



NAYZA FERREIRA SANTOS

**ANÁLISE DIRETA DE GRÃOS DE CAFÉ TORRADOS E
MOÍDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL**

**LAVRAS – MG
2022**

NAYZA FERREIRA SANTOS

**ANÁLISE DIRETA DE GRÃOS DE CAFÉ TORRADOS E MOÍDOS POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Aplicada à Agricultura Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra
Orientador

**LAVRAS – MG
2022**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Santos, Nayza Ferreira.

Análise direta de grãos de café torrados e moídos por
fluorescência de raios X portátil / Nayza Ferreira Santos. - 2022.
65 p.

Orientador(a): Marcelo Braga Bueno Guerra.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Nutrição. 2. Café. 3. Fluorescência de raios X. I. Guerra,
Marcelo Braga Bueno. II. Título.

NAYZA FERREIRA SANTOS

**ANÁLISE DIRETA DE GRÃOS DE CAFÉ TORRADOS E MOÍDOS POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL
DIRECT ANALYSIS OF ROASTED AND GROUND COFFEE BEANS BY
PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 31 de Agosto de 2022

Dr. Eduardo de Almeida USP

Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra UFLA

Dr. Sérgio Henrique Godinho Silva UFLA

Prof. Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra

Orientador

LAVRAS-MG

2022

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me permitido concluir mais esta etapa.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela oportunidade de cursar este mestrado e poder usufruir de tantos recursos.

Ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica da UFLA pela oportunidade de aprofundar meus conhecimentos e poder evoluir na profissão.

Ao meu orientador, professor Marcelo Braga Bueno Guerra, por ter me orientado com tamanha dedicação durante todas as fases deste trabalho e pelos seus ensinamentos e contribuição que levarei por toda vida.

Aos membros da banca por aceitarem o convite para avaliarem essa dissertação.

Às secretárias da Secretaria Integrada da Pós-graduação da UFLA.

Aos professores do Departamento de Química (DQI) pelas disciplinas cursadas.

Ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), ao Laboratório Central de Química Ambiental (LCQA) e ao Laboratório de Fluorescência de Raios X, pelas condições de execução dos trabalhos.

À minha família que sempre se mostrou a postos com incentivo, paciência e amor.

Ao Pedro e à Geila pela paciência e generosidade que eu pude reconhecer ao longo dos dias.

À Lívia pelo auxílio com as análises por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.

Ao Alexandre e à Mariene por todo auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores João José Granate, Luiz Roberto Guimarães, Sérgio Godinho e Marco Carbone por permitirem usar a infraestrutura dos laboratórios.

Às agências de fomento à pesquisa, FAPEMIG, CNPq, CAPES e FINEP pelos recursos investidos nos laboratórios e na pesquisa brasileira.

RESUMO

O agronegócio é um setor econômico que tem se fortalecido no país com reflexos diretos no aumento de produtividade e na exportação de alimentos. O café é um dos alimentos mais consumidos diariamente, podendo ser cultivado em diversas regiões agrícolas e possuir características peculiares derivadas dos locais onde são produzidos os grãos. Portanto, a determinação de nutrientes inorgânicos em grãos de café torrados e moídos e prontos para o consumo humano apresenta importância nutricional, assim como para o estabelecimento de protocolos analíticos que permitam a determinação da origem dos grãos a partir da composição química dos mesmos. Os métodos analíticos comumente utilizados em laboratórios de rotina para a determinação do teor de nutrientes inorgânicos em amostras de alimentos baseiam-se em etapas de preparo de amostras morosas que envolvem a digestão ácida seguida pela quantificação elementar. Neste estudo, foram avaliadas estratégias analíticas para a determinação de macronutrientes inorgânicos (P, K, Ca e Mg) em amostras comerciais de café torrado e moído por Espectrometria de Fluorescência de raios X (XRF) portátil usando dois equipamentos comerciais. Foram testadas duas estratégias de calibração: i) construção de modelos de calibração com o uso de materiais de referência certificados (CRMs) de material vegetal; ii) obtenção de curvas de calibração com compatibilização de matriz, em que as amostras de grãos de café torrados e moídos foram submetidas à infusão e os teores dos analitos nas amostras integrais e no resíduo da infusão (“borra”) foram determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor com o uso de HNO₃ e H₂O₂ seguida pela quantificação por ICP OES). Nesse método, foram construídos os modelos de calibração usando os valores de referência e os sinais analíticos obtidos com o uso dos instrumentos portáteis. Pastilhas prensadas das amostras (CRMs, grãos de café torrados e moídos e “borra” de café) foram preparadas. As amostras foram irradiadas por 50 s com o uso dos equipamentos em duas condições experimentais: tensão do tubo de raios X de 15 kV e de 50 kV. Modelos de calibração com excelente linearidade foram obtidos ($r \geq 0,90$) para todos os analitos investigados. O método proposto apresentou exatidão apropriada e atendeu aos princípios da Química Analítica Verde, pois não prevê a geração de resíduos tóxicos e pode ser utilizado em laboratórios de rotina para a determinação de macronutrientes inorgânicos (especialmente P e K) em amostras de grãos de café torrados e moídos e nos resíduos gerados pela infusão do café (“borra”), um insumo que pode ser aproveitado como fertilizante agrícola.

Palavras-chave: XRF portátil; café; calibração; macronutrientes.

ABSTRACT

Agribusiness is an economic sector that has been strengthened in the country with a direct impact on increased productivity and food exportation. Coffee is one of the most consumed foods on a daily basis, which can be grown in different agricultural regions presenting peculiar characteristics derived from the places where the beans are harvested. Therefore, the determination of inorganic nutrients in roasted and ground coffee beans ready for human consumption has nutritional relevance, as well as for the establishment of analytical protocols that allow tracking the origin of the product from their chemical composition. Analytical methods commonly used in routine laboratories to determine the content of inorganic nutrients in food samples are based on time-consuming sample preparation steps that involve acid digestion followed by elemental quantification. In this study, analytical strategies for the determination of inorganic macronutrients (P, K, Ca, and Mg) in commercial samples of roasted and ground coffee were evaluated by portable X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) using two commercial equipment. Two calibration strategies were tested: i) construction of calibration models using plant-based certified reference materials (CRMs); ii) matrix-matched calibration, using samples of whole roasted and ground coffee beans with the corresponding solid residues resulted from infusion. The analyte mass fractions in these samples were determined by the reference method (acid decomposition in digester block using HNO₃ and H₂O₂ followed by ICP OES determination). In this method, calibration models were built using reference values and analytical signals obtained by portable instruments. Pressed pellets from the samples (CRMs, roasted and ground coffee beans and infusion residues) were prepared. The samples were irradiated for 50 s using both equipment under two experimental conditions: X-ray tube voltage of 15 kV and 50 kV. Calibration models exhibiting excellent linearity were obtained ($r \geq 0.90$) for all analytes investigated. The proposed method follows the principles of Green Analytical Chemistry, since there is no generation of toxic residues and can be used in routine laboratories for the determination of macronutrients (mainly P and K) in samples of roasted and ground coffee beans and in the residues generated by the infusion, an amendment that can be used as agricultural fertilizer.

Keywords: portable XRF; coffee; calibration; macronutrients.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação da proução cafeeira no Brasil nos últimos anos (milhões de sacas).....	19
Figura 2 – Variação da exportação cafeeira no Brasil nos últimos anos (milhões de sacas; dados de 2021 apenas para o primeiro semestre)	20
Figura 3 – Os principais elementos da sustentabilidade	26
Figura 4 – A aplicação da Química Verde e parâmetros abordados na Química Analítica....	27
Figura 5 – Fluxograma apresentando as etapas do estudo	35
Figura 6 – Espectros de fluorescência de raios X de uma amostra de grão de café torrado e moído, do seu respectivo resíduo de infusão e do material de referência certificado NIST 1573a (Tomato Leaves). Obs: Ampliação da região espectral entre 1,0 e 2,1 keV.....	38
Figura 7 – Coeficiente de variação de cinco medidas obtidas pela análise por pXRF de uma amostra de grão de café torrado e moído na forma de uma pastilha prensada usando o equipamento 1 nas seguintes condições experimentais: tensão do tubo 15 kV e 50 kV e corrente do tubo de 16,2 μ A e 15,2 μ A, respectivamente	39
Figura 8 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de P por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade	42
Figura 9 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de P por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade	43
Figura 10 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de K por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade	43
Figura 11 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de K por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade	44
Figura 12 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Ca por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade.....	44
Figura 13 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Ca por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade	45
Figura 14 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Mg por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade.....	45

- Figura 15 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Mg por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade..... 46
- Figura 16 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de P por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade 46
- Figura 17 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de P por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade 47
- Figura 18 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de K por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade 47
- Figura 19 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de K por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade 48
- Figura 20 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Ca por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95% de probabilidade..... 48
- Figura 21 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Ca por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade..... 49
- Figura 22 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Mg por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade 49
- Figura 23 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Mg por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade 50
- Figura 24 – Curva de calibração de P determinado por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade 50
- Figura 25 – Curva de calibração de P determinado por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade 51
- Figura 26 – Curva de calibração de P determinado por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após

digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade	51
Figura 27 – Curva de calibração de P determinado por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade	52
Figura 28 – Curva de calibração de K determinado por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade	52
Figura 29 – Curva de calibração de K determinado por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade	53
Figura 30 – Curva de calibração de K determinado por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade	53
Figura 31 – Curva de calibração de K determinado por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade	54
Figura 32 – Teores de P determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES) e valores previstos pelo modelo de calibração usando amostras integrais de café e resíduos de infusão (“borra”).....	55
Figura 33 – Teores de K determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES) e valores previstos pelo modelo de calibração usando amostras integrais de café e resíduos de infusão (“borra”).....	55
Figura 34 – Teores de P determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES) e valores previstos pelo modelo de calibração usando CRMs	56
Figura 35 – Teores de K determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES) e valores previstos pelo modelo de calibração usando CRMs	56
Figura 36 – Teores de K extraídos na infusão e determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor e teores obtidos pela subtração entre as frações de massa do	

elemento previstas nos modelos de calibração obtidos por pXRF utilizando o equipamento 1 na tensão de 15 kV e 16,8 μ A57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores adequados para consumo diário de macronutrientes.....	17
Tabela 2 – Condições operacionais nas análises por ICP OES	34
Tabela 3 – Valores certificados e determinados (média \pm 2 SD) para P, K, Ca e Mg no material de referência certificado SRM [®] NIST 1547 (<i>Peach leaves</i>) após digestão ácida em bloco digestor e determinação quantitativa por ICP OES	36
Tabela 4 – Concentrações de P, K, Ca e Mg (em g kg ⁻¹ , média \pm 2 SD) determinadas por ICP OES usando-se dois métodos de decomposição: digestão ácida em bloco digestor e digestão ácida assistida por radiação micro-ondas em 10 amostras comerciais de grãos de café torrados e moídos selecionadas aleatoriamente.....	37
Tabela 5 – Parâmetros analíticos de desempenho para a determinação de P, K, Ca e Mg por XRF com dois equipamentos portáteis, duas condições de medida e de calibração	41

LISTA DE SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
CNS	Conselho Nacional de Saúde
CRM	Material de referência certificado, do inglês <i>Certified Reference Material</i>
DCNTs	Doenças Crônicas não Transmissíveis
EDXRF	Espectrometria de Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia, do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GAC	Química Analítica Verde, do inglês <i>Green Analytical Chemistry</i>
GEMS	Sistema de Monitoramento Ambiental Global, do inglês <i>Global Environmental Monitoring System</i>
HR-CS-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua de Alta Resolução, do inglês <i>High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LIBS	Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Induzido por <i>Laser</i> , acrônimo do inglês para <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LOD	Limite de Detecção, do inglês <i>Limit of Detection</i>
LOQ	Limite de Quantificação, do inglês <i>Limit of Quantification</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MIP	Manejo Integrado de Pragas
ONU	Organização das Nações Unidas
POF	Pesquisa de Orçamentos Familiares
pXRF	Espectrometria de Fluorescência de raios X Portátil, do inglês <i>Portable X-ray Fluorescence Spectrometry</i>

RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
SD	Desvio padrão, do inglês <i>Standard Deviation</i>
SRM	Material de Referência Padrão, do inglês <i>Standard Reference Material</i>
TDS	Estudo de Dieta Total, acrônimo do inglês para <i>Total Diet Study</i>
μ -XRF	Espectrometria de microfluorescência de raios X, do inglês <i>micro-X-ray Fluorescence Spectrometry</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	Cultura Cafeeira no Brasil.....	19
2.2	Nutrição Mineral	20
2.3	Estudo de Dieta Total	22
2.4	Controle de qualidade do café.....	23
2.5	Métodos Espectroanalíticos.....	25
2.5.1	Química Verde	25
2.5.2	Fluorescência de raios X	28
2.5.3	Aplicações do pXRF	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Preparo de amostras para determinação dos valores de referência de macronutrientes	33
3.2	Preparo da infusão das amostras de grãos de café torrados e moídos.....	33
3.3	Quantificação de P, K, Ca e Mg nos digeridos ácidos por ICP OES	34
3.4	Análise por pXRF.....	34
3.4.1	Preparo de amostras para análises por pXRF	34
3.4.2	Otimização das condições de medida.....	35
3.4.3	Fluxograma contendo todas as etapas do procedimento analítico	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Verificação da exatidão do método de referência usando-se o bloco digestor e determinação por ICP OES	36
4.2	Comparação de duas estratégias de digestão (digestão ácida em bloco digestor <i>versus</i> digestão ácida assistida por radiação micro-ondas)	36
4.3	Análise direta das amostras sólidas prensadas na forma de pastilhas por pXRF	38
4.4	Otimização do tempo de irradiação por pXRF.....	39
4.5	Parâmetros analíticos de desempenho nas análises por pXRF.....	40

4.6	Poder de predição dos modelos de calibração.....	54
4.7	Predição dos teores de K na infusão.....	57
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A cadeia do agronegócio é composta pelos diversos setores comerciais que se baseiam em atividades agrícolas e pecuárias. Esse setor econômico tem se fortalecido no país com reflexos diretos no aumento de produtividade. O Brasil tornou-se uma grande potência do agronegócio o que impactou positivamente na exportação de alimentos (SAATH; FACHINELLO, 2018).

De acordo com a ONU, o mundo precisará produzir 70 % mais alimentos para sustentar a população estimada de 10 bilhões de indivíduos em 2050 (ONU, 2013). Nesse sentido, estima-se que haverá uma pressão ainda maior nos próximos anos no que se refere à necessidade de incremento na produção de alimentos sem causar aumento nos impactos ambientais (EMBRAPA, 2016).

No entanto, assim como a quantidade de alimentos é um parâmetro essencial para suprir as demandas da população mundial, a segurança alimentar é um fator decisivo e deve ser sempre levada em consideração para assegurar o fornecimento de alimentos isentos de contaminantes e de elevado valor nutricional. Determinados alimentos podem conter bactérias, vírus, fungos ou substâncias químicas que podem ser tóxicas para o organismo humano causando um número expressivo de enfermidades. Somente no ano de 2010, reportou-se cerca de 600 milhões de casos de intoxicação alimentar resultando em 420.000 mortes e na deterioração na qualidade de vida de cerca de 33 milhões de indivíduos (WHO, 2015). Frequentemente, garantir segurança alimentar é um processo complexo diante do cenário de desenvolvimento rápido da sociedade moderna e o aumento crescente da população, assim como as mudanças climáticas.

O termo segurança alimentar possui significado bastante amplo, pois, diante das mudanças epidemiológicas e o notável aumento de incidência de doenças crônicas não transmissíveis (DCNTs), muitos estudos têm sido realizados com o intuito de associar o estilo de vida e, conseqüentemente, a alimentação, com o surgimento de DCNTs (ANJOS; SOUZA; ROSSATO, 2009).

O incremento na oferta de produtos industrializados induziu o aumento do consumo de gorduras, açúcares e sal. A maior parte da população não segue uma dieta considerando os valores de consumo essenciais para a manutenção da saúde. De acordo com a Resolução de

Diretoria Colegiada – RDC, nº 269 publicada em 22 de setembro de 2005 (Ministério da Saúde, 2005), foram fixados valores para a ingestão mínima de nutrientes (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores adequados para consumo diário de macronutrientes

Nutriente	mg dia ⁻¹
P	700
K	2600-3400
Ca	1000
Mg	260

Fonte: Ministério da Saúde - MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 269, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005.

Fonte: National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. Dietary Reference Intakes for sodium and potassium. 2019

Os métodos comumente utilizados na análise de alimentos carecem de várias etapas na sequência analítica e, por esse motivo, o uso da fluorescência de raios X pode facilitar bastante o procedimento analítico, fornecendo resultados exatos e precisos da composição química elementar das amostras em um curto intervalo de tempo (SANTOS; VICTORIA, 2021). Outro ponto importante no emprego dos métodos analíticos é a portabilidade. Os métodos que apresentam instrumentos portáteis com elevado desempenho analítico, como é o caso da fluorescência de raios X, podem ser usados com sucesso para determinar a composição química dos alimentos em Estudos de Dieta Total.

O Estudo de Dieta Total é uma iniciativa implementada pelo Sistema de Monitoramento Ambiental Global – Monitoramento de Contaminação de Alimentos e Programa de Avaliação (GEMS/Food) para o monitoramento da dieta dos indivíduos no que diz respeito à ingestão de elementos essenciais e tóxicos (AVEGLIANO, 2009). Neste tipo de abordagem, o propósito é realizar uma avaliação sobre a ingestão alimentar pela comunidade de um determinado local em um tempo específico. Assim, pode-se obter conhecimento da quantidade de nutrientes essenciais consumidos diariamente, assim como de elementos potencialmente tóxicos. Considerando que naturalmente há uma variação de hábitos alimentares entre diferentes locais, é importante que estudos como esse sejam conduzidos a partir de referências regionais (AVEGLIANO; MAIHARA; SILVA, 2011).

O café é um dos alimentos mais consumidos diariamente, na maioria das vezes em forma líquida, e que também está na lista de suprimentos básicos. Este produto pode vir de diversas regiões, ter diferentes sabores e características peculiares, tornando-se uma das bebidas mais

apreciadas de todo o mundo (ENCARNAÇÃO; LIMA, 2003). No entanto, o consumo deste produto pode gerar uma elevada quantidade de resíduos sólidos que devem ser adequadamente dispostos em aterros. Dentre esses resíduos, o mais importante é a borra, material gerado no preparo da bebida. Esse subproduto, retém uma grande quantidade de nutrientes que podem beneficiar a agricultura, podendo ser utilizado como fertilizante, tornando-se uma alternativa mais sustentável (CERVERA-MATA *et al.* 2019).

Atualmente, podem ser encontrados estudos na literatura que discutem o reaproveitamento da borra de café para melhorar a nutrição de algumas espécies de plantas. O resultado depende do tipo de solo, do modo de plantio e da composição do resíduo, uma vez que um alto teor de cafeína e compostos polifenólicos podem ser prejudiciais ao vegetal. Em plantas de alface, a aplicação de borra de café ao longo de alguns meses gerou um aumento significativo na disponibilidade de alguns nutrientes essenciais (CERVERA-MATA *et al.* 2019).

O objetivo deste estudo é investigar estratégias analíticas que permitam a determinação direta de macronutrientes inorgânicos (P, K, Ca e Mg) em amostras comerciais de grãos de café torrados e moídos por espectrometria de fluorescência de raios X portátil.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cultura Cafeeira no Brasil

Estima-se que o café tenha chegado ao Brasil em meados de 1727, a partir do norte do país. Devido às condições climáticas e pedológicas favoráveis para o desenvolvimento da cultura, o cultivo se tornou viável e se espalhou rapidamente no território nacional. Com o passar dos anos, o café acabou se tornando um produto base da economia brasileira. Após mais de 100 anos de consumo, a bebida se tornou uma tradição cultural importante. Cabe ressaltar também que o Brasil e o Vietnã são os maiores produtores mundiais do produto, respondendo por 49 % da produção mundial (CONAB/2017).

A produção brasileira é preponderantemente do café arábica que engloba cerca de 63 % da produção mundial (YARA BRASIL – 2020) e café conilon (robusta) que tem sua maior produção no estado do Espírito Santo (COVRE *et al.*, 2013).

O café encontrado no mercado pode ser classificado com relação a diversos atributos de qualidade, como aroma, sabor, tamanho do grão e coloração. Esses parâmetros permitem a divisão do café em grupos e tipos diferentes (MARTINEZ *et al.*, 2014).

A cafeicultura teve um papel relevante no desenvolvimento econômico de vários estados brasileiros. Para suprir a necessidade mundial, a produção e a exportação cafeeira vêm apresentando aumentos significativos (figuras 1 e 2).

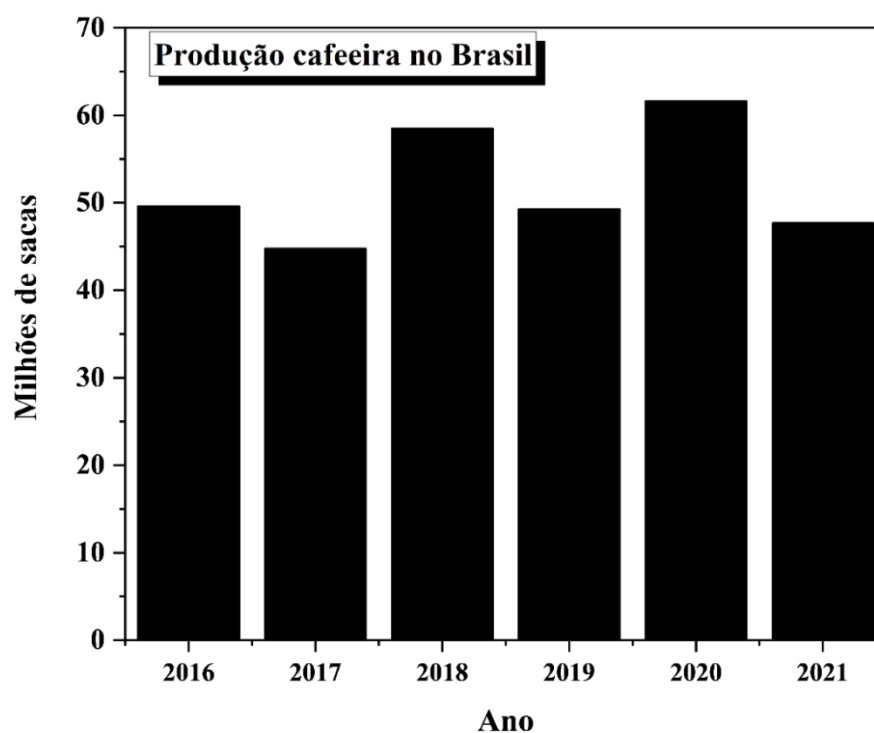


Figura 1 – Variação da produção cafeeira no Brasil nos últimos anos (milhões de sacas)

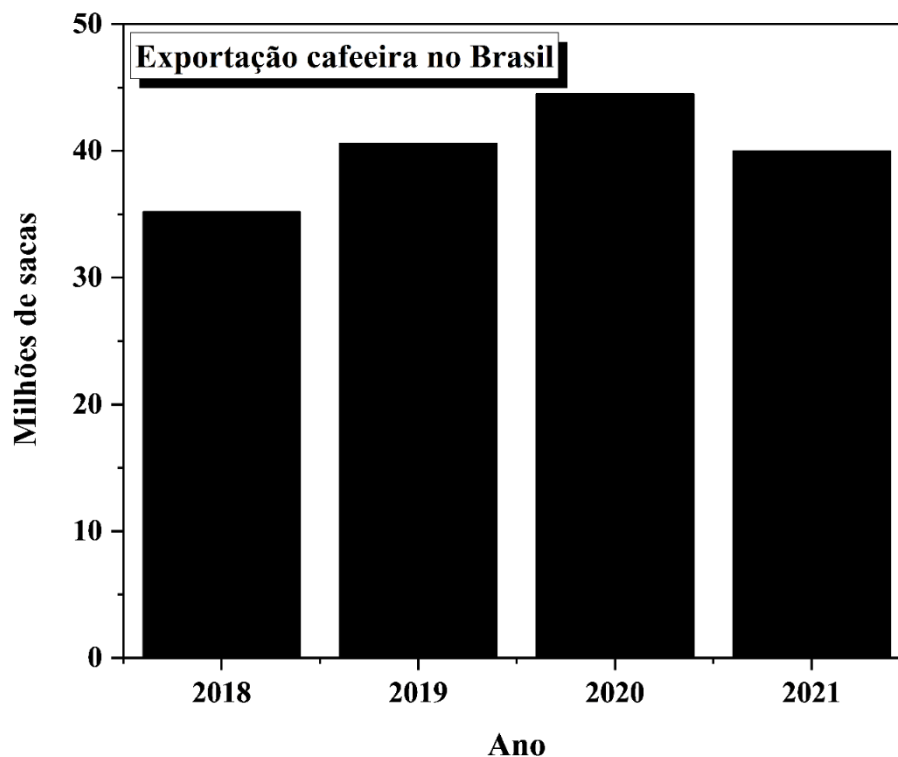


Figura 2 – Variação da exportação cafeeira no Brasil nos últimos anos (milhões de sacas; dados de 2021 apenas para o primeiro semestre)

O café é um dos produtos agrícolas mais comercializados no estado de Minas Gerais. De acordo com a EMBRAPA, o estado contribuiu com 54,3 % da produção nacional de café em 2017, com produção estimada em 24,45 milhões de sacas de 60 kg. (EMBRAPA, 2018).

Mesmo com resultados cada vez mais favoráveis em relação ao cultivo do grão no país, o processo produtivo desta *commodity* agrícola apresenta grandes desafios para a sua execução. Os nutrientes minerais necessários para o desenvolvimento do cafeeiro devem estar presentes em concentrações adequadas para garantir o crescimento saudável da planta, enchimento dos grãos e elevada produtividade (LAVIOLA *et al.*, 2007; AMARAL *et al.*, 2011).

2.2 Nutrição mineral

As plantas dependem diretamente da qualidade do meio em que estão inseridas para que cresçam e apresentem elevados rendimentos. O cafeeiro é considerado uma planta exigente no que diz respeito aos nutrientes minerais. Alguns elementos são essenciais para o crescimento saudável dos grãos, podendo ser divididos em duas categorias, os macronutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, os quais são requeridos em maiores concentrações pelos vegetais (da ordem de g kg^{-1}). Já os micronutrientes, boro, zinco, cobre,

ferro, manganês, cloro, molibdênio e níquel são demandados em concentrações menores (da ordem de mg kg^{-1}) (MESQUITA *et al.*, 2016).

Os nutrientes são removidos pelas plantas a partir da solução do solo, portanto, garantir uma adequada adubação do solo permite que as plantas possam crescer de forma adequada e completar seus ciclos reprodutivos com a produção adequada de grãos (ROBA, 2018).

Quando se realiza a colheita dos grãos, deve-se aguardar o ponto ideal da maturação dos frutos. Assim, a composição química disponível estará adequada para proporcionar maior qualidade do produto final (BORGES; JORGE; NORONHA, 2002).

Fertilizantes são opções atraentes para prover aumento de produtividade das culturas, uma vez que solos brasileiros não possuem elevada fertilidade natural (LUZ; FERREIRA; BEZERRA, 2002). Atualmente, há uma relevante dependência destes insumos caracterizando um alto índice de importação. Em 2021, mais de 85 % dos fertilizantes utilizados em solo brasileiro foram importados de outros países (CALIGARIS *et al.*, 2022). A utilização destes insumos se torna necessária para o aumento da produtividade ou até mesmo obrigatória para a possibilidade de cultivo (ROBA, 2018). Porém, muitas vezes, o uso desequilibrado desses insumos pode acarretar aumento da concentração de alguns elementos e, conseqüentemente, na ocorrência de toxicidade para as plantas. Os elementos mais comumente utilizados no procedimento de fertilização são o nitrogênio, o fósforo e o potássio. O nitrogênio se destaca pela elevada dose requerida na aplicação (FAVARIN; TEZOTTO; PAULA NETO, 2013). Mesmo quando são cultivados cafés orgânicos, onde não se permite nenhum tipo de adubação mineral ou uso de agrotóxicos, as concentrações desses elementos são proporcionadas por alternativas sustentáveis, como os fertilizantes naturais (EMBRAPA, 1998).

No que diz respeito à saúde humana, alguns elementos se destacam devido à importância na manutenção da homeostase do organismo. O fósforo, o potássio, o cálcio e o magnésio são os macronutrientes inorgânicos mais importantes para garantir qualidade de vida aos seres humanos (VAN DRONKELAAR *et al.*, 2018). A deficiência destes nutrientes se torna preocupante pelo fato de que não há outros elementos que possam substituir de maneira segura a função dos mesmos nos organismos vivos. Desta forma, a ingestão de alimentos ricos em nutrientes é uma prática saudável que deve ser fomentada para o fornecimento de níveis adequados dos elementos essenciais à saúde humana (VISIOLI *et al.*, 2022).

Fiamegos *et al.* (2021) analisaram diversas amostras de alimentos produzidos de forma orgânica e convencional por Espectrometria de Fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF). O intuito era identificar potenciais marcadores para ambos os grupos. Um ponto significativo do estudo foi avaliar o possível efeito negativo nas etapas de processamento na

concentração de nutrientes do produto industrializado. A análise do café foi feita a partir de 46 amostras, sendo 17 amostras obtidas através de produção orgânica e 29 amostras convencionais. Dentre os macronutrientes, constatou-se um aumento nos teores de P e K nas amostras convencionais devido à utilização de fertilizantes à base de NPK para enriquecer o solo durante o cultivo.

O potássio é um elemento responsável pelo bom funcionamento do sistema cardiovascular humano, no entanto, os hábitos alimentares da sociedade moderna relacionados ao consumo de alimentos altamente processados e na consequente redução no consumo de frutas e vegetais tem levado à redução na ingestão desse importante nutriente (HE; MACGREGOR, 2008). O potássio é frequentemente encontrado em altas concentrações em fertilizantes minerais, já que desempenha um papel fundamental no crescimento e desenvolvimento de plantas, pois mais de 60 enzimas dependem desse elemento para a sua ativação no sistema metabólico dos vegetais (JOHNSON *et al.*, 2022). Na maior parte dos estudos de nutrição mineral de plantas, o potássio se encontra entre os elementos mais comumente determinados (ZÖRB; SENBAYRAM; PEITER, 2014).

O cálcio é o macronutriente inorgânico mais abundante no organismo humano e está envolvido em inúmeros processos fisiológicos sendo fundamental para a constituição química dos ossos. O consumo de altas doses desse elemento está relacionado com a redução da ocorrência de câncer de mama e na minimização da perda óssea em idosos (PU; CHEN; XUE, 2016). Em plantas, esse elemento exerce diversas funções importantes relacionadas à manutenção da estabilidade da parede celular e membrana plasmática e em sistemas de regulação de processos fisiológicos importantes para o desenvolvimento e no combate a estressores bióticos (THOR, 2019).

O magnésio apresenta diversas funções no corpo humano. Atua como cofator em mais de 300 enzimas, atuando também na contração muscular, controle da glicemia e da pressão arterial (ALAWI; MAJONI; FALHAMMAR, 2018). Com relação às plantas, este macronutriente é particularmente importante, pois está relacionado com a síntese proteica, com a formação de pigmentos clorofilados, além de atuar como cofator de várias enzimas envolvidas na fixação de carbono na fotossíntese e no metabolismo vegetal (GUO *et al.*, 2016).

2.3 Estudo de Dieta Total

Os alimentos precisam romper diversas barreiras para que cheguem nas mesas dos consumidores de maneira segura e apropriada para ingestão. Em 2018, de acordo com os dados

da Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil dispunha de 36,7 % de domicílios com algum tipo de insegurança alimentar (IBGE, 2018).

Além da insegurança alimentar, deve-se propor medidas para a oferta de alimentos isentos de contaminantes. Micotoxinas, por exemplo, podem estar presentes nos alimentos, levando a uma possível intoxicação devido à reconhecida toxicidade. As consequências da ingestão de determinados microrganismos variam de acordo com a espécie do microrganismo e o estado de saúde do consumidor, apresentando comportamento diferente em humanos ou animais (RICHARD, 2007; FINK-GREMMELS, 1999).

O Ministério da Saúde publicou em 2014, com o apoio do Conselho Nacional da Saúde (CNS), o guia de Alimentação Brasileiro. Tal publicação estimula uma alimentação saudável sem desconsiderar o contexto cultural do local em questão (BRASIL, 2014).

Diante desse contexto, o objetivo do Estudo de Dieta Total (TDS, acrônimo do inglês para *Total Diet Study*) é avaliar a composição elementar de alguns alimentos e os potenciais riscos da exposição dietética para diversos grupos populacionais (SIROT *et al.*, 2021). O estudo envolve etapas que simulam o processamento dos alimentos na rotina dos consumidores, como a lavagem, descascamento e cozimento. Assim, pode-se estimar com maior precisão a quantidade de nutrientes ou contaminantes ingerida. Além disso, a desnutrição ainda é um problema de grande impacto na rotina dos brasileiros e a deficiência de micronutrientes afeta indivíduos de todas as idades (COZZOLINO, 2007). Entretanto, uma melhora no consumo desses nutrientes a partir das refeições diárias, diminuiria esse número de casos.

2. 4 Controle de qualidade do café

Um processo rigoroso de controle de qualidade de alimentos deve ser iniciado desde a etapa de seleção dos insumos (fertilizantes e defensivos agrícolas) (BELCHIOR *et al.*, 2014). Adicionalmente, o acompanhamento em tempo real do estado nutricional e da possível contaminação das culturas agrícolas é uma área de estudos bastante promissora (CARVALHO *et al.*, 2018).

O consumo de café vem se destacando nos últimos anos. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), o consumo da bebida teve uma alta de 1,34 % em 2020, chegando a 21,2 milhões de sacas do produto no Brasil (ABIC, 2021).

A cafeicultura é uma prática desenvolvida há muitos séculos, que possui um grande destaque entre culturas do mundo todo, uma vez que se tornou um dos produtos e *commodities* mais valorizados. Grande parte da produção brasileira é destinada ao comércio exterior. Além

disso, estima-se que 70 % da produção nacional de café seja proveniente de pequenos produtores (BIANCO, 2020). A qualidade e o sabor do café podem variar de acordo com a região de cultivo, assim como o valor final de comercialização. O clima também pode ser um fator decisivo, considerando que cada espécie pode requerer condições climáticas específicas (CAMARGO, 2010).

Existem iniciativas importantes que têm o objetivo de disponibilizar uma bebida que seja livre de adulterantes. Nesse sentido, merece destaque o selo de pureza lançado em 1989 pela ABIC. Também houve outro programa criado pela ABIC em 2004, com o intuito de fazer um controle de qualidade e classificar o café dentro de quatro categorias: Extra Forte, Tradicional, Superior e Gourmet. Um terceiro programa emite um selo de sustentabilidade, que foi colocado em prática em 2007, garantindo que os grãos sejam produzidos de maneira sustentável. Portanto, uma análise criteriosa sobre a qualidade do café deve levar em consideração fatores internos como a composição química e externos como o ambiente de cultivo, através de estudos qualitativos e quantitativos (ABIC, 2004).

Durante o cultivo, é importante o monitoramento e controle de pragas, pois determinados microrganismos podem promover queda substancial na produtividade. No entanto, deve-se evitar defensivos agrícolas que possam causar a contaminação dos grãos das culturas agrícolas destinadas ao consumo humano e animal (VALICENTE, 2015). Idealmente, o controle deve ser feito levando-se em consideração o Manejo Integrado de Pragas (MIP), analisando os benefícios e os potenciais impactos sobre o meio ambiente e à saúde humana. O pré-processamento do café proporciona a retirada de impurezas e o descarte de grãos com características indesejáveis. Posteriormente, a secagem é um procedimento de extrema importância. Essa etapa depende de técnicas adequadas e um conhecimento prévio de como tratar o produto da maneira correta. O café apresenta um comportamento particularmente difícil durante a secagem devido ao seu elevado teor de umidade. No final do processo, os grãos devem apresentar entre 11 a 13 % de umidade, um valor menor do que isso pode causar perda de peso e possíveis quebras. No entanto, um valor superior ao limite pode favorecer o desenvolvimento de fungos produtores de micotoxinas, que afetam negativamente o produto, resultando em um menor rendimento, descoloração, menor valor nutricional e contaminação severa (RIBEIRO *et al.*, 2005). Dentre todas as possibilidades de micotoxinas, uma das mais comuns é a ocratoxina A (OTA), considerada carcinogênica e nefrotóxica (CREPPY, 1999).

Os grãos podem apresentar uma variação da qualidade nutricional durante os procedimentos de secagem, torrefação e moagem. Além da cafeína, substância popularmente

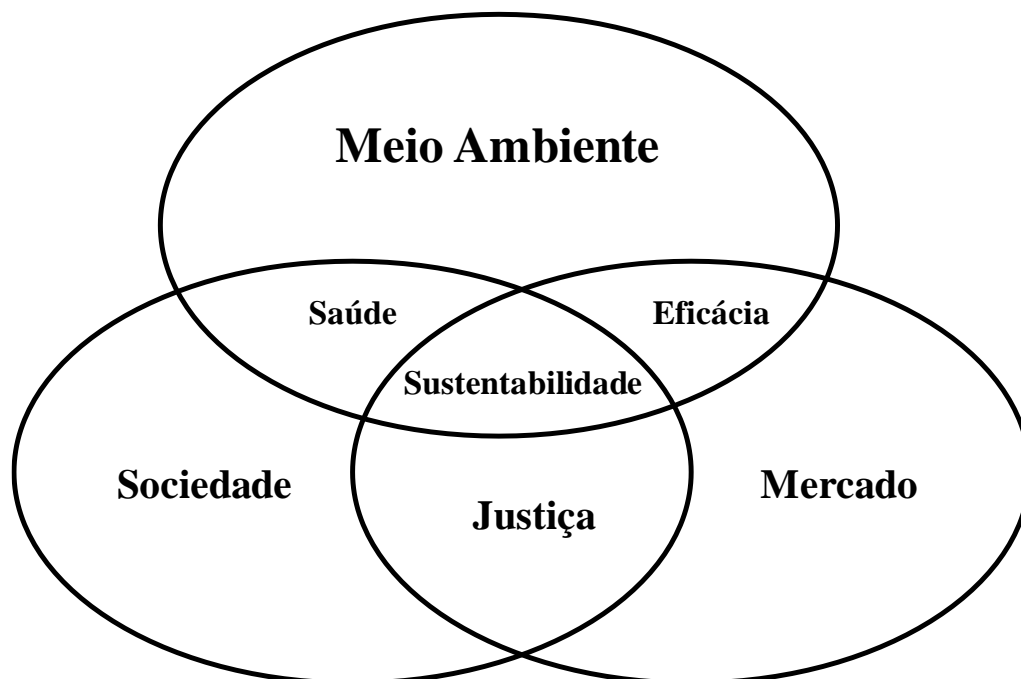
conhecida, o café apresenta outros compostos como taninos, polifenóis, vitaminas e ácidos clorogênicos, por exemplo (MUSSATTO *et al.*, 2011).

A composição mineral de cafés torrados e moídos tem sido objeto de estudos de pesquisadores do Brasil. Esses estudos revelaram concentrações mais elevadas de P, K, Ca e Mg (concentrações médias variando de 979 a 22994 mg kg⁻¹). As menores concentrações foram observadas para os seguintes elementos Ti, Zn, Cu, Mn e Fe (concentrações médias variando de 5,5 a 124 mg kg⁻¹) (DEBASTIANI *et al.*, 2019; DEBASTIANI *et al.*, 2021).

2.5 Métodos Espectroanalíticos

2.5.1 Química Verde

A questão da proteção do meio ambiente vem sendo bastante discutida a partir de conferências e reuniões. Com o passar dos anos, esse tema se tornou cada vez mais popular e a expressão hoje conhecida como "desenvolvimento sustentável" possui uma grande relevância no meio social. O desenvolvimento sustentável tem como objetivo atender às necessidades da geração atual sem que haja um comprometimento da capacidade das gerações futuras atenderem as suas, ou seja, qualidade de vida para todos ao longo dos anos. Para que isso aconteça, é preciso que determinadas limitações sejam impostas nas atividades desenvolvidas pela humanidade para minimizar o impacto ao meio ambiente. Assim, com o crescimento populacional, diversos profissionais têm a responsabilidade de melhorar suas ações para agirem de forma ecologicamente correta, conforme demonstrado na figura 3 (TOBISZEWSKI; MECHLISKA; NAMIESNIK, 2010).



Fonte: Traduzido de TOBISZEWSKI; MECHLIKA; NAMIESNIK, 2010.

Figura 3 – Os principais elementos da sustentabilidade

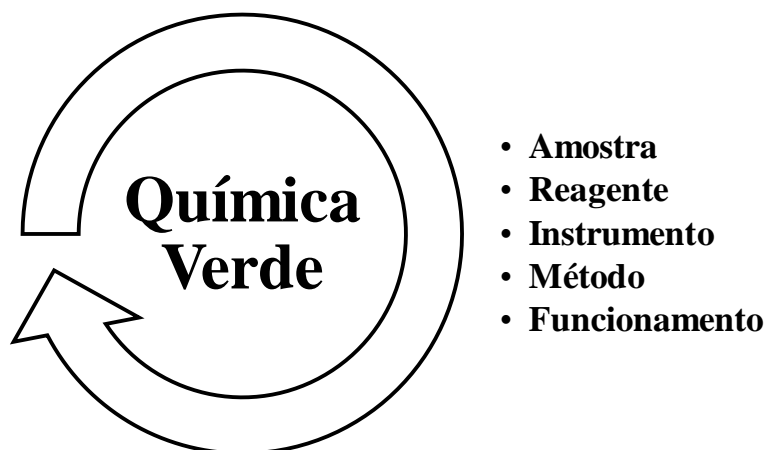
A Química Analítica tem um papel importante no processo de análise e monitoramento do impacto causado pelos produtos químicos e na conservação do meio ambiente pela sua capacidade de prover métodos que permitem avaliar a qualidade de diferentes matrizes. Portanto, nas últimas décadas, tem surgido muitos métodos e técnicas para facilitar esta nobre função. Essa ciência é caracterizada por estudar a separação, identificação e quantificação de compostos em materiais que sejam naturais, como alimentos, ou artificiais. Uma das áreas de maior desenvolvimento da Química Analítica é a de preparo de amostras devido à sua ampla gama de possibilidades e aplicações. Nesse contexto, são definidos três parâmetros para auxiliar na proposição de um método analítico: redução, substituição e reciclagem (KOEL, 2016).

Em 1998, Anastas e Warner, definiram 12 princípios da Química Verde que deveriam guiar os procedimentos nas indústrias e laboratórios. Esses princípios baseiam-se nos seguintes termos: prevenção, economia de átomos, sínteses químicas menos nocivas, projetos de produtos químicos mais seguros, solventes e auxiliares menos perigosos, *design* para eficiência energética, uso de matérias-primas renováveis, redução de derivativos, catálise, projeto para degradação, análise em tempo real para prevenção de poluição e química inerentemente mais segura para prevenção de acidentes. Para que esses conceitos sejam aplicados em um método analítico, há três prioridades a serem cumpridas. A primeira destaca a eliminação completa ou a redução significativa do consumo de reagentes, especialmente orgânicos. Posteriormente,

requer a diminuição da emissão de gases e vapores, assim como resíduos líquidos ou sólidos. Por último, é importante o aumento da facilidade de manuseio para a redução de mão-de-obra e consumo de energia (NAMIESNIK, 2001).

Um estudo realizado Gałuszka, *et al.* (2013) destacou que os princípios da Química Verde não se enquadravam totalmente nos parâmetros adotados na Química Analítica (figura 4). Apenas quatro dos 12 tópicos podiam ser aplicados em análises quantitativas, sendo eles, a prevenção de geração resíduos, o uso de solventes e auxiliares mais seguros, um projeto para obter uma maior eficiência energética e a redução de derivativos. Em 2000, surgiu a Química Analítica Verde, também conhecida como GAC (acrônimo do inglês para *Green Analytical Chemistry*).

Os 12 princípios da GAC são: i) aplicação de técnicas analíticas diretas para evitar o tratamento de amostras; ii) menor quantidade de amostra; iii) realizar medições *in situ*; iv) integrar processos analíticos e operações para economizar energia; v) reduzir o uso de reagentes, vi) utilizar métodos automatizados; vii) estimular a miniaturização; viii) evitar a derivatização; ix) evitar a geração de resíduos analíticos; x) realizar análises multielementares; xi) substituir reagentes tóxicos; xii) agir com segurança (GAŁUSZKA *et al.*, 2013).



Fonte: Traduzido de Gałuszka, *et al.* (2013).

Figura 4 – A aplicação da Química Verde e parâmetros abordados na Química Analítica

Um grande desafio enfrentado por pesquisadores que optam pela aplicação dos princípios da Química Verde dentro dos laboratórios, é a relação entre a eficiência dos resultados e a prática de ações ecológicas. Essa dicotomia está relacionada à principal missão da Química Analítica que é a geração de dados analíticos confiáveis (PŁOTKA-WASYLKA, 2018). Portanto, alguns parâmetros analíticos de desempenho dos métodos, como sensibilidade, limite de detecção, repetibilidade e precisão, são tão importantes quanto a quantidade de

amostra e reagentes que serão utilizados, assim como a geração de resíduos. Muitas técnicas convencionais vêm sofrendo profundas mudanças com o intuito de propiciar um método mais sustentável através da Química Limpa (BENDICHO, *et al.* 2012).

2.5.2 Fluorescência de raios X

Wilhelm Conrad Röntgen, um físico alemão, realizou um experimento em 1895 em que relatou a ocorrência de um novo tipo de onda eletromagnética. Sem saber do que se tratava exatamente, o cientista chamou o fenômeno de raios X. Essa descoberta o fez ganhar o primeiro prêmio Nobel de Física, em 1901 (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2008). A primeira aplicação direta da nova descoberta foi a sua utilização na realização das radiografias. Observou-se que essa energia atravessava os tecidos moles do corpo humano e era absorvida pela estrutura óssea, fornecendo uma imagem que auxiliaria na evolução e aperfeiçoamento das técnicas medicinais então vigentes (LIMA; AFONSO; PIMENTEL, 2009).

Com o passar dos anos e o interesse em aprimorar os processos já estabelecidos, as características dos raios X começaram a chamar atenção de pesquisadores de outras áreas. Por consequência de diversas pesquisas, além da medicina, surgiram outras aplicações nas áreas de meteorítica, química, biologia, meio ambiente, geociências, arqueometria, ciências dos materiais, alimentos e fármacos. Um dos fatores principais para essa versatilidade é a capacidade de obter resultados de maneira não invasiva e não precisar de complexas etapas para tratamento de amostras, ou seja, não há destruição dos compostos durante o procedimento de análise. Consequentemente, toda informação do analito é preservada (LOVETT; HARRIS, 2021).

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica moderna que se baseia na remoção de elétrons de níveis internos dos átomos através da incidência de uma radiação altamente energética. A determinação quantitativa de diversos elementos por esse método é baseada na medida da intensidade dos raios X característicos emitidos pelos átomos presentes na amostra quando eles são previamente excitados (SANTOS *et al.*, 2013).

O espectrômetro de fluorescência de raios X consiste em uma fonte de raios X, arranjo óptico para focalizar o feixe de raios X primários e um sistema de detecção para registrar e fornecer o espectro, o qual será interpretado. Um grande avanço científico foi possível com o advento de tubos de raios X e detectores miniaturizados, o que culminou na proposição de equipamentos portáteis (pXRF, do inglês *portable X-ray fluorescence spectrometry*), que

podem apresentar desempenho analítico similar a equipamentos de bancada (CARVALHO *et al.*, 2018).

Os espectrômetros de fluorescência de raios X vem sendo amplamente utilizados para determinações multielementares em amostras de solos e plantas de forma pouco invasiva e não-destrutiva (RIBEIRO *et al.*, 2017).

Os espectrômetros podem ser divididos em diferentes grupos de acordo com o seu funcionamento e o modo de detecção.

Na Fluorescência de raios x com energia dispersiva (EDXRF, acrônimo do inglês para *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*), a energia gerada após a incidência de radiação é medida pelo detector. Na determinação de nutrientes presentes em alimentos, essa técnica vem se destacando devido à sua simplicidade de operação (OTAKA; HOKURA; NAKAI, 2014).

Outro ponto relevante considerando a avaliação do estado nutricional de plantas é o caráter quantitativo da técnica que apresenta elevada exatidão e precisão o que permite a recomendação da adubação e correção de possíveis deficiências observadas, permitindo que os fertilizantes sejam administrados de forma correta (TEZOTTO *et al.*, 2013).

A Espectrofotometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua de Alta Resolução (HR-CS-AAS), a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) e a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) também são métodos analíticos que permitem a obtenção de dados multielementares e simultâneos em matrizes diversas. No entanto, requerem etapas morosas de preparo de amostras para a conversão de matrizes sólidas em soluções representativas (AMORIM *et al.*, 2008).

Atualmente, muitos trabalhos destacam as vantagens de se utilizar instrumentos portáteis no campo, como a rapidez, facilidade de manuseio e o mínimo ou nenhum tipo de preparo de amostras. A etapa de preparo das amostras pode afetar significativamente a determinação analítica devido à presença de maiores fontes de contaminação, além de aumentar a geração de resíduos e o custo das análises e a necessidade de tratamento de efluentes gerados (CARVALHO *et al.*, 2018).

Normalmente, para a técnica de fluorescência de raios X, são utilizadas 5 formas de preparo de amostras. Sendo elas: a amostra sólida preparada como pó solto, pó prensado, amostra fundida, amostra original e as amostras líquidas analisadas em um recipiente apropriado podendo sofrer um processo prévio de digestão (CARVALHO *et al.*, 2018).

Na análise direta de sólidos, o tamanho das partículas influencia na homogeneidade e se torna um fator relevante, considerando que a porção analisada durante a irradiação da amostra

deve garantir representatividade. Uma das alternativas utilizadas é a moagem de amostras e a formação de pastilhas prensadas com ou sem o uso de aglutinantes por apresentarem um alto rendimento principalmente na análise de amostras alimentícias naturalmente heterogêneas (CARVALHO, *et al.* 2018).

2.5.3 Aplicações do pXRF

Um exemplo prático é a aplicação do pXRF em análise de solos para a determinação de elementos potencialmente tóxicos (XU *et al.*, 2020). Fischer *et al.* (2020) determinaram as concentrações dos nutrientes em alimentos, grãos, frutas e solos de alta e baixa fertilidade. Os elementos Mg, P, S, K, Ca, Fe, Zn, Mn e Cu foram determinados através da técnica de fluorescência de raios X. Porém, além das análises de solos, o pXRF tem sido frequentemente empregado na análise direta de amostras vegetais, com a vantagem adicional de que não há alteração nas propriedades das amostras, não destruindo a matriz e possibilitando novas análises posteriormente (ANTONANGELO; ZHANG, 2021).

A análise de vegetais tem se tornado uma das principais aplicações do pXRF (CARVALHO *et al.*, 2018). Em muitos estudos, a análise de plantas de diferentes espécies implicava no uso obrigatório de digestão ácida que resultava em um preparo de amostra complexo e de longa duração. Tal procedimento gera muitos resíduos tóxicos e podem degradar a matriz não permitindo que outras análises sejam feitas utilizando o mesmo material (McLAREN; GUPPY; TIGHE, 2012).

Recentemente, foi publicado um trabalho pela revista *Sensors*, onde o objetivo era avaliar o desempenho do pXRF para a quantificação elementar em materiais vegetais. Foram analisadas 614 amostras contando com 28 espécies de plantas de diferentes regiões do país. Entre os elementos quantificados, podem ser citados macro- e micronutrientes, como Ca, P, K, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn (BORGES *et al.*, 2020).

Cotrim *et al.* (2019) realizou um estudo para investigar a distribuição de alguns elementos em sementes de *Crotalaria ochroleuca*. Foi utilizada a EDXRF para quantificar elementos como o Ca, K, S e P nas sementes com revestimentos de coloração amarela, verde e vermelha.

Técnicas consolidadas como Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e ICP OES necessitam da utilização de ácidos inorgânicos concentrados para a conversão das amostras sólidas em soluções representativas (McGLADDERY, *et al.* 2018). Towett, Shepherd e Drake (2016) aplicaram a pXRF para determinação elementar em sementes, caules, folhas e polpas.

As amostras foram moídas e resultaram em um pó fino e a determinação foi conduzida diretamente no pó solto.

Diferentemente dos métodos que requerem as amostras testes na forma líquida, a XRF exige, na maioria dos casos, apenas que as amostras sejam previamente moídas, prensadas ou analisadas diretamente como pó solto.

Havukainen *et al.* (2019) utilizaram a fluorescência de raios X para a análise de resíduos. Com a caracterização desses materiais pode-se controlar melhor a recuperação de resíduos recicláveis e o tratamento que deve ser aplicado de acordo com o teor de contaminantes. Comumente, os elementos potencialmente tóxicos são um dos principais alvos dos estudos, sempre se atentando para o fato de que os limites de detecção dos métodos empregados sejam menores que os valores máximos permitidos pelas legislações ambientais vigentes. No entanto, os autores concluíram a partir dos dados obtidos, que o pXRF não fornece dados confiáveis para amostras que apresentem alto grau de heterogeneidade.

A capacidade dos métodos baseados em fluorescência de raios X de realizarem uma quantificação exata e precisa está relacionada com o número atômico dos elementos. Isso se justifica pelo fato de que átomos de maiores números atômicos emitem fótons de raios X mais energéticos. Já os elementos de menores números atômicos podem apresentar uma maior dificuldade em serem detectados, portanto, em alguns casos a melhor opção é a análise sob vácuo. Desta forma, deve-se selecionar uma condição instrumental que explore a capacidade de detecção simultânea de analitos presentes em diversas faixas de concentração (BROUWER, 2006).

Ainda no que diz respeito às possíveis aplicações do pXRF, a análise de solos para a determinação de nutrientes, elementos-traço, elementos terras-raras e contaminantes específicos vem apresentando um número cada vez maior de aplicações bem-sucedidas. (RIBEIRO *et al.*, 2017).

Worku, *et al.* (2019) apresentaram um estudo sobre a influência da origem geográfica dos grãos de café nos valores nutricionais do produto. Uma das problemáticas a se combater com tais pesquisas é a fraude alimentar. Neste contexto, foram analisadas 103 amostras de café do tipo arábica de quatro regiões diferentes da Etiópia a partir de técnicas como a XRF e a ICP-MS. A XRF mostrou-se mais vantajosa para este tipo de abordagem cujo foco é a discriminação geográfica de amostras.

Bitter *et al.* (2020) analisaram 53 amostras de café do tipo arábica, que atualmente possui a maior porcentagem de produção mundial. O objetivo também foi a determinação de micronutrientes, com o intuito de diferenciar cada amostra de acordo com a sua origem. O

procedimento foi avaliado para amostras de 21 países, incluindo o Brasil. Como técnica de tratamento de dados, utilizaram a densidade por Kernel, onde poderiam estimar a probabilidade de uma variável em apresentar um determinado valor. Com a interpretação dos dados coletados, percebeu-se que a determinação elementar em grãos de café torrados pode ser usada para distinguir cafés de diferentes origens, pois tais informações químicas estão relacionadas com a composição dos solos.

A fraude alimentar pode atingir de maneira prejudicial o comércio em geral. Muitos alimentos podem sofrer algum tipo de mudança ou rotulação inadequada devido ao seu alto valor aquisitivo. GHIDOTTI *et al.* (2021) aplicou a EDXRF para definir características de determinados produtos. Os autores destacaram que o equipamento permite quantificar uma vasta gama de elementos, com um método de calibração simples e a possibilidade de se quantificar com melhor exatidão elementos voláteis devido à menor quantidade de etapas do preparo de amostra. Por outro lado, dois desafios a serem resolvidos é a pouca sensibilidade para elementos de baixo número atômico e o conseqüente limite de detecção relativamente alto.

O cacau, substância muito comum na dieta de diversas pessoas e com características muito singulares do próprio fruto, também é alvo de estudos e pesquisas na quantificação elementar. Herreros-Chavez, Cervera e Morales-Rubio (2019) analisaram o perfil mineral do pó de cacau a partir de um pXRF dando ênfase na rapidez da análise. A amostra foi analisada na forma de pastilha prensada com 13 mm de diâmetro e de 2-3mm de espessura, permitindo a quantificação dos seguintes elementos: Ca, Cu, Fe, K e Zn. Nesse trabalho, cada pastilha prensada foi produzida com 0,8 g de amostras. O tempo de irradiação foi de 30 s. Foi desenvolvido um método de calibração externa, onde as amostras foram diluídas em glicose ou sacarose, ou seja, compostos que apresentam apenas C, H e O. Os resultados foram estatisticamente iguais aos dados obtidos com o método de referência usando digestão ácida e quantificação por ICP OES.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo de amostras para determinação dos valores de referência de macronutrientes

As amostras de grão de café torrados e moídos ($n = 18$) analisadas neste estudo foram adquiridas no comércio local de Lavras-MG. Para a determinação do teor total de macronutrientes inorgânicos (P, K, Ca e Mg) pelo método de referência, 0,1000 g das amostras foram pesadas, em triplicata, em tubos de borossilicato. Adicionou-se 2 mL de HNO_3 concentrado (Vetec, RJ, Brasil), bidestilado em sistema *subboiling* (Distillacid, Berghof, Alemanha) e procedeu-se à etapa inicial da digestão aquecendo-se os tubos na temperatura de 150 °C por 2 h, sob refluxo, no bloco digestor. Para finalizar a digestão das amostras, os tubos foram removidos do bloco digestor, aguardou-se até que os mesmos atingissem a temperatura ambiente, adicionou-se 2 mL de H_2O_2 30 % mm^{-1} e aqueceu-se a 150 °C por mais 2 h, sob refluxo, obtendo-se digeridos límpidos. Um material de referência certificado (NIST 1547, *Peach Leaves*) foi digerido, em triplicata, seguindo o mesmo procedimento acima mencionado.

Para fins comparativos, selecionou-se aleatoriamente 10 amostras de grãos de café torrados e moídos e procedeu-se a uma digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. Para este objetivo, 0,1000 g de amostra, em triplicata, foi pesado diretamente em tubos de digestão de teflon TFM[®]. Adicionou-se 0,5 mL de HNO_3 bidestilado. As amostras ficaram em contato com o ácido à temperatura ambiente por 15 h consistindo em uma etapa de pré-digestão. Após este tempo, foram adicionados 0,5 mL de água ultrapura e 2,0 mL de H_2O_2 30 % mm^{-1} (Êxodo Científica, Brasil). Foi realizada uma digestão em um forno de micro-ondas com cavidade (MARSX-press, CEM, EUA) utilizando-se o seguinte programa de aquecimento: i) rampa de aquecimento de 10 min até atingir a temperatura de 175 °C; ii) aquecimento por 10 min a 175 °C; iii) resfriamento.

Após a decomposição, as amostras líquidas obtidas com a digestão em bloco digestor e assistida por radiação micro-ondas foram, então, transferidas para tubos de polipropileno, diluindo-se com água classe 1 (resistividade menor que 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, obtida em sistema Milli-Q[®], Millipore, USA) até o volume de 20 mL para obtenção de soluções com acidez final e teor de sólidos dissolvidos compatíveis para quantificação por ICP OES.

3.2 Preparo da infusão das amostras de grãos de café torrados e moídos

Para o preparo da infusão, 3,0000 g das amostras de grãos de café torrado e moído foram pesados, em triplicata em papéis de filtro quantitativo de filtração rápida e procedeu-se à

extração adicionando-se água classe 1 previamente aquecida a 95 ± 2 °C em três porções de 10 mL cada, acrescidas sequencialmente. Recolheu-se a fração líquida em frascos de polipropileno e os resíduos sólidos obtidos (“borra”) foram secos em estufa a 60 °C até peso constante, sendo posteriormente armazenados em frascos de acrílico com tampa e acondicionados em dessecador. As amostras de resíduos sólidos obtidos com a infusão foram digeridas em bloco digestor seguindo o mesmo procedimento descrito para as amostras integrais de grãos de café torrados e moídos. Para a digestão das amostras líquidas obtidas com a infusão, foram medidos 5 mL das mesmas, em triplicata, e aplicou-se o mesmo procedimento adotado para as amostras de resíduos sólidos.

3.3 Quantificação de P, K, Ca e Mg nos digeridos ácidos por ICP OES

As amostras de digeridos ácidos obtidos pela decomposição em bloco digestor e assistida por radiação micro-ondas foram analisadas por ICP OES (SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co. KG, modelo Blue, Alemanha) usando argônio de elevada pureza (superior a 99,99 %) como gás do plasma e os seguintes comprimentos de onda foram monitorados: P (178,287 nm), K (769,896 nm), Ca (315,887 nm) e Mg (285,213 nm).

As condições operacionais de medida por ICP OES são descritas na tabela 2.

Tabela 2 – Condições operacionais nas análises por ICP OES

Parâmetro	Condição de medida
Potência do Plasma	1400 W
Vazão do gás do plasma	12 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,8 L min ⁻¹
Vazão do gás nebulizador	0,85 L min ⁻¹

3.4 Análise por pXRF

3.4.1 Preparo de amostras para análises por pXRF

Foram utilizados dois equipamentos portáteis para a determinação de P, K, Ca e Mg nas amostras desse estudo: Bruker S1 Titan 800 (Equipamento 1) e o Bruker Tracer 5g (Equipamento 2). Ambos os equipamentos são dotados de detector por deriva de silício com janela de grafeno, tubo com alvo de ródio e potência de 4 W.

Foram preparadas pastilhas prensadas das 18 amostras comerciais de grãos de café torrados e moídos, dos respectivos resíduos obtidos através da infusão e dos seguintes materiais de referência certificados: BCR 679 (*White Cabbage*), ERM-CD 281 (*Rye Grass*), INCT-OBTL-5 (*Oriental Basma Tobacco Leaves*), NIST 1515 (*Apple Leaves*), NIST 1547 (*Peach*

Leaves), NIST 1570a (*Trace Elements in Spinach Leaves*), NIST 1573a (*Tomato Leaves*) e NIST 1575a (*Trace Elements in Pine Needles - Pinus taeda*). Para o preparo das pastilhas, pesou-se 1,0000 g da amostra sólida e colocou-se em um pastilhador de aço inoxidável aplicando-se 25 t de pressão durante 90 s. Para conferir integridade física às pastilhas, foi preparado previamente um suporte para cada uma das mesmas confeccionado com 4,0000 g de ácido bórico que foi prensado aplicando-se 25 t por 90 s.

3.4.2 Otimização das condições de medida

Anteriormente às análises por pXRF, foi realizada uma etapa de otimização utilizando o equipamento 1. Foi selecionada aleatoriamente uma amostra de grão de café torrado e moído para a avaliação do tempo de medida. Foram realizadas medidas, em quintuplicata, testando-se os seguintes tempos de irradiação: 10, 20, 50 e 100 s nas condições experimentais previamente definidas nos equipamentos para a análise de material vegetal: i) “*Plants-15*” com o uso de tensão do tubo de 15 kV e corrente de 16,2 μA e ii) “*Plants-50*” com o uso de tensão do tubo de 50 kV e corrente de 15,8 μA .

3.4.3 Fluxograma contendo todas as etapas do procedimento analítico

Na figura 5, a seguir, é apresentado um fluxograma contendo todas as etapas do procedimento analítico adotado nesse estudo.

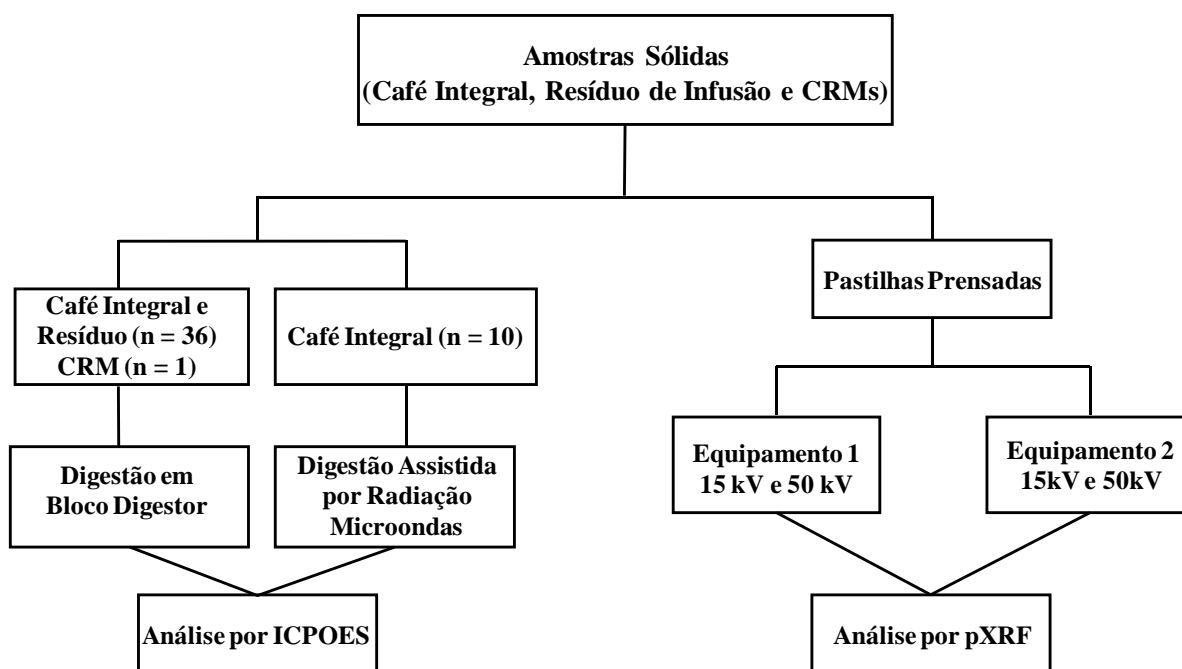


Figura 5 – Fluxograma apresentando as etapas do estudo

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Verificação da exatidão do método de referência usando-se o bloco digestor e determinação por ICP OES

Utilizou-se um material de referência certificado de planta (SRM NIST 1547), folhas de pessegueiro, para avaliar a exatidão do método de decomposição em bloco digestor e determinação por ICP OES. Os dados obtidos encontram-se na tabela 3. Pode-se constatar que houve significativa similaridade entre os valores certificados e determinados, com grau de concordância entre 85 % (Para Ca) a 113 % (para Mg). Desta forma, optou-se por utilizar o método de decomposição em bloco digestor nas análises subsequentes devido à elevada exatidão observada.

Tabela 3 – Valores certificados e determinados (média \pm 2 SD) para P, K, Ca e Mg no material de referência certificado SRM[®] NIST 1547 (*Peach leaves*) após digestão ácida em bloco digestor e determinação quantitativa por ICP OES

Analito	Valor Certificado (g kg ⁻¹)	Determinado (g kg ⁻¹)
P	1,371 \pm 0,082	1,373 \pm 0,055
K	24,33 \pm 0,38	22,47 \pm 0,55
Ca	15,59 \pm 0,16	13,25 \pm 0,42
Mg	4,32 \pm 0,15	4,90 \pm 0,11

4.2 – Comparação de duas estratégias de digestão (digestão ácida em bloco digestor *versus* digestão ácida assistida por radiação micro-ondas)

As decomposições ácidas em laboratórios de pesquisa e de análise de rotina também podem ser feitas com fornos de micro-ondas com cavidade especialmente dedicados para análises químicas. Desta forma, 10 amostras de café torrado e moído foram selecionadas aleatoriamente e também foram submetidas à digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. As frações de massa de P, K, Ca e Mg foram determinadas nos digeridos obtidos por ambos os métodos de decomposição e encontram-se na tabela 4. Observou-se que há similaridade entre os dados gerados para ambos os métodos de decomposição.

Tabela 4 – Concentrações de P, K, Ca e Mg (em g kg⁻¹, média ± 2 SD) determinadas por ICP OES usando-se dois métodos de decomposição: digestão ácida em bloco digestor e digestão ácida assistida por radiação micro-ondas em 10 amostras comerciais de grãos de café torrados e moídos selecionadas aleatoriamente

Amostra	P bloco digestor	P micro-ondas	K bloco digestor	K micro-ondas	Ca bloco digestor	Ca micro-ondas	Mg bloco digestor	Mg micro-ondas
1	1,47 ± 0,14	1,39 ± 0,16	19,56 ± 0,98	19,09 ± 0,36	0,79 ± 0,02	0,79 ± 0,08	2,52 ± 0,06	2,47 ± 0,10
2	1,72 ± 0,16	1,42 ± 0,08	19,71 ± 1,20	18,46 ± 0,08	0,88 ± 0,02	0,88 ± 0,04	2,57 ± 0,14	2,38 ± 0,02
3	1,61 ± 0,18	1,37 ± 0,18	18,56 ± 1,20	18,80 ± 1,30	0,86 ± 0,04	0,87 ± 0,04	2,37 ± 0,26	2,35 ± 0,06
4	1,58 ± 0,12	1,50 ± 0,06	18,51 ± 0,90	17,94 ± 1,18	0,84 ± 0,10	0,85 ± 0,02	2,39 ± 0,08	2,35 ± 0,04
5	1,55 ± 0,02	1,49 ± 0,04	18,07 ± 0,64	18,13 ± 0,24	0,79 ± 0,02	0,81 ± 0,08	2,66 ± 0,08	2,65 ± 0,08
6	1,57 ± 0,04	1,34 ± 0,02	19,41 ± 1,64	19,83 ± 0,40	0,80 ± 0,06	0,827 ± 0,004	2,62 ± 0,04	2,51 ± 0,02
7	1,90 ± 0,16	1,69 ± 0,14	20,09 ± 2,14	18,32 ± 0,84	0,99 ± 0,08	0,90 ± 0,10	2,55 ± 0,20	2,37 ± 0,14
8	1,66 ± 0,02	1,54 ± 0,16	19,32 ± 0,90	19,71 ± 1,68	0,93 ± 0,04	0,95 ± 0,08	2,64 ± 0,10	2,61 ± 0,10
9	1,59 ± 0,38	1,28 ± 0,14	20,02 ± 2,66	18,83 ± 1,98	1,03 ± 0,18	1,02 ± 0,14	2,62 ± 0,28	2,41 ± 0,22
10	1,76 ± 0,10	1,61 ± 0,06	19,34 ± 0,90	18,56 ± 1,24	0,89 ± 0,02	0,87 ± 0,04	2,70 ± 0,12	2,51 ± 0,06

4.3 – Análise direta das amostras sólidas prensadas na forma de pastilhas por pXRF

Na figura 6 encontram-se 3 espectros de fluorescência de raios X sobrepostos obtidos com o equipamento 1 na tensão de 15 kV através da análise das seguintes amostras prensadas na forma de pastilhas: i) café torrado e moído; ii) resíduo de infusão (“borra”) da mesma amostra de café; iii) material de referência certificado NIST 1573a (*Tomato Leaves*). As concentrações dos macronutrientes inorgânicos determinadas por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor na amostra de café integral foram as seguintes: P ($1,59 \pm 0,38 \text{ g kg}^{-1}$); K ($20,02 \pm 2,66 \text{ g kg}^{-1}$); Ca ($1,03 \pm 0,18 \text{ g kg}^{-1}$) e Mg ($2,62 \pm 0,28 \text{ g kg}^{-1}$). As concentrações dos mesmos elementos na respectiva amostra de resíduo de infusão foram as seguintes: P ($0,71 \pm 0,12 \text{ g kg}^{-1}$); K ($4,70 \pm 0,50 \text{ g kg}^{-1}$); Ca ($0,88 \pm 0,05 \text{ g kg}^{-1}$) e Mg ($1,40 \pm 0,23 \text{ g kg}^{-1}$). No CRM, os valores certificados reportados são: P ($2,161 \pm 0,028 \text{ g kg}^{-1}$); K ($26,76 \pm 0,48 \text{ g kg}^{-1}$); Ca ($50,45 \pm 0,55 \text{ g kg}^{-1}$) e Mg ($12,00 \text{ g kg}^{-1}$). Pode-se perceber claramente os picos relacionados aos raios X característicos dos elementos de interesse nesse estudo: P ($K\alpha = 2,01 \text{ keV}$), K ($K\alpha = 3,31 \text{ keV}$), Ca ($K\alpha = 3,69 \text{ keV}$) e Mg ($K\alpha = 1,25 \text{ keV}$).

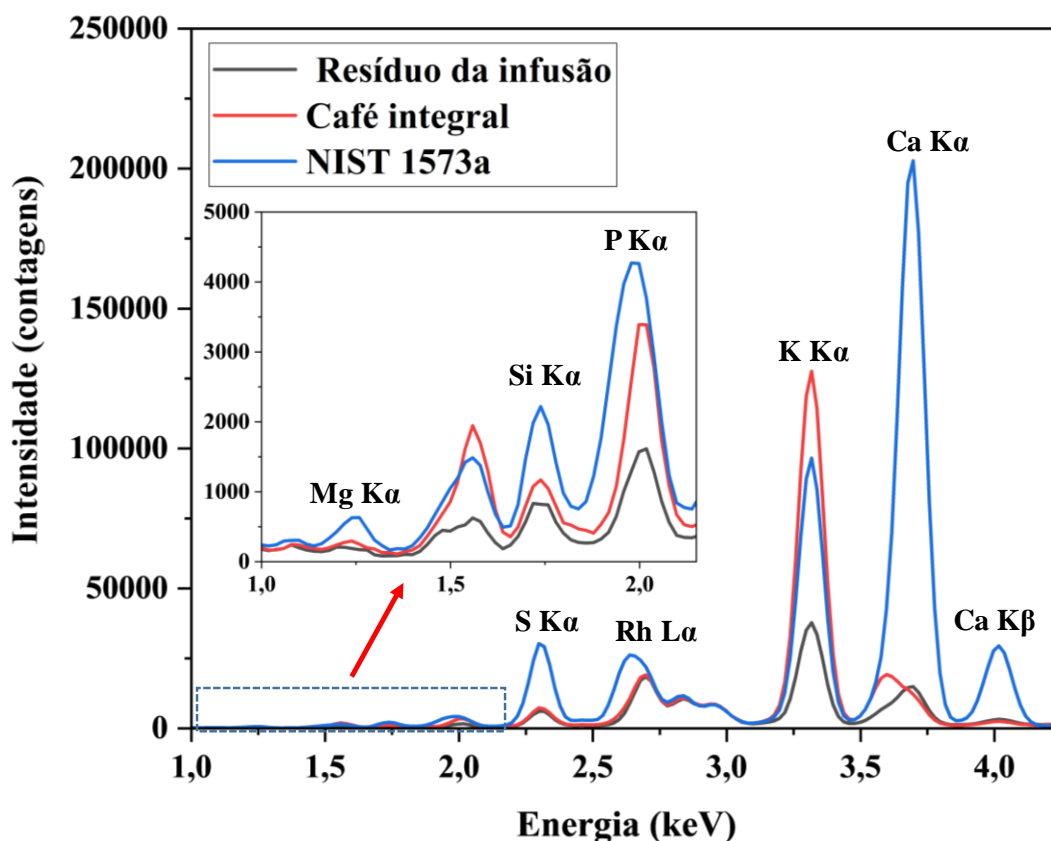


Figura 6 – Espectros de fluorescência de raios X de uma amostra de grão de café torrado e moído, do seu respectivo resíduo de infusão e do material de referência certificado NIST 1573a (*Tomato Leaves*). Obs.: Ampliação da região espectral entre 1,0 e 2,1 keV.

Outro ponto importante verificado pela análise visual dos espectros é a potencial falta de comutabilidade entre o material de referência certificado (folhas de tomateiro) e as amostras analisadas no presente estudo (grãos de café torrado e moído e seus respectivos resíduos obtidos através da infusão). Esta constatação pode ser confirmada pelo sinal mais intenso de K ($K\alpha = 3,31 \text{ keV}$) da amostra de café integral em comparação com o material de referência certificado (NIST 1573a), o que é um resultado discrepante quando se observa que a fração de massa de potássio na amostra certificada é aproximadamente 30 % superior. Esse é um indício de que a curva de calibração com compatibilização de matriz pode ser uma estratégia mais apropriada para a quantificação desse importante macronutriente nesse tipo de amostra.

4.4 – Otimização do tempo de irradiação por pXRF

Otimizou-se o tempo de irradiação, variando-se entre 10 e 100 s (figura 7). Observa-se que ao selecionar um tempo de irradiação igual ou superior a 50 s, o coeficiente de variação das medidas é inferior a 10 % para todos os analitos investigados, especialmente para o Mg. Desta forma, esse parâmetro foi ajustado para 50 s para as demais análises.

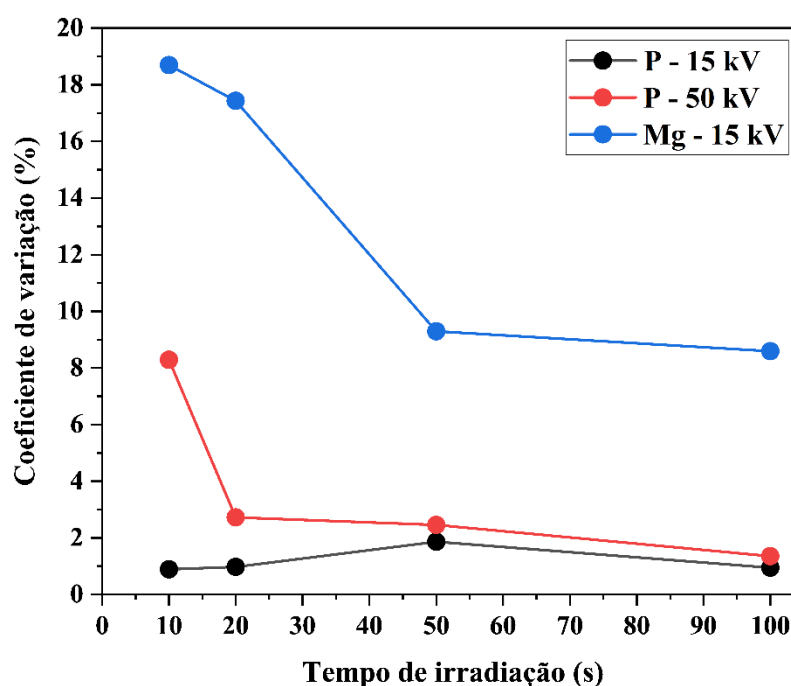


Figura 7 – Coeficiente de variação de cinco medidas obtidas pela análise por pXRF de uma amostra de grão de café torrado e moído na forma de uma pastilha prensada usando o equipamento 1 nas seguintes condições experimentais: tensão do tubo 15 kV e 50 kV e corrente do tubo de 16,2 μA e 15,8 μA , respectivamente

4.5 – Parâmetros analíticos de desempenho nas análises por pXRF

Foram calculados os seguintes parâmetros analíticos de desempenho para avaliar as condições de análise por pXRF usando dois equipamentos portáteis e duas condições de medida na determinação de P, K, Ca e Mg: limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), coeficiente de correlação linear (r) e raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSEP) (Tabela 5). No que diz respeito ao coeficiente de correlação linear, todos os modelos de calibração apresentados podem ser considerados satisfatórios, pois apresentam valores de $r \geq 0,90$. A precisão das medidas também pode ser considerada satisfatória (CV menor que 10 %), exceto para o Mg. Com relação aos limites de detecção calculados, os menores valores para o P foram obtidos ao se ajustar a tensão do tubo de raios X para 15 kV, independente do equipamento utilizado. Por exemplo, para o equipamento 1 na tensão de 15 kV a média dos LODs foi igual a $0,0264 \text{ g kg}^{-1}$, enquanto que para a tensão de 50 kV, a média dos LODs foi de $0,0537 \text{ g kg}^{-1}$. Para o K, observou-se uma maior similaridade entre os valores de limite de detecção calculados nas condições de tensão do tubo de raios X para ambos os equipamentos avaliados. No entanto, a melhor condição de medida foi observada com o equipamento 1 na tensão de 50 kV (LOD = $0,0114 \text{ g kg}^{-1}$). Não foram obtidos modelos de calibração satisfatórios para o Ca e o Mg usando-se a estratégia de calibração por compatibilização de matriz devido à estreita faixa linear de calibração alcançada. Observou-se uma baixa eficiência de extração desses elementos na matriz com a estratégia de infusão, conforme pode ser observado no espectro da figura 6. Apesar dos baixos limites de detecção calculados para o Ca nos modelos de calibração em que se utilizou os materiais de referência certificados, foram observados elevados valores de RMSEP (média de $5,12 \text{ g kg}^{-1}$) que são muito superiores às frações de massa desse elemento presentes nas amostras ($0,872 \pm 0,08 \text{ g kg}^{-1}$). Desta forma, o elemento Ca não foi incluído nos estudos subsequentes relacionados à validação dos modelos de calibração. Do mesmo modo, para o Mg, o melhor limite de quantificação calculado foi obtido com o equipamento 1 usando o modelo de calibração com os CRMs, ou seja, $1,3574 \text{ g kg}^{-1}$, que está na mesma ordem de grandeza das frações de massa encontradas para as amostras desse estudo, *i.e.*, $2,40 \pm 0,09 \text{ g kg}^{-1}$. Por esse motivo, o elemento Mg também não foi incluído nos estudos subsequentes relacionados à validação dos modelos de calibração.

Tabela 5 – Parâmetros analíticos de desempenho para a determinação de P, K, Ca e Mg por XRF com dois equipamentos portáteis, duas condições de medida e de calibração

Elemento/Condição Equipamento/Calibração*	LOD** (g kg ⁻¹)	LOQ** (g kg ⁻¹)	r	RMSEP (g kg ⁻¹)	CV*** (%)
P/ 15 kV/ Equipamento 1/ CRM	0,0311	0,1036	0,9908	0,20	1,6
P/ 15 kV/ Equipamento 1/ ICP OES	0,0217	0,0724	0,9773	0,11	6,1
P/ 50 kV/ Equipamento 1/ CRM	0,0625	0,2083	0,9852	0,26	1,3
P/ 50 kV/ Equipamento 1/ ICP OES	0,0449	0,1495	0,9755	0,11	4,8
P/ 15 kV/ Equipamento 2/ CRM	0,0376	0,1253	0,9919	0,19	1,5
P/ 15 kV/ Equipamento 2/ ICP OES	0,0281	0,0936	0,9771	0,10	6,3
P/ 50 kV/ Equipamento 2/ CRM	0,0713	0,2375	0,9868	0,25	1,2
P/ 50 kV/ Equipamento 2/ ICP OES	0,0481	0,1602	0,9928	0,11	5,7
K/ 15 kV/ Equipamento 1/ CRM	0,0200	0,0667	0,9594	3,81	0,19
K/ 15 kV/ Equipamento 1/ ICP OES	0,0143	0,0478	0,9928	0,84	7,9
K/ 50 kV/ Equipamento 1/ CRM	0,0176	0,0587	0,9614	3,75	0,12
K/ 50 kV/ Equipamento 1/ ICP OES	0,0114	0,0381	0,9907	0,96	6,5
K/ 15 kV/ Equipamento 2/ CRM	0,0253	0,0844	0,9696	3,26	0,21
K/ 15 kV/ Equipamento 2/ ICP OES	0,0184	0,0613	0,9935	0,77	7,9
K/ 50 kV/ Equipamento 2/ CRM	0,0243	0,0811	0,9569	3,96	0,16
K/ 50 kV/ Equipamento 2/ ICP OES	0,0160	0,0533	0,9910	0,91	7,5
Ca/ 15 kV/ Equipamento 1/ CRM	0,0148	0,0493	0,9853	5,36	1,0
Ca/ 15 kV/ Equipamento 2/ CRM	0,0181	0,0602	0,9861	5,24	0,22
Ca/ 50 kV/ Equipamento 1/ CRM	0,0131	0,0437	0,9855	5,23	0,22
Ca/ 50 kV/ Equipamento 2/ CRM	0,0179	0,0597	0,9875	4,63	0,25
Mg/ 15 kV/Equipamento 1/ CRM	0,4072	1,3574	0,9619	1,10	8,2
Mg/ 15 kV/Equipamento 2/ CRM	1,0360	3,4533	0,9848	0,67	17
Mg/ 50 kV/ Equipamento 1/ CRM	2,8726	9,5752	0,9503	1,13	17
Mg/ 50 kV/ Equipamento 2/ CRM	2,9326	9,7755	0,8991	2,16	31

*Curvas de calibração obtidas com o uso de materiais de referência certificados (CRM) e com o uso de amostras comerciais de grãos de café torrados e moídos juntamente com o resíduo da infusão (“borra”) com valores de referência determinados após digestão ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES

$$**LOD = \frac{3\sqrt{BG}}{\text{inclinação}} \text{ e } LOQ = \frac{10\sqrt{BG}}{\text{inclinação}}$$

*** Coeficiente de variação médio das intensidades dos raios X característicos dos analitos em cada um dos pontos da curva de calibração. Cada ponto da curva foi medido em triplicata.

Nas figuras 8 a 31, encontram-se todos os modelos de calibração do presente estudo em que foram avaliados os dois equipamentos portáteis sob duas condições de calibração para os analitos P, K, Ca e Mg. Especificamente nas figuras 8 a 23 são mostrados os modelos de calibração de P, K, Ca e Mg construídos com os CRMs de material vegetal para ambos os equipamentos portáteis nas condições de medida de 15 e 50 kV. Nas figuras 24 a 31, são observados os modelos de calibração para P e K nas mesmas condições de medida, mas utilizando as amostras de café integrais e as amostras de resíduo de infusão com valores de referência determinados por ICP OES após decomposição ácida em bloco digestor. A estratégia adotada de compatibilização de matriz para este tipo de amostra (grãos de café torrados e moídos) pode ser considerada satisfatória para esses analitos (P e K), visto que foi possível o preparo de amostras teste com matriz similar, mas contendo menores frações de massa dos elementos, conforme pode ser observado nos espectros da figura 6. Uma abordagem similar já foi reportada na literatura em que amostras de folhas de cana-de-açúcar previamente moídas foram extraídas com solução de ácido nítrico diluído para o preparo de padrões analíticos em uma ampla faixa linear de calibração com a estratégia de compatibilização de matriz. Nesse estudo foram determinados os seguintes elementos Ca, Mg, K, P, Cu, Mn e Zn em folhas de 17 variedades de cana-de-açúcar por LIBS (acrônimo do inglês para *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) obtendo-se elevada correlação com os dados obtidos por ICP OES nas amostras digeridas (GOMES *et al.*, 2013).

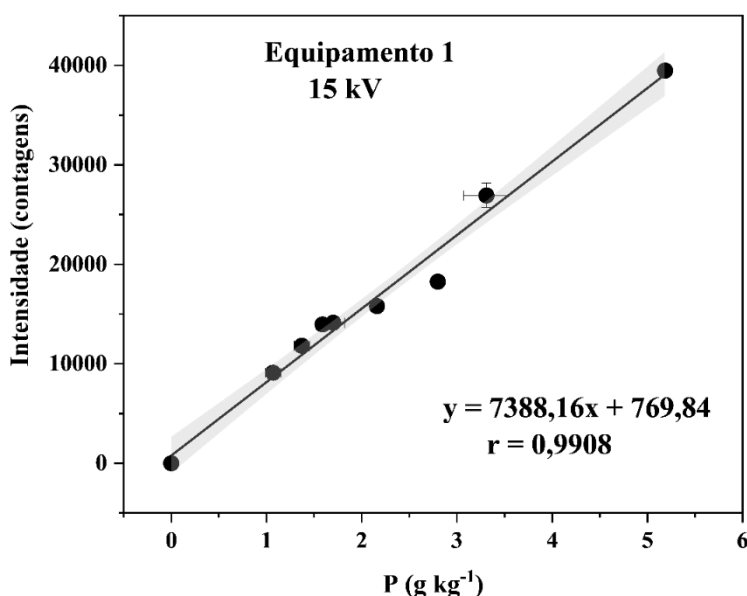


Figura 8 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de P por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

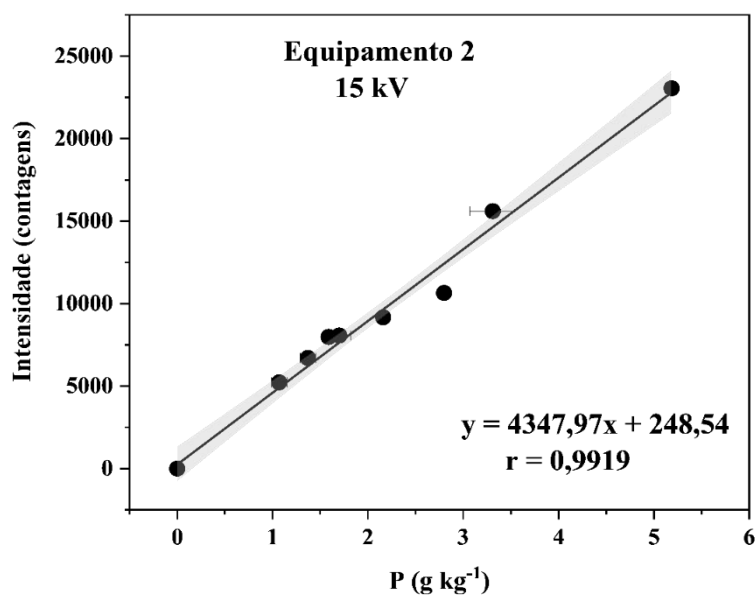


Figura 9 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de P por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

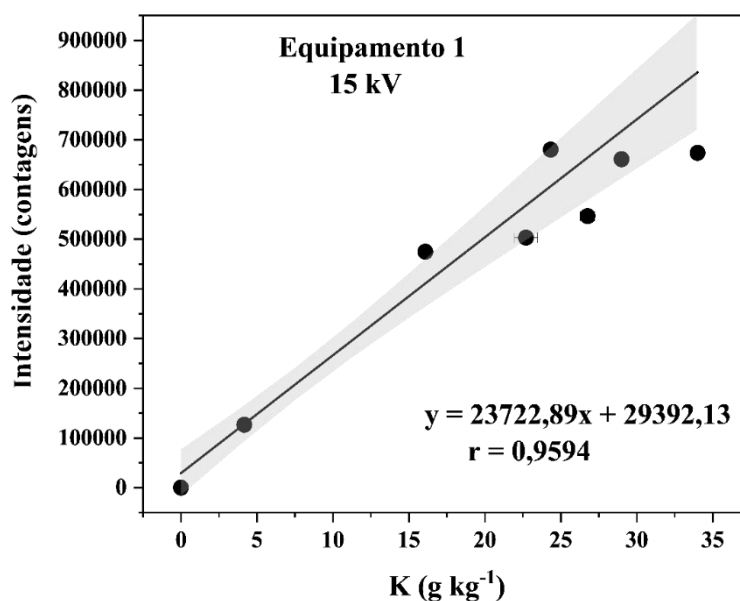


Figura 10 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de K por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

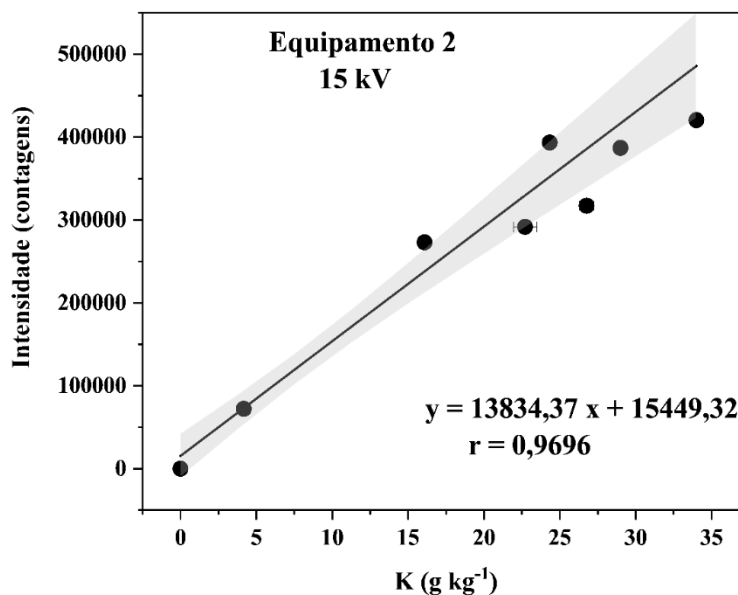


Figura 11 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de K por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

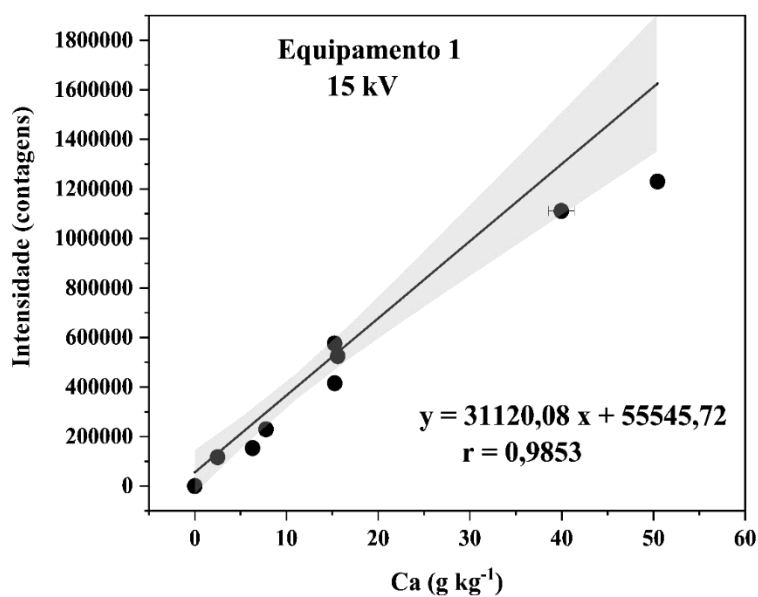


Figura 12 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Ca por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

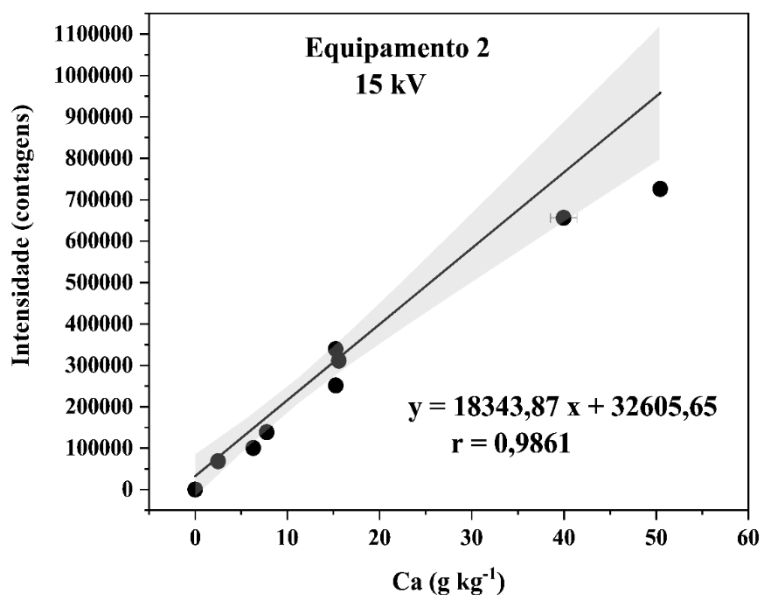


Figura 13 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Ca por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

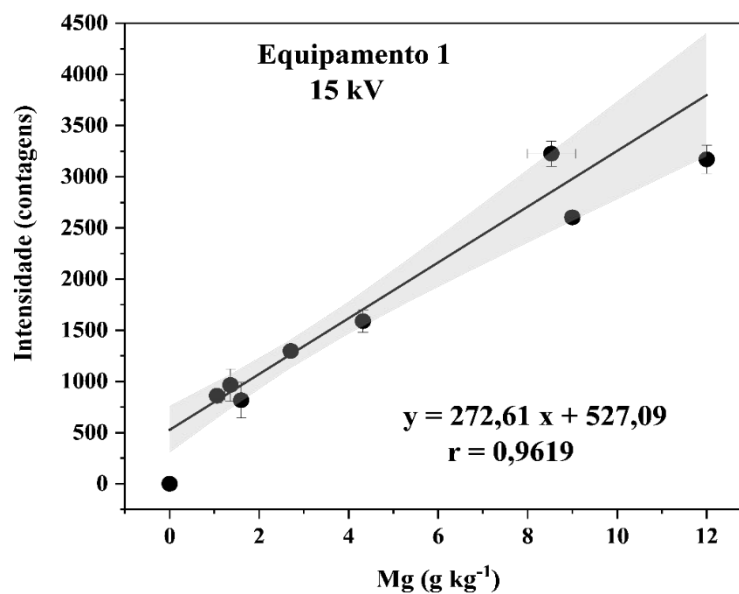


Figura 14 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Mg por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

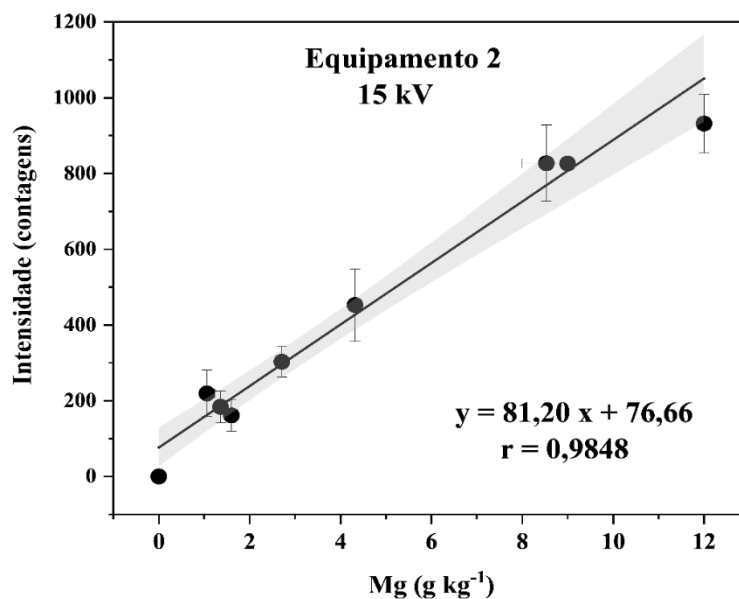


Figura 15 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Mg por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

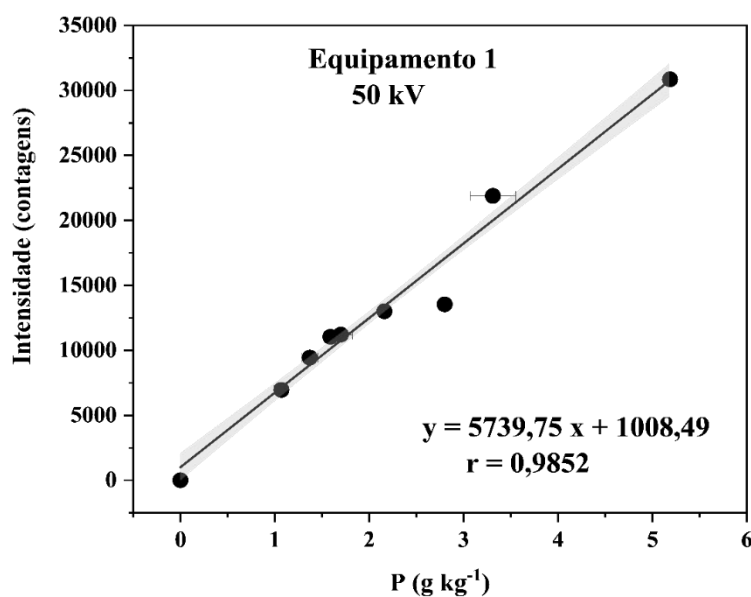


Figura 16 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de P por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

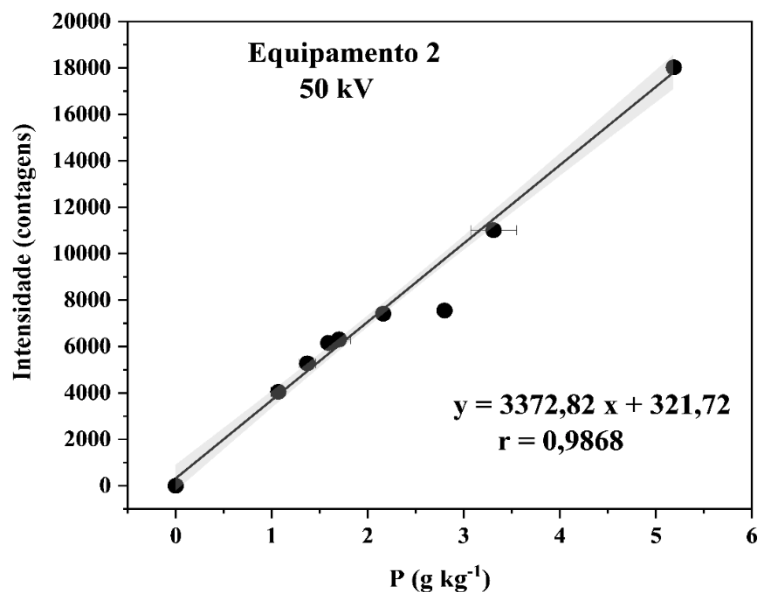


Figura 17 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de P por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

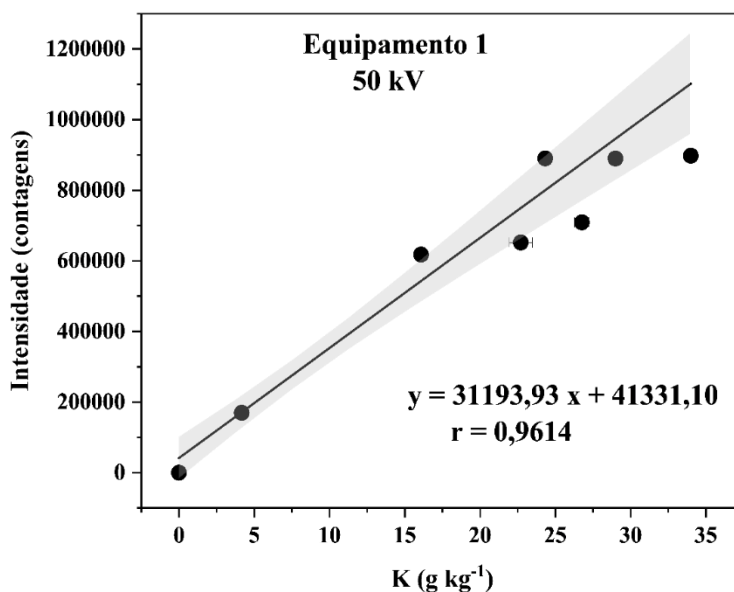


Figura 18 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de K por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

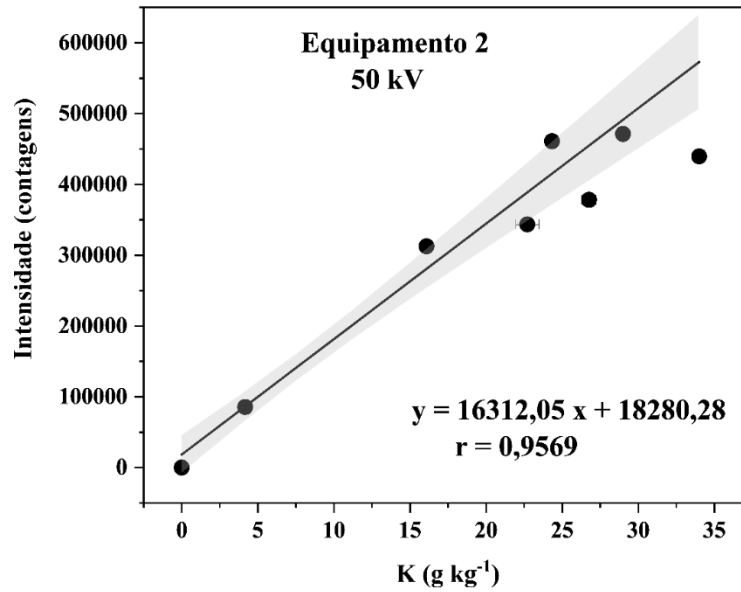


Figura 19 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de K por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

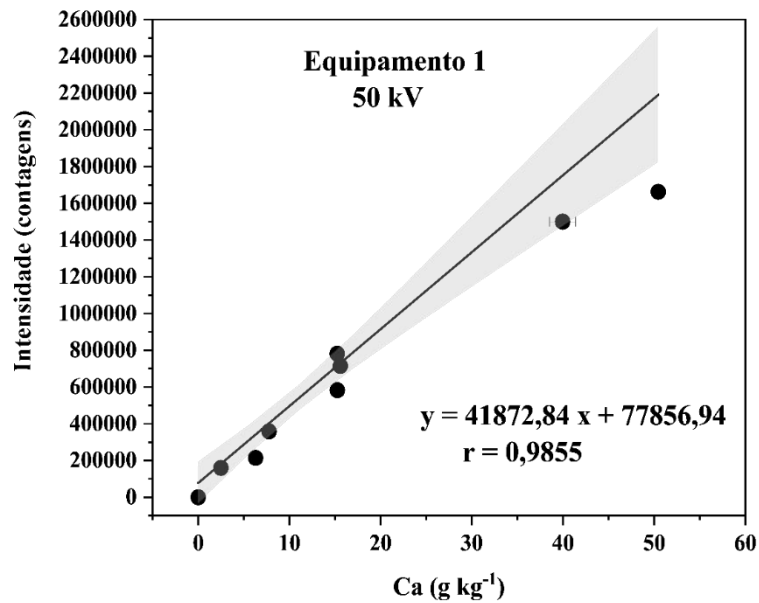


Figura 20 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Ca por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

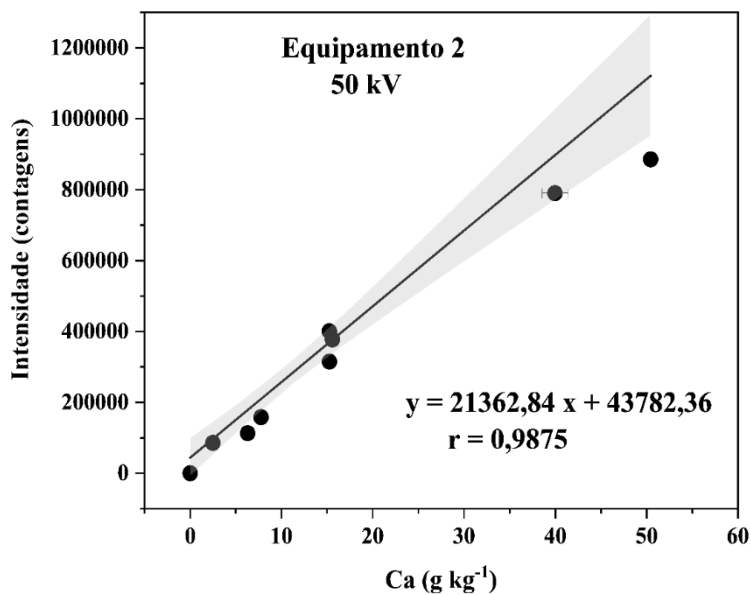


Figura 21 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Ca por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

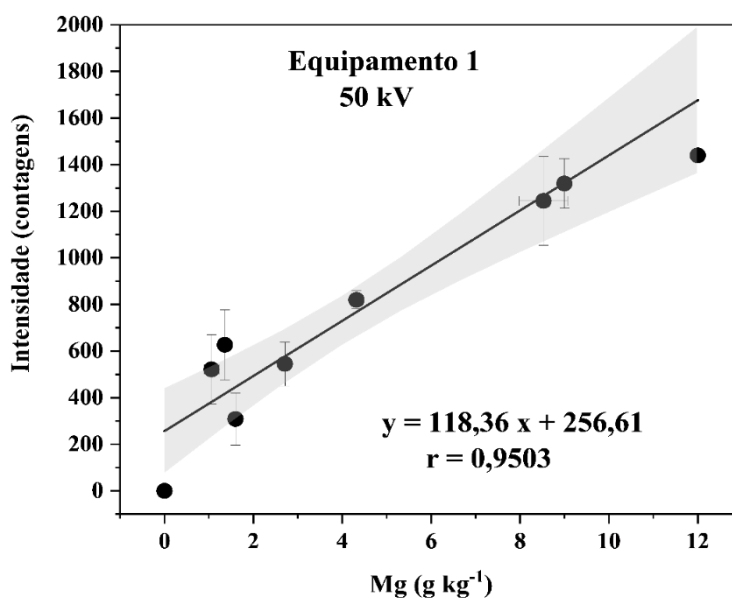


Figura 22 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Mg por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

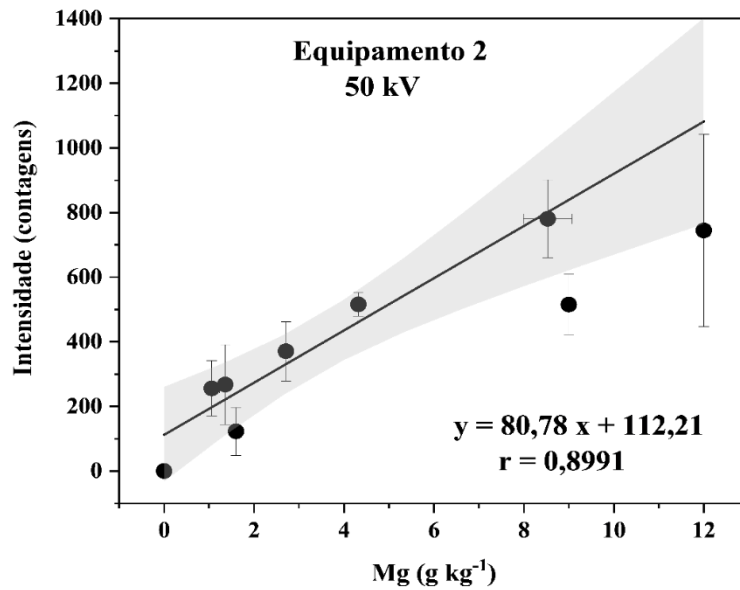


Figura 23 – Curva de calibração usando materiais de referência certificados para determinação de Mg por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A). Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

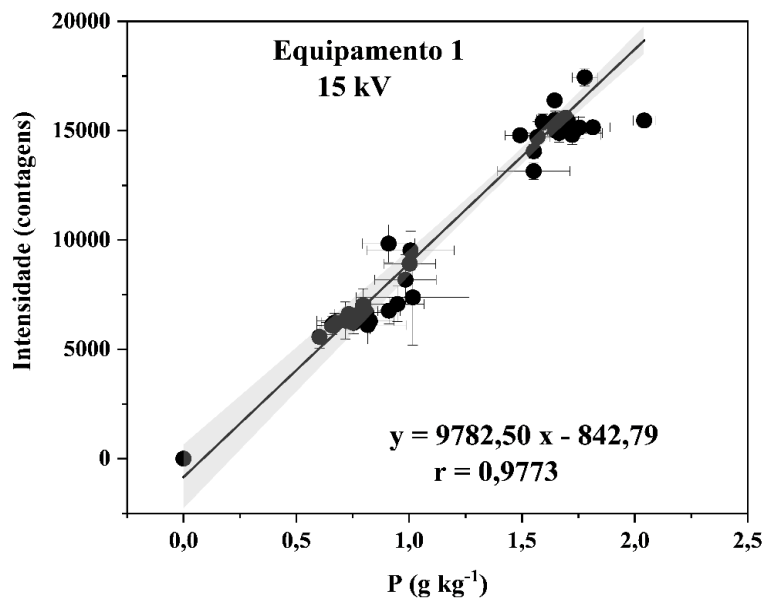


Figura 24 – Curva de calibração de P determinado por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

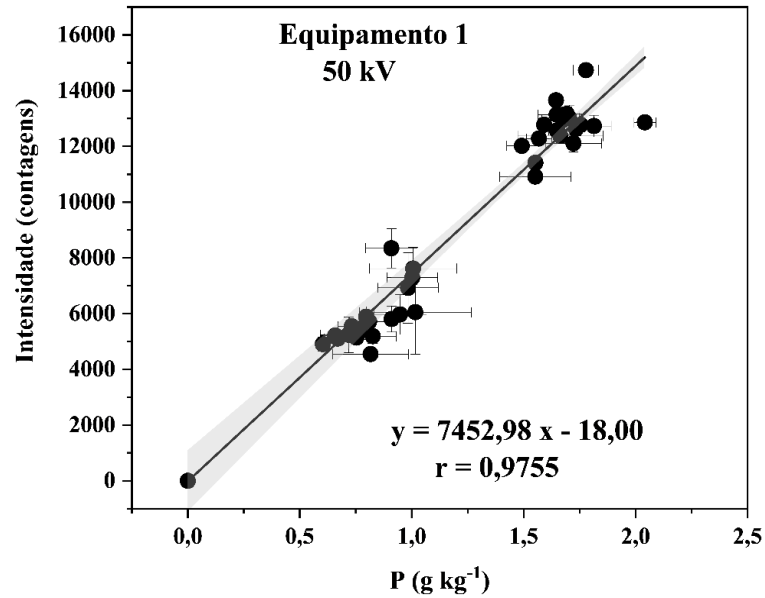


Figura 25 – Curva de calibração de P determinado por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

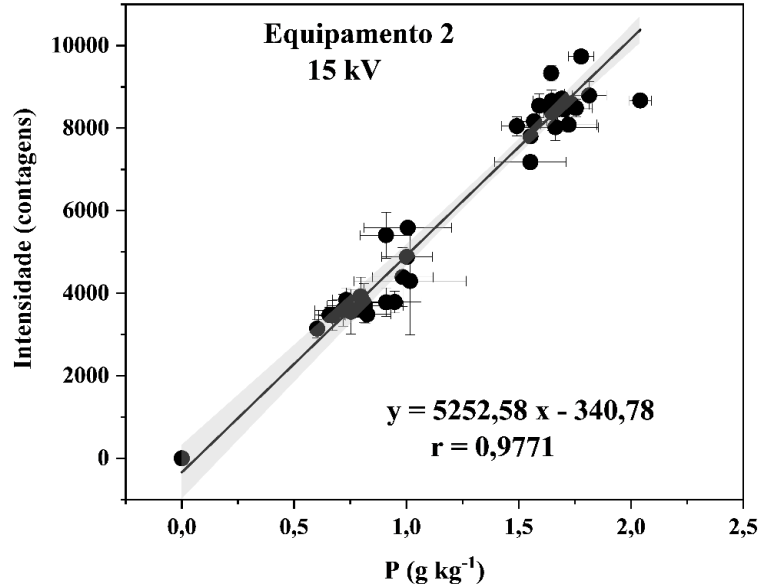


Figura 26 – Curva de calibração de P determinado por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

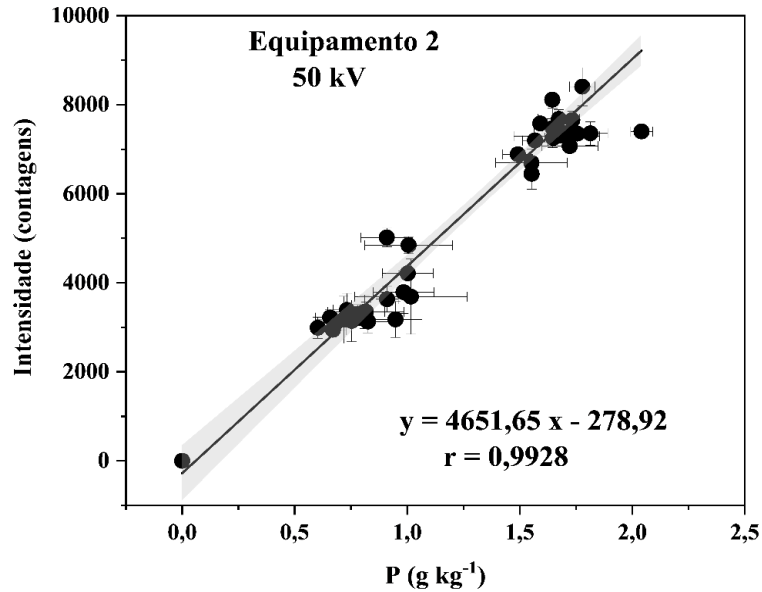


Figura 27 – Curva de calibração de P determinado por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

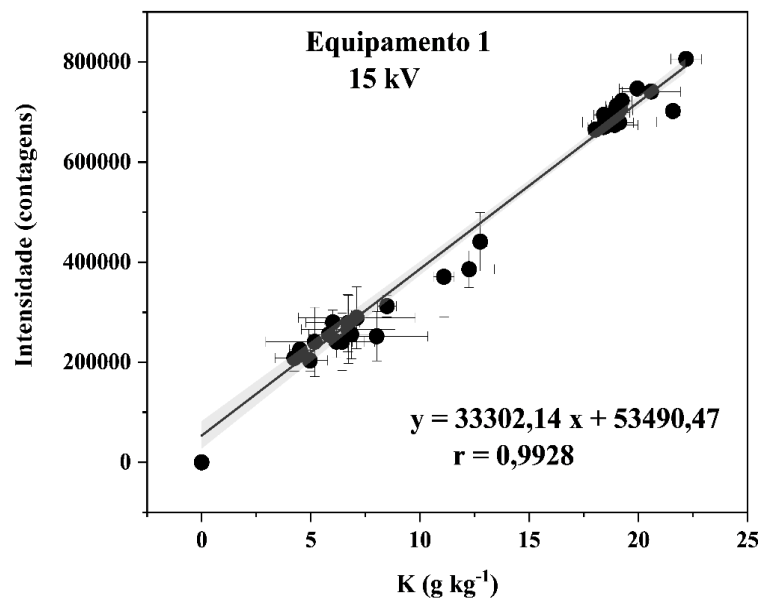


Figura 28 – Curva de calibração de K determinado por pXRF (equipamento 1 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

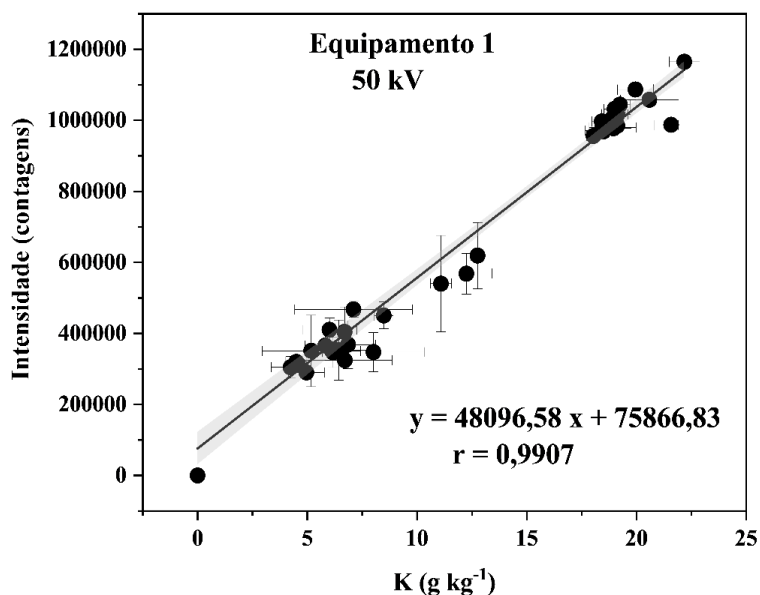


Figura 29 – Curva de calibração de K determinado por pXRF (equipamento 1 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

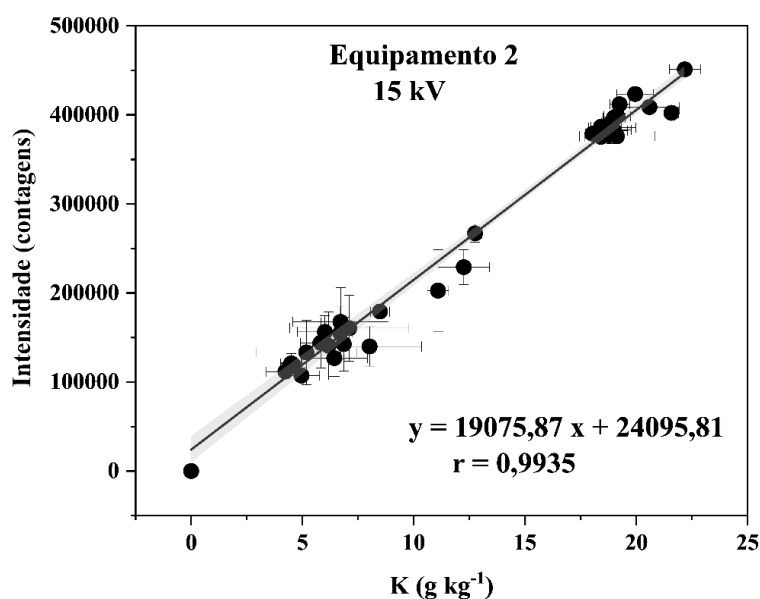


Figura 30 – Curva de calibração de K determinado por pXRF (equipamento 2 na tensão de 15 kV e corrente de 16,2 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

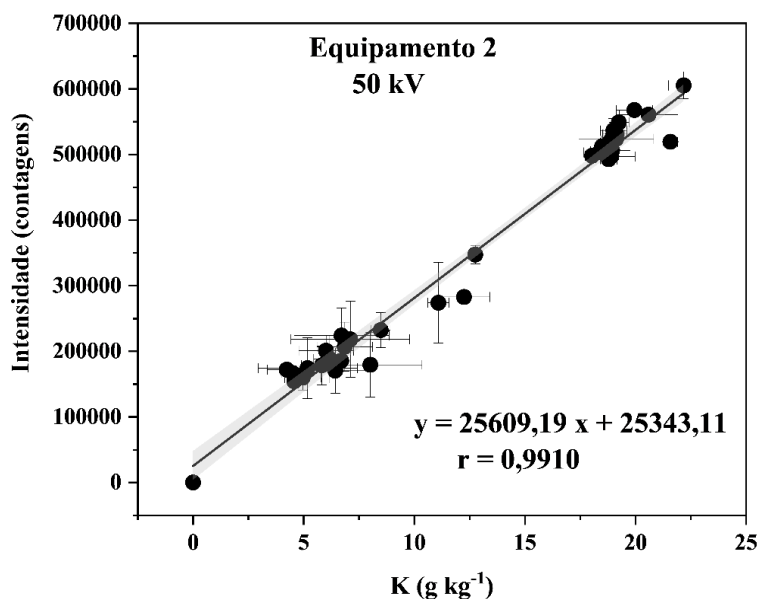


Figura 31 – Curva de calibração de K determinado por pXRF (equipamento 2 na tensão de 50 kV e corrente de 15,8 μ A) usando amostras de café integral e resíduo sólido da infusão (“borra”) com valores de referência determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor. Intervalo de confiança (em cinza) com 95 % de probabilidade.

4.6 – Poder de predição dos modelos de calibração

Nas figuras 32 e 33 encontram-se gráficos de barras em que foram plotados os valores previstos de P e K nos modelos de calibração construídos com a estratégia de compatibilização de matriz para o equipamento 1 na condição de 15 kV e 16,2 μ A. Tal condição foi selecionada, pois foi aquela que ofereceu os melhores parâmetros analíticos de desempenho para a determinação simultânea desses elementos. Observou-se elevada correlação entre os valores previstos e determinados pelo método de referência para ambos os elementos na maior parte das amostras ao se adotar essa abordagem de calibração. Nas figuras 34 e 35 foram plotados os valores previstos de P e K nos modelos de calibração construídos com os CRMs para o equipamento 1 na condição de 15 kV e 16,2 μ A. Nesse caso, especialmente para o K, não foram observadas adequadas predições. Desta forma, a estratégia de compatibilização de matriz proposta nesse estudo é a mais indicada para a construção de modelos de calibração com elevada capacidade preditiva para dois dos mais importantes macronutrientes inorgânicos.

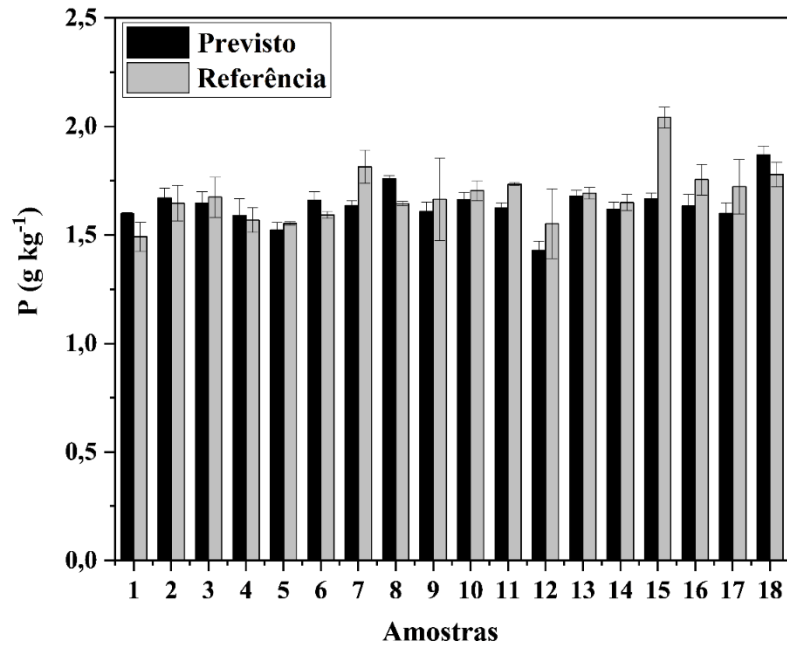


Figura 32 – Teores de P determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES) e valores previstos pelo modelo de calibração usando amostras integrais de café e resíduos de infusão (“borra”).

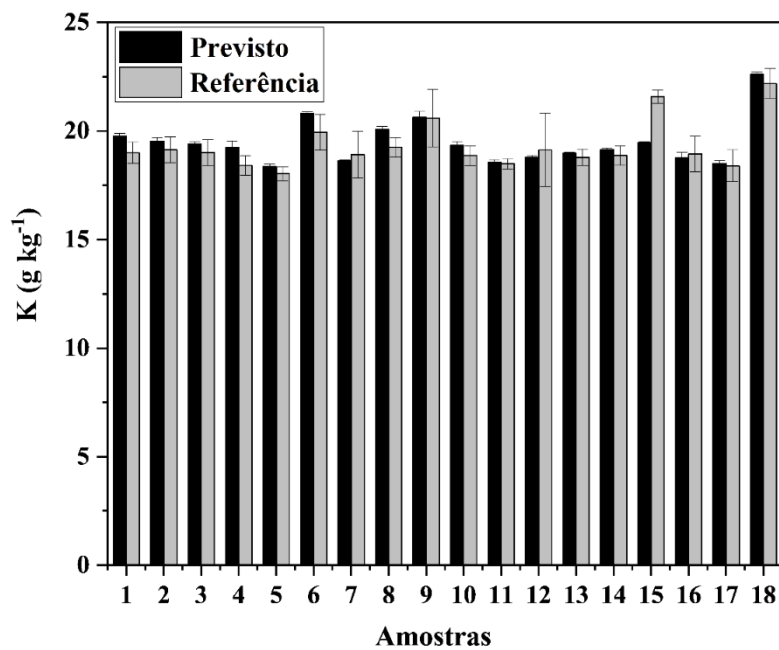


Figura 33 – Teores de K determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES) e valores previstos pelo modelo de calibração usando amostras integrais de café e resíduos de infusão (“borra”).

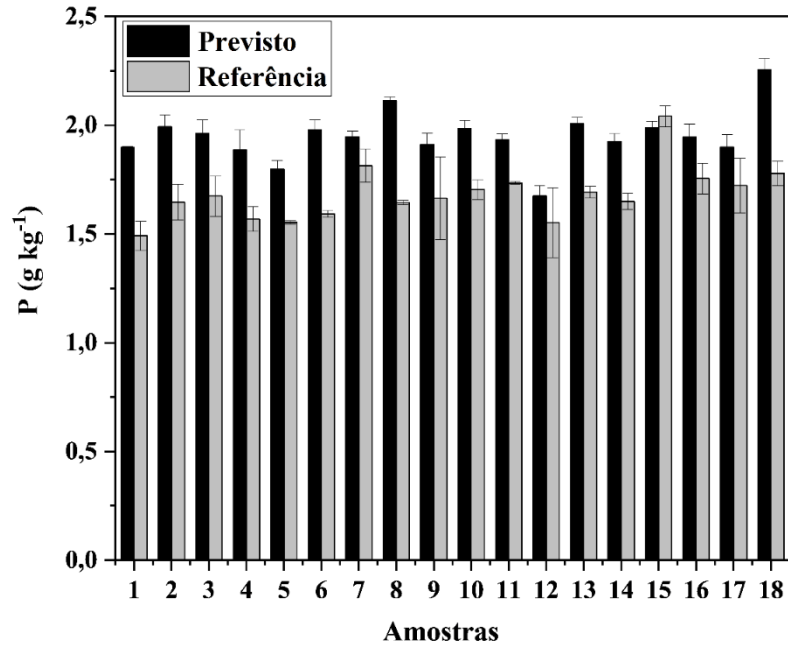


Figura 34 – Teores de P determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES) e valores previstos pelo modelo de calibração usando CRMs.

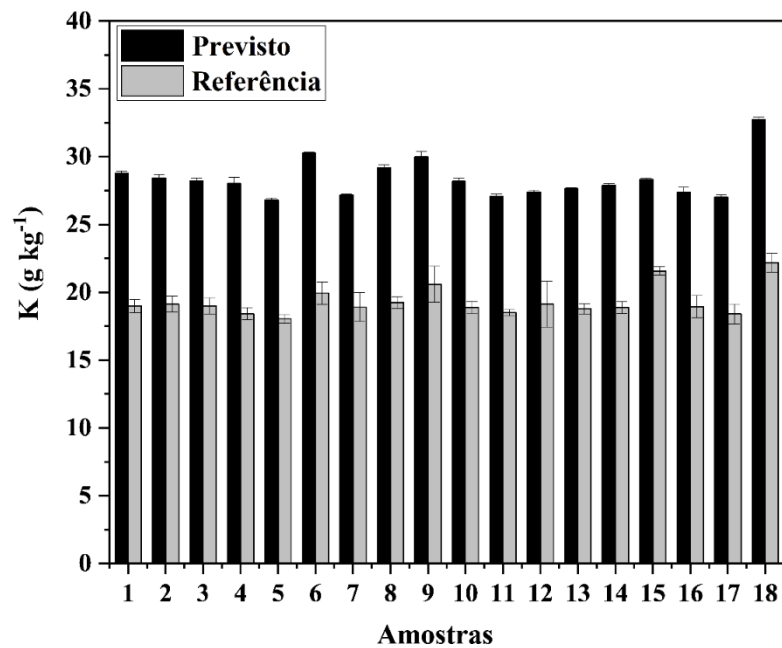


Figura 35 – Teores de K determinados pelo método de referência (decomposição ácida em bloco digestor e determinação por ICP OES) e valores previstos pelo modelo de calibração usando CRMs.

4.7 – Predição dos teores de K na infusão

Na figura 36, encontra-se um gráfico de barras em que foram plotados os teores de K determinados por ICP OES na amostra líquida obtida na infusão (“café na forma de bebida”) e os dados gerados pela diferença de teores desse analito nas 18 amostras de café integral e nos respectivos resíduos de infusão (“borra”) obtidos por pXRF usando o equipamento 1 nas seguintes condições de medidas: 15 kV de tensão do tubo e 16,2 μ A de corrente. Observa-se claramente uma elevada correlação entre os dados, o que é mais um forte indício de que a calibração por compatibilização de matriz para esse tipo de amostra pode fornecer dados exatos e precisos para contribuir em Estudos de Dieta Total. Cabe mencionar que o K é o macronutriente inorgânico de maior contribuição na ingestão do café na forma de bebida (AVEGLIANO; MAIHARA; SILVA, 2011)

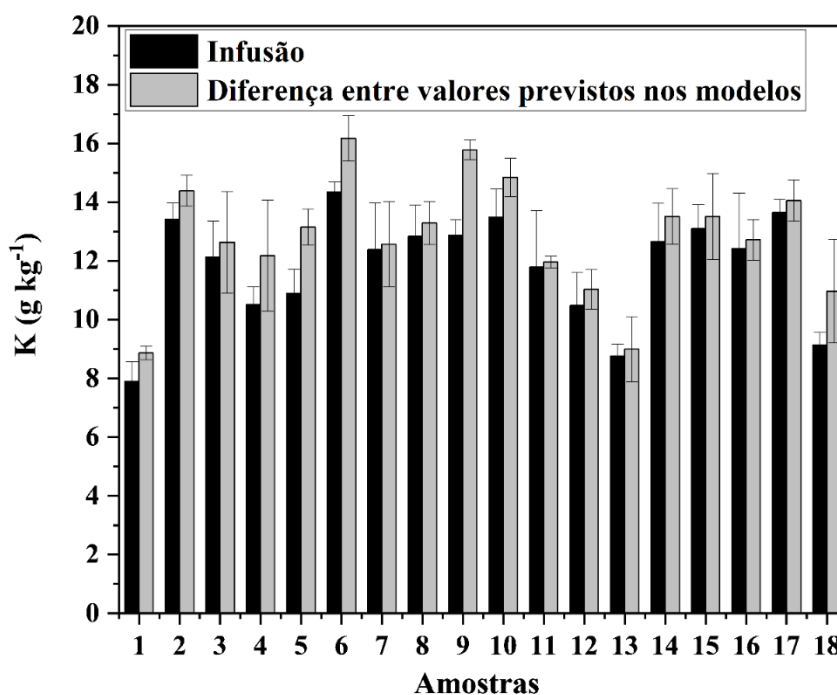


Figura 36 – Teores de K extraídos na infusão e determinados por ICP OES após digestão ácida em bloco digestor e teores obtidos pela subtração entre as frações de massa do elemento previstas nos modelos de calibração obtidos por pXRF utilizando o equipamento 1 na tensão de 15 kV e 16,8 μ A.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível quantificar macronutrientes inorgânicos (P e K) simultaneamente por pXRF, com mínimo preparo de amostras e com elevada precisão e exatidão em amostras de grãos de café torrados e moídos. Desta forma, o método proposto atende aos preceitos da Química Analítica Verde, pois não prevê a geração de resíduos tóxicos e corrosivos, contribuindo para a proposição de procedimentos mais sustentáveis e ecologicamente amigáveis. A estratégia de compatibilização de matriz mostrou-se promissora para a análise direta de amostras de grãos de café torrados e moídos e mais amostras poderão ser acrescentadas aos modelos com o objetivo de aumentar a faixa linear de calibração no intuito de expandir a aplicação do método para demais macronutrientes importantes. Os equipamentos de fluorescência de raios X testados apresentaram excelente desempenho e podem ser usados em análises expeditas para o atendimento de demandas de Estudos de Dieta Total dentro ou fora dos laboratórios de maneira simples e eficiente.

REFERÊNCIAS

ABIC. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Certificações de Qualidade | 2004. Disponível em: <https://www.abic.com.br/certificacoes/qualidade/>

ABIC. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Indicadores da Indústria de Café | 2021. Disponível em: <https://www.portaldoagronegocio.com.br/agricultura/cafe/noticias/abic-divulga-dados-de-consumo-e-perfil-da-industria-do-cafe-no-brasil>

ALAWI, A. M. A.; MAJONI, S. W.; FALHAMMAR, H. Magnesium and human health: perspectives and research directions. **International Journal of Endocrinology**, v. 2018, 2018.

AMARAL, J. F. T. *et al.* Produtividade e eficiência de uso de nutrientes por cultivares de cafeeiro. **Coffee Science**, v. 6, n. 1, p. 65-74, 2011.

AMORIM, F. A. C. *et al.* Espectrometria de Absorção Atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784-1790, 2008.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J.; **Green Chemistry: Theory and Practice**, Oxford University Press: Oxford, 1998.

ANJOS, L. A.; SOUZA, D. R.; ROSSATO, S. L. Desafios na medição quantitativa da ingestão alimentar em estudos populacionais. **Revista de Nutrição**, v. 22, p. 151-161, 2009.

ANTONANGELO, J.; ZHANG, H. Soil and Plant Nutrient Analysis with a Portable XRF Probe Using a Single Calibration. **Agronomy**, v. 11, 2021.

AVEGLIANO, R. P. Estudo de Dieta Total no Estado de São Paulo: Estimativa de ingestão dietética de elementos tóxicos (Arsênio e Cádmio) e essenciais (Cálcio, Cromo, Ferro, Selênio, Sódio, Potássio e Zinco). Tese de doutorado. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, São Paulo, 2009.

AVEGLIANO, R. P.; MAIHARA, V. A.; SILVA, F. F. A Brazilian total diet study: evaluation of essential elements. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 7, p. 1009-1016, 2011.

BELCHIOR, D. C. V. *et al.* Impactos de agrotóxicos sobre o meio ambiente e a saúde humana. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 34, n. 1, p. 135-151, 2014.

BENDICHO, C. *et al.* Green chemistry in analytical atomic spectrometry: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 11, p. 1831-1857, 2012.

BIANCO, G. B. Climate change adaptation, coffee, and corporate social responsibility: challenges and opportunities. **International Journal of Corporate Social Responsibility**, v. 5, n. 3, p. 1-13, 2020.

BITTER, N. Q. *et al.* Distinguishing the region-of-origin of roasted coffee beans with trace element ratios. **Food Chemistry**, v. 320, 2020.

BORGES, F. B.; JORGE, J. T.; NORONHA, R. Influência da idade da planta e da maturação dos frutos no momento da colheita na qualidade do café. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 158-163, 2002.

BORGES, C. S. *et al.* Foliar elemental analysis of Brazilian crops via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Sensors**, v. 20, 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. Guia alimentar para a população brasileira / Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica. – 2ª ed., 1ª reimpressão – Brasília: **Ministério da Saúde**, 2014.

BROUWER, P. Theory of XRF. Almelo, **Netherlands: PANalytical BV**, p. 10-18, 2006.

CALIGARIS, B. S. A. *et al.* A importância do Plano Nacional de Fertilizantes para o futuro do agronegócio e do Brasil. **Revista de Política Agrícola**, n.1, 2022.

CAMARGO, M. B. P. The impact of climatic variability and climate change on arabic coffee crop in Brazil. **Bragantia**, v. 69, p. 239-247, 2010.

CARVALHO, G. G. A. *et al.* Recent advances in LIBS and XRF for the analysis of plants. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 6, p. 919-944, 2018.

CERVERA-MATA, A. *et al.* Spent coffee grounds improve the nutritional value in elements of lettuce (*Lactuca sativa* L.) and are an ecological alternative to inorganic fertilizers. **Food Chemistry**, v. 282, p. 1-8, 2019.

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. A cultura do café: análise dos custos de produção e da rentabilidade nos anos-safra 2008 a 2017. Compêndio de Estudos CONAB, v.12, 2017.

COTRIM, M. F. *et al.* Studying the link between physiological performance of *Crotalaria ochroleuca* and the distribution of Ca, P, K and S in seeds with X-ray fluorescence. **Plos one**, v. 14, n. 9, 2019.

COZZOLINO, S. M. F. Mineral deficiencies. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 60, p. 119-126, 2007.

CREPPY, E. E. Human Ochratoxicosis. **Journal of Toxicology: Toxin Reviews**, v. 18, n. 3-4, p. 277-293, 1999.

COVRE, A. M. *et al.* Crescimento e desenvolvimento inicial de genótipos de café conilon. **Agroambiente**, v. 7, n. 2, p. 193-202, 2013.

DEBASTIANI, R. *et al.* Elemental analysis of Brazilian coffee with ion beam techniques: From ground coffee to the final beverage. **Food Research International**, v. 119, p. 297-304, 2019.

DEBASTIANI, R. *et al.* Variance of elemental concentrations of organic products: the case of Brazilian coffee. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 486, p. 18-21, 2021.

EMBRAPA. 1998. Sistema Orgânico de Produção de Café. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/37/sistema-organico-de-producao-de-cafe>

EMBRAPA. 2016. Sustentabilidade: desafio atual da agricultura. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/18416037/artigo---sustentabilidade-desafio-atual-da-agricultura>

EMBRAPA. 2018. Estudos Socioeconômicos e Ambientais. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/31081641/seis-maiores-estados-produtores-dos-cafes-do-brasil-atingiram-98-do-volume-da-safra-de-2017>

ENCARNAÇÃO, R. O.; LIMA, D. R. Café & saúde humana. Brasília: **EMBRAPA Café**, 2003.

FAVARIN, J. L.; TEZOTTO, T.; PAULA NETO, A. Balanço nutricional em café: estudo de caso. **Revista Visão Agrícola**, v. 12, p. 79-81, 2013.

FIAMEGOS, Y. *et al.* Are the elemental fingerprints of organic and conventional food different? ED-XRF as screening technique. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 99, 2021.

FINK-GREMMELS, J. Mycotoxins: their implications for human and animal health. **Veterinary Quarterly**, v. 21, n. 4, p. 115-120, 1999.

FISCHER, S. *et al.* Soil and farm management effects on yield and nutrient concentrations of food crops in East Africa. **Science of the Total Environment**, v. 716, 2020.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 78-84, 2013.

GHIDOTTI, M. *et al.* ED-XRF as screening tool to help customs laboratories in their fight against fraud. State-of-the-art. **Talanta Open**, v. 3, 2021.

GOMES, M. S. *et al.* A novel strategy for preparing calibration standards for the analysis of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy: A case study with pellets of sugar cane leaves. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 86, p. 137-141, 2013.

GUO, W. *et al.* Magnesium deficiency in plants: An urgent problem. **The Crop Journal**, v. 4, n. 2, p. 83-91, 2016.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics**, Volumes 1-4, Cleveland State: John Wiley and Sons Inc, 8^a ed, 2008.

HAVUKAINEN, J. *et al.* Applicability of a field portable X-ray fluorescence for analyzing elemental concentration of waste samples. **Waste Management**, v. 83, p. 6-13, 2019.

HE, F. J.; MACGREGOR, G. A. Beneficial effects of potassium on human health. **Physiologia Plantarum**, v. 133, n. 4, p. 725-735, 2008.

HERREROS-CHAVEZ, L.; CERVERA, M. L.; MORALES-RUBIO, A. Direct determination by portable ED-XRF of mineral profile in cocoa powder samples. **Food Chemistry**, v. 278, p. 373-379, 2019.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Brasileiro de 2018. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/28903-10-3-milhoes-de-pessoas-moram-em-domicilios-com-inseguranca-alimentar-grave>

JOHNSON, R. *et al.* Potassium in plants: Growth regulation, signaling, and environmental stress tolerance. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 172, p. 56-69, 2022.

KOEL, M. Do we need Green Analytical Chemistry? **Green Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 923-931, 2016.

LAVIOLA, B. G. *et al.* Acúmulo de nutrientes em frutos de cafeeiro em quatro altitudes de cultivo: cálcio, magnésio e enxofre. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1451-1462, 2007.

LIMA, R. S.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. Raios-x: fascinação, medo e ciência. **Química Nova**, v. 32, p. 263-270, 2009.

LOVETT, J. H.; HARRIS, H. H. Application of X-ray absorption and X-ray fluorescence techniques to the study of metallodrug action. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 61, p. 135-142, 2021.

LUZ, M. J. S.; FERREIRA, G. B.; BEZERRA, J. R. C. Adubação e correção do solo: procedimentos a serem adotados em função dos resultados da análise do solo. **EMBRAPA**, 2002.

MARTINEZ, H. E. P. *et al.* Nutrição mineral do cafeeiro e qualidade da bebida. **Revista Ceres**, v. 61, p. 838-848, 2014.

McGLADDERY, C. *et al.* Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 210-225, 2018.

MCLAREN, T. I.; GUPPY, C. N.; TIGHE, M. K. A rapid and nondestructive plant nutrient analysis using portable X-ray fluorescence. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, n. 4, p. 1446-1453, 2012.

MESQUITA, C. M. *et al.* Manual do café: manejo de cafezais em produção. Belo Horizonte: **Emater-MG**, 2016.

Ministério da Saúde - MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 269, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005. Publicada em DOU nº 184, de 23 de setembro de 2005.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661-672, 2011.

NAMIEŚNIK, J. Green analytical chemistry—some remarks. **Journal of Separation Science**, v. 24, n. 2, p. 151-153, 2001.

NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, ENGINEERING, AND MEDICINE. Dietary Reference Intakes for sodium and potassium. 2019.

ONU. Organização das Nações Unidas. Mundo precisará produzir 70% mais alimentos até 2050, calcula ONU. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/64466-mundo-precisara-produzir-70-mais-alimentos-ate-2050-calcula-onu>. Matéria veiculada em 04 de dezembro de 2013. Acessado em 19/08/2022.

OTAKA, A.; HOKURA, A.; NAKAI, I. Determination of trace elements in soybean by X-ray fluorescence analysis and its application to identification of their production areas. **Food Chemistry**, v. 147, p. 318-326, 2014.

PŁOTKA-WASYLKA, J. *et al.* Green chemistry in higher education: state of the art, challenges, and future trends. **ChemSusChem**, v. 11, n. 17, p. 2845-2858, 2018.

PU, F.; CHEN, N.; XUE, S. Calcium intake, calcium homeostasis and health. **Food Science and Human Wellness**, v. 5, n. 1, p. 8-16, 2016.

RIBEIRO, B. T. *et al.* Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 3, p. 245-254, 2017.

RIBEIRO, R. M. R. *et al.* Análise de ocratoxina A no monitoramento de café por CLAE. **Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. Anais. Brasília, DF: Embrapa Café, 2005.

ROBA, T. B. Review on: The effect of mixing organic and inorganic fertilizer on productivity and soil fertility. **Open Access Library Journal**, v. 5, n. 06, p. 1, 2018.

RICHARD, J. L. Some major mycotoxins and their mycotoxicoses—An overview. **International Journal of Food Microbiology**, v. 119, n. 1-2, p. 3-10, 2007.

SAATH, K. C. O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 56, n. 2, p. 195-212, 2018.

SANTOS, E. S. *et al.* Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, 2013.

- SANTOS, M.; VICTORIA, F. N. Utilização de espectrometria de fluorescência de raio X em análises de alimentos. Tecnologia de Frutas e Hortaliças: compostos químicos de interesse. **Mérida Publishers**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.4322/mp.978-65-991393-3-8.c4>
- SIROT, V. *et al.* Infant total diet study in France: Exposure to substances migrating from food contact materials. **Environment International**, v. 149, 106393, 2021.
- TEZOTTO, T. *et al.* Simple procedure for nutrient analysis of coffee plant with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). **Scientia Agricola**, v. 70, p. 263-267, 2013.
- THOR, K. Calcium—Nutrient and Messenger. **Frontiers in Plant Science**, V. 10, 2019.
- TOBISZEWSKI, M.; MECHLIŃSKA, A.; NAMIEŚNIK, J. Green analytical chemistry—theory and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 2869-2878, 2010.
- TOWETT, E. K.; SHEPHERD, K. D.; DRAKE, B. L. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: quantification under different analytical parameters. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, n. 2, p. 117-124, 2016.
- VAN DRONKELAAR, C. *et al.* Minerals and sarcopenia; the role of calcium, iron, magnesium, phosphorus, potassium, selenium, sodium, and zinc on muscle mass, muscle strength, and physical performance in older adults: a systematic review. **Journal of the American Medical Directors Association**, v. 19, n. 1, p. 6-11. e3, 2018.
- VALICENTE, F. H. Manejo Integrado de Pragas na cultura do milho. **Embrapa Milho e Sorgo-Circular Técnica**, 208 (INFOTECA-E), 2015.
- VISIOLI, F. *et al.* Nutrition and health or nutrients and health? **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 73, n. 2, p. 141-148, 2022.
- WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION.** WHO estimates of the global burden of foodborne diseases: foodborne disease burden epidemiology reference group 2007-2015. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/199350>.
- WORKU, M. *et al.* Differentiating the geographical origin of Ethiopian coffee using XRF and ICP-based multi-element and stable isotope profiling. **Food Chemistry**, v. 290, p. 295-307, 2019.
- XU, D. *et al.* Data fusion for the measurement of potentially toxic elements in soil using portable spectrometers. **Environmental Pollution**, v. 263, 2020.
- YARA BRASIL**, Conteúdo Agrônomo. Produção Mundial de Café. 2020. Disponível em: <https://www.yarabrasil.com.br/conteudo-agronomico/blog/producao-mundial-de-cafe/>
- ZÖRB, C.; SENBAYRAM, M.; PEITER, E. Potassium in agriculture—status and perspectives. **Journal of Plant Physiology**, v. 171, n. 9, p. 656-669, 2014.