

DETERMINAÇÃO DE MINERAIS EM CAFÉ CRU¹

Marcelo Antonio MORGANO^{2,*}, Luís Fernando PAULUCI²,

Dilza Maria Bassi MANTOVANI², Emília Emico Miya MORY²

RESUMO

Dois métodos de preparo de amostra foram avaliados: via seca e via úmida, para a determinação e quantificação dos minerais Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P e Zn em café cru, empregando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). As concentrações dos minerais não diferiram significativamente ao nível de 5% (Teste F) entre os dois métodos empregados. Para avaliar a exatidão dos métodos testados foi realizada a recuperação dos minerais em uma amostra de café. Os resultados obtidos pelos métodos empregando via seca e via úmida foram, respectivamente: Al = 93% e 104%; Ba = 85% e 54%; Ca = 99% e 108%; Co = 98% e 96%; Cu = 78% e 96%; Fe = 96% e 96%; K = 91% e 82%; Mg = 100% e 95%; Mn = 104% e 101%; Ni = 95% e 107%; P = 101% e 104%; Zn = 89% e 96%. O método por via seca foi empregado para a determinação dos teores de minerais em 45 amostras de café provenientes de diferentes regiões de cultivo dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Bahia. Os teores de minerais (em mg kg⁻¹) encontrados nas diferentes amostras variaram entre: Al (0,612 a 32,2), Ba (1,11 a 17,6), Ca (925 a 1889), Co (0 a 1,16), Cu (6,21 a 369), Fe (23,3 a 367), K (12252 a 17205), Mg (1526 a 2059), Mn (14,2 a 60,4), Ni (0 a 44,2), P (1172 a 1826) e Zn (3,71 a 57,0). O emprego da técnica instrumental de ICP-OES e digestão da amostra por via seca mostraram-se adequados para a determinação simultânea de elementos minerais em café, uma vez que os níveis de precisão e exatidão obtidos foram satisfatórios.

Palavras-chave: café cru; minerais; determinação; ICP-OES.

SUMMARY

MINERAL DETERMINATION IN GREEN COFFEE. Two sample preparation methods for the determination of minerals from green coffee were investigated for the purpose of methodological evaluation: ashing and acid digestion. The concentrations of minerals Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P and Zn were evaluated by the technique of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The mineral contents in green coffee did not differ significantly at the level of 5% (it Tests F) for both methodologies used. The accuracy of ashing and acid digestion were evaluated, respectively: Al = 93% and 104%; Ba = 85% and 54%; Ca = 99% and 108%; Co = 98% and 96%; Cu = 78% and 96%; Fe = 96% and 96%; K = 91% and 82%; Mg = 100% and 95%; Mn = 104% and 101%; Ni = 95% and 107%; P = 101% and 104%; Zn = 89% and 96%. The ashing methodology was used for the determination of minerals amounts from 45 samples of green coffee from the growing regions of São Paulo, Minas Gerais and Bahia states. The levels of minerals obtained in mg kg⁻¹ by ash digestion were: Al (0.612 to 32.2), Ba (1.11 to 17.6), Ca (925 to 1889), Co (0 to 1.16), Cu (6.21 to 369), Fe (23.3 to 367), K (12252 to 17205), Mg (1526 to 2059), Mn (14.2 to 60.4), Ni (0 to 44.2), P (1172 to 1826) and Zn (3.71 to 57.0). The employment of the instrumental technique of ICP-OES and digestion of the sample for ashes were shown to be appropriate for the simultaneous determination of mineral elements in coffee since the levels of precision and accuracy proved to be satisfactory.

Keywords: green coffee; minerals; determination; ICP-OES.

1 – INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de café, tendo suas principais regiões cafeeiras situadas nos Estados de São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo e Paraná. O Estado de Minas Gerais é o líder e responsável por 55,5% da produção total de café cru, seguido pelo Espírito Santo com 15,2%, São Paulo com 13,0%, Paraná com 5,5%, Bahia com 4,8% e Rondônia com 4,2%. Os demais Estados juntos produzem apenas cerca de 1,8% [9].

Existem muitas espécies e variedades de café. As espécies de importância econômica são o *Coffea arabica* e o *Coffea canephora* (conhecida como Robusta). O Brasil produz dois cultivares de café: o arábica e o robusta (também conhecido como *conillon*). O primeiro é característico dos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Paraná. O segundo é plantado, principalmente, no Estado do Espírito Santo. Na produção do café solúvel utiliza-se o café robusta, uma vez que a taxa de extração de sólidos no processo de fabricação deste café é superior ao do arábica [11].

O café brasileiro é consumido principalmente pelo seu apreciado sabor. Além disso, é utilizado na produção de chás, expresso, gourmet, *cappuccino*, *frappuccino*, balas, etc. e dele ainda pode se extrair um óleo normalmente utilizado como aditivo na indústria alimentícia. O óleo extraído do café verde atualmente é utilizado pela indústria cosmética [9].

Os cafés crus apresentam teores de 8,6 a 12,6% de proteínas, 12,3 a 14,0% de lipídeos e 3,5 a 4,5% de minerais, dependendo da variedade considerada [5, 12]. Alguns minerais essenciais para o funcionamento metabólico normal de um organismo podem ser encontrados no café cru [12]. Dentre esses, destacam-se os macrominerais Ca, K, Mg, Na, P e os microminerais Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, sendo os dois últimos citados como minerais “ultra-traços”, ou seja, elementos essenciais ao organismo em concentrações de nanogramas. O café cru ainda possui um microelemento provavelmente essencial, o Ni e também apresenta em sua composição elementos como o Al, o Ba e outros [2, 4, 8].

Devido ao Brasil ser um dos maiores produtores de café do mundo, associado ao elevado consumo da bebi-

¹ Recebido para publicação em 29/08/00. Aceito para publicação em 31/10/01.

² ITAL - Centro de Química de Alimentos e Nutrição Aplicada. Cx. Postal 139, CEP 13073-001, Campinas-SP. E-mail: morgano@ital.org.br

* A quem a correspondência deve ser enviada.

da e à necessidade de se definir valores nutricionais e comerciais, torna-se primordial a caracterização da composição química do café. Assim, este trabalho teve como objetivos: avaliar dois métodos de preparo de amostra para determinação da concentração dos minerais Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P e Zn em café, utilizando as técnicas de digestão ácida por via úmida e seca e determinar os teores de minerais em diferentes amostras de café cru, procedentes de diversas regiões de cultivo dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Bahia, com espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Amostras

As amostras de café cru foram colhidas em sítios e fazendas produtoras de café de nove cidades paulistas (Águas da Prata, Espírito Santo do Pinhal, Franca, Jariquara, Marília, Mogi Guaçu, Pedregulho, Santo Antônio do Jardim e São Manoel); treze cidades mineiras (Alfenas, Arceburgo, Borda da Mata, Cabo Verde, Carmo do Rio Claro, Coromandel, Muzambinho, Ouro Fino,

Paracatu, Patrocínio, Poços de Caldas, Rio Paranaíba e Varginha); uma cidade baiana (Brejões). Os grãos das amostras de café cru são referentes as safras de 1998 a 2000. As variedades estudadas foram: Mundo Novo, Catuaí, Catuaí Amarelo e Icatu Amarelo 3282 (Tabela 1).

As determinações dos minerais alumínio, bário, cálcio, cobalto, cobre, ferro, fósforo, magnésio, manganês, níquel, potássio e zinco foram realizadas em triplicata nas amostras.

2.2 – Método para preparação das amostras

As amostras de café cru na forma de grãos exigem moagem uniforme de modo que se tenha homogeneidade devido às características dos seus componentes químicos. Esta moagem foi conduzida em moinho de aço inox com facas de tungstênio e sistema de refrigeração, para obter-se, assim, amostras perfeitamente pulverizadas e homogêneas que passaram por peneiras com tamanho de abertura de poro de 0,84mm.

2.2.1 – Digestão por via seca (cinzas)

Foi pesado (1,0000 ± 0,0011) g de amostra de café cru em três cápsulas de platina. As amostras foram in-

TABELA 1. Identificação das amostras de café cru (safras de 1998 a 2000).

Município	Identificação da Amostra	n ^a	Variedade	Preparo ^b
Águas da Prata-SP	08, 44	2	Mundo Novo	Via Seca
Espírito Santo do Pinhal-SP	05, 06, 07, 12, 39, 42, 45, 46	8	Mundo Novo e Catuaí	Via Seca
	10, 40	2	Mundo Novo	Via Seca
Franca-SP	02	1	Mundo Novo	Via Seca
Jariquara-SP	04	1	Mundo Novo	Via Seca
Marília-SP	37	1	Mundo Novo	Via Seca
Mogi Guaçu-SP	11, 47	2	Mundo Novo	Via Seca
Pedregulho-SP	03, 26	2	Mundo Novo	Via Seca
Santo Antônio do Jardim-SP	09, 41	2	Mundo Novo e Catuaí	Via Seca
	13, 43	2	Mundo Novo	Via Seca
São Manoel-SP	01	1	-	Via Seca
Alfenas-MG	25	1	-	Via Úmida
Arceburgo-MG	30	1	Mundo Novo	Via Seca
Borda da Mata-MG	34	1	Mundo Novo e Catuaí	Cereja Descascada
Cabo Verde-MG	33	1	Mundo Novo e Catuaí	Via Seca
Carmo do Rio Claro-MG	32	1	Mundo Novo	Via Seca
Coromandel-MG	36	1	Icatu Amarelo 3282	Cereja Descascada
Muzambinho-MG	29	1	Catuaí Amarelo	Cereja Descascada
Ouro Fino-MG	35	1	Mundo Novo e Catuaí	Cereja Descascada
Paracatu-MG	15	1	Mundo Novo	Via Seca
Patrocínio-MG	16, 23	2	Mundo Novo	Via Seca
	20, 24	2	Mundo Novo	Cereja Descascada
Poços de Caldas-MG	19	1	Mundo Novo	Bóia Descascada
	21, 22	2	Mundo Novo	Via Seca
Rio Paranaíba-MG	31	1	Catuaí	Via Seca
Varginha-MG	38	1	Mundo Novo e Catuaí	Via Seca
Brejões-BA	14, 27, 28	3	Mundo Novo	Via Úmida

^a n = número de amostras.

^b **Via seca** – forma de preparo do café após a colheita onde os grãos são lavados e separados em cafés mais densos e menos densos. Bóia descascada – cafés menos densos, com maior umidade. Cereja descascada – cafés mais densos, com menor umidade. **Via úmida** – forma de preparo do café após colheita onde ocorre o despolpamento dos grãos.

cineradas em mufla à temperatura de 450°C, por 24 horas. As cinzas foram dissolvidas com 2,1mL de ácido clorídrico concentrado e diluídas em balões volumétricos de 50mL com água bidestilada. Outras três cápsulas foram utilizadas como branco.

2.2.2 – Digestão por via úmida

Foi utilizado um bloco digestor, modelo TG 040 (SARGE) com seis tubos, sendo três para as amostras e três para os brancos. Um grama da amostra de café cru foi transferido em cada tubo e, a seguir, acrescentou-se 10mL de ácido nítrico concentrado. Após 12 horas, adicionou-se 3mL de peróxido de hidrogênio. Iniciou-se o aquecimento do bloco digestor a 50°C aumentando-se a temperatura de 10 em 10°C até 120°C, em intervalos de trinta minutos. As amostras foram transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 50mL, completando-se o volume com ácido clorídrico 0,5mol L⁻¹.

2.3 – Avaliação dos métodos para preparo de amostras

Para a avaliação da exatidão das metodologias empregadas foram realizados testes de recuperação para os minerais alumínio, bário, cálcio, cobalto, cobre, ferro, fósforo, magnésio, manganês, potássio, níquel e zinco em uma das amostras de café. Para cada um dos métodos avaliados foram feitas três repetições analíticas. Para a avaliação da precisão dos dois métodos foram realizadas determinações dos minerais em uma amostra de café com cinco repetições analíticas e a precisão foi avaliada pelo coeficiente de variação (em %) obtido para cada um dos métodos. Também, foram aplicados os Testes F e t, conforme descrito em LEITE [7], para verificar se existe diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos. A avaliação de resultados discrepantes ou *outliers* foi feita utilizando o esquema dos cinco números, conforme descrito em BUSSAB, MORETTIN [1].

2.4 – Instrumentação

A quantificação dos minerais presentes nas amostras de café cru foi obtida empregando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado, através do espectrômetro simultâneo BAIRD, modelo ICP 2000 (Massachusetts, USA). Na Tabela 2 encontram-se as condições de operação do equipamento, sendo que as condições ótimas para determinação multielementar foram estabelecidas utilizando-se o elemento manganês para o canal de alinhamento do espectrômetro de emissão, conforme recomendação do fabricante.

Foi efetuada a correção de radiação de fundo para todos os elementos determinados através do software do equipamento. As curvas analíticas para cada elemento, mostraram-se lineares em toda a faixa de trabalho e cobriram as concentrações das amostras.

As soluções estoque foram preparadas a partir de soluções padrões dos metais (marcas J.T. Baker e Merck), água bidestilada e ácido nítrico grau analítico, em concentrações de 1000µg mL⁻¹ para os elementos

Al, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, 2000µg mL⁻¹ para Ba e Co, 3262µg mL⁻¹ para P e 10000µg mL⁻¹ para Ca, K e Mg. As soluções dos metais de trabalho multielementares foram preparadas em diferentes concentrações, dependendo do metal a ser determinado, em solução de ácido clorídrico 0,5mol L⁻¹, por diluição das soluções estoque. Os brancos foram preparados com solução de ácido clorídrico 0,5mol L⁻¹ em água bidestilada.

TABELA 2. Condições de operação do espectrômetro de emissão.

Potência do plasma	1,0kW
Gás refrigerante (Ar)	7,0L min ⁻¹
Gás auxiliar (Ar)	7,0L min ⁻¹
Vazão da amostra	2,1mL min ⁻¹
Altura de observação vertical ^a	19mm
Pressão do nebulizador ^b	3bar

^aacima da bobina de indução; ^bnebulizador pneumático concêntrico.

Os comprimentos de onda usados para as determinações dos minerais, os limites de detecção das curvas analíticas e os coeficientes angulares e lineares da regressão dessas mesmas curvas encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3. Comprimentos de onda, limites de detecção e parâmetros da curva analítica para os elementos estudados.

Elementos	λ (nm)	Limite de detecção (µg kg ⁻¹) ^a	Coeficientes da Regressão ^b	
			angular	linear
Alumínio	308,21	20,1	798,5	0,715
Bário	493,41	1,1	33100,7	28,530
Cálcio	317,93	6,8	1362,6	-2462,211
Cobalto	228,62	3,3	1510,0	3,150
Cobre	324,75	1,9	2747,5	-2,127
Ferro	259,94	1,2	4568,3	-59,742
Fósforo	178,28	31,2	27,4	-24,771
Magnésio	279,08	41,8	245,0	6,724
Manganês	257,61	0,4	3865,1	6,172
Níquel	231,60	5,1	1317,5	5,735
Potássio	766,49	173,7	38,6	128,667
Zinco	213,86	0,9	8960,2	6,708

^aLimite de detecção = 3 vezes o desvio padrão de 10 leituras de branco; ^bnúmero de pontos da curva analítica igual a 6. Coeficientes de correlação para todos os elementos foi igual ou maior que 0,999 com exceção para o elemento cálcio que foi 0,998.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Avaliação dos métodos de preparo de amostras

Para avaliar a exatidão dos dois métodos foram realizados testes de recuperação para todos os minerais estudados, procedendo-se os dois métodos descritos anteriormente. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 4. A recuperação obtida nas amostras utilizando a técnica de digestão ácida em béquer e digestão por via seca mostrou-se adequada para os diferentes minerais, com exceção para o elemento bário, o qual apresentou uma variação de teor obtido significativa de um método para outro, sendo que o método por via úmida apresentou nível baixo de recuperação (54%).

A precisão dos métodos empregados foi avaliada utilizando o coeficiente de variação (em %) para cinco repetições analíticas empregando-se os métodos de digestão por via seca e via úmida (Tabela 4). O método de

digestão por via seca apresentou melhor precisão nas medidas dos minerais Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, P e Zn, com exceção para os minerais Mn e Ni, para os quais o método de digestão por via úmida forneceu melhores resultados.

Para avaliar se existe diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos de preparo de amostra foram aplicados os Testes F, t [7]. Utilizando-se o Teste F, que considera a razão das variâncias, ou seja, os quadrados dos desvios padrão, verificou-se que não existe diferença significativa entre as duas precisões ao nível de 5% de confiança, com 2 graus de liberdade, pois os valores obtidos de $F_{2,2}$ (calculado) são inferiores ao valor crítico $F_{2,2}$ (tabelado) = 19,0.

TABELA 4. Comparação dos resultados obtidos na quantificação dos minerais utilizando os métodos de digestão de amostra por via seca e por via úmida.

Metodologia			
Elementos	Via Seca	Via Úmida	
Alumínio	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	7,05 ± 0,17	5,20 ± 1,90
	Recuperação ± D.P. (%)	93 ± 8	104 ± 9
	Coefficiente de Variação (%)	2,4	21,0
Bário	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	4,55 ± 0,02	4,24 ± 0,29
	Recuperação ± D.P. (%)	85 ± 2	54 ± 2
	Coefficiente de Variação (%)	0,4	6,8
Cálcio	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	1014 ± 9	954 ± 19
	Recuperação ± D.P. (%)	99 ± 2	108 ± 4
	Coefficiente de Variação (%)	0,8	2,0
Cobalto	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	0,192 ± 0,037	0,164 ± 0,032
	Recuperação ± D.P. (%)	98 ± 4	96 ± 3
	Coefficiente de Variação (%)	19,3	19,4
Cobre	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	14,4 ± 0,3	14,7 ± 0,3
	Recuperação ± D.P. (%)	78 ± 9	96 ± 2
	Coefficiente de Variação (%)	1,8	2,1
Ferro	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	39,6 ± 0,5	38,5 ± 2,3
	Recuperação ± D.P. (%)	96 ± 4	96 ± 11
	Coefficiente de Variação (%)	1,2	5,9
Fósforo	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	1465 ± 23	1380 ± 29
	Recuperação ± D.P. (%)	101 ± 4	104 ± 5
	Coefficiente de Variação (%)	1,5	2,1
Magnésio	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	1889 ± 6	1806 ± 38
	Recuperação ± D.P. (%)	100 ± 2	95 ± 2
	Coefficiente de Variação (%)	0,3	2,1
Manganês	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	21,4 ± 1,6	22,9 ± 0,5
	Recuperação ± D.P. (%)	104 ± 3	101 ± 2
	Coefficiente de Variação (%)	7,3	2,0
Níquel	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	1,10 ± 0,11	1,40 ± 0,12
	Recuperação ± D.P. (%)	95 ± 8	107 ± 6
	Coefficiente de Variação (%)	10,1	8,8
Potássio	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	16186 ± 91	15785 ± 317
	Recuperação ± D.P. (%)	91 ± 3	82 ± 1
	Coefficiente de Variação (%)	0,6	2,0
Zinco	Média ± D.P. (mg kg ⁻¹)	5,68 ± 0,22	4,93 ± 0,37
	Recuperação ± D.P. (%)	89 ± 8	96 ± 2
	Coefficiente de Variação (%)	3,9	7,5

D. P. = Estimativa de Desvio Padrão.

Para a comparação das médias foi aplicado o Teste t e verificou-se que os valores calculados são inferiores ao valor crítico t_4 (tabelado) = 3,747 da tabela t, podendo-se, então, afirmar que ao nível de confiança de 0,01, não existe diferença significativa entre as médias.

3.2 – Avaliação dos teores de minerais das amostras de café cru

O método de digestão de amostra por via seca foi escolhido para a determinação dos teores de minerais

das diferentes amostras de café pois foi o método que apresentou maior repetibilidade e exatidão.

TABELA 5. Teores médios dos minerais (mg kg⁻¹) para diferentes amostras de café cru.

Identificação da Amostra	Minerais											
	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Zn
1	6,9	4,5	1013	0,2	14,4	39,5	16175	1886	21,4	1,1	1462	5,8
2	14,8	6,2	1353	0,8	15,3	366,6	13944	1974	33,7	44,2	1320	4,5
3	9,1	2,8	1323	0,5	16,0	201,2	15221	1840	26,4	20,9	1363	6,0
4	3,1	4,1	1130	0,2	15,6	61,0	15812	1968	32,4	3,8	1374	6,7
5	20,6	6,8	1208	0,2	12,6	94,5	14717	1765	43,3	7,6	1603	6,4
6	21,6	7,0	1304	0,8	14,2	296,7	15471	1773	24,3	31,0	1683	5,8
7	19,9	9,6	1586	0,4	13,3	113,1	16242	1977	28,6	10,4	1610	6,0
8	17,0	12,3	1134	1,2	14,9	118,7	15739	1725	60,4	10,9	1486	6,2
9	16,8	11,1	1144	0,6	12,7	87,6	16397	1861	36,6	6,8	1463	6,6
10	14,5	12,8	1292	0,4	15,2	91,7	15230	1897	43,8	6,8	1470	9,9
11	25,2	13,1	1266	0,4	8,4	138,6	17003	1957	29,9	12,4	1422	6,4
12	12,4	8,5	1030	0,3	13,6	76,3	15656	1694	55,5	6,3	1529	8,2
13	17,1	4,7	1406	0,3	9,0	137,7	13348	1740	32,1	11,3	1688	6,4
14	32,2	2,0	925	0,2	15,0	83,3	14702	2050	24,6	5,3	1230	6,2
15	26,6	4,8	1363	0,6	19,8	99,2	14979	1711	27,4	6,6	1292	6,6
16	19,5	3,8	1244	0,1	16,7	51,2	15296	1792	18,5	3,5	1172	9,1
19	18,4	2,2	1889	0,2	13,7	45,9	12810	1856	30,7	1,9	1758	10,7
20	10,4	2,4	1127	N. D.	14,3	36,0	14078	1781	19,5	N. D.	1395	5,0
21	23,4	4,9	1377	0,3	16,3	39,1	15315	2059	27,6	0,8	1570	5,8
22	15,6	5,8	1412	0,4	15,9	57,9	15121	1971	33,4	2,5	1597	6,9
23	14,3	13,5	1360	0,4	14,7	39,7	14176	1807	45,3	1,6	1638	12,4
24	23,0	3,7	1655	0,3	15,2	47,6	12758	1914	56,6	1,7	1805	8,1
25	7,9	6,4	1360	0,3	368,9	67,7	15742	1856	43,5	5,4	1420	57,0
26	6,0	8,0	1276	0,2	15,0	28,6	15268	1746	37,2	0,5	1446	5,8
27	12,5	2,2	1503	0,2	219,3	93,0	12252	1725	23,3	3,6	1329	34,8
28	18,6	1,1	1307	N. D.	25,9	40,6	15880	1803	19,1	0,5	1507	7,0
29	5,6	14,3	1349	0,2	11,5	28,2	15392	1908	25,6	0,5	1534	5,5
30	5,2	9,8	1062	0,4	11,0	24,5	15253	1603	30,1	0,4	1382	3,7
31	6,0	6,2	1379	0,3	13,0	23,4	16451	1901	26,5	0,6	15054	4,3
32	12,5	6,0	1176	0,2	12,4	27,4	15225	1723	21,8	0,4	1496	5,2
33	18,0	9,7	1154	0,3	11,4	28,2	14608	1526	38,6	0,6	1426	6,0
34	12,9	6,7	1125	0,1	11,4	29,7	14095	1710	37,5	0,5	1362	4,2
35	5,9	1,7	1237	0,2	13,8	27,7	14387	1701	33,2	0,5	1428	5,5
36	5,3	17,6	1009	0,2	12,9	30,2	14929	1895	24,1	0,7	1584	5,2
37	11,3	9,3	1155	0,8	14,3	30,7	15042	1832	59,6	1,2	1449	5,5
38	0,6	5,8	1402	N. D.	11,5	33,2	13958	1893	20,3	0,8	1714	6,2
39	18,0	3,0	1179	0,1	17,1	36,4	16066	1764	50,7	0,9	1606	6,6
40	4,4	13,6	1140	0,4	16,3	23,3	17205	1814	24,6	0,4	1441	5,4
41	7,8	4,0	1012	0,1	6,21	24,5	15643	1644	38,1	0,3	1552	5,0
42	1,0	4,3	1323	0,1	11,9	29,7	14804	1744	35,8	0,7	1826	6,0
43	0,7	2,1	1336	0,4	16,3	28,5	16096	1813	41,5	0,5	1762	5,9
44	14,6	2,4	1459	N. D.	215,2	90,7	12906	1796	22,8	3,1	1290	33,7
45	6,3	2,4	1223	N. D.	15,6	28,6	16899	1921	14,2	0,1	1561	4,8
46	15,6	2,1	1138	N. D.	15,2	37,5	16370	1832	23,4	0,3	1351	7,0
47	4,0	4,8	1090	0,3	16,4	29,0	15441	1619	49,9	0,6	1340	5,9
Valor Literário [6, 10]	1,9	826	0,05	1	32	13816	1794	17			4,4	
	11,0	4000	0,35	33	140	18800	3000	60			10,0	

N. D. = Não Detectado.

Os resultados obtidos para as diferentes amostras de café cru foram comparados com valores reportados na literatura segundo KRIVAN, BARTH, MORALES [6] e TSERERITNOV *et al.* [10] e encontram-se na Tabela 5. O elemento cálcio foi encontrado em níveis próximos aos valores inferiores ($\approx 1000\text{mg kg}^{-1}$). Em doze amostras foram obtidos níveis de cobalto acima dos valores encontrados na literatura ($> 0,35\text{mg kg}^{-1}$), cobre e ferro em três regiões e zinco em quatro regiões. Os resultados obtidos para os elementos potássio, magnésio e manganês estão de acordo com os encontrados na literatura.

Observou-se que existe uma correlação entre os elementos níquel, ferro e cobalto no que se refere às altas concentrações dos mesmos obtidas nas amostras 2, 3 e 6 procedentes do Estado de São Paulo das cidades de Franca, Pedregulho e Espírito Santo do Pinhal, respectivamente. Uma outra correlação interessante, tratando-se de valores discrepantes, é a dos elementos cobre e zinco que apresentaram-se em concentrações elevadas nas amostras de números 25 (Alfenas, MG), 27 (Brejões, BA) e 44 (Águas da Prata, SP). Segundo CERVELLINI [3], pulverizações e aplicações de sulfato de zinco são realizadas em cafezais cultivados em solos arenosos. O acúmulo de sais de cobre no solo, resíduo do tratamento contra a ferrugem, pode ser incorporado ao café e causar toxidez ao homem. Desta forma, pode-se supor que os valores discrepantes ou *outliers* encontrados em algumas das amostras de café podem ser provenientes do tipo de adubação ou pulverização nos cafezais com agrotóxicos e fungicidas.

Para se avaliar os resultados obtidos quanto a concentração de minerais nas amostras procedentes das diferentes regiões dos Estados de SP, MG e BA e com diferentes formas de processamento das amostras, os resultados discrepantes ou *outliers* foram eliminados utilizando-se o Esquema dos Cinco Números [1], um método estatístico que estipula medidas resistentes de posição de uma distribuição de dados e verificou-se que a composição mineral do grão das amostras de café cru, em relação aos elementos analisados (Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P e Zn), independentemente do modo de preparo ou da região em que foram colhidas, as amostras possuem predominantemente o elemento K ($\cong 1,52\%$), sendo este seu principal macroelemento, visto que os outros estão em quantidades bem inferiores (Ca $\cong 0,13\%$, Mg $\cong 0,18\%$ e P $\cong 0,15\%$) e os microelementos analisados representam apenas 0,01% desta composição. Dentre os microelementos analisados, podemos classificá-los nesta ordem decrescente de abundância: Fe $\cong 0,005\%$, Mn $\cong 0,003\%$, Cu $\cong 0,001\%$, Al $\cong 0,001\%$, Ba $\cong 0,0006\%$, Zn $\cong 0,0006\%$, Ni $\cong 0,0003\%$ e Co $\cong 0,00002\%$.

4 – CONCLUSÕES

O método de digestão de amostra por via seca foi o mais adequado para a determinação simultânea dos minerais aqui estudados em amostras de café. Com exceção dos elementos cobre, manganês e zinco, os níveis de recuperação obtidos foram melhores quando se aplicou o método de digestão por via seca. A repetibilidade deste método foi consideravelmente melhor para os seguintes elementos: alumínio, bário, cálcio, ferro, magnésio e potássio. O método de digestão por via úmida apresentou melhor recuperação apenas na determinação dos elementos cobre e zinco. A repetibilidade deste método, avaliada pelo coeficiente de variação, apresentou valores maiores em relação aos obtidos pelo método de digestão por via seca.

Os resultados das determinações dos minerais das diferentes amostras de café procedentes de diferentes

regiões de cultivo dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Bahia, de modo geral, apresentaram níveis dos minerais concordantes com os encontrados na literatura. Em apenas algumas amostras foram encontrados níveis elevados dos elementos ferro, níquel, cobalto, cobre e zinco.

O emprego da técnica de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio indutivamente acoplado mostrou-se adequado para a determinação simultânea dos elementos minerais para as amostras de café uma vez que os níveis de exatidão e precisão foram satisfatórios.

As tabelas brasileiras de composição química de alimentos ainda apresentam grandes lacunas com relação aos teores de minerais presentes em amostras de café, assim, a contribuição deste estudo para a tabela de composição de alimentos do Brasil é de grande importância.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BUSSAB, W.O.; MORETTIN, P. Algumas Medidas Associadas a Variáveis Quantitativas. In: BUSSAB, W.O.; MORETTIN, P. (Ed.) **Estatística Básica**. São Paulo: Atual Editora Ltda, 1987. Cap. 2, p.34-39.
- [2] CAMPOS, M.A.P. Estudo Químico-Fisiológico dos Elementos Minerais: macro e microelementos. In: CHAVES, N. (Ed.) **Nutrição Básica e Aplicada**. 2ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A., 1978. Cap. 9, p.33-155.
- [3] CERVELLINI, G.S. Micronutrientes na Adubação do Cafeeiro. In: MALAVOLTA, E.; YAMADA, T.; GUIDOLIN, J.A. **Nutrição e Adubação do Cafeeiro**. 3ed. Piracicaba: Editora Franciscana, 1983. Cap.6, p.91-98.
- [4] CUNHA D.F.; CUNHA S.F.C. Microminerais. In: OLIVEIRA, J.E.D.; MARCHINI, J.S. (Ed.) **Ciências Nutricionais**. São Paulo: Savier Editora de Livros Médicos Ltda, 1998. Cap. 9, p.142-143.
- [5] DREWS, R. 1963. **Green and Roasted Coffee Tests**. Gordian-Max Rieck GmbH Publishers, Hamburg.
- [6] KRIVAN, V.; BARTH, P.; MORALES, A.F. Multielement Analysis of Green Coffee and Its Possible use for the Determination of Origin. **Microchimica Acta**, v. 110, n. 4-6, p. 217-236, 1993.
- [7] LEITE, F. Comparação de Resultados. In: LEITE, F. (Ed.) **Validação em Análise Química**. 3ed. Campinas: Editora Átomo, 1998. Cap. 15, p.73-75.
- [8] OLIVEIRA, J.E.D.; MARCHINI, J.S. Macrominerais; CUNHA D.F.; CUNHA S.F.C. Microminerais. In: OLIVEIRA, J.E.D.; MARCHINI, J.S. (Ed.) **Ciências Nutricionais**. São Paulo: Savier Editora de Livros Médicos Ltda, 1998. Cap. 8, p.133.
- [9] SAES, M.S.M.; JAYO, M. Competitividade do Sistema Agroindustrial do Café. In: FARINA, E.M.M.Q.; ZYLBERSZTAJN, D. **Competitividade no Agribusiness Brasileiro**, São Paulo, USP. 1998. v. 4, p.3,9,136.
- [10] TSERERITNOV, O. B.; PADARYAN, E.M.; ANDREEVA, E.V.; BUNEEVA, P.I. Determination of Mineral Composition of Green Coffee by Atomic Absorption Spectroscopy. **Voprosy Pitaniya**, v.31, n. 1, p.85-90, 1972.
- [11] UKERS, W.H. Cultivation and Preparation in Brazil. In: UKERS, W.H. (Ed.) **All About Coffee**. 2ed. New York: Inter-American Copyright Union, 1976. Cap. 16, p.149.
- [12] UKERS, W.H. The Chemistry of the Coffee Bean. In: UKERS, W.H. (Ed.) **All About Coffee**. 2ed. New York: Inter-American Copyright Union, 1976. Cap. 24, p. 293.