

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS CAUSADOS
POR SUBSTÂNCIAS POTENCIALMENTE TÓXICAS EM AMOSTRAS
AMBIENTAIS E ALIMENTOS PROVENIENTES DA BACIA HIDROGRÁFICA
DO RIO DE CONTAS¹

SUBPROJETO: Desenvolvimento de estratégias analíticas de preparo de amostras usando planejamentos multivariados visando a determinação de metais em amostras diversas

Hairle de Jesus Costa (IC)², Cleber Galvão Novaes (PQ)³

RESUMO

A cultura do café é de grande importância no cenário brasileiro, já que o Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo e, cada vez mais, os consumidores estão buscando por cafés de melhor qualidade para consumo. Neste relatório parcial são apresentados os resultados referentes à otimização de um procedimento de digestão de amostras de café em pó usando extração com ácido diluído. Um planejamento fatorial 23 foi aplicado para otimização dos sinais de seis metais e quantificação por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Para avaliar o desempenho do procedimento de digestão a resposta múltipla (RM) foi utilizada. Na próxima etapa, testes de avaliação das figuras de mérito serão realizados.

PALAVRAS-CHAVE: Planejamento de experimentos, decomposição com ácido diluído, resposta múltipla, borra de café.

CHEMICAL CHARACTERIZATION AND ASSESSMENT OF IMPACTS CAUSED BY
POTENTIALLY TOXIC SUBSTANCES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES AND FOOD
FROM THE CONTAS RIVER BASIN

SUBPROJECT: Development of analytical strategies for sample preparation using multivariate designs for the determination of metals in diverse samples

ABSTRACT

Coffee cultivation is of great importance in Brazil, as it is the world's largest coffee producer and exporter, and consumers are increasingly seeking higher-quality coffees. This partial report presents the results of optimizing a digestion procedure for ground coffee samples using dilute acid extraction. A 23-factorial design was applied to optimize the signals of six metals and quantify them using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). Multiple response (MR) was used to evaluate the digestion procedure's performance. In

¹ Edital de Bolsa de Produtividade do CNPq, Processo: 307904/2022-9.

² Estudante de Iniciação Científica, graduando do curso de Bacharelado em Química, Bolsista CNPq. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica III, Campus de Jequié, 45208-091, Jequié-BA.

³ Pesquisador – Orientador. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica III, Campus de Jequié, 45208-091, Jequié-BA.

the next step, a new response surface design will be performed, as well as tests to evaluate figures of merit.

KEYWORDS: Design of experiments, dilute acid decomposition, multiple response, coffee grounds residue.

INTRODUÇÃO

O Brasil atualmente é o maior produtor e exportador de café do mundo, ocupando cerca de 35% do mercado internacional. Os estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo e Paraná os responsáveis pela maior parte dessa produção. Em relação ao consumo, o café é considerado uma das bebidas mais apreciadas no mundo, por apresentar sabor e aroma agradáveis. Porém, os consumidores estão cada vez mais exigentes quanto à sua qualidade, que está intimamente relacionada aos atributos sensoriais, os quais dependem de alguns fatores como o cultivo, manejo na lavoura, tipos de colheita, secagem e armazenamento. Esta qualidade está associada à composição química, que varia também de acordo com a espécie e tratamento térmico aplicado¹.

Após a extração dos compostos desejáveis para a bebida, o resíduo gerado, conhecido como borra de café, ainda contém uma rica diversidade de compostos bioativos, incluindo ácidos fenólicos, cafeína, lipídeos, proteínas e minerais. Esses compostos conferem ao resíduo da borra de café (RBC) propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e antimicrobianas, o que tem atraído crescente interesse por sua reutilização em diversas aplicações industriais, como em fertilizantes, ração animal, biodiesel e como adsorvente de metais potencialmente tóxicos.²

Em amostras dessa natureza, ferramentas multivariadas podem ser utilizadas para otimizar processos de extração de constituintes químicos.³ Dentre elas existe o planejamento fatorial, no qual são investigadas as influências de todos os fatores experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial completo exige a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado de planejamento fatorial 2^k .

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama ar/acetileno Perkin Elmer (Norwalk, CT, EUA), modelo PinAAcle 500 equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo. Lâmpadas de cátodo oco como fonte de radiação específica para cada metal foram usadas para a análise elementar. Outro instrumento

utilizado no estudo foi o espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), modelo 4210 (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália), com monocromador tipo Czerny-Turner, equipado com nebulizador OneNeb, câmara de nebulização e tocha de quartzo. As mesmas linhas espectrais foram utilizadas para as medidas de emissão.

Para o estudo de otimização, uma amostra de café em pó foi adquirida em supermercado da cidade de Jequié-Bahia. Posteriormente foi preparado um café de modo convencional para poder obter a bebida pronta para consumo bem como o resíduo denominado borra de café. Para a decomposição da amostra (café em pó e borra de café) foi realizado o seguinte procedimento: 0,2000 g foi pesado em recipientes de teflon e submetida ao procedimento de digestão ácida, em que volumes definidos de água ultrapura, ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio 30% foram adicionados à amostra. A mistura foi colocada em reatores autoclave de alta pressão e submetida aos experimentos de otimização.³ A solução final foi submetida para análise por FAAS e também por MIP OES. Brancos analíticos foram preparadas de forma semelhante.

Após estudos preliminares, um planejamento fatorial 2^3 foi aplicado para se estabelecer a proporção entre os reagentes (água ultrapura, ácido nítrico diluído e peróxido de hidrogênio 30%) que apresentam maior eficiência no procedimento de digestão das amostras. Massas de aproximadamente 0,2000 g foram pesadas para a realização dos ensaios.

A função Resposta Múltipla (RM) foi utilizada com a finalidade de representar um conjunto de dados apresentando apenas um valor, priorizando o valor máximo ou mínimo em função da condição que se busca para uma determinada análise. Essa função tem sido largamente aplicada na otimização de estratégias analíticas envolvendo determinações multielementares.⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

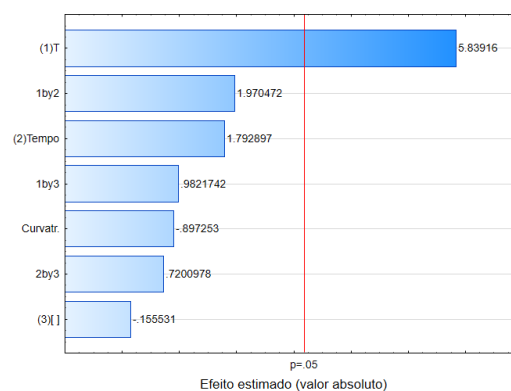
Após a avaliação preliminar, foi aplicado um planejamento fatorial 2^3 para avaliar três variáveis presentes em uma solução usada para digestão de amostra de café em pó torrado. As variáveis foram: tempo, temperatura e concentração de ácido nítrico. Essas variáveis são bastante estudadas quando se quer obter condições experimentais ótimas usando extração com aquecimento. O volume de peróxido de hidrogênio 30% foi fixado em 1,0 mL e o volume de ácido foi fixado em 3,0 mL. Nesta etapa a resposta múltipla (RM) foi usada como resposta para avaliar o procedimento de decomposição. As variáveis e a RM estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz experimental e respostas para o planejamento fatorial 2³.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração de ácido nítrico (mol/L)	Resposta Múltipla (RM)
1	160	3	4	3,33
2	160	3	6	3,41
3	160	5	4	4,13
4	160	5	6	4,46
5	120	3	4	2,67
6	120	3	6	2,17
7	120	5	4	2,40
8	120	5	6	2,35
9 (PC)	140	4	5	3,37
10 (PC)	140	4	5	3,02
11 (PC)	140	4	5	2,74
12 (PC)	140	4	5	2,58

PC: Ponto central.

Inicialmente foi avaliado como resposta o sinal de absorvância individual para 6 elementos individualmente, utilizando a técnica espectrométrica de absorção atômica (FAAS) e emissão óptica (MIP OES) e, posteriormente, foi avaliado a RM. Para uma avaliação mais precisa há a necessidade de interpretação de forma multivariada, que pode ser obtida através do gráfico de Pareto (Figura 1), a um limite de confiança a 95%, para identificar as variáveis significativas e suas interações.

**Figura 1. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento fatorial 2³.**

O gráfico de Pareto avalia a influência das variáveis estudadas na resposta. A linha transversal representa o significado estatístico para $p = 0,05$, ou seja, no nível de 95% de confiança. Avaliando o gráfico, é possível perceber que a temperatura se mostrou significativa no processo de extração dos metais. Além disso, a variável

apresentou valores positivos, indicando que a extração é mais favorável quando utilizados maiores valores de temperatura.

CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES

A aplicação do planejamento fatorial 2^3 permitiu otimizar preliminarmente um procedimento de decomposição de borra de café em pó obtendo as melhores condições de tempo, temperatura e volume de ácido nítrico. A aplicação da função Resposta Múltipla foi útil para avaliar de forma global as seis respostas analisadas. As respostas múltiplas dos ensaios analisados no MIP OES também apresentaram similaridade com as respostas por FAAS, demonstrando que ambas as técnicas responderam de maneira semelhante, estabelecendo assim uma robustez instrumental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Clemente, J. M., Martinez, H. E. P., Pedrosa, A. W., Poltronieri Neves, Y., Cecon, P. R., Jifon, J. L. Boron, copper, and zinc affect the productivity, cup quality, and chemical compounds in coffee beans. *Journal of Food Quality*, 2018, 1, 7960231.
2. Oliveira, A.; Moreira, T.F.M.; Silva, B.P.; Oliveira, G.; Teixeira, V.M.C.; Watanabe, L.S.; Nixdorf, S.L.; Leal, L.E.; Pessoa, L.G.A.; Seixas, F.A.V.; Gonçalves, O.H.; Peron, A.P.; Sá-Nakanishi, A.B.; Leimann, F.V.; Bracht, A.; Bracht, L.; Comar, J.F. Characterization and bioactivities of coffee husks extract encapsulated with polyvinylpyrrolidone. *Food Research International*, v. 178, p. 113878, 2024.
3. Krug, F. J., Rocha, F. P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar. EditSBQ, Sociedade Brasileira de Química, São Paulo. 2016, 572p.
4. Bezerra, M. A., Ferreira, S. L. C., Novaes, C. G., Dos Santos, A. M. P., Valasques, G. S., da Mata Cerqueira, U. M. F., dos Santos Alves, J. P. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry—A review. *Talanta*. 2019, 194, 941-959.