



## CORRELAÇÕES ENTRE O CONTEÚDO DE N E A QUALIDADE DO CAFÉ ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE LINHAS DE N POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

T. Varão<sup>1</sup>, J.M. Filippe<sup>1</sup>, D.M.B.P. Milori<sup>2</sup>, E.J. Ferreira<sup>2</sup>, J.A. Gomes-Neto<sup>1</sup>, E.C. Ferreira<sup>1</sup>

(1) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, IQ/UNESP, Rua Francisco Degni, 55, 14800-060, Araraquara, SP, varao29@yahoo.com.br, jaqueline.filippe@gmail.com, anchieta@iq.unesp.br, edilene@iq.unesp.br.

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br, ednaldo.ferreira@embrapa.br.

**Resumo:** O nitrogênio (N) é um dos elementos de grande importância para cultura do café, pois está relacionado com o teor de amino-ácidos e proteínas, bases nitrogenadas e ácidos nucleicos, enzimas, coenzimas e vitaminas, pigmentos e outros produtos secundários nos grãos. Dessa forma, o conteúdo de N pode ser um fator importante para discriminar o sabor e aroma de cafés torrado e moído (CTMs). Considerando a relevância do café para a economia brasileira, ressalta-se a importância de avaliação rápida e eficiente da qualidade de CTMs disponíveis no mercado nacional. Nesse contexto, métodos analíticos para análise direta, adequados à obtenção de grande quantidades de dados químicos e a correlação dos dados extraídos com a qualidade da bebida podem representar importantes ferramentas para detecção de fraudes. Nesse contexto, é proposto o monitoramento de N empregando espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), uma técnica de análise rápida e direta, e a avaliação de possíveis correlações entre o conteúdo desse analito e a qualidade do CTM.

**Palavras-chave:** café, qualidade, nitrogênio, LIBS.

### *EVALUATION OF CORRELATIONS BETWEEN THE CONTENTS OF N AND THE QUALITY OF COFFEE MONITORING N LINES BY LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)*

**Abstract:** Nitrogen (N) is an element of great importance for the cultures of coffee because it is related with the content of amino acids and proteins, nucleic acids, and nitrogenous bases, enzymes, coenzymes and vitamins, pigments and other secondary products. Thus, the content of N can be an important factor to discriminate the flavor of roasted and ground coffee. Considering the importance of coffee to the Brazilian economy, it is highlighted the importance of rapid and efficient evaluation of the quality of roasted and ground coffees available at the domestic market. In this context, analytical methods for direct analysis suitable for obtaining large quantities of chemical data and the correlation of extracted data with the quality of the beverage could be important to detect fraud. In this context, it is proposed monitoring N sample content employing Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), a technique for rapid and direct analysis, and to evaluate possible correlations between the content of the analyte with the quality of roasted and ground coffee.

**Keywords:** coffee, quality, nitrogen, LIBS.

### 1. Introdução

O café é uma das matérias-primas mais importantes para o comércio internacional, atrás apenas do petróleo. Estima-se que o café tenha movimentando cerca de US\$ 175 bilhões em 2011, segundo a “*International Coffee Organization*” (ICO) (SUNARHARUM et al., 2014). Considerando que o Brasil configura-se como maior produtor e exportador mundial de café torrado e moído (CTM), é incontestável a importância dessa “commodity” para o agronegócio nacional (MARCUCCI; BENASSI, 2013).

A exigência do mercado mundial em relação à qualidade do café nacional fez crescer a preocupação da indústria juntamente com seus produtores frente à certificação da qualidade da bebida. De modo geral, a qualidade do café está relacionada à características organolépticas que são resultantes de vários fatores, que vão desde a variedade da planta, passando pelas condições de cultivo até o processamento final do café (FERREIRA et al., 2007). Embora os fatores que conferem as propriedades organolépticas ao café estejam correlacionados às variações químicas e físicas que ocorrem durante o desenvolvimento do cafeeiro, a quantificação desses fatores é pouco empregada para classificar o café de acordo com a sua qualidade.

No âmbito da composição química vale ressaltar que os manejos de adubação podem influenciar o conteúdo de N presente nos grãos e conseqüentemente na qualidade da bebida (MALAVOLTA et al., 1997). O N é um nutriente essencial às plantas e, em geral, o mais exigido na adubação das culturas. No cultivo do café, o N é absorvido em forma de  $\text{NO}_3^-$  pelas raízes e apresenta várias funções, como estimular a formação e desenvolvimento de gemas frutíferas, além de ser componente estrutural de amino ácidos e proteínas, bases nitrogenadas e ácidos nucléicos, enzimas, coenzimas e vitaminas, pigmentos e outros produtos secundários (MALTA et al., 2003). Grande parte dos estudos envolvendo o N está relacionada com a influência que ele pode exercer no cafeeiro e sobre a qualidade da bebida. Amorim et al. (1973) indicaram que adubações nitrogenadas aumentam o teor de N no grão, proporcionando uma correlação negativa com a qualidade da bebida. No entanto, Santinato et al. (1996) estudando diversos métodos de adubação não observaram efeito negativo de fertilizantes à base de N na qualidade do café.

O método mais comumente utilizado para determinação de N orgânico em amostras de alimentos é o método Kjeldahl, proposto em 1883. Por se tratar de um método de alta exatidão, Kjeldahl é recomendado como método oficial pela AOAC (Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists). Para execução desse método, a amostra sólida é inicialmente digerida em ácido sulfúrico em ebulição, que converte o N em íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e oxida outros elementos presentes. Em alguns casos, para acelerar a reação entre o ácido e o N eleva-se o ponto de ebulição do ácido sulfúrico concentrado pela adição de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Após completar a digestão alcaliniza-se a solução contendo  $\text{NH}_4^+$  (geralmente pela adição de solução de  $\text{NaOH}$ ) e o  $\text{NH}_3$  liberado na reação é destilado (com grande excesso de vapor) para um recipiente contendo uma quantidade conhecida de solução padrão de um ácido. O excesso do ácido, que não reagiu com  $\text{NH}_3$ , é titulado com solução previamente padronizada de  $\text{NaOH}$ . Esse procedimento permite determinar a quantidade de ácido consumida pelo  $\text{NH}_3$  e conseqüentemente a quantidade de N presente na amostra [6]. Embora esse método apresente elevada exatidão, a determinação consiste em moroso processo de manipulação da amostra e de reagentes químicos, gerando elevadas quantidades de resíduos para uma única determinação, o que inviabiliza a sua utilização rotineira para geração de parâmetros para classificação de CTM.

Mediante a escassez de informações na literatura sobre a correlação entre o teor de N e a qualidade de CTMs, são propostos estudos semi-quantitativos exploratórios para avaliar possíveis correlações entre qualidade de CTMs e o conteúdo de N. No contexto analítico, visando a proposição de métodos limpos que atendam os princípios da química analítica verde, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por Laser (LIBS) apresenta-se como uma alternativa atrativa a ser avaliada para determinação de N.

## 2. Materiais e Métodos

Quarenta e uma amostras de cafés comerciais, provenientes de diferentes regiões do Brasil e apresentando certificação de qualidade foram utilizadas, sendo: 11 cafés inferiores, 11 cafés tradicionais, 10 cafés superiores e 9 cafés gourmets.

Três pastilhas foram preparadas para cada amostra, aplicando-se 12 ton de pressão. Para cada pastilhas foram adquiridos 20 espectros, sendo cada espectro coletado em diferentes posições na face da pastilha. Um pulso de laser foi disparado para limpeza da face antes da captura do espectro. Uma média de 60 espectros, obtidos nas três pastilhas de uma mesma amostra foi usado como espectro representante da amostra.

Os espectros de emissão foram coletados utilizando um sistema LIBS composto por um laser Nd: YAG Q-switched com emissão em 1064 nm, energia de pulso de 50 mJ, duração de 8 ns, taxa de repetição de 10 Hz (Quantel Big Sky Laser Ultra50). Lentes foram utilizada para focalização do laser sobre a amostra e para a coleta da emissão proveniente do plasma e fibras ópticas foram utilizadas para condução da radiação de emissão até os espectrômetros. Sete espectrômetros com detectores CCD (Ocean Optics) foram utilizados para obtenção dos espectros num intervalo de 200–980 nm, com resolução espectral de 0,1 nm.

Para o monitoramento do nitrogênio foram observadas as linhas: N(I) 742.364 nm, N(I) 744,229 nm e N(I) 746,831, referente a um tripleto de acordo com a base de dados do NIST.

## 3. Resultados e Discussão

O registro espectral do tripleto correspondente à emissão de N(I) foi observado para todas as amostras estudadas. Na Figura 1, é mostrada a região espectral de interesse contendo o tripleto de N(I), registrado para uma das amostras avaliadas.

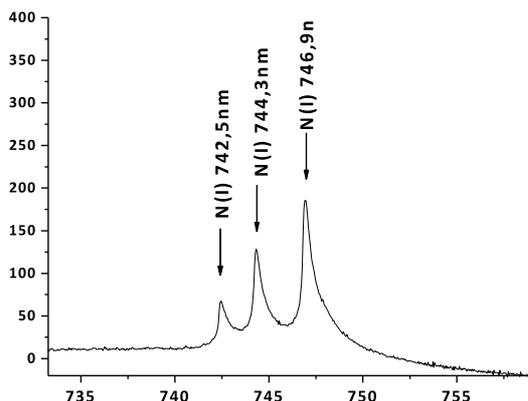


Figura 1. Região espectral de emissão de três linhas de N registrada para uma amostra de CTM.

As linhas observadas para o tripleto apresentaram adequada resolução espectral, o que permitiu a utilização das mesmas para fins semi-quantitativos e deverá possibilitar a utilização para fins quantitativos. Esses resultados enfatizam o potencial de LIBS para análise de N total em amostras de CTMs, podendo propiciar análises muito mais rápidas, diretas, limpas comparadas com o método Kjeldahl.

Com base nos valores de área de pico, calculados para linha mais intensa do tripleto (746,9 nm), foi possível comparar os teores médios de N em cada classe de amostra avaliada. Na Figura 2 são mostrados os resultados de comparação do conteúdo de N estimado em cada classe de CTMs avaliada.

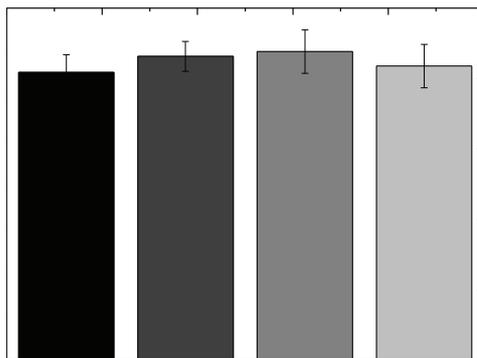


Figura 2. Conteúdo estimado de N em cada classe de CTMs (Média e desvio padrão.)

Os teores médios de N estimados para cada classe foram comparados utilizando análise de variância (one-way ANOVA) e os resultados mostraram que não há diferenças significativas ao nível de confiança de 95%, indicando que o teor total de N não constitui parâmetro influente na qualidade dos CTMs. Embora discrepante dos resultados obtidos por Amorim et al. (1973), esses resultados são concordantes com os obtidos por Santinato et al. (1996), que não observaram efeito negativo de fertilizantes à base de N na qualidade do café.

#### 4. Conclusões

A técnica LIBS apresenta potencial para comparação qualitativa dos teores de N em amostras de CTMs com importantes características analíticas tais como: maior velocidade de análise, determinação direta dispensando complexos tratamentos químicos, eliminação dos resíduos químicos gerados na análise. A aplicação de LIBS para observação de correlações entre o conteúdo de N total e a qualidade dos CTMs mostrou que não há influência significativa do conteúdo de N total na qualidade de CTMs.

#### Agradecimentos

Ao Consórcio de Pesquisa Café pelo financiamento, Instituto de Química de Araraquara - UNESP e Embrapa Instrumentação.

**Referências**

- AMORIM, H.V.; TEIXEIRA, A.A.; MORAES, R. S.; REIS, A. J.; PIMENTEL, F; MALAVOLTA, E. Efeito da adubação N, P, K no teor de macro e micronutriente do fruto e na qualidade da bebida do café. *Anais ESALQ*, v. 30, p. 323-333, 1973.
- FERREIRA, E. J. et al. Random subspace method for analysing coffee with electronic tongue. *Electronics Letters*, v. 43, n. 21, 2007.
- Harris, D.C. *Análise Química Quantitativa*. 7° Ed. Rio de Janeiro LTC 2008.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. *Avaliação do estado nutricional das plantas* 1997 ed. Pontafos, 319 p.
- MALTA, R. M.; NOGUEIRA, F.D.; GUIMARÃES, P.T.G. Composição química, produção e qualidade do café fertilizado em diferentes fontes e doses de nitrogênio. *Química Nova*, v.27, n.6, p 1246-1252, 2003
- MARCUCCI, C. T.; BENASSI, M. T. TEORES DE TRIGONELINA, ÁCIDO 5-CAFEOILQUÍNICO, CAFEÍNA E MELANOIDINAS EM CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS BRASILEIROS. *Química Nova*, v. 36, n. 4, p. 544-548, 2013.
- SANTINATO, R.; OLIVEIRA, L. H.; PEREIRA, E. M. Efeitos do uso de salitre de potássio como fonte de nitrogênio e potássio na adubação química do cafeeiro: Carmo do Paranaíba/MG-1992-1996. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEIIRAS, 22., 1996, Águas de Lindóia. *Anais... Águas de Lindóia: SDR/PROCAFÉ/EMBRAPA/ DENAC/CATI*, 1996. p. 180-184.
- SUNARHARUM, W. B.; WILLIAMS, J. D.; SMYTH, H. E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. *Food Research International*, v. 62, p. 315-325, 2014.