usar um volume maior já que não afetaria negativamente de forma majoritária as respostas. Ainda, de acordo com a Figura 16, a dispersão dos dados de desejabilidade se mostrou variada, sem qualquer tendência do modelo, assim como um bom acompanhamento dos valores previstos pelos obtidos.

A Figura 17 apresenta os gráficos de superfície de resposta para

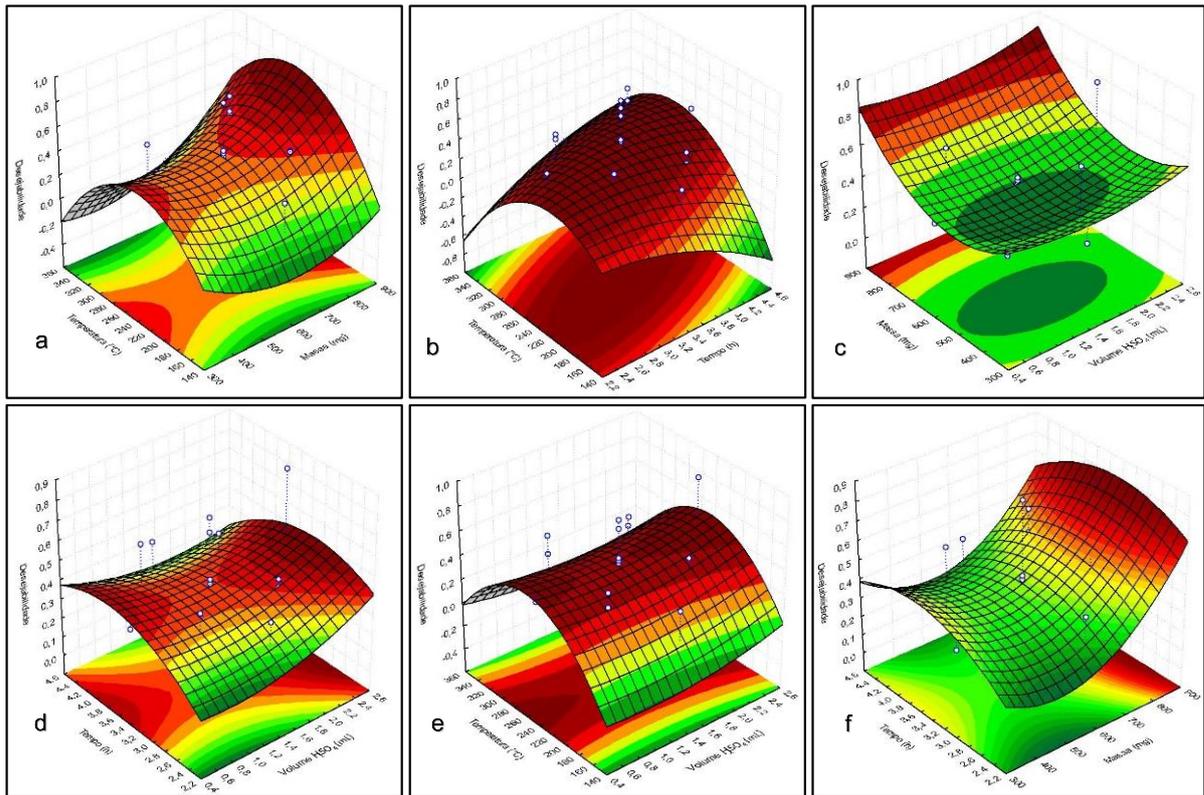


Figura 17 – Gráficos de superfície de resposta para desejabilidade.

(a: Temperatura x Massa; b: Temperatura x Tempo; c: Massa x volume d: Tempo x Volume; e: Temperatura x Volume; f: Tempo x Massa).

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 de Pareto (Figura 16), se observa que a temperatura se dispõe como efeito negativo quadrático para desejabilidade. Já como análise dos casos individuais, se dispõe como efeito positivo também como modelo quadrático. Efeitos quadráticos se caracterizam por apresentar pontos ótimos intermediários nos modelos, assim como pode ser observado na Figura 17a, 17b, 17d e 17e. Onde se percebe superfícies de resposta com pontos ótimos nos máximos de uma parábola (demarcação vermelha). Isso ocorre nos gráficos de superfície de resposta pois os cálculos de desejabilidade misturam efeitos e interações para tentar englobar um modelo único.

Logo, ao se analisar os efeitos individuais para os analitos e utilizando o alcance das regiões ótimas da desejabilidade, pode-se chegar a uma condição de decomposição. Assim, percebe-se que a temperatura pode ser utilizada em torno do efeito +1, o tempo utilizando entorno do efeito -1, a massa utilizando efeito +1 e para o volume de ácido se mostra indiferente com maior propensão para o efeito +1.

Logo, as condições otimizadas para a decomposição da fração sólida foram: massa de amostra de 750 mg, volume de H₂SO₄ de 2,0 mL, tempo total de decomposição de 3 h a uma temperatura de 300 °C.

5.3. Determinação de Sólidos e Acidez Residual

A partir do método de otimização, os ensaios do planejamento foram utilizados para a avaliação dos teores de sólidos e acidez residuais. Assim, 16 ensaios foram estudados para conferir se se enquadravam com as especificações do fabricante do MIP OES. Os 16 ensaios foram escolhidos para os testes contemplando os limites máximos, mínimos e intermediários das variáveis do planejamento.

Para a acidez residual, as soluções resultantes dos ensaios apresentaram teor ácido menor que 10%, apresentando certo risco de danos para o desgaste aos componentes do equipamento. Porém, uma diluição de 3 vezes foi adotada, uma vez que o fabricante do espectrômetro de MIP OES recomenda que as soluções estejam com um máximo de 5,0% de acidez (Agilent Technologies, 2016).

Para os sólidos residuais, os ensaios constataram-se um teor máximo de 1,8% m/v, ficando abaixo do limite recomendado pelo fabricante do MIP OES, que é de 3,0% m/v (Agilent Technologies, 2016).

5.4. Avaliação da exatidão e precisão

Após a otimização do método de decomposição ácida com refluxo para determinação multielementar por MIP OES nas amostras de café, avaliou-se exatidão utilizando um sistema de balanço de massa, considerando a concentração dos analitos encontrados na fração sólida (CFS) e na fração líquida (CFL). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14 e foram calculados de acordo com a Equação 4 (seção 4.6).

Tabela 14 – Concentração para todas frações e recuperação do balanço de massa para amostra C1T. Valores em mg/kg.

Analitos	Pó total (inicial)	Infusão (café passado)	Pó da Infusão (borra)	Rec (%)
Al	24,38 ± 1,33 (5,5)	3,66 ± 0,28 (7,7)	17,99 ± 1,21 (6,7)	89
B	6,95 ± 0,61 (8,8)	5,17 ± 0,25 (4,8)	0,99 ± 0,01 (1,0)	89
Ca	1006 ± 38 (3,8)	181 ± 5 (2,8)	980 ± 31 (3,2)	115
Cu	15,34 ± 0,34 (2,2)	1,16 ± 0,10 (8,6)	15,89 ± 0,23 (1,4)	111
Fe	37,53 ± 2,07 (5,5)	3,50 ± 0,25 (7,1)	36,87 ± 2,07 (5,6)	108
K	17983 ± 37 (0,2)	18460 ± 75 (0,4)	2938 ± 203 (6,9)	119
Mg	1667 ± 32 (1,9)	1101 ± 68 (6,2)	840 ± 16 (1,9)	116
Mn	23,94 ± 0,67 (2,8)	7,16 ± 0,29 (4,1)	17,55 ± 0,52 (3,0)	103
Na	35,36 ± 1,89 (5,3)	27,30 ± 2,08 (7,6)	14,19 ± 1,02 (7,2)	117
Pb	3,98 ± 0,32 (8,0)	1,74 ± 0,05 (2,9)	1,88 ± 0,18 (9,6)	91
Se	9,24 ± 0,78 (8,4)	1,52 ± 0,03 (2,0)	7,50 ± 0,06 (0,8)	98
Zn	<0,28	-	-	-

Média ± desvio padrão (desvio-padrão relativo); Rec: Recuperação;

Assim, pode-se perceber que utilizando a somas das concentrações em proporção com a concentração na fração total, os resultados das recuperações para a amostra C1T (pó de café tradicional) ficaram entre 89 e 119%, sendo considerada satisfatória. Logo, o balanço de massa foi aplicado para todas as amostras e os resultados de recuperação obtidos são apresentados no Anexo A. Com a aplicação para todas as amostras, nota-se que houve uma flutuação nas recuperações de 81 a 119% das concentrações de analitos o que comprova a exatidão do método. Os valores não informados na tabela tiveram a concentração da fração sólida total abaixo do limite de detecção e não foi possível determinar os níveis de recuperação por essa técnica.

Ainda, foi realizado testes de adição de analito em três níveis de concentrações com base nas concentrações encontradas na amostra C1T e os

resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15. As adições foram realizadas no processo de digestão da amostra, na fração pó total. Para estimar as recuperações, pode-se usar a seguinte fórmula expressa na Equação 10:

$$\text{Recuperação} = \left(\frac{\text{Concentração com adição} - \text{Concentração sem adição}}{\text{Concentração adicionada}} \right) * 100 \text{ Equação 10}$$

Com os resultados apresentados na Tabela 15, observa-se que foram obtidas recuperações entre 82 e 118 % e desvios padrões relativos foram inferiores a 8,8 %.

Tabela 15 – Resultados obtidos para o teste de adição de analito na amostra C1T

Analito	Adição (mg/kg)	Amostra 1T	Recuperação
Al	0	24,38 ± 1,33 (5,5)	-
	33,33	55,46 ± 1,02 (1,8)	93
	66,67	97,91 ± 5,16 (5,3)	110
	100	121,28 ± 3,32 (2,7)	97
B	0	6,95 ± 0,61 (8,8)	-
	33,33	43,84 ± 1,00 (2,3)	111
	66,67	85,41 ± 7,34 (8,6)	118
	100	125,2 ± 2,9 (2,3)	118
Ca	0	1006 ± 38 (3,8)	-
	700	1830 ± 12 (0,7)	118
	1400	2448 ± 99 (4,0)	103
	2100	2849 ± 141 (5,0)	88
Cu	0	15,34 ± 0,34 (2,2)	-
	33,33	49,56 ± 2,70 (5,4)	103
	66,67	77,32 ± 4,02 (5,2)	93
	100	106,35 ± 2,03 (1,9)	91
Fe	0	37,53 ± 2,07 (5,5)	-
	33,33	72,86 ± 2,64 (3,6)	106
	66,67	102,99 ± 4,89 (4,7)	98
	100	132,90 ± 1,47 (1,1)	95
K	0	17983 ± 37 (0,2)	-
	10000	26846 ± 936 (3,5)	89
	20000	36389 ± 875 (2,4)	92
	30000	47480 ± 1730 (3,6)	98
Mg	0	1667 ± 32 (1,9)	-
	700	2334 ± 27 (1,2)	95
	1400	3055 ± 264 (8,6)	99
	2100	3622 ± 18 (0,5)	93
Mn	0	23,94 ± 0,67 (2,8)	-
	33,33	60,20 ± 3,34 (5,5)	109
	66,67	88,37 ± 4,19 (4,7)	97
	100	118,89 ± 2,34 (1,2)	95
Na	0	35,36 ± 1,89 (5,3)	-
	33,33	71,47 ± 2,55 (3,6)	108
	66,67	101,08 ± 3,01 (3,0)	99
	100	117,30 ± 8,31 (7,1)	82
Pb	0	3,98 ± 0,32 (8,0)	-
	33,33	37,03 ± 0,65 (1,8)	99
	66,67	63,54 ± 5,30 (8,3)	89
	100	119,40 ± 3,68 (3,1)	115
Se	0	9,24 ± 0,78 (8,4)	-
	33,33	42,37 ± 1,07 (2,5)	99
	66,67	67,29 ± 1,16 (1,7)	87
	100	104,21 ± 0,64 (0,6)	95
Zn	0	< 0,28	-
	33,33	36,14 ± 2,08 (5,8)	108
	66,67	63,5 ± 2,8 (4,4)	95
	100	90,82 ± 1,37 (1,5)	91

Média ± desvio padrão (desvio-padrão relativo); Recuperação em %.

5.5. Determinação da concentração elementar nas amostras de café convencional

Após obter-se a melhor condição para o tratamento das amostras e avaliar a exatidão, o método proposto foi aplicado para amostras de café em pó convencional para determinação das concentrações dos analitos Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Se e Zn por MIP OES na fração sólida total (Tabela 16), na fração líquida (infusionada) (Tabela 18) e na fração sólida lixiviada do pó de café (Tabela 20) dos diferentes pós de cafés das marcas 1, 2, 3 e 4 e suas variações Tradicional (T), Extraforte (E) e Descafeinado (D).

Tabela 16 – Concentrações dos analitos no pó do café convencional (Fração sólida total) obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3)

Analito	Marca 1		Marca 2		
	C1T	C2E	C3T	C4E	C5D
Al	24,38 ± 1,33	54,30 ± 0,85	38,06 ± 1,17	23,97 ± 0,89	10,70 ± 0,51
B	6,95 ± 0,61	< 0,16	< 0,16	< 0,16	3,97 ± 0,02
Ca	1006 ± 38	1312 ± 70	967 ± 25	929 ± 39	1198 ± 74
Cu	15,34 ± 0,34	18,43 ± 0,55	16,15 ± 0,18	15,59 ± 0,71	17,10 ± 0,78
Fe	37,53 ± 2,07	60,69 ± 1,43	62,33 ± 5,11	47,91 ± 3,41	35,31 ± 1,95
K	17983 ± 37	21859 ± 143	20169 ± 1475	20865 ± 1918	19145 ± 363
Mg	1628 ± 32	1737 ± 80	1780 ± 31	1746 ± 68	1600 ± 19
Mn	23,94 ± 0,67	30,35 ± 0,46	30,39 ± 0,48	28,83 ± 1,35	28,25 ± 1,86
Na	35,36 ± 1,89	42,82 ± 2,67	44,92 ± 1,71	32,16 ± 1,99	114,7 ± 10,2
Pb	3,98 ± 0,32	2,76 ± 0,18	4,79 ± 0,33	5,46 ± 0,33	9,38 ± 0,17
Se	9,24 ± 0,78	7,79 ± 0,09	84,44 ± 3,35	145,4 ± 11,5	65,10 ± 1,98
Zn	< 0,23	13,80 ± 0,45	4,33 ± 0,34	4,77 ± 0,38	19,14 ± 1,77
Analito	Marca 4		Marca 3		
	C9T	C10E	C6T	C7E	C8D
Al	28,69 ± 1,81	36,40 ± 8,41	15,97 ± 1,36	35,71 ± 3,22	59,09 ± 0,71
B	< 0,16	4,08 ± 0,53	5,32 ± 0,32	3,53 ± 0,17	< 0,16
Ca	1239 ± 47	1196 ± 104	1138 ± 21	1209 ± 110	1600 ± 51
Cu	18,32 ± 0,60	17,55 ± 0,14	17,41 ± 1,03	16,89 ± 0,40	19,03 ± 1,30
Fe	37,29 ± 3,34	58,47 ± 4,73	39,37 ± 0,44	55,20 ± 2,01	61,63 ± 5,00
K	17608 ± 851	17838 ± 853	22901 ± 885	23925 ± 1325	20075 ± 1241
Mg	1752 ± 93	1675 ± 8,0	1978 ± 49	1943 ± 101	1686 ± 30
Mn	30,35 ± 1,17	26,93 ± 0,087	30,50 ± 2,05	23,73 ± 1,27	29,21 ± 0,53
Na	82,76 ± 5,45	87,15 ± 7,69	99,82 ± 5,84	113,7 ± 4,8	49,46 ± 2,47
Pb	2,10 ± 0,20	2,76 ± 0,17	6,10 ± 0,18	6,07 ± 0,49	11,51 ± 0,41
Se	2,49 ± 0,10	2,31 ± 2,31	92,27 ± 3,36	45,21 ± 2,69	108,33 ± 4,55
Zn	8,50 ± 0,50	4,97 ± 0,30	6,59 ± 0,19	7,55 ± 0,33	12,76 ± 0,22

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

De acordo com as concentrações dos analitos no pó de café (fração sólida total) apresentadas na Tabela 16, o analito Al apresentou concentração em todas as amostras de pó de café convencional investigadas, sendo mais presente na amostra C8D (café da marca 3, descafeinado). A literatura reporta concentrações entre 71 e 111 mg/kg (Tabela 17). Alumínio é caracterizado como um elemento tóxico e que inibe o crescimento da raiz e é responsável pela baixa performance da planta (Echart *et al.*, 2001; Mazzocato *et al.*, 2009).

Para o analito B, as amostras C1T (café da marca 1, tradicional); C5D (café da marca 2, descafeinado); C6T (café da marca 3, tradicional); C7E (café da marca 3, extraforte) e C10E (café da marca 4, extraforte) apresentaram concentrações variando entre 4,08 e 6,95 mg/kg. As demais amostras apresentaram concentrações inferiores a 0,16 mg/kg. O boro participa com função estrutural nas plantas, fazendo interligações entre polissacarídeos, sendo sua forma de absorção tanto por via foliar quanto radicular. O B no solo de pH neutro se encontra em forma de ácido bórico (Siebeneichler *et al.*, 2005; Ramos *et al.*, 2009)

Para o Ca, a amostra C8D (café da marca 3, descafeinado) foi a que apresentou maior concentração (1600 mg/kg); a de menor concentração foi a C4E (café da marca 2, extraforte) (967 mg/kg). Grande parte dos trabalhos da literatura reportam valores para Ca variando entre 790 e 2500 mg/kg (Tabela 17). O Ca é considerado um macronutriente essencial para plantas, atuando diretamente no crescimento e desenvolvimento, exerce funções bioquímicas estruturais e age como cofator na hidrólise de ATP de fosfolipídios (Gitti *et al.*, 2018; Mesquita, 2016)

A amostra C8D (café da marca 3, descafeinado) também apresentou maior concentração para o Cu (19,03 mg/kg), porém não houve muita variação entre todas as amostras. Na literatura, os valores de concentração reportados para o Cu em pó de café são concordantes com os obtidos neste trabalho (13 a 25 mg/kg). O Cu é um micronutriente que não se encontra com facilidade no solo, sendo na maioria das vezes proveniente de adubação, e possui funções metabólicas em estruturação, crescimento, regulação da produção e qualidade dos frutos. Além de agir em mecanismos de proteção da planta (Kirkby *et al.*, 2007; Bionde *et al.* 2011).

A amostra C3T (café da marca 2, tradicional) apresentou maior concentração para o Fe (62 mg/kg). Já a amostra C5D (café da marca 2, descafeinado) foi a que apresentou menor concentração (35,31 mg/kg), porém em média os valores foram

concordantes com os encontrados na literatura, de 25 a 52 mg/kg. O Fe está presente na clorofila e participa da ação metabólica de respiração e fotossíntese, na qual ocorre a transferência de elétrons por meio de reações redox reversíveis. Dos micronutrientes, é o mais acumulado pelo cafeeiro, já que comumente se encontra em baixa concentração no solo de plantio de café (Bionde *et al.* 2011; Mesquita, 2016; Nunes *et al.*, 2004; Krohling *et al.*, 2015)

Para o K, a amostra C7E (café da marca 3, extraforte) se mostrou a de maior concentração. Os valores encontrados neste trabalho são, na sua maioria, superiores aos relatados na literatura (Stelmach *et al.*, 2013; Gure *et al.*, 2018; Filho *et al.*, 2007 e Ashu *et al.*, 2010). O K é amplamente aplicado na adubagem de solos, é um dos nutrientes que o cafeeiro mais demanda, participando da respiração, fotossíntese, e circulação de seiva. É acumulado em grande quantidade e plantas mais velhas possuem uma maior necessidade (Pereira, 1999; Malta *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 1999; Moreira *et al.*, 2020).

Para o Mg, a amostra C6T (café da marca 3, tradicional) se mostrou com maior concentração (1978 mg/kg), enquanto a amostra C8D (café da marca 3, descafeinado) obteve menor valor (1686 mg/kg). Os valores encontrados são similares aos reportados na literatura (Tabela 17). O Mg faz parte da constituição da clorofila cerca de 15 a 20%, é essencial na fotossíntese, participando dos processos metabólicos como a formação de ATP nos cloroplastos (Guelf *et al.*, 2018; Mesquita, 2016; Gitti *et al.*, 2018).

Para Mn, a amostra C6T (café da marca 3, tradicional) apresentou maior concentração (30,50 mg/kg), porém não houve grande variação entre as amostras. Na literatura alguns trabalhos apresentam valores levemente menores em torno dos 19 mg/kg e outros apresentam na faixa dos 25 a 30 mg/kg, logo esse trabalho mostra valores dentro da faixa dos demais (Stelmach *et al.*, 2013; Gure *et al.*, 2018; Filho *et al.*, 2007; Ashu *et al.*, 2010 (Tabela 17)). O Mn participa da fotossíntese e pode substituir o Mg em diversas enzimas, sendo o segundo micronutriente de maior acúmulo no cafeeiro e pode afetar a absorção de Zn (Guelf *et al.*, 2018; Mesquita, 2016; Gitti *et al.*, 2018).

Para o Na, houve uma boa variação de concentração entre as amostras, sendo a de maior valor a amostra C5D (café da marca 2, descafeinado) (114 mg/kg) e a de menor valor a amostra C4E (café da marca 2, extraforte) (32 mg/kg). Na literatura, foi

concordante com o reportado por Filho *et al* 2007, que apresentou valores de 47 a 100 mg/kg. O Na apresenta função de controle osmótico na planta, regulando a eficiência de utilização da água no interior da mesma (Guelf *et al.*, 2018; Mesquita, 2016; Gitti *et al.*, 2018).

A amostra C8D (café da marca 3, descafeinado) apresentou maior valor de Pb (11 mg/kg). Chumbo é um metal de características tóxicas e nas plantas pode afetar seu desenvolvimento e má funcionabilidade de alguns metabolismos. Normalmente ações antropológicas são o motivo da deposição desse metal, assim como ocorrência de contaminação de adubos (Silva *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2002; Azevedo *et al.*, 2003; Macêdo *et al.* 2008).

O Se teve uma grande variação em relação às amostras analisadas, sendo a de menor valor aproximadamente de 2,3 mg/kg para a amostra C10E (café da marca 4, extraforte) e de maior valor para a amostra C4E (café da marca 2, extraforte) (145 mg/kg). A essencialidade do Se ainda não foi comprovada como nutriente, entretanto, em altas quantidades pode apresentar efeito tóxico na planta, como ação antagônica em relação ao S. Ainda há ações enzimáticas que produzem superóxidos de selênio alterando a atividade redox da planta, além de induzir má formação de seleno-proteínas e danificar outras proteínas associadas aos estresses abióticos (Matheus, 2020; Macêdo *et al.* 2008; Santos *et al.*, 2002).

Para o Zn, a amostra C5D (café da marca 2, descafeinado) foi a que apresentou maior valor (19,14 mg/kg) e a amostra C1T (café da marca 1, tradicional) apresentou o menor valor, ficando abaixo do limite de detecção (Ashu *et al.*, 2010; Filho *et al.*, 2007; Gure *et al.*, 2018; Stelmach *et al.*, 2013). O Zn é um micronutriente essencial para a planta, participando de diversas rotas bioquímicas, afetando diretamente no crescimento da mesma (Guelf *et al.*, 2018; Mesquita, 2016; Gitti *et al.*, 2018).

Segundo a literatura, a procedência de metais encontradas no café é ligada recorrentemente ao uso de fertilizantes que contém em sua composição metais, como por exemplo, o K, Zn, Mg, Mn e Ca que são elementos essenciais em muitos processos tanto na vida animal quanto no vegetal, em funções metabólicas ou estruturais (Santos *et al.*, 2002; Azevedo *et al.*, 2003; Macêdo *et al.* 2008). Outros analitos encontrados também podem ser provenientes do solo, como no caso de óxidos de Al, Ca ou sulfetos de Cu. O Mn está presente no solo como óxidos,

carbonatos, silicatos e ou sulfatos (Santos et al., 2002; Azevedo et al., 2003; Macêdo et al. 2008)

A Tabela 17 apresenta alguns valores de concentração dos analitos Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Se e Zn que foram encontrados em amostras de pó de café moído torrado e “passado” de forma convencional.

Tabela 17 - Valores encontrados na literatura para fração sólida total de café convencional.

	Stelmach et al., 2013	Gure et al., 2018	Filho et al., 2007	Ashu et al., 2011	Debastiani et al., 2019
Al	-	-	-	-	71 - 111
B		-	-	-	-
Ca	820 - 2500	790 - 1530	788 - 1944	843 - 1045	1080 - 2235
Cu	13,1 - 15,2	13 - 27,6	13,3 - 18,8	11 - 17	13 - 25,8
Fe	19,2 - 61,5	37,3 - 47,5	25,8 - 192	52 - 53	52 - 85
K	-	14300 - 9400	15200 - 20500	14361 - 14583	18142 - 29039
Mg	840 - 1940	1670 - 1890	1589 - 2280	1959 - 1968	1758 - 2596
Mn	19,4 - 30	15 - 19	14,4 - 31,7	22 - 24	26 - 37
Na	-	-	47,7 - 100,1	468 - 501	-
Pb	-	0,05 - 0,07	-	-	-
Se	-	-	-	-	-
Zn	4,94 - 8,46	- -	4,55 - 16,8	12 - 13	7,1 - 11,2

Valores em mg/kg; -: valores não informados.

A Tabela 18 apresenta as concentrações encontradas na fração infusional do café (fração líquida).

Tabela 18 - Concentrações dos analitos na infusão do café convencional obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3)

Analito	Marca 1 – Infusão		Marca 2 – Infusão		
	C1T	C2E	C3T	C4E	C5D
Al	3,66 ± 0,29	3,56 ± 0,09	3,47 ± 0,03	3,16 ± 0,08	3,41 ± 0,29
B	5,17 ± 0,25	<0,16	<0,16	<0,16	4,71 ± 0,18
Ca	181 ± 5,0	169 ± 2,9	197 ± 17,3	325 ± 12,6	230 ± 20,0
Cu	1,16 ± 0,10	0,70 ± 0,05	0,48 ± 0,01	0,72 ± 0,05	< 0,29
Fe	3,50 ± 0,25	5,08 ± 0,29	2,75 ± 0,25	22,31 ± 0,72	2,00 ± 0,06
K	18460 ± 75	20566 ± 1006	12849 ± 502	14961 ± 998	16178 ± 734
Mg	1111 ± 68	996 ± 8	876 ± 27	1366 ± 60	953 ± 13
Mn	7,16 ± 0,29	6,41 ± 0,29	4,90 ± 0,13	6,65 ± 0,27	6,81 ± 0,13
Na	27,30 ± 2,08	14,30 ± 0,26	33,30 ± 1,90	23,10 ± 1,87	92,44 ± 6,15
Pb	1,74 ± 0,05	0,71 ± 0,01	<0,25	1,58 ± 0,09	1,46 ± 0,02
Se	0,27 ± 0,03	1,39 ± 0,05	25,89 ± 0,69	36,21 ± 1,22	66,65 ± 2,65
Zn	<0,29	2,43 ± 0,05	<0,29	2,12 ± 0,12	2,51 ± 0,14

Analito	Marca 4 – Infusão		Marca 3 – Infusão		
	C9T	C10E	C6T	C7E	C8D
Al	3,22 ± 0,25	1,13 ± 0,02	3,23 ± 0,31	5,39 ± 0,23	4,23 ± 0,20
B	<0,16	4,40 ± 0,09	2,66 ± 0,21	<0,16	<0,16
Ca	369,2 ± 24,7	398,3 ± 27,5	410,4 ± 7,7	96,9 ± 7,5	430,8 ± 38,1
Cu	1,12 ± 0,03	1,12 ± 0,04	0,56 ± 0,01	0,67 ± 0,01	0,44 ± 0,01
Fe	3,58 ± 0,14	3,41 ± 0,14	3,09 ± 0,29	3,54 ± 0,14	2,82 ± 0,07
K	18947 ± 1621	18402 ± 1182	16068 ± 1033	16262 ± 687	18141 ± 611
Mg	471 ± 43	610 ± 48	1294 ± 26	1188 ± 40	1180 ± 35
Mn	5,02 ± 0,14	6,10 ± 0,35	10,54 ± 0,27	7,09 ± 0,10	10,56 ± 0,14
Na	79,09 ± 2,08	60,68 ± 4,95	98,79 ± 6,82	47,30 ± 7,54	47,87 ± 2,64
Pb	<0,25	<0,25	1,83 ± 0,03	2,59 ± 0,03	1,62 ± 0,05
Se	1,43 ± 0,01	2,21 ± 0,18	18,69 ± 0,38	13,08 ± 0,89	6,82 ± 0,29
Zn	1,30 ± 0,05	1,12 ± 0,03	0,88 ± 0,08	<0,29	1,85 ± 0,03

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

Como apresentado na Tabela 18, para os valores da infusão do café convencional, o Al apresentou concentração para todas as amostras, sendo amostra C7E (café da marca 3, extraforte) a de maior concentração (5,39 mg/kg) e as demais não variaram muito entre si. Os valores encontrados na literatura para o Al em infusão de cafés são sumarizados na Tabela 19 e se mostraram concordantes. O Al pode ser considerado com potencial tóxico, sendo recomendado não ultrapassar a ingestão máxima de 2 mg por dia por kg corpóreo da pessoa de acordo com a FAO - Organização para a Alimentação e Agricultura, tendo como principal risco, danos ao sistema nervoso (Dantas *et al.*, 2007; Quintaes, 2000).

Para o B, algumas amostras apresentaram concentração abaixo do LD_m, que entra em concordância, já que a sua fração total (Tabela 16) também não apresentou valores detectáveis para o método. Porém, para as amostras mensuráveis, a de maior concentração foi a amostra C1T (café da marca 1, tradicional) sendo a mesma de maior valor para sua fração sólida total. Há estudos que sugerem os benefícios no consumo de B, como a prevenção da osteoporose, porém, recomenda-se que não ultrapasse de 20 mg por dia (Faria *et al.*, 2007; Bastos *et al.*, 2010).

A amostra C8D (café da marca 3, descafeinado) foi a que apresentou a maior concentração para o Ca (430,8 mg/kg), também coincidindo com sua fração sólida total. Comparando com os valores reportados na literatura (Tabela 19), os valores de Ca encontrados se mostram concordantes. Segundo a ANVISA, o índice recomendado de consumo é de 1000 mg por dia (ANVISA, 2013). Sendo assim, o consumo do café pode suprir uma porcentagem desse valor e não acarreta risco. O Ca além de função estrutural no corpo humano, também realiza efeitos na coagulação do sangue e no funcionamento dos músculos (Belarmino *et al.*, 2005; Pereira *et al.*, 2009).

Para o Cu, a amostra C5D (café da marca 2, descafeinado) apresentou valor abaixo do LD_m. Porém, teve boa recuperação no teste de balanço de massa. Logo, se entende que o Cu não foi lixiviado, ou seja, permaneceu na fração sólida lixiviada como pode ser observado na Tabela 20. As demais amostras apresentaram concentração mensurável para Cu, não variando muito entre elas, sendo a maior concentração na amostra C1T (café da marca 1, tradicional) (1,2 mg/kg) correspondente com os valores reportados na literatura (0,17 a 1,65 mg/kg).

Segundo a ANVISA, a ingestão diária de Cu deve ser de 0,9 mg, logo, considera-se que as amostras de infusão analisadas estão dentro do aceitável (ANVISA, 2013).

Para o Fe, a amostra C4E (café da marca 2, extraforte) foi a que apresentou maior concentração (22,3 mg/kg), e se mostrou diferente das demais amostras, porém ainda concordante com os valores reportados da literatura (Ewelina *et al.*, 2013; Pohl *et al.*, 2018; Szymczycha-Madeja *et al.*, 2016). O Fe é de constante funcionalidade no corpo humano, muito presente em células sanguíneas, mas o seu excesso pode causar alguns danos aos tecidos do fígado (Carvalho *et al.*, 2006; Germano *et al.*, 2002)

A amostra C2E (café da marca 1, extraforte) apresentou a maior concentração para K, aproximadamente 20.000 mg/kg, valor que corresponde com os encontrados na literatura (Ewelina *et al.*, 2013; Pohl *et al.*, 2018; Szymczycha-Madeja *et al.*, 2016). O K regula os batimentos cardíacos, o funcionamento adequado dos músculos e nervos. Além de sintetizar proteínas e metabolizar carboidratos. O consumo recomendado desse mineral é de 3500 mg por dia segundo a OMS (Avagliano *et al.*, 2009; Telles *et al.*, 2015).

Para o Mg, a amostra C4E (café da marca 2, extraforte) foi a que apresentou a maior concentração (1366 mg/kg). Já a amostra C9T (café da marca 4, tradicional) foi a que apresentou menor valor (471 mg/kg). Tanto as amostras da literatura quanto as amostras desse trabalho apresentam uma boa variação na concentração, sendo assim em média, concordantes. O consumo diário de Mg recomendado pela ANVISA é de 260 mg, logo, as infusões são um complemento para essa ingestão (ANVISA, 2013; Ewelina *et al.*, 2013; Pohl *et al.*, 2018; Szymczycha-Madeja *et al.*, 2016).

Para o Mn, a amostra C8D (café da marca 3, descafeinado) se mostrou a de maior concentração com cerca de 10 mg/kg do analito. Os valores encontrados se mostram diferentes, levemente acima daqueles reportados na literatura, com valores de 0,63 a 9,3 mg/kg. Assim, há uma significância no consumo de café já que o consumo recomendado é de 2,3 mg por dia (ANVISA, 2013).

A amostra C5D (café da marca 2, descafeinado) apresentou maior valor para o Na (92,44 mg/kg). Já a amostra C2E (café da marca 1, extraforte) apresentou a menor concentração (14,3 mg/kg). As amostras mostram uma boa variação do analito, porém, concentrações concordantes com os valores da literatura segundo a

Tabela 19. O consumo em excesso de Na pode acarretar problemas à saúde, principalmente em relação à pressão arterial. O consumo recomendado segundo o OMS é de 5 g por dia. Logo, a consumo de café não apresenta riscos em relação ao Na em sua composição (Mendes *et al.*, 2019; Boscari *et al.*, 2014).

Para o Pb, algumas amostras apresentaram concentrações inferiores ao LD_m, valores estes concordantes com suas frações sólidas totais. A amostra C3T (café da marca 2, tradicional) apresentou valores abaixo do LD_m. Porém, apresentou valores para o pó total, ou seja, o analito ficou contido na fração sólida lixiviada. A amostra que apresentou maior concentração de Pb foi a amostra C7E (café da marca 2, extraforte).

Para o Se, a amostra C5D (café da marca 2, descafeinado) apresentou a maior concentração (66,65 mg/kg). Houve uma variação considerável entre as amostras, porém não há muitos estudos na literatura para a comparação desse tipo de analito. Seu consumo diário recomendado, segundo a ANVISA, é de 34 µg, sendo esse de funções metabólicas, afetando glândula tireoide e com funções antioxidantes (Pessoa, 2015; Viaro *et al.*, 2001; ANVISA, 2013).

Para o Zn, algumas amostras apresentaram concentração menor que o LD_m. Para as amostras que foram possíveis mensurar este analito, a que apresentou a maior concentração foi a amostra C5D (café da marca 2, descafeinado). Porém, os resultados foram concordantes com os demais estudos (Ewelina *et al.*, 2013; Pohl *et al.*, 2018; Szymczycha-Madeja *et al.*, 2016). A ANVISA recomenda um consumo diário de 7 mg, sendo o Zn de função metabólica enzimática e de cofator enzimático ((ANVISA, 2013; Cruz, 2011; Mafra *et al.*, 2004).

A Tabela 19 apresenta alguns valores de concentração dos analitos Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Se e Zn que foram encontrados na literatura para infusão de café.

Tabela 19 - Valores de concentração dos analitos encontrados na literatura para fração líquida (infusão).

	Stelmach <i>et al.</i> , 2013	Ashu <i>et al.</i> , 2010	Debastiani <i>et al.</i> , 2019	Szymczycha- Madeja <i>et al.</i> , 2016	Nędzarek <i>et al.</i> , 2010
Al		-	2,4	0,33	-
B	-	-	-	-	-
Ca	338 - 519	517 - 680	38	1030	-
Cu	0,43 - 1,65	0,7 - 1,4	0,13	0,17	-
Fe	1,13 - 4,3	4,6 - 7,0	86	4,6	-
K		11970 - 12844	14190	16600	-
Mg	813 - 3710	936 - 951	97	1353	
Mn	5,78 - 14,6	6,3 - 9,3	0,68	7,26	4,4 - 7,86
Na	-	176 - 221	-	27,8	-
Pb	-	-	-	-	0,619 - 1,239
Se	-	-	-	-	-
Zn	0,11 - 1,56	7,0 - 10,0	0,21	0,7	-

Valores em mg/kg; -: valores não informados

Para fins de acompanhamento das quantidades de analito não lixiviada, fez-se a determinação da concentração dos analitos na fração sólida lixiviada do pó do café (borra) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 20.

Assim, com a Tabela 20 pode-se acompanhar analitos que se mostraram presentes na fração sólida total, porém não apresentaram concentração na fração líquida. A amostra C5D apresentou concentração na sua fração total e na sua fração lixiviada para o Cu. O mesmo aconteceu para o Pb e Zn na amostra C3T e o Zn para amostras C7E. Também pode-se acompanhar amostras que tiveram baixo desprendimento dos analitos com lixiviação, como as amostras extraforte da marca 1 e tradicional da marca 2. As amostras que apresentaram maior desprendimento dos analitos pela lixiviação foram as amostras C5D e a C10E.

Tabela 20 - Concentrações dos analitos no pó lixiviado obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3)

Analito	Marca 1 Lixiviado		Marca 2 Lixiviado		
	C1T	C2E	C3T	C4E	C5D
Al	17,99 ± 1,21	55,64 ± 3,3	30,43 ± 2,01	20,32 ± 0,56	9,38 ± 0,35
B	0,99 ± 0,01	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Ca	980 ± 31	1159 ± 45	741 ± 63	718 ± 40	1146 ± 102
Cu	15,89 ± 0,23	18,65 ± 0,29	15,66 ± 0,65	12,47 ± 0,79	19,75 ± 1,85
Fe	36,87 ± 2,07	60,72 ± 5,41	58,86 ± 5,16	32,01 ± 1,82	38,64 ± 2,2
K	2938 ± 203	4512 ± 373	4220 ± 281	2799 ± 156	4415 ± 181
Mg	840 ± 16	990 ± 22	882 ± 25	759 ± 66	898 ± 73
Mn	17,55 ± 0,51	27,7 ± 0,51	19,88 ± 0,77	16,67 ± 0,44	25,73 ± 2,39
Na	14,19 ± 1,02	27,69 ± 1,65	17,01 ± 1,15	14,02 ± 0,95	22,61 ± 1,76
Pb	1,88 ± 0,18	2,1 ± 0,17	5,04 ± 0,38	4,9 ± 0,35	6,29 ± 0,06
Se	7,50 ± 0,06	6,22 ± 0,23	70,65 ± 2,84	135,81 ± 3,83	6,9 ± 0,24
Zn	< 0,30	9,05 ± 0,53	4,55 ± 0,69	3,31 ± 0,01	15,35 ± 1,37

Analito	Marca 4 Lixiviado		Marca 3 Lixiviado		
	C9T	C10E	C6T	C7E	C8D
Al	25,38 ± 1,83	41,95 ± 2,23	15,72 ± 1,43	39,69 ± 0,89	65,37 ± 0,26
B	< 0,16	< 0,16	3,00 ± 0,33	2,88 ± 0,18	< 0,16
Ca	1100 ± 74	889 ± 26	771 ± 61	1219 ± 71	985 ± 37
Cu	16,22 ± 0,23	17,55 ± 0,14	20,31 ± 1,75	19,16 ± 0,3	21,97 ± 2
Fe	32,67 ± 1,09	44,13 ± 3,67	32,11 ± 2,02	60,93 ± 1,45	70,64 ± 2,23
K	2095 ± 189	2795 ± 148	4039 ± 35	4679 ± 172	3386 ± 40
Mg	992 ± 93	1072 ± 13	864 ± 59	1065 ± 25	827 ± 9
Mn	23,06 ± 0,39	26,27 ± 2,03	23,52 ± 1,91	21,05 ± 0,82	24,28 ± 2,01
Na	17,65 ± 1,77	38,62 ± 1,79	9,85 ± 0,54	46,69 ± 2,41	10,59 ± 0,26
Pb	< 0,26	< 0,26	3,44 ± 0,19	3,1 ± 0,17	8,62 ± 0,17
Se	1,07 ± 0,01	< 0,15	62 ± 1,79	35,41 ± 1,9	96,03 ± 3,96
Zn	5,85 ± 0,34	4,86 ± 0,23	6,64 ± 0,33	7,31 ± 0,37	9,27 ± 0,83

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

5.6. Determinação da concentração elementar nas amostras de café *Espresso*

O método desenvolvido foi aplicado em amostras de café *espresso* usando diferentes marcas de máquina e compatíveis com as cápsulas, para a determinação de Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Se e Zn por MIP OES. Para análise das frações sólidas, o método de decomposição ácida com sistema de refluxo foi aplicado enquanto para a fração líquida, empregou-se o método adaptado de Raineldes e colaboradores (2018). Ambos os métodos são descritos na seção 4.6. A Tabela 21 apresenta as concentrações encontradas na fração sólida total das amostras de café em cápsulas (*espressos*).

Tabela 21 – Concentrações dos analitos encontradas no pó de café *espresso* obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3).

Máquina da Marca 1					
Analito	M11	M12	M13	M14	M15
Al	12,39 ± 0,29	17,9 ± 0,62	5,46 ± 0,44	13,34 ± 0,46	9,15 ± 0,19
B	5,99 ± 0,26	5,33 ± 0,39	8,36 ± 0,33	9,72 ± 0,76	9,39 ± 0,86
Ca	1332 ± 63	1259 ± 45	1122 ± 29	1136 ± 19	1045 ± 17
Cu	16,64 ± 0,77	17,83 ± 0,86	14,64 ± 0,69	18,44 ± 0,52	18,3 ± 0,92
Fe	37,6 ± 1,74	61,92 ± 0,93	34,25 ± 1,83	39,11 ± 0,37	36,42 ± 1,01
K	20429 ± 459	20085 ± 694	19137 ± 1094	36713 ± 978	31399 ± 527
Mg	1966 ± 58	2338 ± 8	2108 ± 65	2110 ± 40	2326 ± 28
Mn	38,26 ± 1,8	43,5 ± 1,87	28,13 ± 0,96	28,82 ± 0,45	41,58 ± 1,98
Na	109,8 ± 4,51	103,34 ± 7,68	92,32 ± 4,04	219,04 ± 16,46	171,31 ± 9,04
Pb	3,24 ± 0,16	5,67 ± 0,01	<0,25	5,6 ± 0,35	5,74 ± 0,35
Se	140 ± 6	86 ± 8	31 ± 2	178 ± 13	195 ± 18
Zn	7,4 ± 0,68	10,15 ± 0,21	7,42 ± 0,68	14,16 ± 1,17	6,24 ± 0,29

Máquina da Marca 2					
Analito	M21	M22	M23	M24	M25
Al	9,62 ± 0,55	5,92 ± 0,58	4,15 ± 0,18	3,81 ± 0,19	5,32 ± 0,27
B	8,38 ± 0,7	3,58 ± 0,32	7,71 ± 0,45	10,01 ± 0,25	6,65 ± 0,54
Ca	1112 ± 34	1155 ± 49	1004 ± 62	1145 ± 22	1248 ± 45
Cu	15,89 ± 0,72	17,16 ± 0,89	15,93 ± 1,46	16,25 ± 0,39	18,54 ± 0,41
Fe	28,8 ± 1,39	33,24 ± 2,12	35,08 ± 1,93	32,84 ± 1,34	33,17 ± 1,41
K	19185 ± 621	22452 ± 140	17478 ± 340	16297 ± 900	16117 ± 750
Mg	1963 ± 110	2019 ± 106	1686 ± 14	1702 ± 14	2542 ± 81
Mn	35,34 ± 1,37	32,24 ± 1,15	26,79 ± 1,52	33,25 ± 1,85	36,57 ± 2,69
Na	37,74 ± 3,68	52,15 ± 1,49	72,66 ± 6,31	49,46 ± 1,03	53,37 ± 2,25
Pb	3,72 ± 0,16	4,75 ± 0,32	3,32 ± 0,27	3,14 ± 0,18	3,91 ± 0,31
Se	< 0,15	< 0,15	21,9 ± 0,96	15,39 ± 0,28	16,29 ± 1,14
Zn	13,77 ± 0,82	11,36 ± 0,83	9,47 ± 0,36	12,41 ± 0,63	8,58 ± 0,09

Máquina da Marca 3		
Analito	M31	M32
Al	32,48 ± 1,53	53,41 ± 3,07
B	9,22 ± 0,42	6,98 ± 0,48
Ca	1640 ± 42	1430 ± 11
Cu	17,03 ± 0,5	23,09 ± 1
Fe	80,99 ± 8,03	70,45 ± 2,07
K	20949 ± 921	19255 ± 1035
Mg	2108 ± 98	2181 ± 63
Mn	29,57 ± 0,5	27,91 ± 0,32
Na	150,43 ± 0,48	143,23 ± 4,58
Pb	< 0,25	3,82 ± 0,2
Se	< 0,15	< 0,15
Zn	9,05 ± 0,41	9,05 ± 0,54

Média ± desvio-padrão

Para o Al, a amostra que apresentou maior concentração (32,31 mg/kg) foi a amostra M31, compatível com máquina da Marca 3 que usa sachês de café. A amostra M24 da máquina da Marca 2 apresentou menor valor (3,81 mg/kg). No geral, para o Al, os valores de concentração nas amostras variam muito entre si, tornando a comparação com os dados da literatura um pouco complexa (Tabela 17). Para o B, a amostra que apresentou maior concentração foi a M24 (10,01 mg/kg), e a de menor concentração foi a M22 ambas as cápsulas compatíveis com a máquina da Marca 2 (Debastiani et al., 2019; Szymczycha-Madeja et al., 2016).

A maior concentração de Ca foi observada na amostra M31 (máquina da Marca 3) (1640 mg/kg). Levando em consideração a quantidade do analito, não houve uma grande variação entre as amostras, e os valores encontrados são semelhantes com os reportados na literatura (Tabela 17).

Para o Cu, a amostra M32 (máquina da Marca 3) foi a que apresentou maior concentração (23,09 mg/kg), porém as amostras não variaram muito entre si, tendo valores levemente maiores que os encontrados na literatura (Tabela 17).

Para o Fe, a amostra de maior concentração foi a M31 (máquina da Marca 3). Houve uma grande variação entre as amostras (28,8 a 80,9 mg/kg), porém concordantes com a variação da literatura. Para o K, a amostra M14 (máquina da Marca 1) foi a que apresentou a maior concentração (36713 mg/kg), e os resultados foram concordantes com os encontrados na literatura (Tabela 17) (Debastiani et al., 2019; Szymczycha-Madeja *et al.*, 2016; Ashu *et al.*, 2010; Filho *et al.*, 2007; Gure *et al.*, 2018).

Para o Mg, a amostra M12 (máquina da Marca 1) foi a que apresentou maior concentração (2338 mg/kg), já a amostra M23 da máquina da Marca 2, apresentou a menor concentração (1686 mg/kg), valores correspondentes aos reportados na literatura (Tabela 17).

Para o Mn, a amostra M12 da máquina da Marca 1 apresentou maior valor de concentração (43,5 mg/kg), enquanto a de menor concentração foi a M23 da máquina da Marca 2. As variações de concentração deste analito coincidem com os apresentados na literatura (Tabela 17). O Na apresentou maior concentração para a amostra M14 (máquina da Marca 1) (219,04 mg/kg) e a menor foi a M21 (máquina da Marca 1) (37,74 mg/kg).

Para o Pb, algumas amostras apresentaram concentrações menor que o LD_m. Das amostras que apresentaram concentrações mensuráveis, a M24 da máquina da

Marca 2 foi a que apresentou maior concentração (5,7 mg/kg) (Debastiani *et al.*, 2019; Szymczycha-Madeja *et al.*, 2016; Ashu *et al.*, 2010; Filho *et al.*, 2007; Gure *et al.*, 2018).

Para o Se, algumas amostras não tiveram valores acima do LD_m. Porém, das amostras mensuráveis, a maior concentração foi observada na M15 da máquina da Marca 1. Não há muitos trabalhos na literatura para comparação. Por fim, para o Zn a amostra de maior concentração é a M14 da máquina da marca 1 (14,16 mg/kg). Não houve muita variação entre as amostras, porém as mesmas ficaram abaixo dos valores encontrados na literatura (Szymczycha-Madeja *et al.*, 2016; Debastiani *et al.*, 2019; Ashu *et al.*, 2010).

A Tabela 22 apresenta os valores de concentração obtidos das análises realizadas nas frações líquidas (infusão de café) das amostras de café *espresso*.

Tabela 22 – Concentrações dos analitos encontradas na infusão de café *espresso* obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3)

Máquina da Marca 1					
Analito	M11	M12	M13	M14	M15
Al	1,36 ± 0,027	1,43 ± 0,107	0,052 ± 0,003	6,98 ± 0,34	3,86 ± 0,305
B	3,23 ± 0,12	6,32 ± 0,214	2,56 ± 0,015	5,47 ± 0,194	2,57 ± 0,037
Ca	559 ± 19	324 ± 29	151 ± 12	230 ± 23	380 ± 6
Cu	0,61 ± 0,06	0,43 ± 0,035	0,49 ± 0,021	0,94 ± 0,032	0,67 ± 0,029
Fe	5,63 ± 0,481	5,05 ± 0,146	6,03 ± 0,039	1,79 ± 0,12	4,47 ± 0,24
K	23618 ± 777	22800 ± 1952	19480 ± 744	31365 ± 2325	35191 ± 835
Mg	1546 ± 75	1715 ± 11	1566 ± 88	1169 ± 78	1650 ± 28
Mn	16,67 ± 0,992	11,57 ± 0,35	12,02 ± 0,241	8,11 ± 0,347	15,76 ± 0,41
Na	62 ± 3	50 ± 4	43 ± 4	244 ± 9	166 ± 3
Pb	1,73 ± 0,017	2,79 ± 0,247	< 0,28	2,03 ± 0,09	1,12 ± 0,009
Se	37,86 ± 0,645	58,93 ± 2,917	13,07 ± 0,687	18,17 ± 1,816	12,66 ± 0,687
Zn	0,96 ± 0,051	1,06 ± 0,041	< 0,28	12 ± 0,471	0,55 ± 0,027

Máquina da Marca 2					
Analito	M21	M22	M23	M24	M25
Al	0,8 ± 0,03	1,47 ± 0,07	0,91 ± 0,06	0,61 ± 0,03	0,57 ± 0,02
B	3,55 ± 0,05	3,34 ± 0,04	3,81 ± 0,07	3,02 ± 0,1	3,09 ± 0,15
Ca	290 ± 2	341 ± 28	363 ± 27	369 ± 22	351 ± 24
Cu	0,53 ± 0,04	0,53 ± 0,03	0,31 ± 0,03	0,44 ± 0,04	1,08 ± 0,09
Fe	4,01 ± 0,21	4,17 ± 0,08	3,74 ± 0,34	3,66 ± 0,17	2,27 ± 0,07
K	21233 ± 1357	24106 ± 198	13335 ± 515	11105 ± 1057	14860 ± 542
Mg	1012 ± 31	1164 ± 98	1046 ± 36	946 ± 32	1449 ± 103
Mn	10,78 ± 0,19	10,61 ± 0,14	9,94 ± 0,25	8,34 ± 0,02	7,28 ± 0,33
Na	33,07 ± 1,68	46,2 ± 3,65	77,5 ± 3,42	41,67 ± 1,13	53,63 ± 1,87
Pb	1,04 ± 0,01	1,14 ± 0,02	0,81 ± 0,03	0,89 ± 0,04	1,17 ± 0,05
Se	< 0,15	< 0,15	12,65 ± 0,25	14,12 ± 0,34	7,17 ± 0,49
Zn	3,7 ± 0,27	1,69 ± 0,03	3,33 ± 0,15	5,55 ± 0,09	1,45 ± 0,04

Máquina da Marca 3		
Analito	M31	M32
Al	2,98 ± 0,18	4,9 ± 0,04
B	3,55 ± 0,07	4,13 ± 0,18
Ca	447 ± 22	570 ± 42
Cu	1 ± 0,03	1,73 ± 0,12
Fe	4,49 ± 0,13	5,73 ± 0,16
K	17000 ± 706	20578 ± 449
Mg	1216 ± 12	1507 ± 42
Mn	6,48 ± 0,11	7,76 ± 3
Na	114 ± 5	138 ± 3
Pb	< 0,28	2,26 ± 0,02
Se	< 0,15	< 0,15
Zn	1,38 ± 0,03	0,55 ± 0,04

Média ± desvio-padrão

Como demonstrando na Tabela 22, para o Al, a amostra de maior concentração foi a M14 (6,98 mg/kg) e a de menor concentração foi a amostra M13, ambas cápsulas da máquina da marca 1. Quando comparado com valor máximo recomendado segundo a FAO, não apresenta risco a saúde (Dantas et al., 2007; Quintaes, 2000).

Para o B, a amostra de maior concentração foi a M12 da máquina da marca 1 (6,32 mg/kg) enquanto a de menor valor foi novamente a M13 (2,56 mg/kg). Como não há trabalhos suficientes com esse analito fica inviável a comparação. O consumo do café pode colaborar para ingestão sugerida de B, já que ele possui algumas funcionalidades no organismo como já explicado na seção anterior (Faria et al., 2007; Bastos et al., 2010)

Já a amostra M32 da máquina da marca 3 apresentou o maior valor para Ca (570 mg/kg). As demais amostras não mostraram grande variação entre si, porém os valores entram em concordância com os estimados na literatura como pode ser observado na Tabela 19. O consumo da bebida café pode complementar, com uma pequena fração, a dieta em relação ao Ca que possui um consumo diário recomendado de 1000 mg (ANVISA, 2013).

Para o Cu, a amostra M32 apresentou a maior concentração (1,73 mg/kg), porém as amostras não variaram muito entre si e mostraram valores concordantes com os valores da literatura (Tabela 19). Para o Fe, a amostra M13 demonstrou maior concentração (6 mg/kg). Houve uma variação de cerca de 4 mg/kg, que mostrou em concordância com os valores da literatura (Ewelina et al., 2013; Pohl et al., 2018; Suseela et al., 2010; Szymczycha-Madeja et al., 2016).

Para o K, as amostras apresentaram uma variação, entre 11105 e 35191 mg/kg, sendo as amostras M24 e M15, respectivamente. Porém esses valores são equivalentes aos encontrados na literatura. Para o Mg, a amostra M12 apresentou a maior concentração (1715 mg/kg) e entre as amostras, não houve variação entre os valores encontrados, porém foram concordantes com a literatura.

A amostra M11 apresentou maior concentração para o Mn, enquanto a amostra M31 apresentou o menor valor. Ainda, a amostra M32 apresentou maior concentração de Pb, e a amostra M31 apresentou valores abaixo do LD_m (Ewelina et al., 2013; Pohl et al., 2018; Suseela et al., 2010; Szymczycha-Madeja et al., 2016).

Para o Se, algumas amostras apresentaram valores abaixo do LD_m porém das amostras mensuráveis, a M12 apresentou maior concentração (58,93 mg/kg). O

consumo do café pode complementar as necessidades diárias de Se, já que possui alguns benefícios como já explicado na seção anterior, sendo que o recomendado é de 34 microgramas segundo a Anvisa (Pessoa, 2015; Viaro et al., 2001).

Para o Zn, a maior concentração encontrada foi de 3,7 mg/kg na amostra M21, se mostrando um bom complemento já que o consumo recomendado é de cerca de 7 mg segundo a Anvisa (Cruz, 2011; Mafra et al., 2004).

Somente para fins de verificação da concentração que não foram lixiviadas, na Tabela 23 estão expressos os valores obtidos nas análises da fração sólida lixiviada (borra) das amostras de café *espresso*.

Amostras como a M13 e a M31 tiveram de forma geral mais analitos retidos na sua fração sólida lixiviada. As amostras a M12 e M14 apresentaram de forma geral maior desprendimento dos analitos da sua fração sólida total.

A amostra M12 teve praticamente toda a concentração de Al, Cu, Pb e Zn retida em sua fração sólida lixiviada. O Cu teve esse mesmo comportamento para as amostras M11, M12, M13, M15, M21, M22, M23 e M25, sendo que apresentou maior concentração na “borra” foi a M25.

Tabela 23 – Concentrações dos analitos encontradas no pó lixiviado de café espresso obtidas por MIP OES. Valores em mg/kg. (n = 3)

Máquina da Marca 1					
Analito	M11	M12	M13	M14	M15
Al	10,73 ± 0,49	15,24 ± 2,32	5,78 ± 0,36	4,74 ± 0,42	7,04 ± 0,65
B	1,9 ± 0,12	< 0,16	4,46 ± 0,43	4,99 ± 0,47	6,62 ± 0,02
Ca	718 ± 36	1100 ± 57	844 ± 63	1083 ± 62	871 ± 14
Cu	15,48 ± 0,86	20,82 ± 1,66	16,68 ± 0,55	19,46 ± 0,98	20,03 ± 1,26
Fe	30,79 ± 1,52	46,4 ± 0,62	34,6 ± 1,11	44,91 ± 1,95	38,73 ± 0,54
K	666 ± 46	488 ± 37	1789 ± 50	2475 ± 207	1678 ± 34
Mg	90 ± 3	1081 ± 31	936 ± 20	1334 ± 13	1129 ± 10
Mn	23,05 ± 2,06	32,06 ± 0,85	21,64 ± 0,25	24,12 ± 1,66	33,1 ± 2,14
Na	36,18 ± 1,44	46,18 ± 1,62	58,65 ± 3,58	11,31 ± 0,26	24,82 ± 1,86
Pb	1,66 ± 0	2,17 ± 0,19	< 0,28	2,91 ± 0,17	5,13 ± 0,44
Se	77,05 ± 6,2	31,15 ± 1,92	18,67 ± 0,69	168,82 ± 14,67	162,19 ± 4,65
Zn	5,14 ± 0,35	10,83 ± 0,64	7,43 ± 0,48	4,82 ± 0,27	4,72 ± 0,31
Máquina da Marca 2					
	M21	M22	M23	M24	M25
Al	8,22 ± 0,18	3,98 ± 0,27	3,27 ± 0,3	3,74 ± 0,32	5,23 ± 0,32
B	3,4 ± 0,17	0 ± 0	4,57 ± 0,34	5,66 ± 0,48	3,49 ± 0,09
Ca	883 ± 46	801 ± 38	812 ± 38	882 ± 58	1029 ± 64
Cu	17,44 ± 0,8	19,17 ± 0,53	18,06 ± 0,98	18,1 ± 1	20,34 ± 1,15
Fe	29,48 ± 0,89	34,36 ± 0,35	36,87 ± 2,56	33,78 ± 1,77	35,53 ± 1,72
K	1149 ± 115	2503 ± 96	1174 ± 18	2479 ± 37	4076 ± 310
Mg	1083 ± 43	1066 ± 25	914 ± 47	1058 ± 26	1297 ± 46
Mn	30,81 ± 0,43	27,64 ± 0,36	21,68 ± 1,09	31,21 ± 0,08	36,2 ± 1,89
Na	7,31 ± 0,54	11,29 ± 0,97	4,31 ± 0,4	5,65 ± 0,4	4,98 ± 0,38
Pb	2,82 ± 0,19	3,73 ± 0,17	2,46 ± 0,22	2,16 ± 0,19	2,74 ± 0,17
Se	< 0,15	< 0,15	13,26 ± 0,72	3,27 ± 0,14	10,79 ± 0,99
Zn	7,37 ± 0,13	10,37 ± 0,15	7,72 ± 0,12	7,84 ± 0,61	7,72 ± 0,72
Máquina da Marca 3					
	M31	M32			
Al	35,67 ± 1,53	45,04 ± 1,72			
B	3,97 ± 0,28	3,23 ± 0,31			
Ca	1360 ± 70	1143 ± 52			
Cu	18,95 ± 0,7	20,03 ± 0,57			
Fe	91,53 ± 3,16	72,62 ± 7,19			
K	5115 ± 120	1325 ± 98			
Mg	1262 ± 37	1084 ± 108			
Mn	25,91 ± 1,18	24,01 ± 0,59			
Na	8,52 ± 0,43	13,33 ± 0,93			
Pb	< 0,28	1,03 ± 0,05			
Se	< 0,15	< 0,15			
Zn	8,27 ± 0,58	9,44 ± 0,36			

Média ± desvio-padrão

5.7. Análise descritiva e Análise multivariada dos dados

Para fins de comparação, foram realizados gráficos que demonstram a porcentagem de analitos que foram transferidos da fração sólida (pó de café) para a fração líquida (infusão) das amostras de café, que conseqüentemente é a proporção do café que é ingerida na alimentação.

Para as amostras de café em pó convencional, pode ser demonstrada a fração do analito que foi escoada para a infusão do café na Figura 18.

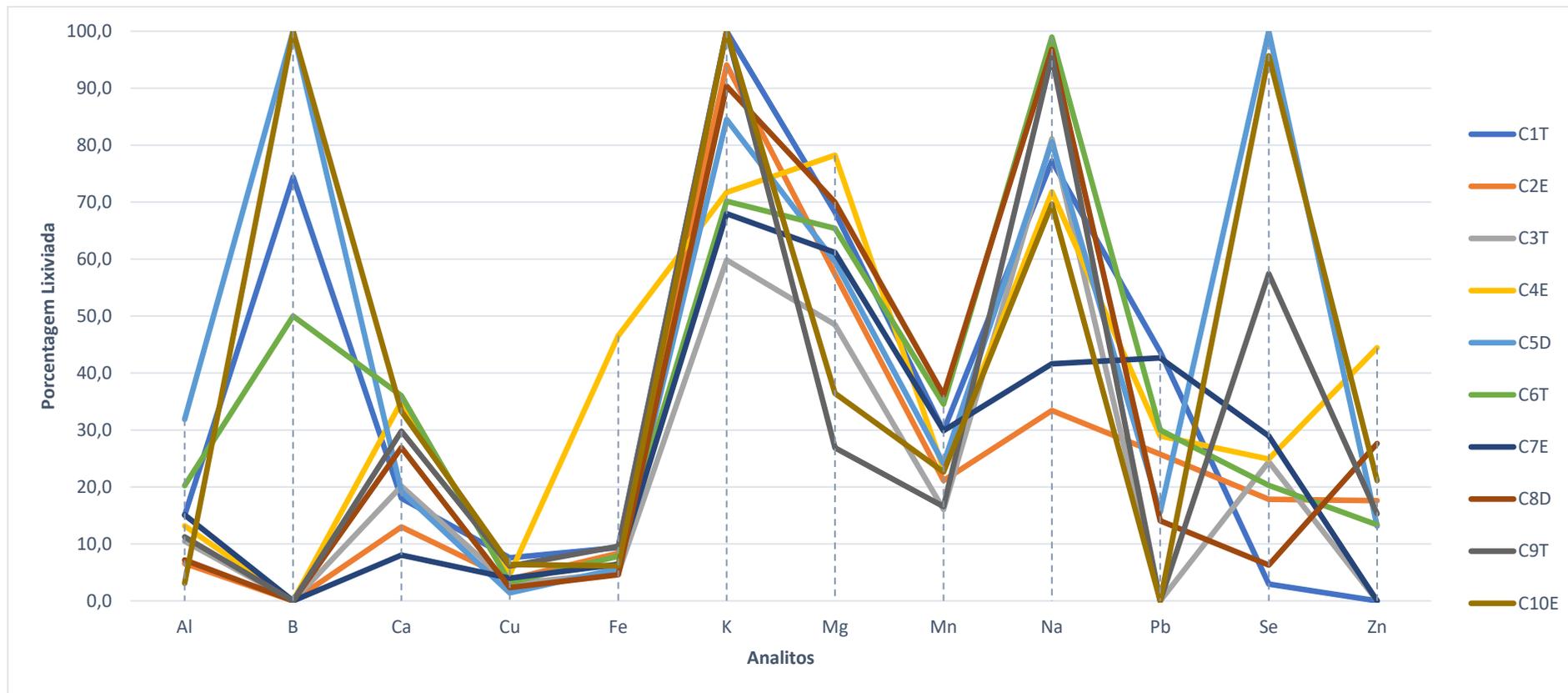


Figura 18 – Demonstração gráfica da porcentagem de analito na infusão do café convencional em relação à fração sólida.

De acordo com a Figura 18 pode-se perceber que há muita diferença na quantidade que o analito presente no pó do café é transferido para a infusão do café (após ser passado). É importante ressaltar que os analitos presentes na infusão são diretamente ingeridos pelo consumidor, no entanto não quer dizer que toda essa quantidade será absorvida pelo organismo, para isso seria necessário um estudo de bioacessibilidade, porém essas quantidades estão diretamente correlacionadas.

Pode-se perceber também que há analitos como o Cu, Fe e Pb com baixa capacidade de transferência da fração sólida para a fração líquida. Porém algumas amostras apresentam propensão maior de lixiviar esses analitos como no caso do Pb para as amostras C7E e C1T. Entretanto, analitos como K e Na possuem uma efetiva transferência para a fração líquida. Esse comportamento pode ser dependente de mais de um fator, como a solubilidade desses elementos em água, forma de ligação em que se encontram no meio da matriz da amostra, porosidade da matriz ou sítios eletronicamente ativos, etc descrever os demais. Desta forma seria necessário um estudo aprofundado sobre lixiviação, semelhantes aos aplicados a amostras de solos, para caracterizar esse comportamento (Santos et al., 2001; Rosolem et al., 2006; De Asis et al., 2013)

Para alguns analitos percebe-se que há uma variação da porcentagem que amostra lixivia transfere para fração líquida. Com as informações apresentadas na Figura 18, é possível que se conclua que a porcentagem lixiviada não depende apenas da espécie do analito, mas dentre outras coisas, da forma como esse analito está presente nas amostras, alguns exemplos disso são o B, Se e Zn.

A Figura 19 mostra a fração do analito que foi escoada para a infusão do café para as amostras de café *espresso*. As porcentagens são demonstradas considerando a quantidade presente na concentração total das amostras (fração sólida total) e as quantidades encontradas na análise da infusão do café. Fez-se a análise separada, pois poderia haver diferença no desprendimento dos analitos, já que essas amostras estão sujeitas a maior pressão e temperatura durante o processo de infusão.

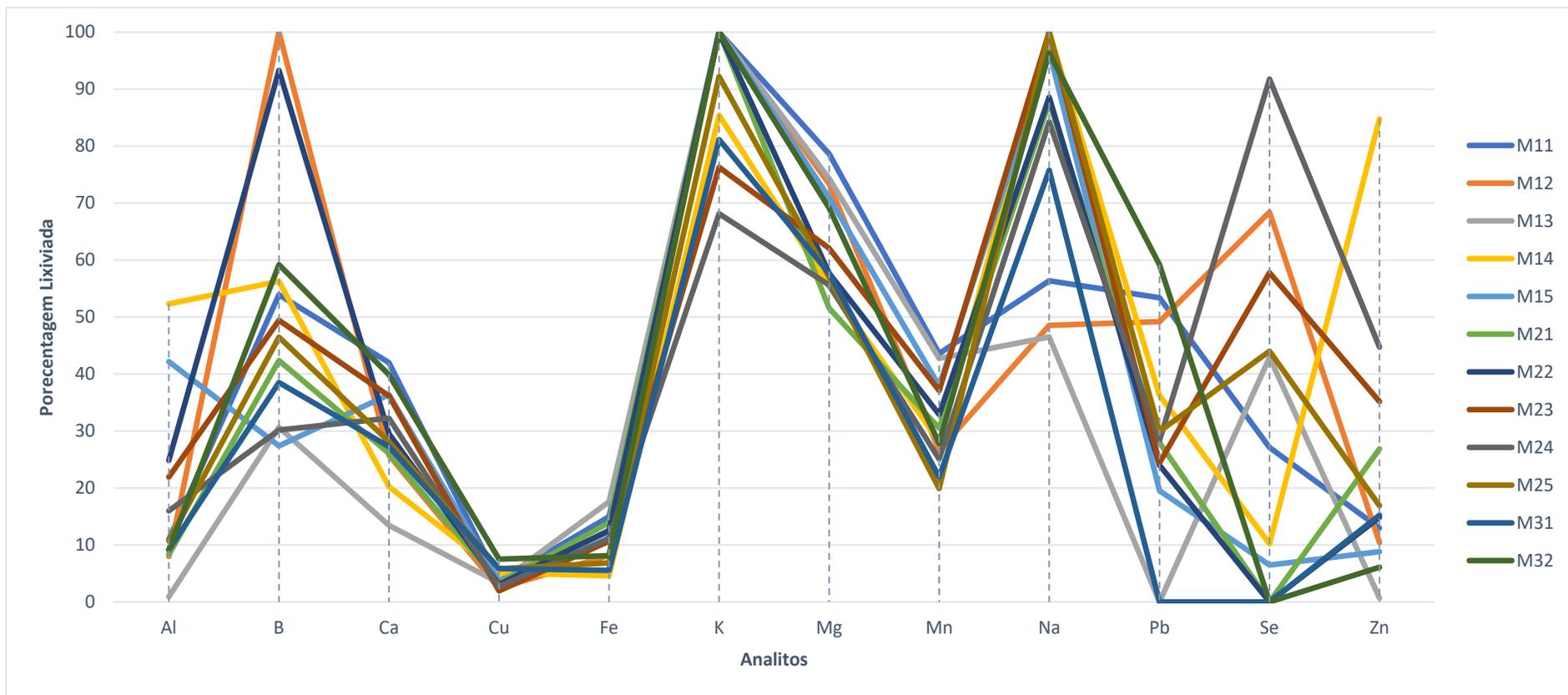


Figura 19 - Demonstração gráfica da porcentagem de analito na infusão do café em relação a fração sólida para amostras de café *espresso*

Como já discutido para o café convencional, para o café *espresso* também foi possível observar que alguns elementos foram poucos lixiviados do pó do café para a infusão, como Cu e Fe, tendo um comportamento parecido com o demonstrado anteriormente. O analito K teve sua maior parte escoada para a fração líquida e na maioria dos casos o Na também apresentou esse comportamento. Tanto para o K quanto para o Na houve um comportamento similar aos cafés convencionais. Já para os analitos Zn, Se e Pb, houve uma maior variação em suas proporções lixiviadas cedidas para infusão, sendo 5%, 5% e 20%, respectivamente das amostras de café convencional e 85%, 90% e 60% para o café *espresso*.

Houve um aumento para concentração do B lixiviado também, porém não pode ser atribuído somente as condições de infusão. Houve uma leve diferença para Al, menor que o esperado, já que boa parte das cápsulas do café *espresso* era compostas de materiais derivados de alumínio, logo se esperava uma quantidade maior desse analito, exceto para as amostras compatível com a máquina de marca 3, que tinham suas embalagens em sachês.

Quando se utiliza as informações obtidas através do método aplicado as amostras, existe possibilidade de se extrair e entender melhor como suas características a nível elementar pode agrupar e mostrar similaridades entre as amostras. Na Figura 20 podem-se perceber algumas similaridades das amostras em relação a sua composição, através de um gráfico de agrupamento hierárquico (HCA).

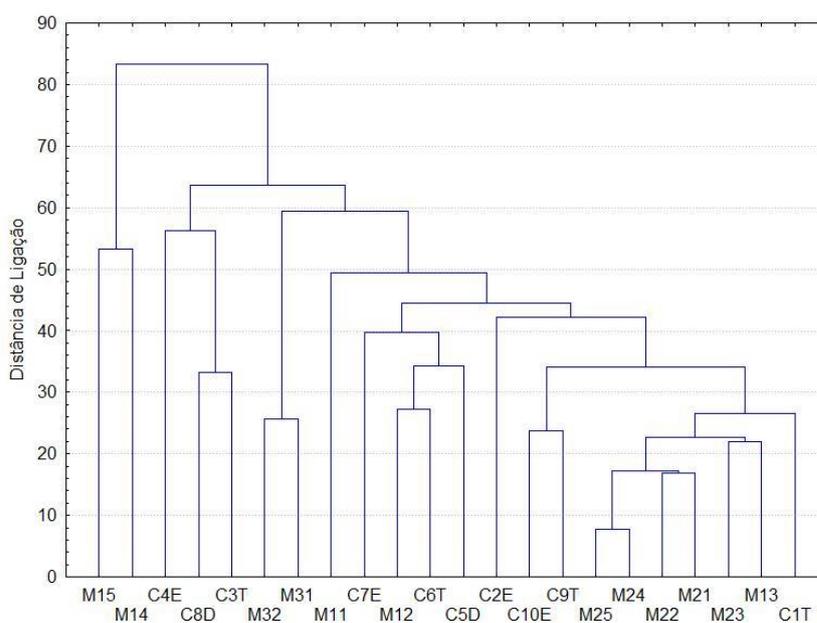


Figura 20 - Dendrograma utilizando fração sólida total das 22 amostras analisadas

Com auxílio de gráfico de HCA utilizando como fator aglutinante e menor distância entre agrupamento, considerando distanciamento euclidiano (*single linkage*) pode-se perceber as similaridades entre algumas amostras, usando como critério de maior distanciamento de ligação, há formação de alguns grupos como os que contêm as amostras M21, M22, M23, M24, M5, M13 e C1T que apesar da intersecção do M13 e da C1T englobou todas as amostras compatíveis com a máquina de marca 2.

As amostras da marca 4 para o pó convencional (C9T e C10E) também aparecem juntas no gráfico, coincidindo com o fato de ambas serem da mesma marca, apesar de apresentarem similaridade, apresentaram similaridade com a C2E, considerando a distância euclidiana delas.

As amostras M11, C7E, M12, C6T e C5D se enquadram no mesmo grupo, apesar de não haver correlações de marcas ou máquinas usadas. Porém as amostras C7E e C6T estão presentes, e a amostra C8D não, entrando em concordância, 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)

Já as amostras compatíveis com a máquina de marca 3 apresentaram grande similaridade a M31 e M32, pertencendo a um grupo. As amostras M15, M14, C4E, C8D e C3T apesar de apresentarem proximidade, não demonstraram permanência em grupos específicos.

Para as frações líquidas das amostras, o gráfico está expresso na Figura 21, onde se podem perceber as similaridades das amostras em relação a sua composição, através de um gráfico de agrupamento hierárquico (HCA).

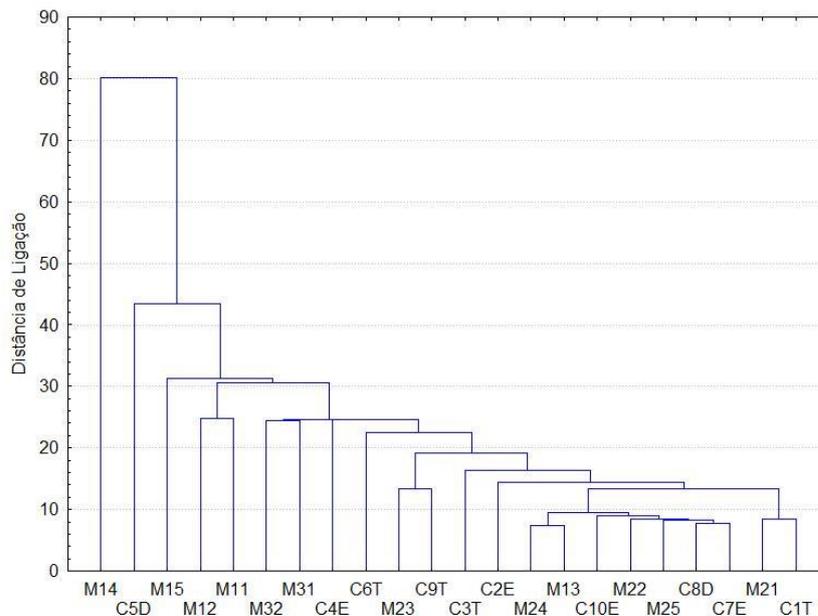


Figura 21 - Dendrograma utilizando fração líquida das 22 amostras analisadas

Para a fração líquida é possível observar que houve uma mistura entre a composição elementar e suas origens, como marca do café ou máquina usada para o *espresso*. Observa-se uma grande similaridade nas amostras M21 e C1T e nas M24, M13, C10E, M22, M25, C8D e C7E. Onde a M22, M24 e a M25 são utilizadas na máquina da marca 2. As amostras M15, M12 e M11 são compatíveis na máquina da marca 1 e elas também apresentaram grande similaridade. Já para as demais amostras, é inviável fazer esse tipo de correlação. O que se pode supor é que a relação analito e interação com água tem grande influência nessa análise, assim como a interação com matriz da amostra. Para melhor discernimento, seriam necessários mais trabalhos similares a esse na literatura para comparação.

Ainda, utilizando as informações obtidas através do método desenvolvido uma análise de componentes principais foi aplicada e os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

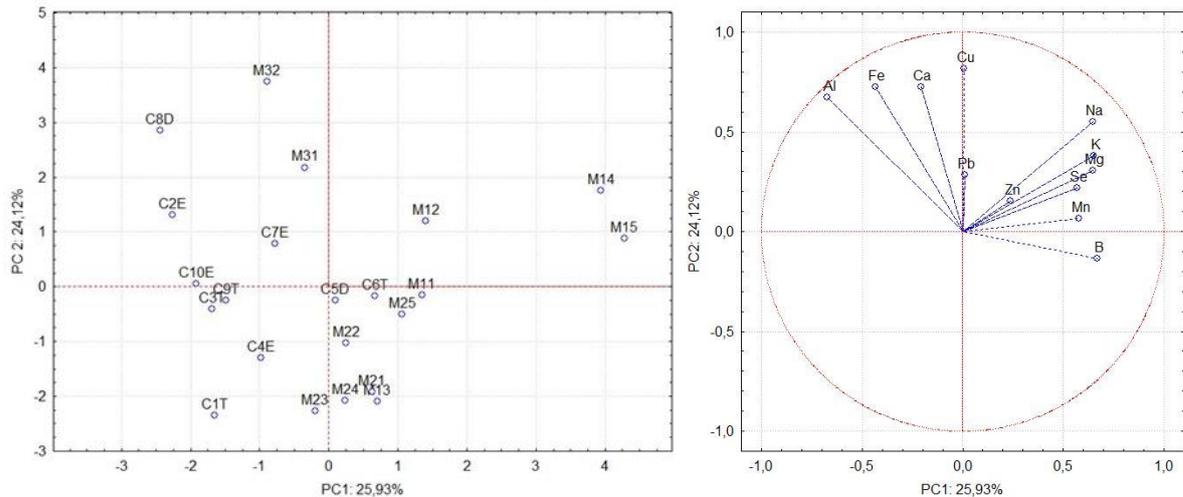


Figura 22 - Análise de componentes principais para fração total sólida.

De acordo com a Figura 22 pode-se observar o plano composto pela componente principal 1 explicando cerca de 26% do sistema e a componente principal 2 explicando cerca de 24%. Apesar de não apresentar uma aplicabilidade tão superior, ainda é possível explicar a maior parte do sistema. Como pode ser observado na dispersão ponto nuvem, as similaridades já vistas com o gráfico de HCA se repetem, pois as amostras M23, M24, M22, 21 e M13, estão bem próximas entre o quadrante III e IV. Ao se sobrepor os gráficos de dispersão de amostras e efeitos das variáveis (analitos), nota-se a influência que cada analito exerce sobre similaridade de cada amostra. Isso pode ser verificado pelas amostras M14 e M15, próximas no gráfico, as quais são influenciadas pela quantidade de K, Na, Se e Mg presentes.

Já as amostras M13, M21, M23, M24 próximas umas das outras, podem ser explicadas pela sua concentração de B, com 9 mg/kg. As amostras C8D, M32 e C2E estão dispostas no quadrante I do círculo unitário, que demonstra sofrer grande influência do analito Al, quando verificado as suas concentrações ficam cerca de 53-59 mg/kg para todas. Elas ainda correspondem para concentrações de Fe e Ca.

As amostras mais centrais sofrem influência de vários analitos ao mesmo tempo. As amostras C3T, C9T, C10E são muito similares entre si, levando em consideração os analitos encontrados como Ca, Fe e Cu. Quando analisado somente o gráfico de variáveis (analitos) pode-se perceber a correlação entre si, como no caso B e Mn, que indica a ocorrência de forma similar de ambos analitos em diferentes amostras.

Para K, Mg e Se também há uma concordância da incidência deles nas amostras. Já para o B e Al pode-se dizer que a relação destes analitos é inversa, mostrando que amostras em que há presença de um dos analitos e não há do outro. Pode-se perceber o mesmo para B e Fe, B e Ca.

A análise de PCA para a fração líquida das amostras estão expressas na Figura 23.

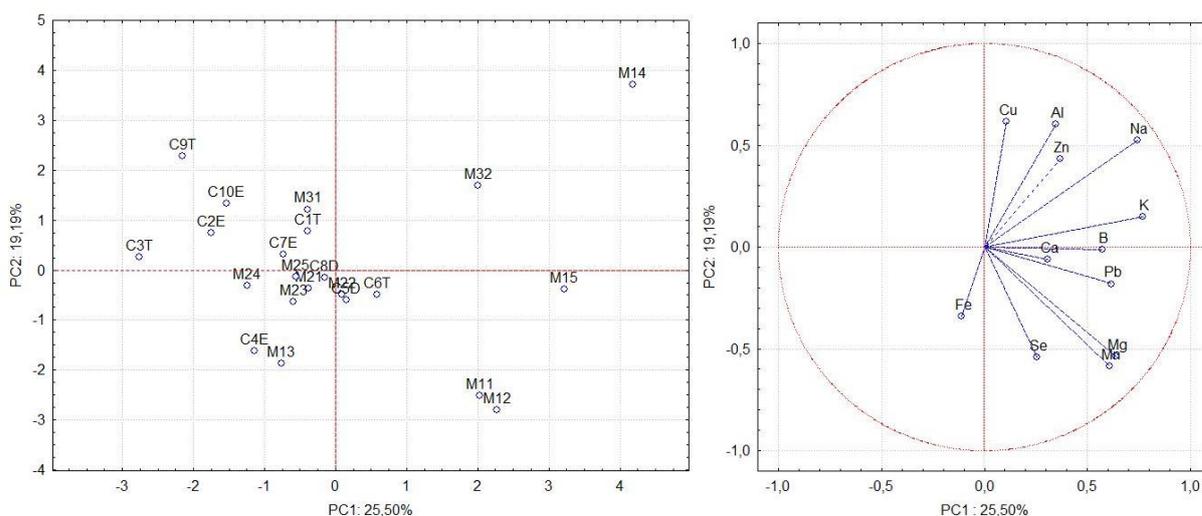


Figura 23 - Análise de componentes principais para fração líquida (infusão).

Pode-se verificar a correlação das amostras e suas variáveis após o processo de lixiviação, evidenciando características das frações consumíveis.

Por sua baixa explicabilidade, algumas correlações não podem ser feitas com precisão, assim apenas variáveis de maior peso no modelo se destacam. Os analitos Mg e Mn estão presentes de forma similar em amostras como M11 e M12, que possuem grande compatibilidade de alguns analitos. A amostra M14, se destaca por maior teor de Na, como pode ser visto na sobreposição dos gráficos. No centro do gráfico de dispersão de pontos pode se ver amostras em certo nível de semelhança, como a C5D, C8D, M22, M23, M25, na qual possuem influência de maior parte dos analitos que estão dispostos na interface do quadrante I com o IV (sentido anti-horário).

A interação analitos e lixiviação podem ser complexas como já explicado nos gráficos de HCA, tornando esse tipo de análise dependente da interação líquido de arraste e composição matricial das amostras.

6. Conclusão

O método proposto para decomposição das frações sólidas, isto é, pó de café e borra de café se mostrou eficiente, somado com as ferramentas de otimização. O método de decomposição ácida com sistema de refluxo otimizado foi capaz de mineralizar a amostra de forma eficiente para determinação de 12 elementos.

A exatidão da condição estabelecida foi avaliada pela análise de balanço de massa, para todas as amostras e pelo teste de adição de analito, apresentando ótimos valores de recuperação e uma boa precisão, com RSDs inferiores a 10%. Além disso, mostrou-se ser eficiente na decomposição devido aos baixos teores de sólidos residuais obtidos, sem comprometer a vida útil da tocha e/ou do perfeito funcionamento do plasma durante as análises pela técnica de MIP OES.

Em relação as concentrações dos analitos obtidas, foi possível verificar que apesar da determinação de elementos com potencial toxicológico, há perdas durante a infusão do café bebível. O estudo das amostras também foi capaz de mostrar que o consumo de café pode acarretar a ingestão de elementos de caráter essencial para a saúde humana. Apresentando assim a caracterização elementar do café e o comportamento dos analitos em relação a lixiviação com água, mostrando as concentrações dos analitos (Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb Se e Zn)

Já as análises multivariadas demonstraram que pode haver uma caracterização de café e sua correlação em razão marca, quando analisado o pó de café, foi possível estabelecer grupos em relação a sua composição elementar. Porém quando analisado as infusões de café essas correlações perdem parte de suas informações, já que a origem do café (marca) não é o único fator que influencia na composição da fração líquida. Logo utilizando as informações para o grupo de amostras estudado, pode-se estabelecer também relações entre o comportamento dos analitos. As análises multivariadas demonstraram também que pode haver diferença em certos tipos de café, ou até mesmo na forma como é “passado” e lixiviado.

Como parte a ser desenvolvida ou melhorada, pode-se acrescentar que um estudo maior, utilizando amostras de origem conhecida pode-se utilizar o método proposto para desenvolvimento de modelos para verificação de adulteração ou conceitos de rastreabilidade.

7. Referências

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: < www.abic.com.br>. Acesso em 27 de maio. 2021.

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.

ADITIVOS & INGREDIENTES. A importância dos minerais na alimentação. 2016. Disponível em: <https://funcionaisnutraceuticos.com.br/upload_arquivos/201612/2016120406819001481553160.pdf> Acesso em 05 de janeiro 2021

AGILENT TECHNOLOGIES. **Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES)** - Application e Handbook. 167 p., 2016

ALMEIDA, I. N. M. **O agriturismo como um elemento para o desenvolvimento local de Cabo Delgado: o caso do Café do Ibo. 2012.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Local e Gestão de Turismo). Universidade Católica de Moçambique, FGTI/UCM-Pemba, 83p, 2012.

AMARAL. L. **História geral da agricultura brasileira no tríplice aspecto: político-socialeconômico** - vol. 2. 2ª Ed. Editora Companhia Editora Nacional. São Paulo-SP, p. 314, 1958.

AMORIM FILHO, V. R.; POLITOA, W. L.; GOMES NETO, J. A. Comparative Studies of the Sample Decomposition of Green and Roasted Coffee for Determination of Nutrients and Data Exploratory Analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.18, p. 47-53. 2007.

AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares. **Química Nova**, v. 31, p. 1784-1790, 2008.

ANTÃO, Vitoria Santos de. **Análise comparativa da concentração de sódio em molhos caseiros e industrializados**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Nutrição) - Universidade Federal de Pernambuco, Vitória, 2019.

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.

ASHALL, F; LOPES, A. M. **Descobertas Notáveis - Do Infinitamente Grande ao Infinitamente Pequeno**. 1ª Ed. Editora Replicação. Lisboa, 2001.

ASHU. R; CHANDRAVANSI. S. Concentration levels of metals in commercially available ethiopian roasted coffee powders and their infusions. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 25, p. 11-24, 2010.

ASSAD, E. D.; SANO, E. E.; CUNHA, S.A.R.; CORRÊA, T.B.S.; RODRIGUES, H.R. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio do comportamento espectral e análise de imagens digitais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 211-217, 2002.

AVEGLIANO, R. P. **Estudo de Dieta Total no Estado de São Paulo: Estimativa de ingestão dietética de elementos tóxicos (Arsênio e Cádmi) e essenciais (Cálcio, Cromo, Ferro, Selênio, Sódio, Potássio e Zinco)**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, p. 554, 2003

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401-1406, 2006.

BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. "VOGEL – Análise Inorgânica Quantitativa". Traduzido. Rio de Janeiro. 5ª Ed. LTC Editora S.A. Rio de Janeiro, p. 690, 2007.

BASTOS, M. C.; KASEKER, J. F.; GUIMARÃES, J. C.; REISSMANN, C.; GAIAD, S.; STURION, J. Erva-mate (*Ilex paraguariensis*), uma promissora fonte de boro na alimentação humana. **Embrapa Florestas-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Uberlândia, n. 33. 2011.

BELARMINO, A. C.; GRAVENA, C.; POMPONIO, D. F.; CARNEIRO, A. C. Avaliação do consumo de cálcio em mulheres saudáveis. **Revista Uniara**, n. 16, p. 203-2012. 2005

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.

BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; DEPOSI, F. S. Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica, **Química Nova**, v. 32, p.884-890, 2009.

BEULUX, M. R. **Café- Estudo de biodiversidade microbiana de frutos de café do Brasil, seleção de cepas de leveduras e bactérias lácticas com ação fungistática contra *Aspergillus ochraceus* produtor de acratoxina A**. 2004. 144f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

BEZERRA, M. A.; FERREIRA, S. L. C.; NOVAES, C. G.; SANTOS, A. M. P.; VALASQUES, G. S.; CERQUEIRA, U. M.F. M.; ALVES, J. P. S. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry - A review. **Talanta**, v. 194, p. 941-959, 2019.

BOMFIM, A. S. C. **Reciclagem de cápsulas de café expresso para a obtenção de compósitos reforçados com a borra de café aplicados no design de uma composteira doméstica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2020.

BONEMANN, D. H. **Determinação da concentração total e fração bioacessível de metais em tomates e derivados por MIP OES.** Dissertação de mestrado (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em química - Universidade federal de pelotas, Pelotas. 2019.

BONEMANN, D.H.; LUCKOW, A. C. B.; PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; CADORE, S.; NUNES, A. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in tomatoes and their derivatives by MIP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 96, p. 103716, 2021.

BOSCARI, J. P.; PEREIRA, F. B. Sódio em alimentos industrializados. **Anais III Congresso de Pesquisa e Extensão da Faculdade da Serra Gaúcha (FSG).** Caxias do Sul. 2015.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, instrumentation, and techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.** Perkin Elmer, USA, 104 p. 1989.

BRAGANÇA. G. G. F. **Poder de Mercado do Café Brasileiro nos EUA Abordagem via Demanda Residual.** Dissertação (Mestrado em Economia) - Fundação Getúlio Vargas, Brasília, 2001.

BRASIL, MAPA - Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. **Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado e de café verde.** Instrução Normativa n. 8 de 11/06/03. Brasília, 2003.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC nº 150, de 13 de abril de 2017.** Disponível em:<https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.pdf>. Acesso em: 15 de junho 2021.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o regulamento técnico MERCOSUL sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos.** Disponível em:<<https://www.diariodasleis.com.br/legislacao/federal/224551-regulamento-ucnico-mercosul-sobre-limites-muximos-de-contaminantes-inorganicos-em-alimentos-ispue->

sobre-o-regulamento-tucnico-mercosul-sobre-limites-muximos-de-contaminantes-i.html.>. Acesso em: 17 de julho 2021.

CARDOZA G. E. V. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

CARVALHO, M. C.; BARACAT, E. C. E.; SGARBIERI, V. C. Anemia Ferropriva e Anemia de Doença Crônica: Distúrbios do Metabolismo de Ferro. **Segurança Alimentar e Nutricional**, n. 13 p. 54-63, 2006.

CeCafe – Concelho dos exportadores de café do Brasil. Disponível em: < Conselho dos Exportadores de Café do Brasil - (cecafe.com.br)>. Acesso em 04 de junho 2021.

CeCafe – Concelho dos exportadores de café do Brasil. **Relatório mensal de exportações, Março**. Disponível em: <<https://www.cecafe.com.br/dados-estatisticos/exportacoes-brasileiras/>>. Acesso em 04 de junho.2021

CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. Edição daUnicamp. Campinas-SP, p. 207, 2007.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, p. 481–487, 2007.

COSTA JUNIOR, F. A. S.; PETRARCA, M. H.; MEINHART, A. D.; FILHO, M. J.; GODOY, H. T. Multivariate optimization of extraction and validation of phenolic acids in edible mushrooms by capillary electrophoresis. **Food Research International**, v. 126, p. 108685, 2019.

COSTA, N. R.; LOURENÇO, J.; PEREIRA, Z. L. Desirability function approach: a review and performance evaluation in adverse conditions. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, p. 234-244, 2011.

CRUZ, J. B. F.; SOARES, H. F. Uma revisão sobre o zinco. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, n. 15, p. 207-222, 2011.

DANTAS, S. T.; SARON, E. S.; DANTAS, F. B. H.; YAMASHITA, D. M.; KIYATAKA, P. H. M. Determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, n. 27, p. 291-297, 2007.

DEBASTIANI, R.; SANTOS, C. E. I. D.; RAMOS, M. M.; SOUZA, V. S.; AMARAL, L.; YONEAMA, L.; DIAS, J. F. Elemental analysis of Brazilian coffee with ion beam techniques: From ground coffee to the final beverage. **Food Research International**, v. 119, p. 297-304, 2019.

DÉDINA, J.; TSALEV, D. L. **Hydride generation atomic absorption spectrometry**, New York: John Wiley & Sons, 526 p., 1995.

DINIZ, L. M. N.; CARRASCO, T. S.; MEDINA, A. L.; RIBEIRO, A. S.; NUNES, A. M. Use of MIP OES and F AAS/AES for determination of Ca, L, Na and Mg in brazilian cream cheese. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 711-718, 2017.

ECHART, C. L.; CAVALLI-MOLINA, S. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. **Ciência Rural**, n. 31, p. 531-541, 2001.

Euromonitor - Euromonitor Internacional. Disponível em <<https://www.euromonitor.com/brazil>>. Acesso em 04 de junho 2021.

FARIA, M. S. S DE.; LIMA, V. L. A. DE.; NETO, J. D; LEITE, E. P. F.; LIRA, V. M. DE.; FRANCO E. S. Avaliação dos níveis de boro e chumbo na água do rio Cabelo - João Pessoa – PB. **Engenharia Ambiental**, n. 4 p. 24-31. 2007.

FARIAS, F. R. **História da química**. 1ª ed. Editora Átomo. p. 315, São Paulo-SP, 2003.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria – conceitos, métodos e aplicações**. Campinas: Editora Unicamp, 2015, 493p.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. C.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, p. 724-731, 1999.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179–186, 2007.

FERREIRA, S. L. C.; LEMOS, V. A.; CARVALHO, V. S.; SILVA, E. G. P.; QUEIROZ, A. F. S.; FELIX, C. S. A.; SILVA, D. F. L.; DOURADO, G. B.; OLIVEIRA, R. V. Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 176-182, 2018.

FERREIRA, S. L. C.; SILVA JUNIOR, M. M.; FELIX, C. S. A.; SILVA, D. L. F.; SANTOS, A. S.; SANTOS NETO, J. H.; SOUZA, C. T.; CRUZ JUNIOR, R. A.; SOUZA, A. S. Multivariate optimization techniques in food analysis – A review. **Food Chemistry**, v. 273, p. 3-8, 2019.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Ora Laboratory Procedure. Methods, method verification. Rockville, 2003. Disponível em: <<https://www.fda.gov/ora/science>>. Acesso: 09 de abril 2021.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. Dossiê os minerais na alimentação. 4, 2008. Disponível em: <Dossiê (revista-fi.com.br)>. 60-70p. Acessado 06/11/2021.

FRANCISCO, J. S. **Efeito sensorial do emprego de café torrado micronizado na formulação de um café solúvel**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina 2014.

GERMANO, R. M. de A.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Importância do ferro em nutrição humana. **Nutrire Revista Sociedade Brasileira Alimentação Nutrição**, n. 24 p. 85-104, 2002.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)**. CENA/USP: São Paulo, p.148, 1998.

GITTI, D. C.; ROSCOE, R. Manejo e Fertilidade do solo para a cultura da soja. **Tecnologia e produção de soja**, n. 2014, p. 16-44, 2013.

GONÇALVES, J.R.; MESQUITA, A.J.; GONÇALVES, R.M. Determinação de metais pesados em leite integral bovino pasteurizado no estado de Goiás. **Ciência Animal Brasileira**, v. 9, p. 365-375, 2008.

GONÇALVES, M. D. B. **Produção e consumo de café: uma análise do custo de oportunidade de produção de cafés especiais e convencionais**. Dissertação (Mestrado em Agronegócio) – Escola de Economia, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2018.

GONZALEZ, E. A. S. **Estudo da viabilidade de implantação de pequenas unidades de torrefação de café**. 2004. Trabalho final (Graduação em Bacharelado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estácio de Sá. Rio de Janeiro, 2004.

GURE, A; CHANDRAVANSI, B. S. GOTEDO T. W. Assessment of metals in roasted indigenous coffee varieties of ethiopia. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v.32, p. 27-38, 2018.

HOFFMANN, C. E. **Resfriamento no processo de torra nas características de qualidade tecnológica e sensorial do café**. 2001.86f. Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2001.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6^a ed. Bookman: Porto Alegre, p. 1059, 2009.

IOC. International coffee organization. Disponível em: < <https://www.ico.org/>>. Acessado 20/07/2020.

JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. **Microwave induced plasma analytical spectrometry**. RSC Analytical Spectroscopy Monographs nº 12. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, p. 264, 2010.

KARLSSON, S.; SJÖBERG, V.; OGAR, A. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of Sunflower (*Helianthus annuus*). **Talanta**, v. 135, p. 124-132, 2015.

KEMSLEY, E.K., DEFERNEZ, M., MARINI, F., 2019. Multivariate statistics: Considerations and confidences in food authenticity problems. **Food Control** p.105–112. 2019.

KORN, M. G. A.; BOA MORTE, E. S.; SANTOS, D. C. M. B.; CASTRO, J. T.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES, A. P.; WELZ, B.; SANTOS, W. P. C.; SANTOS, E. B. G. N.; KORN, M. **Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods – a review**. Applied Spectroscopy Reviews, v. 43, p. 67-92, 2008.

KRUG, F. J.; **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 1ª ed. SBQ, p. 572, 2016.

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.

LAVIOLA, B. G.; MARTINEZ, H. E. P.; SOUZA, R. B. D.; ALVAREZ, V. V. H. Dinâmica de cálcio e magnésio em folhas e frutos de Coffea arabica. **Revista brasileira de ciência do solo**, n. 31, p. 319-329, 2007.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. F. C.; SILVEIRA, C. C. **“Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa**. Química Nova, v. 26, p. 123- 129, 2003.

LI, W.; SIMMONS, P.; SHRADER, D.; HERRMAN, T. J.; DAI, S. Y. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. **Talanta**, v. 112, p. 43- 48, 2013.

LIMA, A. F.; LIMA, F. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. **Applied Acoustics**, v. 103, p. 124-128, 2016

MACÊDO, L.S.; MORRIL, B.B.W. Origem e comportamento dos metais fitotóxicos: revisão da literatura. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, v. 2, n. 2, p. 29-38, 2008.

MACHADO, M.M.L. **Associação do consumo de café com o nível de atividade física, a idade e o sexo, controlando-se parâmetro socioeconômico-comportamentais clínicos e bioquímicos de trabalhadores de empresas de Belém-PA**. 2006.68f. Dissertação (mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MACHADO, R. C. **Potencialidades das técnicas com fonte de plasma e da espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua para análise de fertilizantes**. 2018. 126f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2018.

MACHADO, J. L. **PERFIL QUÍMICO E SENSORIAL DE GRÃOS DE DIFERENTES GENÓTIPOS DE Coffea canephora**. 2019. 78f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Centro de ciências Naturais, Universidade federal de Espírito Santo, Alegre, 2019.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. K. **Alimentos, nutrição e dietoterapia**. São Paulo: Roca, 2003, 10, ed., 1052p

MALTA, M. R.; PEREIRA, R. G. Fonseca A.; CHAGAS, S. J. R. Condutividade elétrica e lixiviação de potássio do exsudato de grãos de café: alguns fatores que podem influenciar essas avaliações. **Ciência e Agrotecnologia**, n. 29, p. 1015-1020, 2005.

MATEUS, M. P. de B. **Efeito benéfico e tóxico biofortificação agrônômica do café com selênio**. Dissertação (Mestre em Agronomia) – Universidade estadual de São Paulo. 2020.

MAZZOCATO, A. C. Tolerância ao alumínio em plantas. **Embrapa Pecuária Sul-Documentos (INFOTECA-E)**, 2009.

MESQUITA, C. M. **Manual do café: implantação de cafezais Coffea arábica L.** Belo Horizonte: EMATER-MG, 2016. 50 p. il.

MESQUITA, Carlos Magno de *et al.* Manual do café: manejo de cafezais em produção. **Belo Horizonte: Emater-MG**, p. 72, 2016.

MITRA, S. **Sample preparation techniques in analytical chemistry.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 472p.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, p. 467–469, 1998.

MOITA, G. C.; MOITA NETO, J. M. **Estatística aplicada a química.** Teresina: EDUFPI, p. 89, 2010.

MOREIRA, D. T. **Efeito do manejo de fontes de potássio na produtividade do cafeeiro e na qualidade da bebida.** Dissertação (Mestre em Agricultura Tropical e Subtropical) - Universidade federal de Campinas- SP. 2020.

NAKAZAWA, P. S. **Caracterização das cápsulas de café pós-consumo com vista à sua eventual reciclagem pela indústria têxtil.** 2017. 44f. Trabalho de Conclusão (Bacharel em Engenharia Têxtil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2017.

NEŹZAREK, A.; TÓRZ, A.; KARAKIEWICZ, B.; CLARK, J. S.; LASZCZYŃSKA, M.; KALETA, A.; ADLER, G. Concentrations of heavy metals (Mn, Co, Ni, Cr, Ag, Pb) in coffee. **Acta Bioquímica Polonica**, v. 60, p. 623-627, 2013.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas: editora Unicamp, p. 401, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401-1406. 2006.

NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; SILVA, E. G. P.; SANTOS, A. M. P.; ROMÃO, I. L. S.; NETO, J. H. S. A review of multivariate designs applied to the optimization of

methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical Journal**, v. 128, p. 331-346, 2016.

NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; SILVA, E. G. P.; SANTOS, A. M. P.; ROMÃO, I. L. S.; NETO, J. H. S. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical Journal**, v. 128, p. 331-346, 2016.

NUNES, F. N.; NOVAIS, R. F.; SILVA, I. R.; GEBRIM, F. O.; SÃO JOSÉ, J. F. B. (2004). Fluxo difusivo de ferro em solos sob influência de doses de fósforo e de níveis de acidez e umidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 28, p. 423-429, 2004.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 174-182, 2003.

OLIVEIRA, I. P.; Oliveira, L. C.; Moura, C. S. F. T. Cultura de café: histórico, classificação botânica e fases de crescimento. **Revista Faculdade Montes Belos**. Faculdade de Montes Belos, v. 5 n. 2, p. 18-32. 2012.

OLIVEIRA, R. M.; ANTUNES, A. C. N.; VIEIRA, M. A.; MEDINA, A. L.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se in rice samples by GF AAS. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 402- 409, 2016

ORESTE, E. Q., OLIVEIRA, R. M., NUNES, A. M., VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 5-9, 2013a.

ORESTE, E. Q.; OLIVEIRA, R. M.; NUNES, A. M.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. Sample preparation methods for determination of Cd, Pb and Sn in meat samples by GFAAS: use of acid digestion associated with a cold finger apparatus versus solubilization methods. **Analytical Methods**, v. 5, p. 1590-1595, 2013b.

ORESTE, E. Q.; SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; LISBOA, M. T.; CIDADE, M. J. A.; VIEIRA, M. A.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. S. Evaluation of sample preparation

methods for the determination of Ca, Cu, Fe, K, and Na in milk powder samples by ICP-OES. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 777-784, 2016.

PANERO, F. S.; VIEIRA, M. F. P.; CRUZ, A. M. F.; MOURA, M. F. V. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Orbital**, v. 1, p. 228-237, 2009.

PASCALICCHIO, A.E. **Contaminação por metais pesados**. São Paulo: Annablume, 2002 132p

PEREIRA FILHO, E. R. Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Editora UFSCar, p. 88, 2015.

PEREIRA, C. C. **Frutas vermelhas: concentração total, bioacessível e pré-concentração de metais por técnicas de espectrometria atômica**. 2018. 146 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2014.

PEREIRA, C. C.; SILVA, N. E.; SOUZA, O. A.; VIEIRA, A. M.; RIBEIRO, S. A.; CADORE, S.; Evaluation of the bioaccessibility of minerals from blackberries, raspberries, blueberries and strawberries. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, p. 73-78, 2018.

PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; ORESTE, E. Q.; CIDADE, M. J. A.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. V. Acid decomposition of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) using a reflux system for the evaluation of Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb and Zn contents by atomic spectrometric techniques. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 685-693, 2016.

PEREIRA, G. A.; GENARO, P. S.; PINHEIRO, M. M.; SZEJNFELD, V. L.; MARTINI, L. A. Cálcio dietético: estratégias para otimizar o consumo. **Revista brasileira de reumatologia**, n. 49, p. 164-171, 2009.

PEREIRA, J.D. **Eficiência nutricional de nitrogênio e de potássio em plantas de café (Coffea arabica L.)**. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Viçosa -SP. 1999.

PEREIRA, L. L. **Novas abordagens para produção de cafés especiais a partir do processamento via-úmida**. 2017. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

PINTO, A. M.; BOEIRA, A. C.; LISBOA, M. T.; MEDINA, A.; Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A. Development of an Analytical Method for the Determination of Metals in Chicken Breast by Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP-OES). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 2395-2403, 2019.

POHL, P.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; WELNA, M. Simple ICP-OES based method for determination of selected elements in brewed ground and soluble coffees prior to evaluation of their intake and chemical fractionation. **Food Chemistry**, v. 263, p. 171-179, 2018.

POHL, P.; STELMACH, E.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A. Simplified sample treatment for the determination of total concentrations and chemical fractionation forms of Ca, Fe, Mg and Mn in soluble coffees. **Food Chemistry**, v. 163, p.31-36, 2014.

RAINEDES A. C. J; CHAGAS, A. B. V.; FELIX, C. S. A.; SILVA, L. A.; LEMOS, A. V.; FERREIRA S. L. C. A closed inline system for sample digestion using 70% hydrogen peroxide and UV radiation. Determination of lead in wine employing ETAAS. **Talanta**, v. 191, p.479– 484. 2018.

RAINEDES, A. C. J.; CHAGASA A. V. B.; FELIXA, C. S. A.; SOUZAA, R. C.; SILVAA L. A.; LEMOSB, V.A.; FERREIRAA, S. L.C. A closed inline system for sample digestion using 70% hydrogen peroxide and UV radiation. Determination of lead in wine employing ETAAS. **Talanta**, v. 191 p. 2019.

RAMOS, S. J.; FAQUIN, V.; FERREIRA, R. M. A.; ARAÚJO, J. L.; CARVALHO, J. G. D. Crescimento e teores de boro em plantas de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) cultivadas em dois latossolos sob influência de doses de boro e disponibilidade de água. **Revista Árvore**, n. 33, p. 57-65, 2009.

RODRIGUES, I. R. **Composição química do café do alto vale do Jequitinhonha e comparação dos efeitos sub-crônicos da cafeína e do café em ratos**. 2012. 99f.

Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha. Diamantina, 2012

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas, SP: editora: Cárita, p. 252, 2014.

SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, p. 387–396, 2004.

SAEYS, W., NGUYEN DO TRONG, N., VAN BEERS, R., NICOLAÏ, B.M., 2019. Multivariate calibration of spectroscopic sensors for postharvest quality evaluation: A review. **Postharvest Biol Technology**. p.158, 2019.

SALGUERO, J. A competitividade do café no mercado interno brasileiro: a qualidade como fator de crescimento. **Revista Inovação Tecnológica**, v. 3, p.64-84, 2013.

SANCHEZ. A. M N. **Processo de Produção e Processo de trabalho na cultura do café: uma comparação entre commodity e café especial do sul de minas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

SANTOS, M. H.; BATISTA, B. L.; DUARTE, S. M. S.; ABREU, C. M. P.; GOUVÊA, C. M. C. P. Influência do processamento e da torrefação sobre a atividade antioxidante do café (*Coffea arabica*). **Química Nova**, v. 30, p. 604-610, 2008.

Siebeneichler, S. C.; Monnerat, P. H.; Carvalho, A. J. C. D.; Silva, J. A. D.; Martins, A. O. Mobilidade do boro em plantas de abacaxi. **Revista Brasileira de Fruticultura**, n. 27, p. 292-294, 2005.

SILVA, E. D. B.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G.; CHAGAS, S. J. D. R.; COSTA, L. Fontes e doses de potássio na produção e qualidade do grão de café beneficiado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, n. 34, p. 335-345, 1999.

SKOOG, D.A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª. ed. Editora Bookman-Porto Alegre-RS, p. 836, 2002.

SKOOG, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 6ª Ed. Editora Saunders College Publishing. São Paulo-SP, p. 796, 1992.

SOUZA, A. O. **Cereal matinal e infantil: concentração total, bioacessível e pré-concentração de metais por técnicas de espectrometria atômica**. 2018. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; HELING, A. I.; ORESTE, E. Q.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in infant cereal by MIP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 77, p. 60-65, 2019.

SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; JADO, B. M.; ORESTE, E. Q.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; VENDRUSCOLO, C. T.; NUNES, A. M. Determinação de Cd e Pb em amostras de goma xantana por GF AAS. **Química Nova**, v. 38, p. 209-213, 2015.

SOUZA, F. de F.; SANTOS, J. C. F.; COSTA, J. N. M.; SANTOS, M. M. dos. **Características das principais variedades de café cultivadas em Rondônia**. Porto velho: Embrapa, p. 26, 2004.

SRATHERN, P. **O sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da química**. Trad. Maria Luiza X. de A. Borges. Rio de Janeiro. Editora Jorge Zahar. Rio de Janeiro-RJ, 2002.

STELMACH. E; POHL. P; SZYMCZYCHA-MADEJA. A. The suitability of the simplified method of the analysis of coffee infusions on the content of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn and Zn and the study of the effect of preparation conditions on the leachability of elements into the coffee brew. **Food Chemistry**, v.141, p. 1956-1961. 2013.

SUSEELA. B; BHALKE. S; KUMAR. A. V. Daily intake of trace metals through coffee consumption in India. **Food Additives & Contaminants**, v. 18. p. 115-120, 2000.

SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; POHL, P.; WELMA, M.; STELMACH, E.; JEDRYCZKO, D. The evaluation of the suitability of different alternative sample preparation procedures prior to the multi-elemental analysis of brews of ground roasted and instant coffees by FAAS and ICP OES. **Food Chemistry**, v. 89, p. 958-966, 2016.

TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P. CAMPOS, R. C. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, p. 1132-1144, 2002.

TELLES, C.; BOITA, E. R. F. Importância da terapia nutricional com ênfase no cálcio, fósforo e potássio no tratamento da doença renal crônica. **Perspectiva Erechim**, n. 39, n. 145, p. 143-54, 2015.

Teófilo, R.F. **Métodos quimiométricos em estudos eletroquímicos de Fenóis sobre filmes de diamante dopado com boro**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). São Paulo, 2007.

VALDERRAMA, L.; PAIVA, V. B.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Proposta experimental didática para o ensino de análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 39, p. 245–249, 2016.

VIEIRA, M. A. **Estudos de geração de vapor para técnicas de espectrometria atômica para a determinação de elementos traço em materiais geológicos em suspensão e para a especiação de mercúrio em materiais biológicos**. 2007. 119f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

WELNA, M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; POHL, P. Critical evaluation of strategies for single and simultaneous determinations of As, Bi, Sb and Se by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 167, p. 217–226, 2017.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3ª ed. Alemanha, p. 955, 1999.

YAMADA, T. Boro: será que estamos aplicando a dose suficiente para o adequado desenvolvimento das plantas. **Informações Agronômicas**, n. 90, p. 1-5, 2000.

ZHANG, Z. & WAGATSUMA, K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, p. 1247–1257, 2002.

Anexo

Anexo A

Resultados apresentados para recuperação do balanço de massa das amostras

Amostras	Al	B	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Se	Zn
C1T	89	89	115	111	108	119	116	103	117	91	98	-
C2E	109	-	101	105	108	115	114	112	98	102	98	83
C3T	89	-	97	86	99	85	99	82	112	105	116	105
C4E	98	-	112	85	105	85	118	81	115	119	119	114
C5D	119	118	115	115	115	108	116	115	100	83	115	93
C6T	119	106	104	120	89	88	109	112	109	86	87	114
C7E	117	82	109	117	117	88	116	119	83	94	107	97
C8D	118	-	89	118	119	107	119	119	118	89	95	91
C9T	100	-	119	95	97	119	83	93	117	-	101	84
C10E	118	108	108	106	82	119	100	119	114	-	96	113
M11	98	86	96	97	97	119	83	104	89	105	82	82
M12	99	119	113	119	83	116	119	100	93	87	105	117
M13	107	84	89	117	119	111	119	108	110	-	104	100
M14	88	108	116	111	119	92	119	112	117	88	105	119
M15	119	98	119	113	119	117	119	118	111	109	89	84
M21	94	83	106	113	116	117	107	113	107	104	-	80
M22	92	93	99	115	116	119	110	113	110	103	-	106
M23	101	109	117	115	116	83	116	115	113	99	118	117
M24	114	87	109	114	114	83	118	115	96	97	113	108
M25	109	99	111	116	114	117	108	115	110	100	110	107
M31	119	119	110	117	119	106	118	110	82	-	-	107
M32	94	94	119	94	111	114	118	114	106	86	-	110

Média das recuperações em %; os valores não informados estão abaixo dos limites de detecção.