UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA- UESB

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA- PPGQUIM

Caracterização de Nutrientes em Cafés *C.arabica* L. e *C.canephora* P. Utilizando a Cromatografia de Íons

Vitória da Conquista –BA

Março 2015

Karoline Dutra do Amaral

Caracterização de Nutrientes em Cafés *C.arabica* L. e *C.canephora* P. Utilizando a Cromatografia de Íons

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Profº Dr. José Soares dos Santos
Co-orientador: Profº Dr. Douglas Gonçalves da Silva

Vitória da Conquista -BA

Março 2015

Amaral, Karoline Dutra do.

A514 Caracterização de nutrientes em cafés C. Arabica L. e C. Canephora P. utilizando a cromatrografia de íons/Karoline Dutra do Amaral.- Jequié, UESB, 2015.

62 f: il.; 30cm. (Anexos)

Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Química)-Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015. Orientador: Profº. Drº. José Soares dos Santos.

Karoline Outra do Amaral

Caracterização de Nutrientes em Cafés *C. arabica* L. e *C. canephora* P. Utilizando a Cromatografia de Íons

Banca Examinadora:

José Soares dos Santos

Douglas Gonçalves da Silva

Douglas Gonçalves da Silva

Elenir Souza Santos

Vitória da Conquista – BA

Março 2016

Vitória da Conquista, 27 de abril de 2015

Ao Programa de Pós-Graduação em Química - PGQUI

Prezados Senhores

Informo que a dissertação defendida em 06 de março de 2015 pelo mestrando Karoline Dutra do Amaral, intitulada "Caracterização de Nutrientes em Café Arabica e Canephora Utilizando Cromatografia de Íons", foi adequadamente corrigida conforme sugestões dos membros da banca.

Prof. Dr. José Soares dos Santos

(orientador)

Negro como El Diabo

Caliente como El Inferno

Puro como um Angel

! Dulce como El amor!

TAYLLERAND (1754-1838)

AGRADECIMENTOS

“O coração do sábio busca o conhecimento” Provérbios 15: 14ª

Nessa trajetória em busca do conhecimento só tenho a agradecer, Primeiramente a Deus, por me proporcionar chegar até aqui, cuidando de cada detalhe e zelando pela minha vida. Aos meus Pais Marine e Clodoaldo (in memoriam) por terem me dado à vida e por me doarem não a seres humanos, e sim a anjos. Elena e Isaias muito obrigada pelo amor, carinho, dedicação e também por todas as reclamações.

À minha madrinha maravilhosa (e sua família), por sempre cuidar, amar, mimar, acreditar e torcer por mim. Aos meus irmãos por toda força, incentivo e oração, em especial a Karen por sempre me apoiar e cuidar das minhas coisas. Aos meus sete sobrinhos lindos, inteligentes, maravilhosos e amáveis. Aos meus tios e tias, primos e primas, por todo companheirismo, boas risadas, e amor.

Ao meu namorado lindo, por todo incentivo desde o início, por ter perdido os finais de semana para estudar comigo ou ouvir todos os seminários que eu iria apresentar, por toda paciência, amor e por dividir comigo a sua família linda, agradeço ao meu sogro, sogra e cunhadas por toda atenção e incentivo nesta etapa.

Às minhas amigas “divas” Aline, Ana, Bu, Bárbara[2], Chris, Daisy, Dione, Jaqueline, Keyla, Luzia, Sulene e meu amigo Eldevan, por todo companheirismo, resenha e bons momentos.

Ao meu orientador agradeço pela confiança, por me guiar nessa etapa e por compartilhar um pouco do seu conhecimento comigo. Ao meu co-orientador Douglas por toda ajuda, conselhos, carinho, amizade e dedicação.

A todos os colegas de laboratório Kaique, Ésio, Thales, Paloma, Felipe, weline, Luiza, Yane, Marlon, Wilson, Caio, Thalita, em especial Joyce, Milena Mendes e Milena Braga por todo companheirismo e amizade nesse período.

Agradeço também aos produtores de café que doaram as amostras, em especial a Fazenda zona Norte pelo cuidado, atenção e por sempre buscar na pesquisa cientifica um melhoramento dos seus produtos.Enfim agradeço a todos que diretamente e indiretamente contribuíram para a realização deste sonho!!!

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar os parâmetros físico-químicos e iônicos de cafés de diferentes espécies por infusão, a fim de caracterizar os nutrientes presentes na matriz, comparando os valores encontrados com as diferentes espécies, processamento e armazenamento. Para este estudo foram utilizadas doze amostras, que foram nomeadas e agrupadas da seguinte forma: as amostras de café solúvel foram identificadas como CAEX, CAFO, CAMA, CADE; as de café torrado á vácuo como CAVP, CAVT, CAVB, CAVO; e os do café torrado artesanalmente CATA, CATR, CATG, CATJ.

De acordo com os resultados encontrados os cafés do grupo solúvel apresentaram maior acidez quando comparados com os outros dois grupos, contudo nenhum dos cafés apresentaram pH dentro da faixa ideal. Na analise da condutividade elétrica os cafés do grupo solúvel também obtiveram valores maiores, indicando maior presença de nutrientes do que os cafés da espécie arábica.

Como foi previsto pela determinação da condutividade elétrica que os cafés da espécie *C. canephora* apresentaram maiores concentrações de todos os íons que os da espécie *C.arabica*. Os íons maiores concentrações foram o K^+ (1162,6 mg/L e 783,5 mg/L), $PO_4^{3-(}$242,9 mg/L e 56,0 mg/L), NO^{3-} (207,6mg/L e 30,9mg/L), SO_4^{2-} (145,3 mg/L e 102,7mg/L), os que apresentaram menores concentrações foram Na^+(11,7mg/L e 1,12mg/L) NH_4^+(36,5mg/L e 5,2mg/L) e Cl^-(31,6mg/L e 12,05mg/L) para os cafés da espécie *C.canephora* e *C. arabica* respectivamente. A análise de dados estatística das componentes principais confirmou a maior presença de nutrientes no café solúvel.

Diante do proposto todos os objetivos foram alcançados, uma vez que, a técnica cromatografia de íons foi satisfatória, pois, foi possível separar e quantificar os íons estudados de forma seletiva, rápida e relativamente barata. Contudo conhecendo os nutrientes existentes no café fica mais fácil para o consumidor escolher um produto de boa qualidade e também com um valor nutricional agregado.

PALAVRAS-CHAVE: Café, Nutrientes, Cromatografia Iônica.

ABSTRACT

This work aimed to study the physical, chemical and ionic parameters of different species of coffee prepared by infusion in order to characterize the nutrients in the matrix, comparing the values obtained according to the species, processing and storage of the coffee. For this, it were used twelve samples, that were named and grouped as follows: the samples of soluble coffee were identified as CAEX, CAFO, BED, CADE; the ones of vacuum-packed roasted coffee as CAVP, CAVT, CAVB, CAVO; and the ones of handmade roasted coffee as CATA, CATR, CATG, CATJ.

The results showed that the coffees of soluble group had higher acidity when compared with the other two groups, but none of the coffees had pH within the optimal range. In the analysis of the electrical conductivity the samples of the soluble group had also higher values indicating higher presence of nutrients than the coffee of Arabica species.

As predicted by the EC analysis, canephora coffee species showed higher concentration of all ions than vacuum-packed coffee and handmade roasted coffee. The ions with highest presence were the K^+ (1162,6 mg/L e 783,5 mg/L), PO_4^{3-}(242,9 mg/L e 56,0 mg/L), NO^{3-} (207,6mg/L e 30,9mg/L), SO_4^{2-} (145,3 mg/L e 102,7mg/L) and the ones with lowest concentrations were the Na^+(11,7mg/L e 1,12mg/L) NH_4^+(36,5mg/L e 5,2mg/L) e Cl^- (31,6mg/L e 12,05mg/L) to the cafes of the species C.canephora and C. arabica respectivamente. The analysis of the main components confirmed the biggest presence of nutrients in soluble coffee.

Given all of the proposed objectives were achieved, since the ion chromatography technique is satisfactory, because it was possible to separate and quantify the ions studied selective, fast and relatively inexpensive way. However knowing the nutrients found in coffee is easier for the consumer to choose a good quality product and also with an added nutritional value.

KEY WORDS: Coffee, Nutrient, Íon Chromatography

SUMÀRIO

LISTA DE ABREVIATURAS 12

LISTA DE FIGURAS 13

LISTA DE TABELAS 14

1. INTRODUÇÃO 15

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17

2.1. História do café 17

2.2. Desenvolvimento do café no Brasil e quadro atual 18

2.3. Íons presentes no café 20

2.3.1. Nitrogênio 21

2.3.2. Potássio 23

2.3.3. Fósforo 24

2.3.4. Cálcio e Magnésio 25

2.3.6. Enxofre 27

2.3.7. Cloro 27

2.4. Parâmetros Físico-químicos 27

2.4.1. pH 27

2.4.2. Condutividade Elétrica (CE) 28

2.5Cromatografia 28

2.5.1. História da cromatografia 29

2.5.2. Cromatografia de íons (CI) 31

3. OBJETIVO 36

3.1. Objetivo Geral 36

3.2. Objetivo Específico 36

4. PARTE EXPERIMENTAL 37
4.1. Escolhas das amostras 37
4.2. Materiais e Equipamentos 37
4.2.1. Materiais e vidraria 37
4.2.2. Reagentes e soluções 38
4.3. Descontaminações dos materiais 39
4.4. Preparo de amostras 39
4.5. Análises físico-químicas 39
4.5.1. Análise de pH 40
4.5.2. Análise de Condutividade Elétrica. 40
4.6 Determinações de íons. 40
4.6.1. Cromatógrafo de íons 40
4.6.2. Soluções de referência 42
4.7. Avaliações estatísticas dos dados 42
5. RESULTADOS 44
5.1. Analises físico-química 44
5.2 Análise dos íons 46
5.3 Análise Multivariada 56
6. CONCLUSÕES 57
8. REFERÊNCIAS 59

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIC- Associação Brasileira da Indústria de Café.

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

CE- Condutividade Elétrica.

CI- Cromatografia Iônica.

INMETRO- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Crescimento do consumo interno do café. (Gráfico adaptado da Associação Brasileira da Indústria de Café)

Figura 02. Variação na quantidade de milhões de sacas de café exportado durante 10 anos.

Figura 03. Ciclo do Nitrogênio.

Figura 04. Deficiência de Nitrogênio **.**

Figura 05. Sintomas de carência de Potássio.

Figura 06. Folha descorada, um dos sintomas da falta do Fósforo.

Figura 07. Diferença entre uma folha saudável e a outra com deficiência do elemento Cálcio.

Figura 08. Folha do cafeeiro com deficiência de Magnésio.

Figura 09. Folha amarelada devido à falta de Enxofre.

Figura 10. Partes fundamentais de um Cromatógrafo de íons.

Figura 11. Quantidade de publicações referente ao termo “Ion Chromatography”

Figura 12: Aparelho que mede a condutividade elétrica.

Figura 13: Cromatógrafo de íons.

Figura 14. Representação gráfica dos valores das médias de pH.

Figura 15. Representação gráfica das médias dos valores de CE.

Figura 16. Curvas Analítica dos Ânions.

Figura 17. Curvas Analítica dos Cátions.

Figura 18. Cromatograma dos ânions, a imagem acima corresponde ao padrão e a debaixo da matriz.

Figura 19. Cromatograma dos cátions, a imagem acima corresponde ao padrão e a debaixo da matriz.

Figura 20. Valores das médias das concentrações dos ânions.

Figura 21. Valores das médias das concentrações dos cátions.

Figura 22. Analise de Componete principal.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Resultados das médias das analises físico-química.

Tabela 02. Resultado do test t para os valores de pH e Condutividade Elétrica.

Tabela 03. Resultados das médias das concentrações é expressa em mg/L dos cátions e ânions encontrados no café.

Tabela 04. Diferenças significativas dos íons entre os grupos de café.

1. INTRODUÇÃO

O café é uma bebida preparada através dos frutos do cafeeiro — que podem ser de diversas espécie sendo as de maior importância comercial as espécies *coffea arábica* e *coffea canephora* — e de diferentes processos, como o café solúvel e o torrado. O café solúvel é o resultado da desidratação do extrato aquoso do café, principalmente da espécie Canephora, visto que a taxa de extração de sólidos no processo de fabricação desse café é melhor do que a da espécie arábica. Já o café torrado é produzido através dos grãos maduros submetidos a tratamentos térmicos[19].

Um dos produtos de maior expressão econômica do país é o café e segundo dados da ABIC, o Brasil em 2013 consumiu 20,08 milhões de sacas de café. Isto é atribuído ao sabor do produto e a diversidades de receitas que podem ser feitas através dessa matéria prima. Porém, atualmente não só o sabor que tem atraído os consumidores, mas também os seus benefícios. O café é rico em minerais, tem baixo teor de gordura, possui antioxidantes, vitaminas do complexo B e é estimulante e termogênico.

Entretanto para se produzir um produto em quantidade e boa qualidade são necessários à utilização de adubação, principalmente os compostos de nitrogênio, fósforo e potássio, entre outros macronutrientes. O nitrogênio, por exemplo, é responsável pelo rápido crescimento e aumento das proteínas e da folhagem. Já o fósforo estimula o crescimento das raízes, apressa a maturação e aumenta a resistência em temperaturas baixas. O potássio, por sua vez, tem a função de aumentar resistência à doença em períodos de secas, melhorar a qualidade do fruto e ajudar na produção de amido. Contudo, muitos agricultores usam estes adubos de forma desenfreada e sem ajuda profissional, o que acaba acarretando resultados contrários aos desejados[14].

A acidez do café é um fator importante na analise sensorial, isso porque a sua intensidade possui variáveis como local de origem, estado de maturação dos frutos, tipo de colheita, forma de processamento e condições climáticas durante o período de colheita e

secagem. Segundo os estudiosos o pH ideal para o café está na faixa de 4,95-5,20, pois nessa faixa o produto apresenta um sabor menos ácido[29] .

Contudo para garantir a qualidade do café é necessário criar novas metodologias de análises mais fáceis e rápidas, criando um padrão característico do café brasileiro para que os consumidores possam obter um produto de conteúdo de mineral conhecido, podendo assim aproveitar além do sabor da bebida os seus nutrientes, desta forma também, alertar aos produtores quanto as contaminações que eles podem provocar com o uso indiscriminado dos fertilizantes.

A cromatografia de Íons é uma técnica relativamente nova que nos possibilita análise dos íons presentes nos cafés com uma boa seletividade, rapidez e baixo custo podendo assim ser empregada no cotidiano das análises de qualidade dos produtos. Este termo “Cromatografia de íons” foi criado por Small, Baumann e Stevens em 1975. Atualmente ela é empregada na determinação de ânions, na análise rotineira de sistemas aquosos, e na determinação de espécies de elementos em complexos. Essa técnica vem sendo muito utilizada devido a grande variedade de colunas de separação, diversos sistemas de eluentes e vários detectores disponíveis no mercado, e baixo custo comparada com as técnicas de ICP-OES e ICP-AES/MS[33].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. História do café

O café é uma bebida preparada através dos frutos do cafeeiro e de diferentes processos. Os frutos podem ser de diversas espécies sendo as de maior importância comercial as espécies *coffea arábica e coffea cannephora.* Apesar de o Brasil ser um dos maiores produtores de café do mundo, a sua origem não se deu em terras brasileiras e é, na verdade, rodeada de lendas.

Uma delas conta que o profeta Mahomet encontrava-se doente e sonolento, até que recebeu a visita do anjo Gabriel. Esse por sua vez trouxe-lhe uma bebida de cor escura, quente e amarga, que em pouco tempo curou os efeitos da sonolência, trazendo vivacidade e lucidez ao cérebro. Outra lenda muito popular é a do pastor Kaldi da Etiópia, que foi difundida por Faustus Naioni em 1671. Diz à lenda que em meados do século XV o pastor Kaldi começou a observar que após a ingestão de folhas de certa planta, as cabras começavam a ficar mais alegres, saltitantes e mais vivas. Levado por sua curiosidade ele resolveu também experimentar a planta, tornando-se o pastor mais inteligente, jovial e vivo daquele lugar. Logo a noticia se espalhou e chegou aos ouvidos de um monge que sofria com sonolências durante as vigílias, e que resolveu preparar uma infusão daquelas folhas, conseguindo então ficar acordado sem sacrifícios. Não demorou muito para que o segredo se espalhasse e o fruto se tornasse motivo de cobiça, sortilégios e mistério.

À parte de tantas histórias fantasiosas, sabe-se que a planta do café tem origem na Etiópia, África, de onde foi levada para a Arábia durante a invasão etíope no Ymen. Lá a planta recebeu o nome de “Kahvah” e “Cahue” e foi exportada para vários países. Em seguida foi transportada para o Cairo, no Egito, e em 1554 já estava em Constantinopla, atual Istambul, que na época era considerada um grande centro comercial.

No continente europeu, o café foi introduzido 1624, na bela cidade italiana de Veneza; porém, apenas em 1665 viria a ser aberto o primeiro café comercial na Itália. Em 1659 foi aberto o primeiro estabelecimento na França, na cidade de Marselha. Os mais famosos cafés franceses, entretanto, ficavam em Paris, pois eram freqüentados por intelectuais e artistas. O “Café Procópio” tinha como seus freqüentadores os filósofos Rousseau e Diderot; já o “café de La Regence” tinha como seus ilustres clientes Voltaire e Richelieu, dentre outros notáveis da época.

Em 1670 foi instalado na Inglaterra o estabelecimento “Virgia Coffee House”. A partir desse momento o café se propagou para Alemanha, Suíça, Dinamarca, Espanha e Portugal. Em 1706 as primeiras mudas da planta do café eram cultivadas na Holanda, no Jardim Botânico de Amsterdã.

Na América, os primeiros cafeeiros foram cultivados no Suriname. No Brasil, o café chegou em 1727 em Belém do Pará, trazido do Suriname pelo sargento-mor Francisco de Mello Palheta. Em 1728 foi levada ao Maranhão, chegando dois anos depois à Bahia. Somente em 1774 o desembargador João Alberto castelo Branco levou mudas de café para o Rio de janeiro, onde foram plantadas no Convento dos frades Barbadinhos. A partir daí foram levadas para o estado de São Paulo. Somente em 1790, entretanto, se deu inicio os plantios comerciais em Areias e no Vale da Ribeira em São Paulo[19].

2.2. Desenvolvimento do café no Brasil e quadro atual

O desenvolvimento do café no Brasil se deu de forma muito rápida. Isso porque no Brasil, o café encontrou solo fértil, mão de obra barata, (inicialmente proveniente do trabalho escravo) e condições climáticas favoráveis ao seu plantio.

O primeiro estado a plantar o café foi o Pará, mas, foi no Rio de Janeiro onde as plantações cafeeiras tomaram grandes proporções, seguindo para São Paulo, Minas gerais, Espírito Santo e Paraná. Somente no século XX, depois da crise de 29, quando os produtores buscavam a região ideal para o cultivo do café em todo Brasil, que Bahia e Rondônia se consolidavam como fortes produtores de café da região nordeste e norte respectivamente.

A partir do momento em que a produção cafeeira começava a crescer, o Brasil, principalmente a região sudeste, acompanhou esse desenvolvimento. Surgiu a modernização nos equipamentos para produção do café, ferrovias foram construídas para escoar o produto e, com o fim do regime escravagista, vários imigrantes eram trazidos para trabalhar nas lavouras, vindos principalmente da Itália.

Rapidamente o setor cafeeiro tornou-se a principal mercadoria da economia brasileira, e embora passando por crises e muitos problemas ao longo do tempo, o setor vem se mostrando forte e se mantendo em uma posição de destaque na economia brasileira até os dias de hoje[19].

Atualmente o Brasil é maior produtor de café do mundo. Porém, encontra-se longe de ser o maior exportador de café industrializado. Quem lidera esse ranking é a Alemanha – um dos países que mais compra nosso café verde – e a Itália. Esses países exportam para toda Europa, Ásia, África e América do Norte. Em relação a consumo, o Brasil tem a segundo maior mercado consumidor de café do mundo, perdendo apenas para os Estados Unidos[20].

Segundo a ABIC o ano de 2013 teve um decréscimo de 1,23% no consumo interno e isso se deve o aumento no consumo de sucos de caixa, achocolatados, produtos a base soja, entre outros, e embora esses produtos tenham menor consumo entre as famílias brasileiras, esses são setores que vêm crescendo e concorrendo com o café. O ano de 2013 foi o primeiro em um período de 10 anos a ter uma queda na evolução do consumo interno do café, como mostra o gráfico adaptado abaixo:

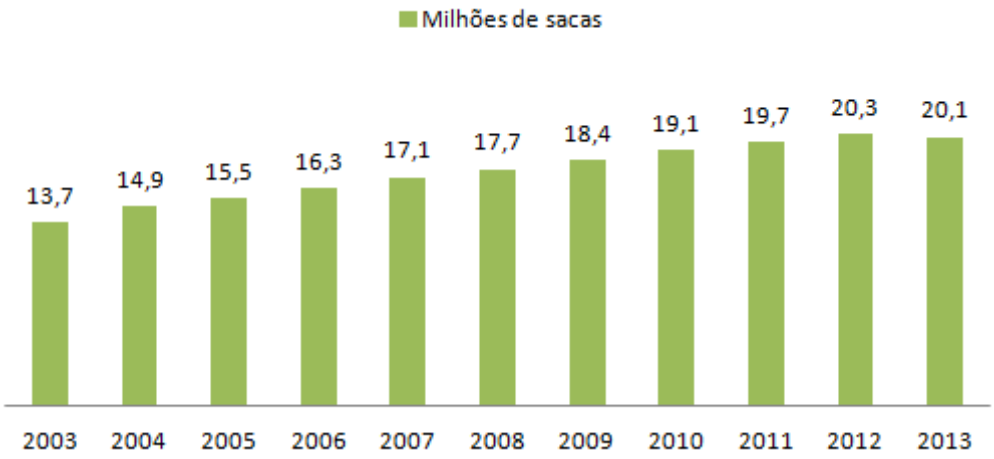


Figura 01. Crescimento do consumo interno do café. (Gráfico adaptado da Associação Brasileira da Indústria de Café)

O setor de exportação ao longo de 10 anos teve altos e baixos. O ano de 2013 teve um crescimento significativo em relação a 2012, como mostra o gráfico adaptado 02, com dados da ABIC.

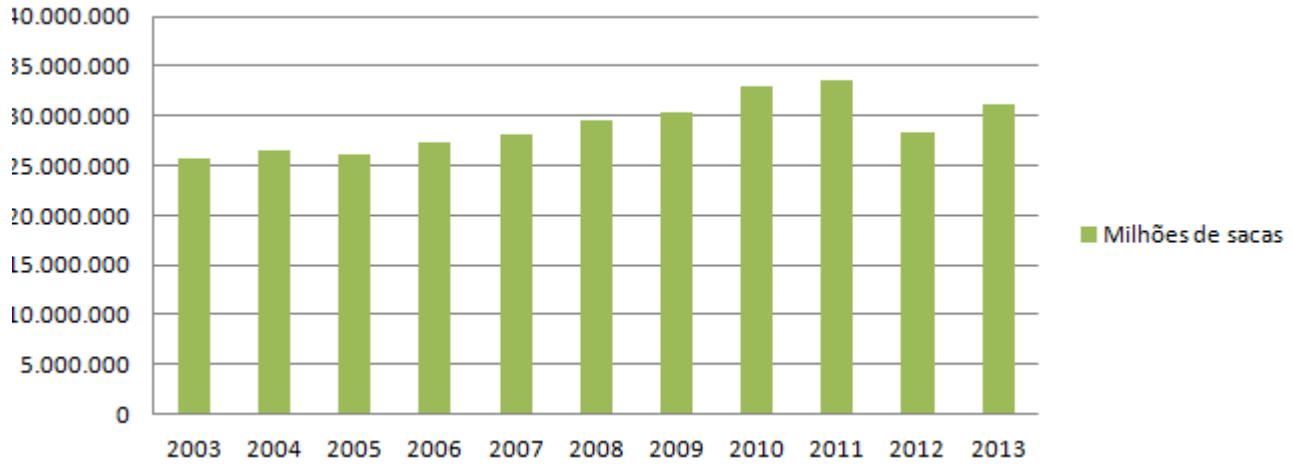


Figura 02. Variação na quantidade de milhões de sacas de café exportado durante 10 anos.

2.3. Íons presentes no café

Para o cafeeiro se desenvolver e ter bons resultados nas colheitas são necessários vários fatores. Entre eles estão temperatura, altitude, chuva e adubação. Como o cafeeiro tem origem nas montanhas da África, para se ter um bom desenvolvimento é necessário ser plantado em terrenos com uma altitude entre 1000 e 2500 metros acima do nível do mar, ter uma temperatura de 18℃ a 21℃, com precipitação su perior a 1600 mm intercalada com período de 3 á 4 meses de seca e um solo fértil capaz de fornecer os nutrientes necessários para a planta [31].

O nitrogênio, fósforo e potássio são elementos encontrados nos solos que juntamente com o ar, água e gás carbônico compõe a matéria prima necessária para a fabricação das

demais substâncias essenciais para as plantas. Existem, no entanto, outros elementos que as culturas exigem em quantidades relativamente menores como: Magnésio, cálcio, enxofre, cloro, ferro, boro, zinco, manganês e molibdênio. Nem sempre o solo tem nutrientes suficientes para a planta e neste caso é necessária a adubação. A adubação é uma forma de fornecer macro e micro nutrientes para as plantas.

O primeiro passo para adubação é o conhecimento prévio do solo. Essa analise permite o conhecimento de todos os nutrientes presentes e ausentes no solo. Após essa etapa é possível escolher o tipo de fertilizante necessário para aquele determinado solo [14].

2.3.1. Nitrogênio

O nitrogênio é o elemento que está relacionado aos mais importantes processos fisiológicos da planta como a fotossíntese, respiração e desenvolvimento das raízes, absorção de outros nutrientes, síntese de vitaminas, hormônios, coenzimas, alcalóides e outros compostos.

Apesar de o nitrogênio estar disponível na atmosfera, ele não é absorvido pelas plantas. Uma das maiores fontes deste elemento é a matéria orgânica. Esse processo, porém, não é tão simples, pois ele necessita de um micro-organismo para fazer a mineralização; ou seja, transformar o nitrogênio orgânico em nitrato, uma vez que as raízes absorvem somente nitrato esse processo é chamado de clico do nitrogênio como mostra a figura baixo:

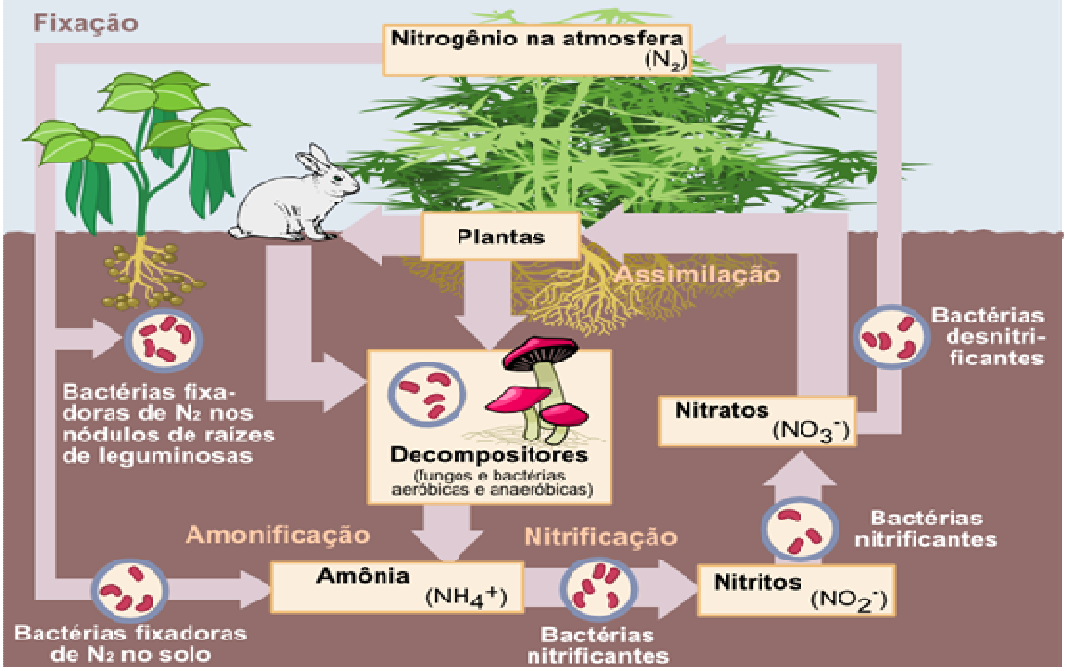


Figura 03. Ciclo do Nitrogênio.

A mineralização ocorre em três etapas como pode ser visto abaixo[13]:

Aminação: Proteínas e compostos afins + Digestão enzimática → $R\text{-}NH_2$+ CO_2+ energia + Outros produtos

Amonificação: $R\text{-}NH_2$+ H_2O → NO_3+ R-OH + energia

Nitrificação: $2NH_4$+ $3O_2$ → $2NO_2^-$ + $2H_2O$ + $4H^+$

$2NO_2^-$ + O_2 → $2NO_3^-$

Na falta do nitrogênio as folhas ficam amareladas e se desprendem dos galhos, mas em excesso este atrasa a maturação do fruto e altera a qualidade da bebida. A figura abaixo mostra a folha do cafeeiro com ausência de Nitrogênio[14].

Figura 04. Folha amarelada sintoma da deficiência de Nitrogênio na folha do cafeeiro.

2.3.2. Potássio

O potássio é o macronutriente em maior quantidade nas culturas e de extrema importância para as plantas, pois ele tem a função de regular a quantidade de água. Isso ocorre, pois, a absorção da água na célula se dá pelo tecido, que é uma conseqüência da absorção do Potássio [31].

A carência de Potássio nas plantas resulta na diminuição da colheita. As folhas mais velhas ficam com as bordas escuras e a planta fica mais vulnerável ao ataque das pragas.

Embora o Potássio seja um macronutriente já contido no solo, a adubação potássica é muito requerida, pois, o íon Potássio devido ao seu tamanho, tem dificuldade de se ligar a outros componentes presentes do solo, logo, ele é facilmente lixiviado. Abaixo encontra-se uma figura de uma planta com deficiência de Potássio [7].

Figura 05. Sintomas de carência de Potássio.

2.3.3. Fósforo

O Fósforo é o terceiro elemento em maior quantidade no solo. Quando comparado com o Nitrogênio e Potássio, porém, dos três elementos majoritários o P é o elemento da qual a planta necessita de menor quantidade.

A deficiência do Fósforo no solo ou na planta é refletida diretamente na diminuição da colheita assim como o Potássio. Outros sintomas são visíveis, no entanto, como a falta de desenvolvimento dos frutos e as descoramento das folhas. Essa característica pode ser vista na figura 06.

Figura 06. Folha descorada, um dos sintomas da falta do Fósforo.

O Fósforo é responsável pelo crescimento das raízes, apressa a maturação, estimula o florescimento, a formação das sementes e aumenta a resistência a temperaturas extremas [14].

2.3.4. Cálcio e Magnésio

Segundo Malavolta, para se cultivar o café o solo tem ter uma faixa de pH compreendido entre 6,0 e 7,0. Todavia, na maioria das vezes o solo está acidificado, o que significa grandes quantidades de íons de Hidrogênio, Alumínio e Manganês e poucas quantidades de cálcio, magnésio e potássio. Isso ocorre durante o período de chuva, pois á água da chuva ao tocar o solo fornece os íons H^+, e pelo processo de troca iônica esses íons ocupam os lugares do Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^+, deixando somente os íons de Al^{3+} e o Mn^{2+}. É possível, contudo, corrigir a acidez do solo com a calagem e a gessagem.

Calagem é o nome dado à introdução do calcário no solo. Após a introdução várias reações químicas ocorrem neutralizando o solo, como segue abaixo:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- + 2OH^-$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Nessa reação além de neutralizar o solo, esse tipo de correção ainda fornece o cálcio e o magnésio para as plantas. O cálcio é responsável pela estrutura da planta, ou seja, ele integra a parede celular das plantas. Na sua ausência o crescimento da planta fica comprometido, e em altas doses os frutos apresentam formação celular pequena. A figura abaixo mostra a diferença de uma planta sem deficiência de cálcio e uma com deficiência [32].

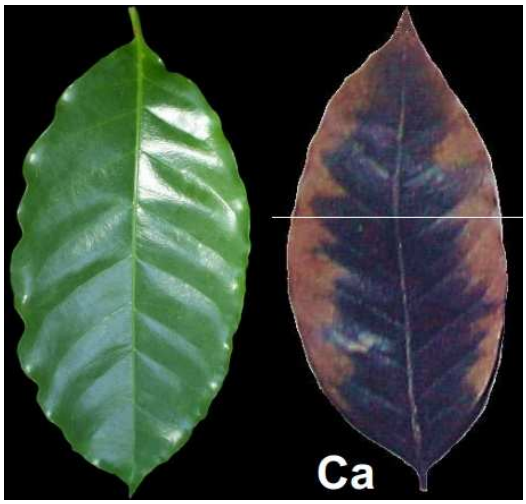


Figura 07. Diferença entre uma folha de cafeeiro saudável e a outra com deficiência do elemento Cálcio.

O Magnésio é um elemento que é necessário em poucas quantidades pelo cafeeiro, entretanto, tem muitas funções importantes, pois, ele é parte essencial da clorofila, ajuda na produção do açúcar e dos óleos, e auxilia a mobilidade do fósforo, na sua ausência o solo fica mais ácido, e nas folhas do cafeeiro próxima aos frutos aparecem manchas amareladas, como pode ser vista na imagem abaixo[14]:

Figura 08. Folha do cafeeiro com deficiência de Magnésio.

2.3.6. Enxofre

O Enxofre é um elemento essencial na vida das plantas, pois ele é responsável por manter a cor verde das plantas, ele participa da composição de todas as proteínas vegetais, estimula à formação das sementes e dá vigor as plantas. Em sua ausência o crescimento fica comprometido, as folhas mais novas ficam amareladas e os caules mais curtos. Abaixo é possível observar as folhas do cafeeiro com falta de enxofre[14]:

Figura 09. Folha amarelada devido à falta de Enxofre.

2.3.7. Cloro

O cloro é um micronutriente, ou seja, é um elemento do qual a planta necessita em pequenas quantidades. O Cloro, apesar de ser pouco absorvido, tem um papel importante na fotossíntese e deixa a planta mais resistente no período de seca[14].

2.4. Parâmetros Físico-químicos

2.4.1. pH

O pH é conceituado matematicamente como: pH= –log[H+], ou seja, é o logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio em uma solução. Essa medida tem uma utilidade na determinação de acidez ou basicidade de um meio aquoso.

A potenciometria de pH é uma das técnicas analíticas mais comumente usadas e isso se deve ao baixo custo do equipamento e de sua manutenção, à disponibilidade comercial dos eletrodos de vidro, ao fato de apresentar uma boa repetibilidade e reprodutibilidade e é de ser de fácil operação.

O Eletrodo de vidro é o eletrodo mais indicado para determinação dos íons hidrogênio. Isso se deve ao fato dele apresentar poucas interferências. Alguns erros podem afetar as medidas de pH, esses erros são: o erro ácido, que ocorre quando o valor registrado pelo eletrodo de vidro tem a tendência em ser maior quando o pH< 0,5; e o erro alcalino, que acontece quando o eletrodo fica sensível a íons alcalinos, levando a uma leitura mais baixas em valores de pH>9. Outro problema que afeta a precisão da medida é a falta de hidratação no eletrodo, a calibração feita com soluções tampões com concentração errada e a variação de potencial de junção, sendo esses tipos de erros possíveis de serem corrigidos [33].

A analise de pH é um parâmetro importante na qualidade do café, isso porque a sua acidez possui diferentes variáveis como local de origem, estado de maturação dos frutos, tipo de colheita, forma de processamento e condições climáticas durante o período de colheita e secagem. Segundo os estudiosos o pH ideal para o café está na faixa de 4,95-5,20, pois nessa faixa o produto apresenta um sabor menos ácido [28].

2.4.2. Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica mede a capacidade de uma solução aquosa conduzir uma corrente elétrica devido à presença de íons, sendo que o valor da medida pode ser diferente devido a temperatura e a concentração total da substância ionizada. Ela é expressa com diferentes unidades. A unidade oficial pelo S.I é o Siemes por metro (S/m) [22].

No café a condutividade elétrica tem um papel fundamental na analise sensorial, isso porque a CE está relacionada com os possíveis danos nas membranas celulares do café no processo deteriorativo durante a secagem, o que acaba acarretando um sabor indesejável na bebida [24].

2.5Cromatografia

A cromatografia é uma técnica de separação baseada nas diferenças de velocidades nas quais as substâncias são transportadas através de uma fase estacionária por uma fase móvel, que pode ser líquida ou gasosa.

A técnica cromatográfica pode ser classificada em duas: Planar e em coluna. A cromatografia planar se difere da de coluna por sua fase estacionária, que está suportada sobre uma placa plana ou nos poros de um papel, enquanto a em coluna é mantida em um tubo estreito. A fase móvel do método planar só pode ser um líquido, enquanto a de coluna pode variar entre líquido, gás e fluxo super crítico [33].

2.5.1. História da cromatografia

Os métodos de separações como filtração em areia, destilação, amalgamação, extração por solvente, dentre outros, têm sido usados por gregos, egípcios, alquimistas ao longo da história, mas o termo cromatografia só foi estabelecido pelo botânico Russo Michael S. Tswett no início do século XX. Antes disso muitos estudos envolvendo técnicas de cromatográficas já vinham sendo desenvolvidas, porém não era conhecido seu mecanismo de processo.

Os primeiros estudos sobre adsorção são datados do século XVI. Esse processo descreve o preparo do vinho branco a partir do vinho tinto. O farmacêutico Johann Rudolf Glauber usou um sólido, que provavelmente foi um tipo de solo, para a fabricação do vinho branco.

Relatos do uso da adsorção podem ser encontrados inclusive na Bíblia, em uma passagem de Êxodos. Após a travessia do mar vermelho em meio ao deserto a população estava sedenta, quando eles encontraram um pequeno lago de água amarga. Moisés então pede um sinal a Deus e ele o responde. Moisés pega alguns galhos de árvores que cresciam junto à margem e os joga na água. Após esse processo a água se torna possível de ser ingerida. Esse lugar atualmente é chamado de “Marah” que significa água Amarga. A explicação para esse ocorrido é que alguns cátions e ânions presentes na água foram trocados com os dos galhos.

Outro texto que descreve o processo de troca iônica é um dos escritos de Aristóteles a “Problemática”. Nesse documento ele discorre sobre o uso de filtros de areias em jarras para a purificação da água do mar, e conclui que a cada nova porção é necessária uma nova jarra.

Em meados do século XVI, Sir Francis Bacon também estudou métodos para obtenção de água pura através de areia. Para isso era necessário cavar um poço com a profundidade maior que a do nível do mar, pois quando a maré baixasse a água sem sal ficava armazenada nesse poço.

Em 1739 o Dr. Stephen Hayes, apresentou um trabalho a Sociedade Real da Grã Bretanha, onde era possível purificar a água salgada com uma determinada rocha, mas que o rendimento desse experimento era no máximo de um litro de água.

O pesquisador F.F. Runger, em 1834 desenvolveu as primeiras separações em modo circular para a identificação da composição dos sais inorgânicos. Este trabalho lhe rendeu um livro.

O professor J. Thomas Way e seu orientando H.S. Thompson em 1850 publicaram os resultados das pesquisas realizadas com diversos solos, na tentativa de remover a amônia do esterco líquido. Em 1852 em uma reunião da Sociedade Real de agricultura da Inglaterra outro trabalho do professor Way foi apresentado, porém, neste ele estudou soluções além das originadas com o esterco, e também propôs o mecanismo de troca de espécies. Esses resultados despertaram grande interesse por esse tipo de estudo entre os pesquisadores da época.

Nesta mesma época os pesquisadores C.F. Schönbein e F.Goppelscröder estudaram as separações feitas em tiras de papel, aplicando um tipo de desenvolvimento ascendente, e concluíram que os compostos subiam por ação capilar.

Em 1889 uma nova técnica de separação foi descrita por Beyerlink. Essa separação consistia no mesmo método circular com água, porém era introduzida uma camada de gelatina que por sua vez era espalhada sobre uma placa de vidro.

No início do século vinte, o Dr. Robert Gans começou os estudos com as zeólitas naturais e sintéticas. Ele utilizou o silicato de alumínio pra diminuir dureza da água, sintetizando uma zeólita de silicato de alumínio e sódio que denominou de “Permutit”. Essa

zeólita tinha a função de purificar a água. Devido à sua eficiência, foi comercializada no ano de 1906.

Contudo somente em 1906 o pesquisador Michael S. Tswett publica detalhadamente seu trabalho, descrevendo o processo para a obtenção dos extratos contendo a clorofila. Nesse trabalho ele escreve quais materiais e reagentes foram utilizados, concluindo que os melhores sólidos foram o carbonato de cálcio, a inulina e a alumina para as separações dos pigmentos extraídos das folhas de plantas. Ele também interpretou que as substâncias mais atraídas pelos sólidos forçavam as menos atraídas a percorrer maiores distâncias na coluna.

Após tantos experimentos, vários autores denominam o século XX como a era da cromatografia, o que se deve ao fato desta técnica ter recebido muita importância em diversas áreas da ciência [4-5].

2.5.2. Cromatografia de íons (CI)

A cromatografia de íons é uma técnica baseada em uma reação química entre os íons de uma solução e uma substância sólida contendo grupos funcionais. Estequiometricamente esses íons são fixados aos sólidos por atração eletrostática.

Apesar de haver muitos estudos ligados a troca iônica, a cromatografia de íons, Foi somente estabelecida em 1975, quando os pesquisadores Small, Stevens e Baumann introduziram a detecção por condutividade, combinada com um método químico que reduz a condutividade.

Essa técnica é muito utilizada para determinação de ânions em sistemas aquosos, para analises das espécies de elementos em complexos, especiação de compostos aniônicos e também tem aplicação no controle de ultraços em processamento de reagentes ultrapuros usados nas indústrias de semicondutores. Já para os cátions tem uma importância na determinação dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e na determinação de nitrogênio amoniacal em águas. Essa pouca aplicabilidade para os cátions se deve o fato de que existem outras técnicas com alta eficiência, como a espectrometria de absorção, que realiza as análises com alta sensibilidade e seletividade [16].

As determinações dos íons por cromatografia iônica consistem basicamente em 05 fases: injeção da amostra, transporte, separação, detecção e análise de dados.

A injeção da amostra no equipamento é feita por meio de uma seringa. Após essa etapa a amostra é carreada com a ajuda do eluente até coluna. O eluente é escolhido de acordo com o analito.

Se o analito for um ânion, os eluentes mais utilizados são os hidróxidos alcalinos, porém, o íon hidróxido é um eluente muito fraco que só pode ser usado em altas concentrações. Os tampões carbonatos também são muito requeridos, isso porque são eluentes mais forte por isso permitem trabalhos com sistema de eluição mais flexíveis. A força deste eluente está relacionada as espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} que encontram-se na forma ácida após a supressão química, dissociando apenas uma pequena fração. Outras alternativas são os aminoácidos e os boratos. Entretanto se o analito estudado for um cátion é recomendado o uso de ácidos minerais e ácidos orgânicos fracos como eluente.

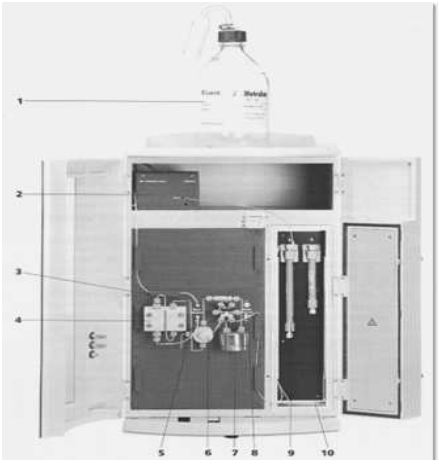
A separação do analito ocorre na coluna, pelo processo químico de troca iônica. Vários materiais orgânicos e inorgânicos como Sílica gel modificada, vidro, zeólitas, óxidos metálicos, derivados de celulose, resina de polímeros orgânicos modificados e sais inorgânicos vêm sendo utilizados como recheio dessas colunas. O que torna esses materiais úteis para cromatografia iônica são grupos trocadores de íons presentes em suas superfícies.

Atualmente dois tipos de fases estacionárias vêm sendo utilizada na cromatografia de íons: a de trocadores de íons de superfície funcional e a de trocadores de íons peculiares, ambas diferindo em seus princípios. Na de trocadores de íons de superfície funcional, como o próprio nome sugere, os grupos funcionais estão na superfície do polímero ou nos poros. Esse material tem partículas muito pequenas ligadas a partículas maiores centrais. Essas ligações podem ser mecânicas, ou do tipo de interações eletrostática ou hidrofóbica. Já a de trocadores de íons peculiares tem maiores capacidades de separações dos íons cromatográficos. Isso porque tem vias de difusão curtas, resultando em uma excelente transferência de massa, oferecendo, entretanto, uma menor estabilidade química nas fases de separação quando comparadas a dos materiais funcionalizados [16].

As resinas trocadoras de cátion e ânion são compostas por grupos ácidos e bases respectivamente. Nas resinas catiônicas são mais utilizados os ácidos fortes como o ácido

sulfônico ligado a uma cadeia polimérica, os ácidos fracos também são empregados principalmente os com os grupos carboxílicos ligados a matriz de polímeros [33]. Já as resinas trocadoras aniônicas são compostas por íons amônio ligados a uma cadeia de polímeros. Esse tipo de trocador com o grupo de nitrogênio é praticamente o único utilizado para determinação de ânions e isso se deve a sua estabilidade química e a infinidade de substituintes que podem ser trocados com o átomo de nitrogênio. Há vários grupos importantes em cromatografia de ânions como: TMA trimetilamina, TEA trietanolamina, DEMA dietanolmetilamina, EDMA etildimetilamina e o DMEA dimetiletanolamina [16].

A detecção dos íons em um cromatógrafo baseado em supressores é realizada por um detector de condutividade. Este tipo de detector apresenta uma ótima sensibilidade, tem baixo custo de manutenção, é de fácil operação e é universal para espécies carregadas. Por oferecer tantas vantagens esse detector é considerado um detector ideal. No inicio de sua utilização o detector por condutividade não oferecia uma boa sensibilidade, o que se devia ao fato de que a concentração necessária para eluição da maioria dos íons serem muito alta. Como consequência a condutividade da fase móvel se sobrepunha a condutividade do analito. Somente em 1975 o problema foi resolvido com a introdução da coluna supressora do eluente. Essa coluna tem a função de converter os íons do eluente em uma espécie molecular com ionização limitada, sem interferir na condutividade dos íons do analito. Na figura 09 encontram-se as partes fundamentais de um cromatógrafo de íons [33].



1. Frasco de eluente
2. Detector de condutividade
3. Válvula de injeção
4. Bomba de alta pressão
5. Degaseificador do eluente
6. Válvula de purga
7. Amortecedor de pulsação
8. Degaseificador da amostra
9. Coluna de separação
10. Coluna termostática

Figura 10. Partes fundamentais de um Cromatógrafo de íons.

A cromatografia de íons é uma técnica relativamente nova na qual concorre com muitas técnicas já estabelecidas como, por exemplo, a absorção atômica, entretanto possui

muitas vantagens por isso sua utilização vem crescendo a cada ano, ela é uma técnica rápida, pois consegue determinar vários íons em poucos minutos, apesar do equipamento ter um custo elevado assim como todos os equipamentos analíticos, o valor separadamente por análise é barato, isso porque utiliza como eluente, regenerante e soluções de referência reagentes de baixo custo, é uma técnica de fácil automação, consegue determinar nitrogênio amoniacal e muitos ânions, contudo oferece uma desvantagem que é o preparo da amostra, uma vez que, a amostra não pode conter nenhum sólido sem solução.

Por oferecer muitas vantagens vários pesquisadores de diversas áreas vem utilizando a cromatografia de íons com diversos tipos de matrizes e obtendo resultados favoráveis. Nas bases de dados Scopus e Web of Science o termo “Ion Chromatography” são citados 2423 e 1809 respectivamente ao longo desses últimos cinco anos como pode ser visto na figura abaixo:

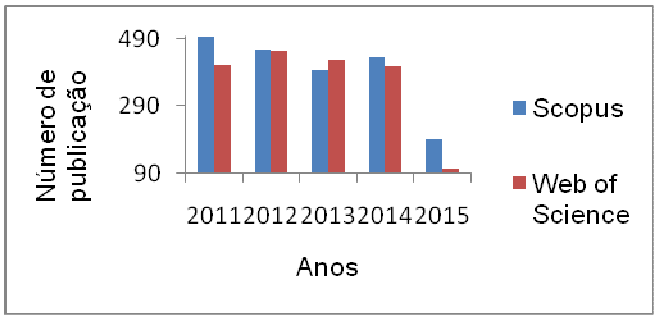


Figura 11. Quantidade de publicações referente ao termo “Ion Chromatography”

Os pesquisadores GONÇALVES, M. E. P. et al, validaram um método simultâneo para determinação dos íons brometo e bromato por cromatografia iônica [9].

TRIFIRÓ, G. et al determinaram os cátions em sucos e polpas de fruta por cromatografia iônica e concluíram que a técnica da CI se mostrou favorável para o controle de qualidade nas indústrias de sucos de frutas [34].

ROSA, J. S et al. Desenvolveram um método de analise de vitamina C em alimentos usando a Cromatografia liquida com uma coluna de troca iônica e constatou que a mesma é mais eficiente para matrizes complexas e baixos teores do analito [27].

GONÇALVES, R. S.S. et al. Determinou nitrogênio em solo utilizando o método de Kjeldahl e cromatografia iônica e constataram que os métodos Kjeldahl/ cromatografia de íons é muito mais rápido, e não usa reagentes tóxicos como o kjeldahl/ indofenol [10].

MONTEIRO, L. R. et al. Caracterizou águas salinas e salobras por cromatografia de íons. Neste trabalho foram estudados sete ânion (PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, NO_2^-, NO_3^-, Br^- e F^-) e seis cátions (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} e NH_4^+) Concluindo que foi possível determinar esses íons nas matrizes estudas no tempo inferior as técnicas convencionais com reprodutibilidade e sensibilidade comparadas com os métodos internacionais para adotados para este tipo de matriz, tornando essa técnica interessante na avaliação da composição de amostras salinas e salobras [17].

FONTENELE, A. P. G. et al. Avaliou os metais traços e os íons majoritários em água de chuva na cidade de São Paulo no período de dezembro á janeiro de 2003, as amostras foram coletadas no centro e apresentaram concentrações médias de chumbo, cádmio e cobre de 1,33, 8,52 e 49,5 nmol L-1, respectivamente, entre os íons majoritário estava o NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} e Ca^{2+} com os seguintes valores 37,1, 20,1, 11,9 e 10,8 mmol L^{-1} [8].

SILVA, R. L. B. et al. Estudou a contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e as possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil e concluíram que após dois anos do vazamento do tanque que armazenava a gasolina, dos dez poços estudados apena dois estavam com os valores de acima do permitido pela portaria 1.469/2000 do Ministério de Saúde que é de 5µg.L-1 e outros quatro pontos(05,07,08 e 09) estavam contaminados com nitrato com concentração média de 13,95; 29,55; 22,55 e 37,55 mgL^{-1} [30].

SOUZA, M. M. Avaliou da influência das atividades agrícolas nas características de méis de *Apis mellifera* produzidos no Estado da Bahia utilizando Cromatografia de Íons e Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite, concluindo que o K^+ foi o Cátion que apresentou maior concentração seguindo do Na^+, Ca^{+2}, Mg^{+2} e NH_4^+ , entre os ânions o Cl^- obteve elevada concentração dos demais ânions PO_4^{-3} , SO_4^{-2}, NO_2^-, NO_3^- [32].

MIRLEAN, N. et al. Estudou o impacto causado pelas industrias na composição química das águas subterrâneas com enfoque de consumo humano, neste trabalho ele estudou os seguintes íons: F^-, Cl^-, NO_2^-, NO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e obteve as concentrações médias de: 2,10; 20,49; 0,11; 14,83; 11,69; 24,75; 25,97; 0,80; 12,56; 41,43; 7,56 mgL^{-1} respectivamente [15].

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

Estudar os parâmetros físico-químicos e iônicos de cafés de diferentes espécies por infusão a fim de caracterizar os nutrientes presentes na matriz, comparando os valores encontrados com as diferentes espécies, processamento e armazenamento.

3.2. Objetivo Específico

- ✓ Estudar através das analises físico-químicas e Iônicas as diferenças entre os cafés das espécies *Coffea Canephora* e *Arabica.*
- ✓ Interpretar os dados através de programas estáticos multivariados, com o intuito de promover a avaliação dos parâmetros capazes de promover a correlação, caracterização e classificação das amostras de café.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Escolhas das amostras

Todas as amostras foram adquiridas no comércio de Vitória da Conquista, Bahia. Para as análises, foram utilizadas quatro amostras de café solúvel, sendo elas classificadas como: extra forte, forte, matinal e descafeinado; quatro de café torrado embalado a vácuo e quatro de café torrado artesanalmente de diferentes temperaturas e origens.

As amostras de café solúvel foram identificadas como Café extra forte (CAE); Café forte (CAFO); Café matinal (CAMA); Café descafeinado(CADE). O grupo do café torrado vácuo foram nomeados como Café a vácuo seguida da primeira letra da marca do produto CAVP, CAVT, CAVB, CAVO; e os do grupo torrados artesanalmente foram descrito como Café torrado com a última letra da sigla sendo o nome do produtor do café CATA, CATR, CATG, CATJ. Todas as amostras foram mantidas em suas próprias embalagens, em local seco e arejado até o momento das análises.

As determinações foram realizadas em triplicatas. Para o tratamento estatístico e os cálculos matemáticos foram utilizados os softwares SPSS 15, "*Statistica 7.0*." e "Excel 2003".

4.2. Materiais e Equipamentos

4.2.1. Materiais e vidraria

- ✓ Balão volumétrico: 10, 25, 50, 100 mL;
- ✓ Pipeta volumétrica: 2, 5, 10 mL;
- ✓ Micropipetas: 250 µL;
- ✓ Ponteiras para micropipetas: 1000 µL;
- ✓ Béqueres: 100 e 150 mL;
- ✓ Erlenmeyer: 250 mL;
- ✓ Espátula;

- ✓ Tubo Falcon de 50 mL
- ✓ Pissete: 1000 mL;
- ✓ Papel filtro quantitativo Whatman, nº 42;
- ✓ Filtro com membrana 0,45 µm;
- ✓ Seringa – 5 e 10 mL.

4.2.2. Reagentes e soluções

- ✓ Solução de referência de KCl, 146,7 µs cm-1± 0,5% (25 ºC) da CAAL para Condutivímetro;
- ✓ Solução tampão com pH 5,0 e 7,0 para o pHmetro (Nuclear);
- ✓ Solução de referência de K^+ (Ecibra, 98,6%);
- ✓ Soluções de referência de Na^+ e Ca^{+2} (Nuclear, com grau de pureza de 98 e 99%, respectivamente);
- ✓ Solução de referência de Mg^{+2} (Synth, 99,8% de pureza);
- ✓ Soluções de referência de NH_4^+, Cl^-, PO_4^{-3} e SO_4^{-2} (Vetec, com níveis de pureza 99,5, 97, 98 e 99%, respectivamente),
- ✓ Solução de referência de NO_3^- (Cinética 99%);
- ✓ Solução de referência de NO_2^- (Isofar, 97%).

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada, obtida pelo Sistema Ultrapurificador de Água Millipore, modelo Milli -Q Gradient A10.

4.2.3. Equipamento

- ✓ Balança Analítica, Monobloc - modelo PB 303;
- ✓ Lavadora Ultra-Sônica - Modelos USC-1800A e USC-1800;

- ✓ Sistema Ultrapurificador de Água, Millipore - modelo Milli -Q Gradient A10;
- ✓ pHmetro de Bancada, Digimed – modelo DM 20;
- ✓ Condutivímetro Microprocessado Bancada, CAAL - modelo CD-820;
- ✓ Cromatógrafo de Íons Professional Metrohm IC 85.

4.3. Descontaminações dos materiais

As vidrarias e os tubos falcon que foram utilizados nos procedimentos de análises foram descontaminados com uma solução de HNO_3 10% v/v por 24 h e posteriormente enxaguados diversas vezes com água deionizada ultrapura.

4.4. Preparo de amostras

Para as determinações de íons, pH e condutividade elétrica, as amostras foram preparadas com água deionizada, à temperatura de 70℃ pelo método de infusão. Os cafés solúveis do tipo extra forte, forte, matinal e descafeinado foram preparados de acordo com as instruções do fabricante, ou seja, 5,000 g do pó do café dissolvidos em 50 mL de água. Já os cafés do tipo a vácuo e torrado foram preparados com 6,000 g, dissolvidos em 130 mL de água, filtrados em um funil com papel quantitativo Whatman, nº 42. Todas as amostras após preparadas foram acondicionas em tubos falcon e armazenadas sob refrigeração a 4℃ até o momento da análise.

4.5. Análises físico-químicas

As análises físico-química dos cafés consistiram de parâmetros em termos de potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica (CE).

4.5.1. Análise de pH

Os valores de pH foram determinados pelo método da potenciometria direta, utilizando um pHmetro (modelo DM20) acoplado a um eletrodo combinado de vidro. Para essa análise o aparelho foi calibrado com soluções tampão de biftalato, fosfato e bórax, em seguida o eletrodo foi introduzido no béquer contendo 40 mL das amostras, e realizado à leitura.

4.5.2. Análise de Condutividade Elétrica.

A condutividade elétrica foi avaliada por meio de um condutivímetro (modelo MCA150) pelo método condutométrico como mostra a figura 10. Inicialmente foi utilizada a solução padrão de KCl, 146,7 µs cm^{-1} ± 0,5% (25 ºC) para a calibração do aparelho. Para a leitura da condutividade, o eletrodo do condutivímetro foi colocado em contato com 40 mL das amostras, e foi então realizada a leitura.

Figura 12: Aparelho que mede a condutividade elétrica.

4.6 Determinações de íons.

4.6.1. Cromatógrafo de íons

Para a determinação dos íons foi usado o Cromatógrafo de Íons METROHM, modelo 883 Basic IC plus, Herisau, Suíça. Esse aparelho é composto por um detector de condutividade com estabilizador de detecção controlado pelo software MagIC Net Basic, por

um sistema de supressão química do tipo "packed bed" e por uma bomba de alta pressão inteligente (Ipump). O aparelho utilizado é o mesmo da figura 13 plotada abaixo.

Figura 13: Cromatógrafo de íons.

Como neste trabalho foram analisados cátions e ânions, foi necessária a utilização de duas colunas diferentes: a primeira foi a coluna de cátions C2 (150 mm) e uma segunda para ânions coluna METROSEP A Supp4 – 250/4.0 e uma pré-coluna modelo Supp A.

Para as análises foram necessários dois eluentes diferentes: um para os cátions – que consistiu de uma solução de ácido oxálico 2,7 mmol L^{-1}, contendo 0,680 g de ácido oxálico, diluídas para um volume final de 1 L; e outra para os ânions, consistindo em uma solução de Na_2CO_3 1,8 mmol L^{-1} e $NaHCO_3$ 1,7 mmol L^{-1}. Para essas soluções foram utilizadas 0,1905 g de Na_2CO_3 e 0,1445 g de $NaHCO_3$, ambas preparadas para 1L. Com o intuito de eliminar os gases dissolvidos, foi necessária a purgação dos eluentes em ultrassom, durante 15 minutos. Como regenerante da resina das colunas foi utilizada uma solução 100 mmol L^{-1} de H_2SO_4. Para o preparo do regenerante foram utilizadas 5,6 mL do ácido, diluídas para 1 L.

O volume da amostra foi de 20 µL, com o fluxo dos eluentes de 0,9 mL min^{-1} e tempo total de análise de 14 minutos. Todas as amostras foram diluídas e filtradas com filtros de seringa com membrana 0,45 µm antes das análises.

4.6.2. Soluções de referência

As soluções de referência dos cátions e ânions foram preparadas através de diluição das soluções padrão-mãe 100 ppm, formando um padrão multi-elementar.

Para os cátions Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+} as soluções de referência foram preparadas nas seguintes concentrações: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 ppm. Para o preparo da solução de referência na concentração de 0,5 ppm, foram pipetados 50 µL de cada um dos cátions em um balão de 10 mL, completando até o volume final com água deionizada. O mesmo procedimento se repetiu para as demais soluções, variando apenas o volume dos cátions. Para o de 1,0 ppm utilizou-se 100 µL; para o de 2,5 ppm, 250 µL; para o de 5,0ppm, 500 µL; e o 10,0, 1000 µL.

Para os ânions Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{-3} e SO_4^{2-} as soluções de referência foram mantidas nas mesmas concentrações: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 ppm. O preparo delas também seguiu o mesmo procedimento de preparo das soluções dos cátions, mudando apenas as soluções padrão-mãe, nas quais se utilizaram os ânions descritos no inicio do parágrafo.

4.7. Avaliações estatísticas dos dados

Para as avaliações das Médias e Desvios Padrão foram utilizados o Programa Excel 2007, para saber se havia diferenças significativas entre os dados foi feito o Teste *t* no software SPSS 15. A avaliação dos resultados obtidos após as determinações dos analitos por cromatografia iônica foi realizada com o auxílio do software *Statistica 7.0*. Assim, para a avaliação dos resultados obtidos usando PCA, a primeira etapa, chamada de pré-processamento, envolveu a montagem de uma matriz de dados 36x10 construída envolvendo todos os dados da tabela 05. Nessa matriz as informações referentes às amostras de café foram dispostas em linhas enquanto que as informações referentes às variáveis foram dispostas em colunas.

A técnica empregada para a realização do pré-processamento foi o auto-escalonamento, uma vez que havia diferentes ordens de magnitude de concentração dos elementos. Esse tipo de pré-processamento foi possível devido ao fato de todas as variáveis

possuírem igual importância, fornecendo assim a possibilidade de se discriminar as amostras.

Considerando que todas as variáveis são altamente correlacionadas na primeira componente principal, a rotação varimax foi usada para facilitar a interpretação dos dados.

O método varimax é um método de rotação ortogonal e pretende que, para cada componente principal, existam apenas alguns pesos significativos e todos os outros sejam próximos de zero. Dessa forma, esse método tem como objetivo maximizar a variação entre os pesos de cada componente principal, daí o nome Varimax.

5. RESULTADOS

5.1. Analises físico-química

Neste trabalho foram avaliados dois parâmetros físico-químico: pH e Condutividade Elétrica. Na tabela 01 encontram-se as médias dos resultados. Ambos os valores apresentam desvio padrão abaixo de 10%.

Tabela 01. Resultados das médias das analises físico-química.

PARÂMETROS	CAFÉ SOLÚVEL				CAFÉ A VÁCUO				TORRADO ARTESANALMENTE			
	CAEX	CAFO	CAMA	CADE	CAVP	CAVT	CAVB	CAVO	CATG	CATR	CATJ	CATA
pH	4,79	4,75	4,76	4,64	5,49	5,52	5,48	5,72	5,68	5,65	5,67	5,70
CE $\mu S.Cm^{-1}$	1699	1653,7	1655	1672,3	1155,3	1213,7	1106,7	699,3	1023,7	1088,3	774,9	1133

Como podem ser observado na tabela 01, as médias das amostras do grupo do café solúvel apresentam menores valores de pH quando comparadas com as de café a vácuo e torrado artesanalmente. Isso se deve ao fato de que este tipo de café é da espécie *Coffea canephora,* que apresenta maior acidez em relação ao *Coffea arabica*, possuindo em contra partida, maior concentração de cafeína e maior teor de sólidos dissolvidos. Nenhum dos valores de pH ficaram dentro faixa do valor ideal, que é de 4,95 á 5,20 pois nessa faixa o a bebida não apresenta nem um sabor tão amargo nem tão ácido, entretanto, os valores de pH dos cafés estudados ficaram próximos. A figura abaixo mostra um gráfico de barras para melhor compreensão os valores de pH.

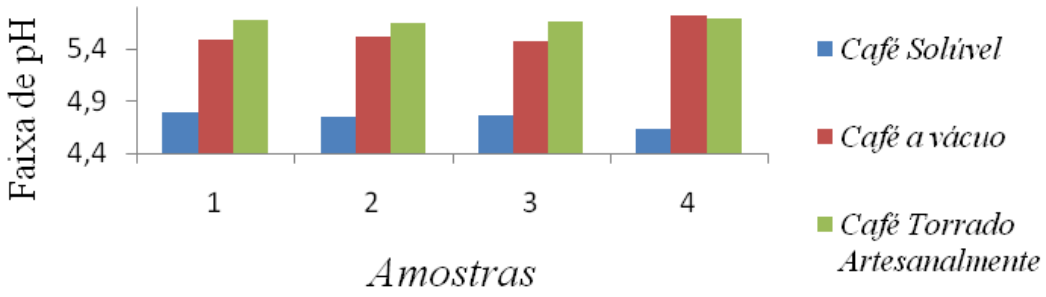


Figura 14. Representação gráfica dos valores das médias de pH.

O teste de Condutividade Elétrica é baseado na medição da quantidade de eletrólitos liberados pelas sementes do café em água. Como pode ser visto na figura 15 o grupo do café solúvel apresentou maiores valores de CE em relação aos grupos do café a vácuo e o torrado artesanalmente. Esses dois últimos grupos apresentaram valores próximos, provavelmente por serem tipos de café da mesma espécie (*Coffea Arabica*)[5].

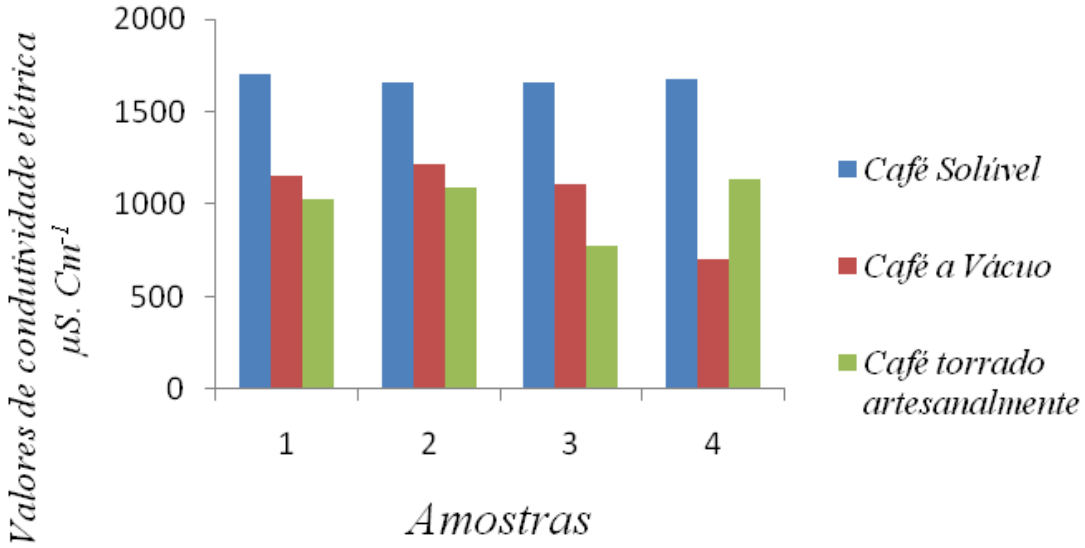


Figura 15. Representação gráfica das médias dos valores de CE

A fim de avaliar se havia diferenças significativas para os valores de pH e condutividade elétrica, foi utilizado o Teste T bicaudal emparelhado com 95% de confiança, esse teste foi realizado no software SPSS 15. A tabela de dado do Teste *t* encontra-se abaixo.

Tabela 02. Resultado do Teste *t* para os valores de pH e Condutividade Elétrica.

	pH *t*(calculado)	Condutividade elétrica *t*(calculado)	Graus de liberdade *t*(calculado)	*t* (tabelado)
Café Solúvel x Café a vácuo	17,05	10,02	11	2,20
Café Solúvel x Café Torrado Artesanalmente	40,83	16,40	11	2,20
Café a vácuo x Café Torrado Artesanalmente	4,67	0,451	11	2,20

Na tabela 02 estão os resultados da comparação do parâmetro de pH entre os grupos, como pode ser observado todos os grupos são estatisticamente diferente, isso é comprovado, pois, o valor *t* calculado foi maior que o *t* tabelado,. Porém, para a CE houve diferença entre os dados do grupo do café solúvel quando comparados com o grupo do café a vácuo e café torrado artesanalmente, entretanto, os cafés a vácuo e torrado artesanalmente são estatisticamente iguais.

5.2 Análise dos íons

A cromatografia é baseada na separação dos componentes de uma mistura devido a diferenças de velocidades nas quais são transportadas através se uma fase estacionária por uma fase móvel. A eficiência do método está em separar essas substâncias sem nenhuma interferencia. Para a calibração do cromatógrafo foi utilizada soluções padrões de os todos os íons estudados, abaixo nas figuras 16 e 17 encontram-se todas as curvas analíticas, as equações da reta e seus coeficientes de correlação[27].

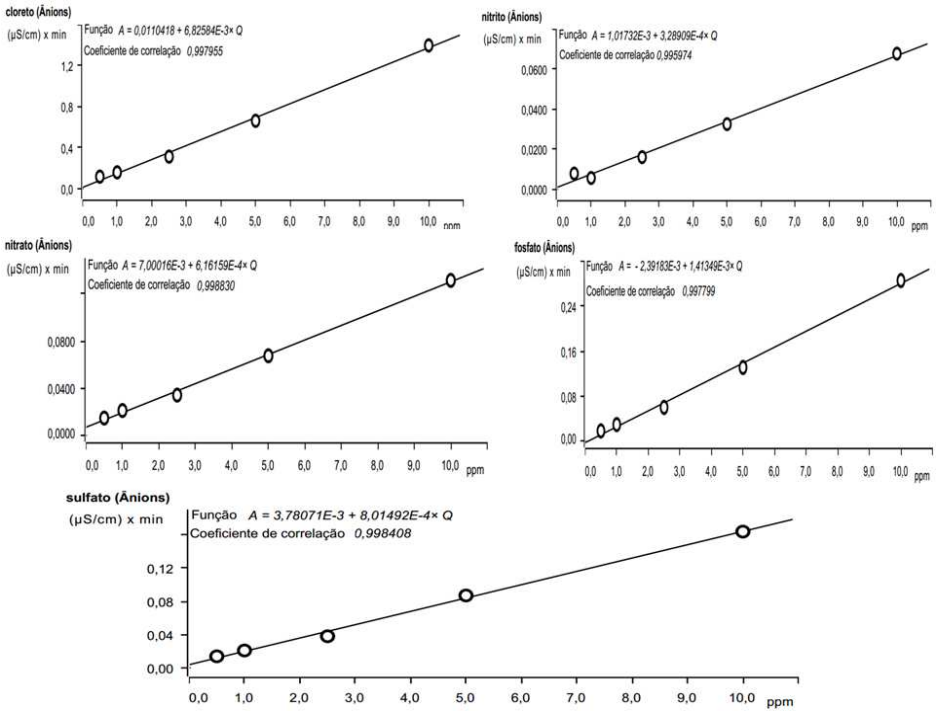


Figura 16. Curvas Analíticas dos Ânions.

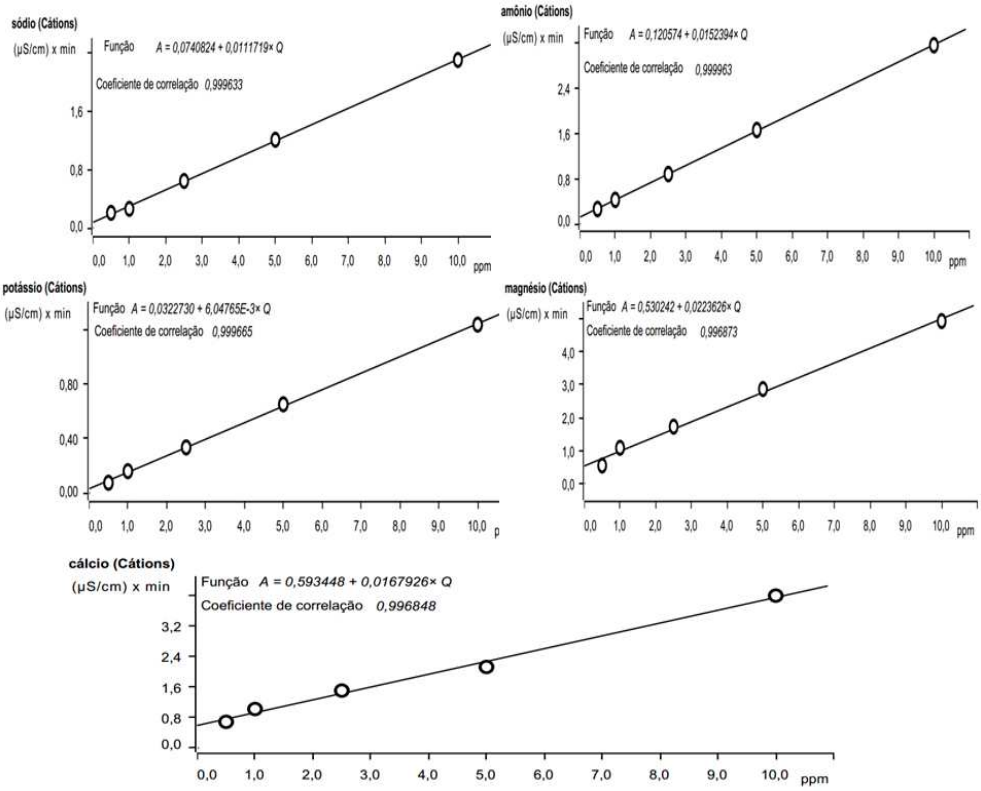


Figura 17. Curvas Analíticas dos Cátions.

A curva analítica foi construída pelo método de adição do padrão externo, na faixa de 05 ppm a 10 ppm com cinco pontos, seguindo as exigências da ANVISA. Nas figuras 16 e 17, todas as curvas analíticas apresentaram um valor acima de 0,99 corroborando para a eficiência do método em fornecer resultados diretamente proporcionais as concentrações do analito. Segundo a ANVISA o valor recomendado para o coeficiente de correlação é de 0,99 e do INMETRO valores acima que 0,90 [21].

A seletividade do método consiste em garantir que o pico de resposta seja exatamente o da amostra, abaixo nas figuras 18 e 19 é possível comparar através dos tempos de retenção da solução padrão o aparecimento do mesmo pico com tempos de retenção bem próximos na matriz, confirmando que a técnica cromatografia iônica apresenta uma ótima seletividade para os íons estudados [21].

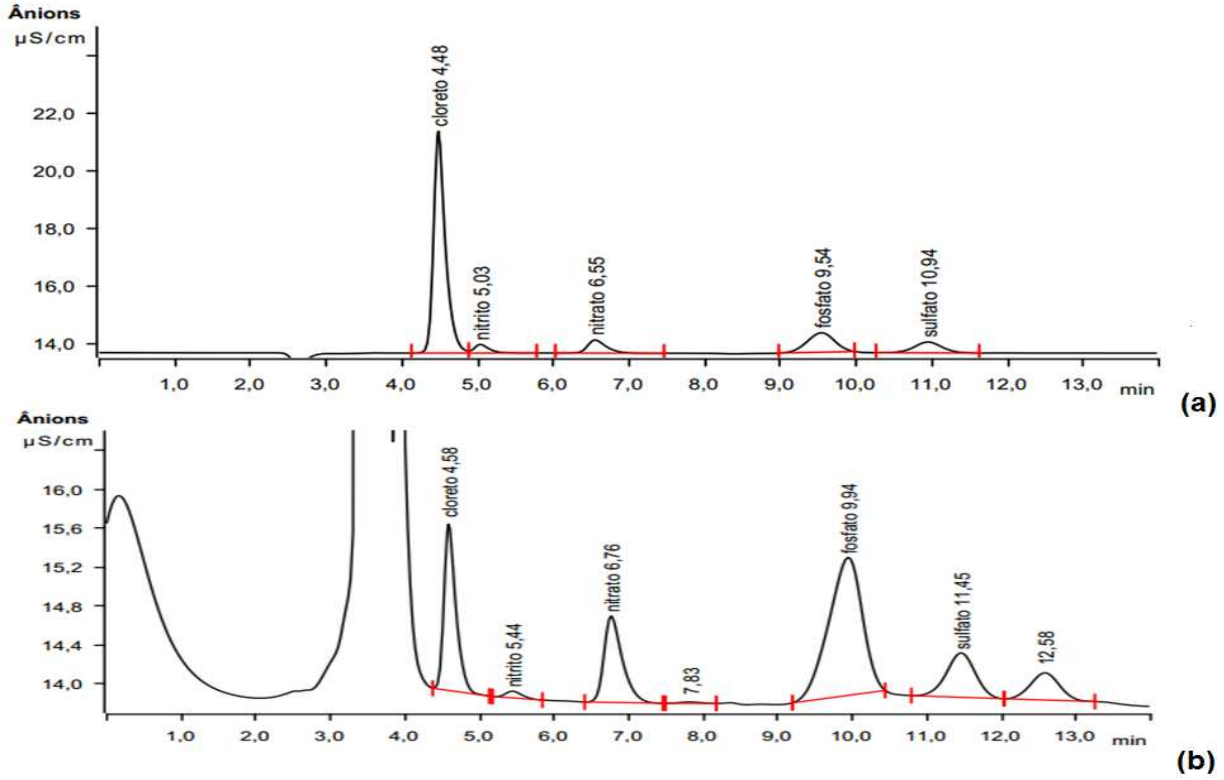


Figura 18. Cromatograma dos ânions, a imagem (a) corresponde ao cromatograma do padrão enquanto a (b) da matriz.

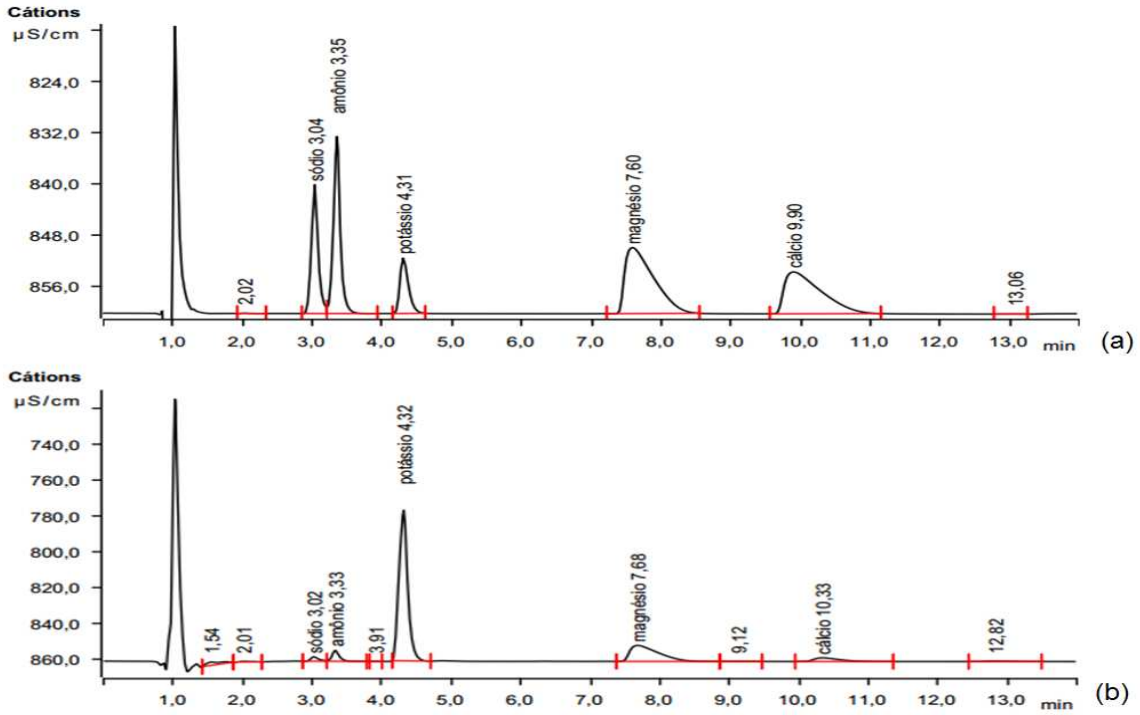


Figura 19. Cromatograma dos cátions, a imagem (a) corresponde ao cromatograma do padrão e (b) o da matriz.

Na tabela 03 alguns íons apresentaram valores abaixo da faixa linear, ou seja < 0,5 ppm, então para expressar esses valores foram escolhido o Limite de Quantificação (LQ), ao invés do Limite de Detecção (LD), isso porque, quando se trabalha com métodos cromatográficos devem levar em consideração alguns aspectos: A vida útil da coluna, o seu tipo e curva analítica que é construída somente com a área e não com o sinal do detector, com isso pode haver um aumento da relação sinal-ruído ocasionando resultados de LD mais baixos. Por isso usam-se os parâmetros da curva analítica correspondente ao LQ [21].

O resultado das médias ± desvio padrão das analises dos macro e micronutrientes encontram-se na tabela 03. Todos os dados apresentaram um desvio padrão ≤ 10%.

Tabela 03. Resultados das médias das concentrações é expressa em mgL^{-1} dos cátions e ânions encontrados no café.

ÍONS	CAFÉ SOLÚVEL				CAFÉ A VÁCUO				TORRADO ARTESANALMENTE			
	CAEX	CAFO	CAMA	CADE	CAVP	CAVT	CAVB	CAVO	CATG	CATR	CATJ	CATA
Cl^-	24,86± 1,3	21,83± 1,0	23,20± 0,9	56,58± 3,7	17,29± 1,6	11,13± 0,4	8,971± 0,5	12,91± 1,1	8,283± 0,8	11,82± 0,3	11,76± 0,3	13,99± 0,4
NO^{2-}	31,09± 0,9	24,56± 1,9	26,48± 0,5	47,23± 0,7	15,67± 1,3	15,61± 0,4	14,45± 1,2	<LQ	17,94± 1,5	9,952± 0,8	12,24± 0,7	13,92± 0,9
NO^{3-}	203,9± 11	212,3± 19	173,0± 13	241,1± 22	92,58± 8,3	38,81± 1,6	34,64± 3,2	43,29± 3,1	10,28± 0,9	11,11± 0,5	11,24± 0,7	5,511± 0,2
PO_4^{3-}	276,2± 8,5	289,0± 26	273,1± 15	276,2± 19	58,36± 1,9	46,85± 2,9	41,26± 3,7	44,79± 3,8	73,97± 7,2	53,91± 0,7	57,45± 4,0	71,52± 2,5
SO_4^{2-}	149,8± 3,9	148,7± 14	127,2± 11	155,5±14	130,2± 4,2	109,1± 5,3	82,80± 2,1	136,9± 3,6	96,13± 2,9	104,5± 3,1	67,60± 2,9	94,13± 2,8
Na^+	15,63± 1,5	9,436± 0,4	12,73± 1,2	9,120± 0,4	6,778± 0,6	0,728±0,02	0,700±0,01	<LQ	<LQ	1,157±0,05	<LQ	<LQ
NH_4^+	26,60± 0,5	28,54± 0,8	32,76± 0,7	45,84± 1,5	39,42± 3,9	1,083± 0,1	0,522± 0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
K^+	1121± 19	1167± 3,7	1163± 25	1197± 23	860,3± 17	872, 0± 11	701,5± 23	673,3± 22	783,8± 2,6	721,0± 6,5	885,5± 8,9	770,5± 7,1
Mg^{2+}	97,40± 2,1	92,50± 2,2	91,11± 3,1	98,41± 1,0	59,97± 3,0	60,51± 1,0	66,66± 3,0	67,34± 2,4	86,25± 2,8	83,94± 3,0	70,64± 0,2	68,57± 1,0
Ca^{2+}	24,24± 0,3	26,06± 0,7	18,90± 0,9	23,47± 0,7	15,81± 0,6	19,28± 0,1	16,84± 1,1	19,07± 1,2	23,68± 0,5	19,52± 0,7	20,41± 0,6	21,99± 0,4

Para facilitar a interpretação dos dados dos íons, foram tiradas as médias das concentrações desses íons de cada grupo de café e feitos dois gráficos que se encontram nas figuras 20 e 21respectivamente.

Observando as figuras 20 e 21, é perceptível a maior concentração de todos os íons no grupo do café solúvel quando comparado com os grupos do café a vácuo e torrado artesanalmente, o que já era esperado devido à alta condutividade elétrica deste mesmo café.

Segundo Guarçoni, essa maior absorção de nutrientes se deve ao desenvolvimento do sistema radicular do café da espécie *Coffea canephora* ser maior e mais volumoso do que no café arábico e à facilidade de absorção por comprimento radicular de determinados nutrientes.

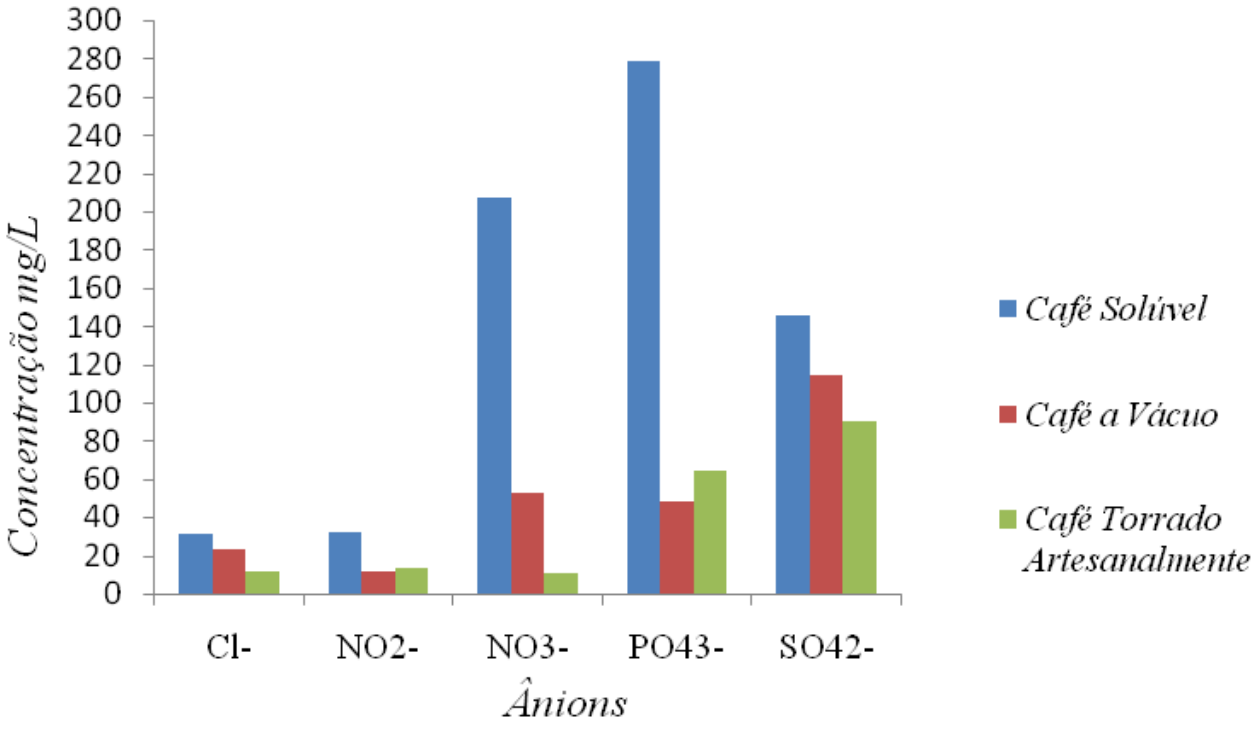


Figura 20. Valores das médias das concentrações dos ânions.

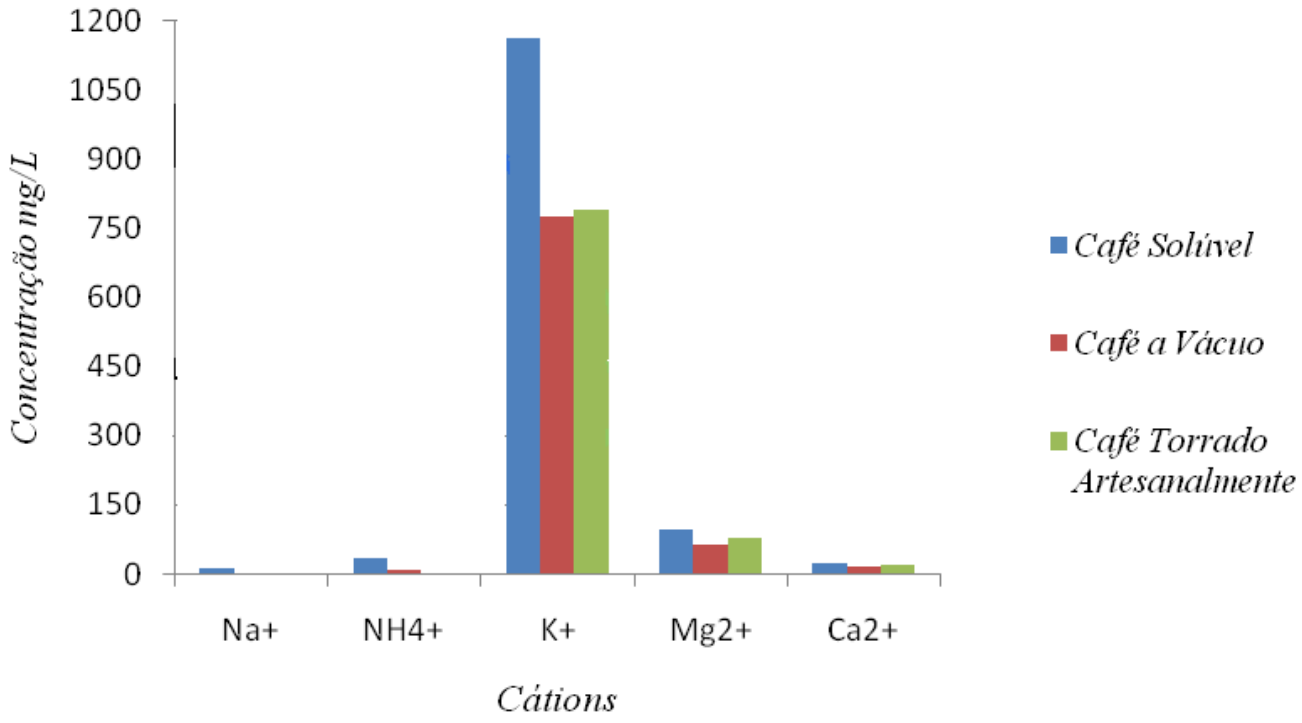


Figura 21. Valores das médias das concentrações dos cátions.

Também é evidente as maiores concentrações dos íons K^+, PO_4^{3-}, NO^{3-}, SO_4^{2-} . Isto, porém, já era previsto, pois o Potássio, fósforo, Nitrogênio e o enxofre (respectivamente), compõem os quatro elementos essenciais para as plantas segundo Malavolta. Embora o solo forneça esses nutrientes, com o passar do tempo é necessária a utilização de fertilizantes que forneçam estas substâncias, para manter a cultura com uma boa qualidade e uma alta produtividade.

Nos cafés do tipo arábica há uma concentração maior de SO_4^{2-} do que de NO^{3-} quando deveria ocorrer o oposto. Isto ocorre, pois, os aminoácidos sulfurados, juntamente com os açucares que são responsáveis pela cor caramelo, realizam essa reação durante o processo de caramelização, que é desejado no café da espécie arabica[18].

Apesar da absorção do Nitrogênio pelas raízes ser feita através do íon Nitrato, a sua alta concentração na bebida pronta do café da espécie *C.Canephora* (207,6 mg/L) é preocupante. Mesmo não havendo nenhuma legislação que regulamenta os teores máximos para este tipo de íon na bebida, segundo a RDC nº27 4/05 da ANVISA, para água mineral, a

título de exemplo, a concentração máxima é de 50mg/L. O nitrato nos adultos é excretado pelos rins em baixas concentrações, mas pode ocorrer à formação de nitrosaminas, que são cancerígenas. Em crianças o nitrato é convertido a nitrito reagindo com a hemoglobina do sangue causando metamoglobina[6].

O NO^{2-} também apresentou concentrações significantes, menores que a do nitrato, porém, inquietantes. Na espécie *Coffea Canephora,* os valores (32,3mg/L) foram maiores que o dobro do *Coffea arábica* (11,4mg/L para o café a vácuo e 14,6mg/L para o café torrado artesanalmente). Ambos os tipos de café estão com teores elevados deste íon comparados com o valor descrito para água mineral, segundo a RDC nº274/05 da ANVISA, onde o limite máximo é de 0,02 mg/L.

O Cálcio e o Magnésio são introduzidos no cafeeiro através do processo de calagem: $CaMg(CO_2)_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- + 2OH^-$. Como são requeridos em menores concentrações, os resultados encontrados foram proporcionais. O grupo do café robusta apresentou a média de 23,2mg/L e 94,9 mg/L para Ca^{2+} e Mg^{2+} respectivamente. Já o do café arábica obteve médias para o café á vácuo de 17,8mg/L e 63,6mg/L e para o café torrado artesanalmente de 21,4mg/L e 77,3mg/L para Ca^{2+} e Mg^{2+} respectivamente. Assim como o Potássio, o Cálcio e o Magnésio são elementos que trazem benefícios a nossa saúde, e ter a presença desses cátions na bebida do café só enriquece o valor nutricional da mesma.

Os cátions Na^+, o NH_4^+ e o Cl^- aparecem como os menores índices de concentrações. A presença do sódio na bebida do café é devido aos fertilizantes aplicados na planta. Segundo a ABIC, a taxa de sódio no café pode variar de 20mg/L á 70mg/L. A dos cafés avaliados apresentaram valores abaixo destas referências; o café do grupo conilon obteve médias de 11,7 mg/L enquanto o café arábica apresentou médias de 2,1mg/L para o café a vácuo e 0,29 mg/L para o grupo do café torrado artesanalmente.

O íon amônio foi determinado em quantidades médias entre 33,4mg/L para o grupo do café solúvel e 10,2mg/L para o café á vácuo. O grupo do café torrado artesanalmente não teve concentração quantificada. O NH_4^+ não é tóxico e não causa problema á saúde do ser humano[1].

Já o Cl^- apresentou médias superiores ao limite estipulado pela ABIC que é de 0,01mg/L. O grupo do café solúvel teve médias de 31,6mg/L, enquanto os cafés do tipo á

vácuo obtiveram 23,5 mg/L e os torrados artesanalmente, 11,6 mg/L. Estas concentrações elevadas, no entanto, parecem não serem prejudiciais à saúde; ao contrário, o Cl^- participa de várias reações metabólicas essenciais para vida e também na produção do ácido clorídrico para o estômago.

Comparando os cafés da espécie arábica, era previsto que os cafés do grupo a vácuo obtivessem maior teor de todos nutrientes, comparado com o torrado artesanalmente, pois teoricamente a embalagem a vácuo evita a oxidação e a deterioração do produto, mantendo o sabor e o aroma do café. Isto, entretanto, não foi observado, uma vez que alguns íons obtiveram concentrações menores[3].

Isso pode ser explicado pelo fato de os cafés do grupo torrado artesanalmente terem sido torrados um dia anterior à analise, e acondicionados em sua embalagem plástica fechada em um local seco e arejado. Com isso, não houve tempo suficiente para perda ou alteração dos nutrientes. Fica evidente, portanto, que a diferença dos resultados indica estar relacionada a vários fatores como: a diferentes tipos de solo no qual a planta foi cultivada; aos fertilizantes utilizados nas plantas e seu sistema de absorção de nutrientes; as fermentações enzimáticas e microbianas; o processo de armazenamento do café beneficiado; se o café possui mistura de outra espécie ou até mesmo a diferentes temperaturas de torras[2].

Entre os cafés do grupo solúvel foram analisados cafés dos tipos: Extra forte, forte, tradicional e descafeinado. A diferença das concentrações dos íons vai ser atribuída às diferentes temperaturas de torras, uma vez que para se obter um café extra forte os grãos são torrados a uma temperatura mais elevada que para a obtenção do forte e, conseqüentemente, para obtenção do tradicional.

Dentro do grupo da espécie *Canephora* as maiores concentrações dos nutrientes foram quantificadas no café do tipo descafeinado. O que difere este tipo de café dos demais do grupo do café solúvel é a diferença de temperatura da torragem e o processo de descafeinação, no qual, no Brasil, é muito utilizado o acetato de etila e o diclometano para este processo, mostrando que essa alta concentração pode está atrelada a estes fatores ou até mesmo a diferentes locais de cultivo e manejo agrícola[22].

A fim de comprovar as diferenças existentes nos grupos de cafés, foi realizado o Teste *t* bicaudal emparelhado com 95% de confiança, como pode ser visualizado na tabela

04. Nesta tabela foram utilizadas as médias dos valores das concentrações dos íons expressa em mg/L. As letras a, b e c representam as diferenças estatísticas entre os grupos. A semelhança entre eles é representado pela mesma letra repetida em diferentes grupos.

Tabela 04. Diferenças significativas dos íons entre os grupos de café.

PARÂMETRO	CAFÉ SOLÚVEL	CAFÉ A VÁCUO	TORRADO ARTESANALMENTE
Cl^-	31,6 a	12,6 b	11,5 b
NO^{2-}	32,3 a	11,4 b	13,5 b
NO^{3-}	207,6 a	52,3 b	9,54 c
PO_4^{3-}	242,9 a	47,8 b	64,2 c
SO_4^{2-}	145,3 a	114,8 b	90,6 c
Na^+	11,7 a	2,0 b	0,289 b
NH_4^+	33,5 a	10,2 a	<LQ*
K^+	1162,6 a	776,8 b	790,2 c
Mg^{2+}	94,8 a	63,6 b	77,5 c
Ca^{2+}	23,2 a	17,5 b	21,4 c

*valores menores que 0,5ppm.

Observando os dados da tabela 04, Pode-se perceber as diferenças significativas para os íons, exceto do íon NH_4^+, do grupo do café solúvel com os demais, o que já era esperado, devido ao fato deste tipo de café ser de espécie diferente.

Todavia, essa diferença é também notada quando se compara os cafés do grupo a vácuo com o torrado artesanalmente, apesar desses cafés serem de mesma espécie *C.arabica*, eles são cultivados, processados e armazenados de formas diferente, devido a isso, se mostram significativamente diferentes. As concentrações dos íons: Cl^-, NO^{2-}, Na^+ são uma exceção, pois, eles são estatisticamente semelhantes. Esses íons foram os que apresentaram menores teores de concentração, evidenciando que a presença dos

micronutrientes é pouco influenciada pelo manejo agrícola, processamento e forma de armazenagem.

5.3 Análise Multivariada

Para mostrar graficamente o agrupamento dos tipos de café com base na analise de íons, foi feita, com os resultados da tabela 03, a analise multivariada, que pode ser observada na figura 20. Fica evidente uma ligeira separação entre as amostras de café dos grupos de café soluvel (CAEX. CAFO, CAMA, CADE), a vácuo (CAVP, CAVT, CAVB, CAVO) e torrado artesanalmente (CATG,CATR, CATJ,CATA). A PCA reafirma que as amostras de café do tipo solúvel possuem maior teor de minerais do que as amostras de café dos grupos a vácuo e torrado artesanalmente.

Através da análise de PCA na figura 20, é possível observar a discriminação de doze grupos de café analisados. A primeira componente principal explica 61,1% da variância total dos dados. As variáveis de maior peso para a PC1 são: Cl^- (- 0,7249); NO^{3-} (- 0,8599); PO_4^{3-} (- 0,7407) e K^+ (- 0,8261). A segunda componente principal (PC2) responde por 19,8% da variância total. Desta forma, as duas primeiras componentes principais podem explicar os dados descrevendo 87,89% da variância total.

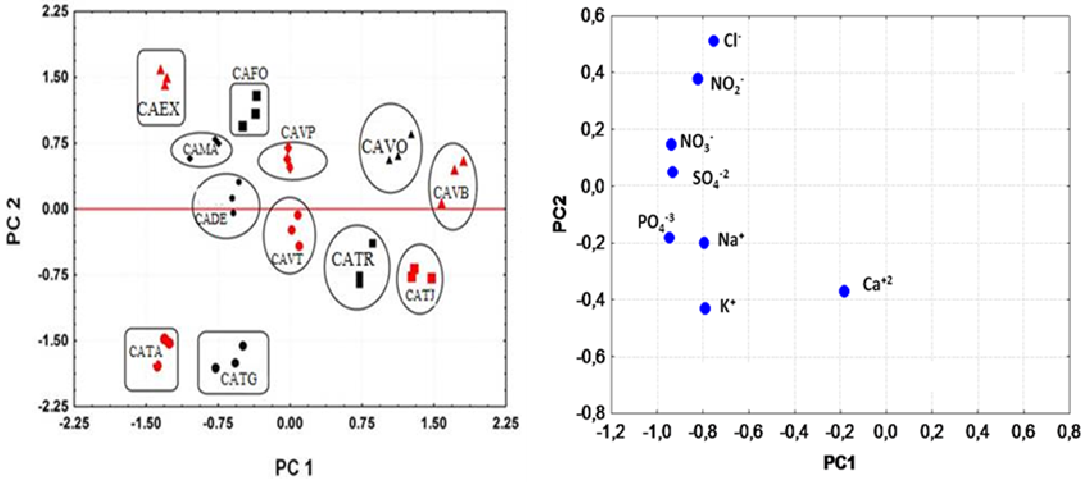


Figura 22. Análise de componente principal.

6. CONCLUSÕES

Diante do proposto, todos os objetivos foram alcançados uma vez que foi possível fazer a determinação dos parâmetros físico-químicos e iônicos. Foi concluído que nenhuma das espécies de café apresentaram o pH dentro da faixa ideal. No entanto, o café da espécie *Coffea Arabica* apresentou menor acidez quando comparado com o café da espécie *Coffea Canephora,* sendo que este apresentou valores mais altos de condutividade elétrica.

A determinação dos nutrientes pela técnica da cromatografia de íons foi satisfatória, pois, foi possível separar e quantificar os cátions e os ânions sem interferências, o método utilizado foi seletivo para os íons estudados.

Ficou evidente em todas as determinações dos íons, que o café da espécie *C. canephora* apresentou maiores concentrações em todos os íons quando comparados o da espécie *Arabica,* como já esperado devido ao alto valor de condutividade elétrica. Essa alta capacidade, por sua vez, se deve ao seu sistema radicular de absorção de nutrientes, ou seja, é um fator genético da planta e não somente da influência da adubação.

O K^+ foi o íon que obteve maior valor de concentração, seguido do PO_4^{3-} e do NO^{3-}, sendo o alto teor deste último preocupante, uma vez que ele é nocivo para a saúde humana. O Na^+, em contrapartida, foi o que apresentou menor concentração, juntamente, com o NH_4^{2+} e o Cl^-.

Nos cafés do tipo arábica não foi possível observar através das concentrações dos íons nenhuma diferença relacionada ao tipo de armazenamento do produto, uma vez que os cafés do tipo torrado artesanalmente foram torrados um dia antes às análises, enquanto os do tipo a vácuo foram abertos somente na hora do preparo das amostras. Isto sugere que as diferenças dos íons estão atreladas a diferentes tipos de manejo agrícola.

Para observações mais conclusivas a respeito do armazenamento, é necessário um estudo com café torrado armazenado em uma embalagem do tipo almofada por algumas semanas, em um período que fosse correspondente ao armazenamento do café a vácuo, e após esse tempo fossem realizadas as análises.

Nos cafés do tipo solúvel a maior concentração de nutrientes foi no café descafeinado, entretanto o que difere este dos demais é o processo de descafeinação e a

diferença de temperatura de torra. A análise multivariada trouxe um resumo dos resultados do trabalho de forma simples.

Contudo, conhecendo os nutrientes existentes no café, fica mais fácil para o consumidor escolher o melhor produto para o seu dia a dia, buscando não somente um sabor e aroma agradáveis, mas também uma bebida rica em nutrientes capaz de fornecer esses minerais para suprir as necessidades do nosso corpo.

8. REFERÊNCIAS

1. ***Alterações Químicas e Físicas, Amônia.*** Disponível em: < http://www.cetesb.sp.gov.br/> Acessado em: 29 de Out de 2014.

2. AMSTALDEN, L. C. *et al*. ***Identificação e Quantificação de Voláteis de Café Através de Cromatografia Gasosa de Alta Resolução/ Espectrometria de Massa Empregando um Amostrador Automático "HEADSPACE".*** Ciênc. Tecnol. Aliment, Campinas, v.21, n.1, p.123-128, Jan./Abri. 2001.

3. ARAÚJO, W. A. G. et al. ***Fundamentos e Métodos Para Análise de Aminoácido. Nutritime***, v.4, n.2, p.395-404, Mar./Abri. 2007.

4. COLLINS, C. H. ***Alguns Antecedentes da cromatografia por Troca Iônica.*** Scientia Chromatographica, Campinas, v.2, n.3, p.13-17. 2010.

5. COLLINS, C. H. ***I. Michael Tswett e o "nascimento" da Cromatografia.*** Scientia Chromatographica, Campinas, v.1, n.1, p.7-20. 2009.

6. COSTA, P. S. C.; CARVALHO, M. L. M. ***Teste de Condutividade Elétrica Individual na avaliação da Qualidade Fisiológica de Semente de Café (Coffea Arabica).*** Ciênc. Agrotec. Lavras, v.30, n.1, p.92-96, Jan./Fev. 2006.

7. FERREIRA, F.N.; MONTEIRO, M. I. C.; OLIVEIRA, N. M. M. ***Determinação de Nitrato em Águas Minerais Pelo Método do Salicilato***. Disponível em:<cetem.gov.br> Acessado em: 28 de Nov de 2014.

8. FONTANELE, A. R. G. et al. ***Avaliação de Metais Traços e íons Majoritários em águas de chuva na Cidade de São Paulo.*** Quim. Nova, v.32, n.4, p. 839-844, 2009.

9. GONÇALVES, M. E. P. *et al.* ***Validação do método de determinação simultânea dos íons brometo e bromato por cromatografia iônica em águas de consumo humano.*** Química Nova, São Paulo, v.27, n.3, p. 503-507, Mai./Jun. 2004.

10. GONÇALVES, R. S. S. et al. ***Determinação do Nitrogênio em Solo Utilizando Métodos Kjeldahl e Cromatografia Iônica.*** I Jornada do Programa de Capacitação Interna, CETEM

11. GUARÇONI, A. ***A nutrição: Conilon x Arábica.*** Disponível em: <www.cafepiont,com.br> Acessado em: 25 de Out de 2014.

12. ***Indicadores da indústria***. Disponível em: <http://www.abic.com.br > Acessado em: 16 de Out de 2014.

13. MACHADO, L. O. ***Adubação Nitrogenada.*** Disponível em: < file:///E:/Documentos/Monitor%20Leonardo%20%20Apostila%20Adub.%20Nitrogenada%2002.pdf > Acessado em: 22 de Out de 2014.

14. MALAVOLTA, E. ***A B C da Adubação.*** 5ª edição. São Paulo: Agronômica "CERES" LTDA, 1989. 292p.

15. MIRLEAN, N. et al. ***O Impacto Industrial na Composição Química das Águas Subterrâneas com Enfoque de Consumo Humano (Rio Grande RS)***. Quim. Nova, v.28, n.5, p.788-791, 2005.

16. Monografia Metrohm: ***Práticas em cromatografia de íons, uma Introdução***. 2007.

17. MONTEIRO, L. R. et al. ***Caracterização Iônica de Águas Salinas e Salobras por Cromatografia Iônica. V Simpósio de Oceanografia***. 2001.

18. NASSER, P. ***Café a Vácuo***. Disponível em: <www.mexidodeideias.com.br> Acessado em: 02 de Dez de 2014.

19. NETO, C. D. ***Café e desenvolvimento sustentável: Perspectiva para o Desenvolvimento Sustentável no Planalto de Vitória da Conquista.*** 1ª edição. Vitória da Conquista: 2004. 168p.

20. **O café no Brasil**. Disponível em: <http://www.caferaiz.com.br> Acessado em: 10 de Out. 2014.

21. **O café no mundo**. Disponível em: <http://sindicafe-mg.com.br/plus/modulos/conteudo/?tac=cafe-no-mundo > Acessado em: 16 de Out. 2014.

22. OLIVEIRA, P. D. *et al*. ***Aspectos Fisiológicos de Grãos de Café, Processados e Secados de Diferentes Métodos, Associado á Qualidade Sensorial.*** Coffe Science, Lavras, v.8, n.2, p. 211-220, Abr./Jun. 2013.

23. PAIVA, B. O. ***Teores de Fósforo e Enxofre no Cafeeiro Recepado em Diferentes Doses e Fontes de P_2O_2.*** 10/12/2008. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso Superior em Tecnologia em Cafeicultura. EAFM, 2008.

24. PINTO, M. C. F. ***Manual Medição in loco: Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido.*** Belo Horizonte: CPRM, 2007. p.43.

25. RDC n°275/05 ANVISA.

26. RIBANI, M. *et al.* ***Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos***. Quim. Nova, v. 27 n. 5, p.771-780. 2004.

27. RIBEIRO, J. ***Processo de Descafeinação Retira, Além da Cafeína, Outros Compostos Importantes do café. Vale a pena Optar pelo descafeinado*****?** Revista Adega. v. 58, n.1 Agos.2010

28. ROSA, J. S. *et al.* ***Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica.*** Ciência, Tecnologia e Alimento, Campinas, v.27, n.4, p. 837-846, Out./ Dez. 2007.

29. SIQUEIRA, H. H.; ABREU, C. M. P. ***Composição físico-química e qualidade do café submetido a dois tipos de torração e com diferentes formas de processamento***. Ciência, agrotecnologia, Lavras, v.30, n.1, p.112-117, jan./fev. 2006.

30. SILVA, R. L. B. ***Estudo da Contaminação de Poços Rasos por Combustíveis Orgânicos e Possíveis Conseqüências para a Saúde Pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro.*** Cad. Saúde Pública, V.18, n. 6, p. 1599-1607, Nov/Dez. 2002.

31. SOBRINHO, N. M. ***Manejo da Fertilidade dos Solos e Adubação Equilibrada Para a cultura do Café.*** V Simpósio Grandes Culturas. 2012, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

32. SOUZA, M. M. ***Avaliação da Influência das Atividades Agrícolas nas Características de Méis de Apis Mellifera Produzidos no Estado da Bahia Utilizando Cromatografia de Íons e Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite.*** Janeiro-2013. Tese de Mestrado. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

33. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. ***Fundamentos de Química Analítica.*** 8ª edição. São Paulo: Thomson, 2006. 999p.

34. TRIFIRÓ, A. *et al*. ***Determination of Cátions in Fruit Juices and Purées by Íon Chromatography.*** Journal of Chromatography, p. 175-181. 1996.