

## **OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE (II) E POTÁSSIO EM AMOSTRAS DE CAFÉ DA REGIÃO SUDOESTE DA BAHIA**

Pablo Henrique de Oliveira Pinto<sup>1</sup>, Douglas G. da Silva<sup>2</sup>, Anaildes L. de Carvalho<sup>3</sup>.

### **RESUMO**

O Brasil é o maior exportador e o segundo maior consumidor de café no mundo, sendo a Bahia o quarto maior produtor nacional. Este estudo teve como objetivo determinar cobre e potássio em cafés produzidos no sudoeste da Bahia, utilizando metodologias otimizadas. Para o cobre, empregou-se a microextração líquido-líquido dispersiva combinada com planejamento fatorial fracionário  $2^{6-2}$  e matriz Doehlert, permitindo a otimização de variáveis analíticas como volume de PAN, tempo de centrifugação, volume de KCl, tempo de ultrassom e volume do solvente dispersor. Para o potássio, utilizou-se fotometria de chama, com construção de curva de calibração, cálculo de limites de detecção e quantificação, e testes para avaliação de precisão. Os resultados mostraram concentrações de cobre entre 218,98 e 317,93 µg/kg, inferiores aos limites estabelecidos para alimentos sólidos e líquidos, indicando que o consumo das amostras não apresenta risco à saúde. As concentrações de potássio variaram de 13840,8 a 17144,8 µg/kg, ligeiramente inferiores à literatura, possivelmente devido a manejo nutricional, disponibilidade de solo e diferenças genéticas entre cultivares. Conclui-se que as metodologias aplicadas são precisas, reprodutíveis e adequadas para o monitoramento de minerais essenciais em café. O controle das concentrações de cobre e potássio contribui para a segurança alimentar, produtividade agrônômica e qualidade sensorial da bebida, oferecendo subsídios para produtores, pesquisadores e políticas de manejo nutricional e fitossanitário no sudoeste da Bahia.

**PALAVRAS-CHAVE:** controle de qualidade, minerais, otimização analítica.

### **OPTIMIZATION OF ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF COPPER (II) AND POTASSIUM IN COFFEE SAMPLES FROM THE SOUTHWEST REGION OF BAHIA**

#### **ABSTRACT**

Brazil is the largest exporter and the second-largest consumer of coffee in the world, with Bahia being the fourth-largest national producer. This study aimed to determine copper and potassium in coffees produced in the southwest of Bahia using optimized methodologies. For copper, dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) was employed in combination with a  $2^{6-2}$  fractional factorial design and Doehlert matrix, allowing the optimization of analytical variables such as PAN volume, centrifugation time, KCl volume, ultrasound time, and disperser solvent volume. For potassium, flame photometry was used, including calibration curve construction, calculation of detection and quantification limits, and tests to evaluate precision. The results showed copper concentrations ranging from 218.98 to 317.93 µg/kg, below the established limits for solid and liquid foods, indicating that consumption of the analyzed samples does not pose a health risk. Potassium concentrations varied from 13840,8 to 17144,8 µg/kg, slightly lower than those reported in the literature, possibly due to nutritional management, soil availability, and genetic differences among cultivars. It can be concluded that the applied methodologies are precise, reproducible, and suitable for monitoring essential minerals in coffee. Controlling copper and potassium concentrations contributes to food safety, agronomic productivity, and sensory quality

of the beverage, providing valuable information for producers, researchers, and policymakers regarding nutritional and phytosanitary management in southwest Bahia.

**KEYWORDS:** Quality control, minerals, analytical optimization.

## **INTRODUÇÃO**

O Brasil é o maior exportador e o segundo maior consumidor de café no mundo, consolidando-se como protagonista do mercado cafeeiro global (CONAB, 2023). A Bahia ocupa posição de destaque, sendo o quarto maior estado produtor, com lavouras nas microrregiões da Chapada Diamantina e Vitória da Conquista, onde altitude, clima ameno e solos férteis favorecem cafés de aroma e sabor diferenciados (Almeida et al., 2024; Silva et al., 2022).

O manejo fitossanitário inclui fungicidas à base de cobre, essencial para metabolismo do ferro, síntese de hemoglobina e formação de clorofila, embora seu excesso seja tóxico às plantas e represente risco à saúde e ao ambiente (Moreira et al., 2021). O potássio, cátion mais abundante, atua na ativação enzimática, fotossíntese, regulação estomáca e transporte de carboidratos. Sua deficiência ou excesso, decorrente de manejo nutricional ou variabilidade genética, pode comprometer o enchimento dos frutos e a qualidade do café (Fernandes, 2006; Malavolta et al., 2020).

Diante disso, a determinação de cobre e potássio é fundamental para entender a relação entre manejo agrícola, composição mineral do grão e impacto na bebida. A fotometria de chama permite quantificar o potássio por emissão de luz proporcional à sua concentração (Câmara, 2012; Ribeiro et al., 2021), enquanto a microextração líquido-líquido dispersiva possibilita a pré-concentração de cobre com alta sensibilidade e baixo consumo de solventes (Santos et al., 2019).

Este estudo teve como objetivo quantificar cobre e potássio em cafés do sudoeste da Bahia, aplicando metodologias analíticas avançadas e estratégias de pré-tratamento eficientes, gerando dados confiáveis sobre a composição mineral e subsidiando práticas agrícolas que aliem produtividade, qualidade e segurança alimentar.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Coleta das amostras**

A amostragem foi realizada nos municípios de Vitória da Conquista e Cândido Sales, na região Sudoeste da Bahia. Foram selecionadas propriedades produtoras de café com lotes distintos em fase de comercialização. A coleta dos grãos ocorreu de forma aleatória em cada lote, totalizando cinco amostras, acondicionadas em recipientes apropriados e identificadas, garantindo representatividade espacial e rastreabilidade.

### **Preparo das amostras**

Os grãos foram moídos separadamente para homogeneidade. Para cada amostra de  $0,2000 \pm 0,0001$  g, adicionaram-se 4 mL de  $\text{HNO}_3$  7 mol/L e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v), submetendo-as à digestão em forno de micro-ondas com o seguinte programa de aquecimento: 10 min a 550 W, 15 min a 500 W, 5 min a 250 W e 5 min a 10 W. Após resfriamento, o pH foi ajustado para 6 e as soluções completadas com água ultra pura até 50 mL.

### **Determinação de cobre e potássio**

Para a determinação de cobre foi empregado o planejamento fatorial fracionário  $2^{6-2}$  e matriz Doehlert para otimização das variáveis analíticas. A calibração foi feita com solução estoque de 1.000  $\mu\text{g/L}$  diluída em  $\text{HNO}_3$  5% até 0,5  $\mu\text{g/L}$ , gerando padrões de 0 a 0,4  $\mu\text{g/L}$ , medidos em espectrofotômetro UV-Visível a 556 nm. Para a determinação de potássio, solução padrão de 1.000 mg/L foi diluída em concentrações de 0 a 80  $\mu\text{g/L}$ , com medidas realizadas por fotometria de chama (BENFER/MED STEEL BFC500PLUS), permitindo a construção da curva de calibração. Foram calculados limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) a partir do desvio-padrão do branco, bem como os percentuais de recuperação por adição de padrão.

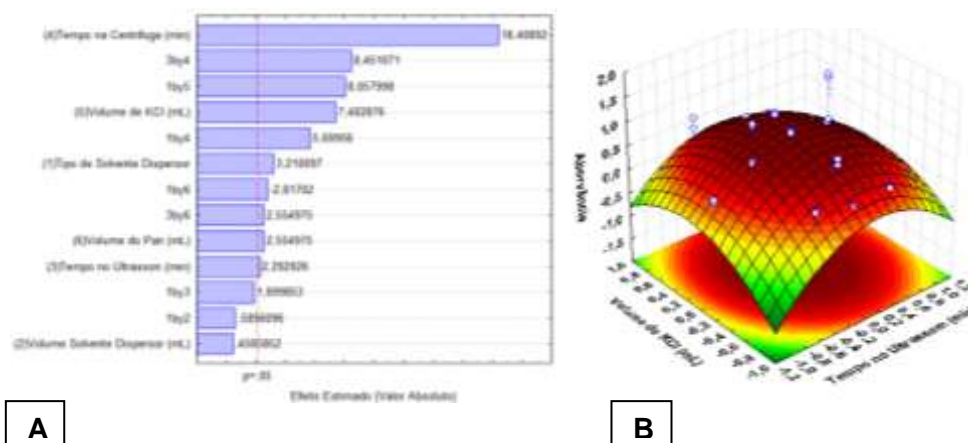
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A influência das variáveis estudadas no planejamento fatorial fracionário foi avaliada por meio do gráfico de Pareto (Figura 1A).

Valores positivos indicaram aumento da resposta analítica ao passar do nível mínimo ao máximo da variável, enquanto valores negativos indicaram redução. As variáveis significativas, com nível de confiança de 95%, foram volume do PAN, tempo na centrífuga, volume de KCl e tempo no ultrassom, exceto o volume do solvente dispersor.

Para otimização, aplicou-se a Matriz Doehlert, uma vez que o planejamento fatorial completo gera equações de primeira ordem, limitando a definição de condições ideais. A superfície de resposta (Figura 1B) evidenciou a interação entre volume de KCl e tempo de ultrassom, indicando valores ótimos de 26,3 min para ultrassom, 24,6 min para centrífuga, 0,8 mL de KCl a 5% e 1,2 mL de PAN a  $5,0 \times 10^{-5}$  mol/L.

**FIGURA 1:** Figura 1A. Diagrama de Pareto dos efeitos para as variáveis estudadas na etapa de extração de cobre em amostra de café. Figura 1B. Superfície de resposta para o planejamento Doehlert.



A Tabela 1 apresenta a concentração de cobre ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nas amostras de café. Apesar de não haver limites específicos para café preparado na legislação brasileira, o valor máximo para alimentos sólidos é  $30.000 \mu\text{g}/\text{kg}$  e para líquidos  $5.000 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Considerando a necessidade diária de cobre de  $1,3 \text{ mg}/\text{dia}$  para mulheres e  $1,6 \text{ mg}/\text{dia}$  para homens, os resultados indicam que o consumo de café não representa risco à saúde, mesmo na amostra com maior concentração.

A curva de calibração para determinação de potássio apresentou coeficiente de correlação ( $R^2$ ) = 0,9992. O limite de detecção foi de  $0,090175 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e o limite de quantificação de  $0,273259 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A

precisão também foi satisfatória, com desvios padrão relativos inferiores a 5%.

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações de potássio nas amostras, variando de 13840,8 a 17144,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Esses valores encontram-se abaixo dos reportados na literatura para grãos de café verdes, que oscilam entre 15.000 e 20.000  $\text{mg}/\text{kg}$  (Skrivanj et al., 2019; Tesfaye et al., 2023). Essa discrepância pode estar relacionada a fatores como manejo nutricional da lavoura, disponibilidade de potássio no solo ou diferenças genéticas entre cultivares.

Embora não exista legislação que estabeleça limites legais específicos para o teor de potássio em café, o monitoramento desse mineral é relevante. Concentrações adequadas estão associadas não apenas ao melhor rendimento produtivo das plantas, mas também à qualidade sensorial da bebida, favorecendo características desejáveis para o consumidor.

**TABELA 1.** Concentração de Cu (II) e K em amostras de cafés do Sudoeste da Bahia.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração de Cu (II) (<math>\mu\text{g}/\text{kg}</math>)</b>	<b>Concentração de K (<math>\mu\text{g}/\text{kg}</math>)</b>
01	218,98 $\pm$ 7,14	17144,8 $\pm$ 110,1
02	317,93 $\pm$ 7,14	16025,1 $\pm$ 84,1
03	284,95 $\pm$ 7,14	15015,6 $\pm$ 63,5
04	293,19 $\pm$ 7,14	13840,8 $\pm$ 55,0
05	297,32 $\pm$ 7,14	14923,8 $\pm$ 84,1

### **CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES**

O estudo demonstrou a eficiência do planejamento experimental aplicado, permitindo identificar e otimizar as variáveis significativas no processo de extração de cobre em amostras de café. As condições estabelecidas pela matriz Doehlert possibilitaram maior robustez metodológica, com precisão e exatidão adequadas para as análises realizadas. Os resultados indicaram que as concentrações de cobre encontradas estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para alimentos sólidos e líquidos, não representando risco à saúde do consumidor. Quanto ao potássio, os teores observados

mostraram-se ligeiramente inferiores aos relatados na literatura, o que pode estar associado a fatores ambientais e genéticos. Ainda assim, reforça-se a importância do monitoramento desse mineral, dada sua influência no rendimento agrônomo e na qualidade sensorial do café.

Assim, as metodologias propostas mostraram-se adequadas para a determinação de cobre e potássio em café, contribuindo tanto para a avaliação da segurança alimentar quanto para a valorização da bebida produzida na região Sudoeste da Bahia.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, et al. Produção e qualidade do café na Bahia: influências ambientais e manejo agrícola. **Revista Brasileira de Café**, v. 15, n. 2, p. 45-58, 2024.
2. CÂMARA, F. Fotometria de chama aplicada à determinação de potássio em alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1020-1026, 2012.

3. CONAB. *Acompanhamento da safra brasileira de café: 2023*. Brasília: **Companhia Nacional de Abastecimento**, 2023.
4. FERNANDES, J. *Nutrição mineral de plantas: funções e efeitos do potássio*. São Paulo: **Editora Agronômica**, 2006.
5. MALAVOLTA, E.; et al. *Nutrição mineral das plantas*. 2. ed. São Paulo: **Editora Piracicaba**, 2020.
6. MOREIRA, et al. Impactos do excesso de cobre na agricultura e na saúde humana. **Ciência Rural**, v. 51, n. 8, e20210123, 2021.
7. RIBEIRO, et al. Métodos modernos de análise de potássio em amostras vegetais. **Analytica**, v. 34, n. 2, p. 55-63, 2021.
8. SANTOS, et al. Microextração líquido-líquido dispersiva para determinação de cobre. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 74, n. 4, p. 301-309, 2019.
9. SILVA, et al. Características do café produzido na Chapada Diamantina e Vitória da Conquista. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 10, n. 1, p. 12-23, 2022.
10. ŠKRIVANJ, J.; et al. Mineral composition of green coffee beans: influence of variety and cultivation conditions. **Food Chemistry**, v. 280, p. 123-130, 2019.
11. TESFAYE, T.; et al. Nutrient content and quality assessment of green coffee beans from different Ethiopian regions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 117, p. 104747, 2023.