

DETERMINAÇÃO DE P, Mg, K, Ni E Cu EM AMOSTRAS COMERCIAIS DE CACAU EM PÓ DE DOIS ESTADOS BRASILEIROS POR ICP OES

Mateus Barbosa SILVA^{1*}, Joane Cristina Costa PEREIRA¹, Herick Macedo SANTOS², Raildo Mota DE JESUS², Danilo Junqueira LEÃO³, Sibelli Passini Barbosa FERRÃO⁴

¹Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Tecnologia Rural e Animal; ² Docente, Universidade Estadual de Santa Cruz, Departamento de Ciências Exatas; ³ Docente, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e Naturais; ⁴ Docente, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Tecnologia Rural e Animal.

*E-mail para contato: mateusbarbosa327@gmail.com

RESUMO – *Objetivou-se com este trabalho determinar as concentrações de P, Mg, K, Ni e Cu em amostras comerciais de cacau em pó da Bahia (n=10) e de São Paulo (n=10). As amostras foram digeridas utilizando ácido nítrico diluído e forno micro-ondas. As soluções foram analisadas por espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Os dados foram analisados com média e desvio padrão, e Análise de Componentes Principais (ACP). Os valores encontrados para P, Mg, K, Ni e Cu variaram de 2808 a 7225 mg.kg⁻¹, 3997 a 5850 mg.kg⁻¹, 16655 a 49261 mg.kg⁻¹, 3,56 a 6,30 mg.kg⁻¹, e 22,2 a 44,6 mg.kg⁻¹, respectivamente. Para os minerais P, Mg e Cu, as médias da Bahia e São Paulo foram próximas, no entanto para K e Ni, as amostras de São Paulo apresentaram maiores concentrações. Este resultado foi reforçado pela ACP. Este estudo possibilitou a determinação de P, Mg, K, Ni e Cu em amostras de cacau em pó, e demonstrou o potencial dos minerais K e Ni na identificação de origem geográfica deste produto.*

Palavras-chave: micronutrientes; macronutrientes; minerais.

DETERMINATION OF P, Mg, K, Ni AND Cu IN COMMERCIAL SAMPLES OF COCOA POWDER FROM TWO BRAZILIAN STATES BY ICP OES

ABSTRACT – *The objective of this study was to determine the concentrations of P, Mg, K, Ni and Cu in commercial samples of cocoa powder from Bahia (n=10) and São Paulo (n=10). The samples were digested using dilute nitric acid and a microwave oven. The solutions were analyzed using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. The data was analyzed using mean and standard deviation, and Principal Component Analysis (PCA). The values found for P, Mg, K, Ni and Cu ranged from 2808 to 7225 mg.kg⁻¹, 3997 to 5850 mg.kg⁻¹, 16655 to 49261 mg.kg⁻¹, 3.56 to 6.30 mg.kg⁻¹, and 22.2 to 44.6 mg.kg⁻¹, respectively. For the minerals P, Mg and Cu, the averages for Bahia and São Paulo were close, but for K and Ni, the São Paulo samples had higher concentrations. This result was reinforced by the PCA. This*



"Tecnologia e Inovação: o papel da ciência nos novos desafios da indústria de alimentos"

study enabled the determination of P, Mg, K, Ni and Cu in cocoa powder samples, and demonstrated the potential of the minerals K and Ni in identifying the geographical origin of this product.

Keywords: micronutrients; macronutrients; minerals.

1. INTRODUÇÃO

O cacau em pó é um produto versátil e benéfico, com aplicações nas mais diversas áreas, com destaque na indústria de alimentos (Joseph et al., 2019; Tsai et al., 2019). Sua utilização é associada principalmente a suas características sensoriais e nutricionais, e sua composição química inclui carboidratos, lipídios, proteínas, polifenóis e minerais. Essa composição pode influenciar diretamente o valor nutricional de diversos alimentos que têm o cacau em pó como ingrediente.

Os minerais presentes no cacau em pó, alguns essenciais como o P, K, Mg e Cu (Karaá et al., 2021), desempenham diversas funções no organismo humano, no entanto o consumo excessivo pode ocasionar toxicidade (Sharma et al., 2022), como por exemplo o Ni. Mohammadi et al. (2024) apontam que o Ni quando em excesso pode causar diversos distúrbios à saúde, relacionados à atividade das células e ao sistema respiratório.

Fatores relacionados com a produção do cacau, desde práticas agrícolas ao beneficiamento dos grãos, proporcionam diferenças na sua composição, influenciando no perfil de minerais dos seus derivados, como o cacau em pó (Yanus et al., 2014; Quelal-Vásconez et al., 2022). Nesse contexto os produtos originados de diferentes estados do Brasil podem apresentar distinções quanto a composição mineral.

A avaliação de P, K, Mg, Cu e Ni de diferentes estados pode promover uma avaliação comparativa da influência regional refletida na qualidade do produto, correlacionada à obtenção de informações de composição nutricional.

Objetivou-se com este trabalho determinar as concentrações de P, Mg, K, Cu e Ni em amostras de cacau em pó obtidos em dois estados brasileiros, Bahia e São Paulo, a fim de avaliar a composição mineral desses produtos e verificar possíveis padrões na concentração destes elementos, que possibilitariam a identificação da origem.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção das amostras

Vinte amostras de marcas comerciais de cacau em pó de diferentes lotes e de dois estados, Bahia (n=10) e São Paulo (n=10), foram adquiridas no período de 2021 a 2023. As amostras foram acondicionadas sob congelamento em freezer a temperatura de -18°C até o momento das análises.

2.2 Digestão das amostras

Para o preparo das amostras um método de digestão foi proposto e validado. O método consistiu na utilização de ácido nítrico diluído em substituição ao concentrado, digestão assistida por micro-ondas. Foram utilizados 0,3 g de amostra, pesados diretamente em tubos

politetrafluoretileno (PTFE-TFM), adicionados de 3,0 mL de HNO_3 7,0 mol.L⁻¹ 65% m/m EMSURE® Merck (Darmstadt, Alemanha), 1,0 mL de H_2O_2 30% EMSURE® Merck (Darmstadt, Alemanha) 30% m m-1 e 4,0 mL de H_2O . O frasco foi submetido a um programa de aquecimento do forno micro-ondas Multiwave 5000 (Anton-Paar, Graz, Austria), para produtos de cacau. Após a decomposição as amostras foram transferidas para tubo rosqueável (50 mL) e o volume completado com água ultrapura até 20 mL. Com branco analítico preparado da mesma forma, com ausência da amostra. Todas as amostras foram preparadas em triplicata.

2.3 Análise das amostras

As determinações foram realizadas utilizando espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) modelo 710-ES (Varian, Mulgrave, Austrália). As condições experimentais usadas no ICP foram: potência de 1,35 (Kw), pressão do nebulizador de 200 (KPa), velocidade da bomba de 15 (rpm), 15 e 1,5 (L/min) para vazão do gás do plasma de argônio e gás auxiliar respectivamente e 15 s para tempo de estabilização. Para análise foram seguidas as instruções do fabricante e as linhas espectrais utilizadas para cada elemento foram: Mg (279,800), K (769,897), P (213.618), Cu (327.395) e Ni (231.604).

2.4 Análise estatística

Os resultados foram analisados por meio de análise de estatística descritiva, média e desvio padrão. Também foi utilizada análise de componentes principais (ACP) com intuito de observar a dispersão amostral com relação aos elementos analisados. As análises estatísticas foram realizadas por meio do *software* Statistica. O gráfico foi plotado utilizando *software* Sigma versão 14.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores encontrados para P, Mg, K, Ni e Cu variaram de 2808 a 7225 mg.kg⁻¹, 3997 a 5850 mg.kg⁻¹, 16655 a 49261 mg.kg⁻¹, 3,56 a 6,30 mg.kg⁻¹, e 22,2 a 44,6 mg.kg⁻¹, respectivamente (Tabela 1).

Oliveira et al. (2020) observaram valores próximos para amostras de cacau em pó, com concentrações de 6820 mg.kg⁻¹, 2557 mg.kg⁻¹, 19180 mg.kg⁻¹, 46 mg.kg⁻¹, para P, Mg, K e Cu, respectivamente. Os valores determinados por Oliveira et al. (2020) foram superiores, com exceção do K, que apresentou resultado inferior aos aqui encontrados. Febrianto e Zhu (2022) avaliaram o conteúdo mineral de grãos de cacau de diferentes regiões da Indonésia apresentando resultados próximos para Cu (22,1-33,9 mg.kg⁻¹), e valores abaixo para P (3741-4952 mg.kg⁻¹), Mg (2793-3922 mg.kg⁻¹) e K (8696-13494 mg.kg⁻¹).

Bertoldi et al. (2016) avaliaram minerais em produtos de cacau, e para Ni a concentração variou de 2,7 a 8,5 mg.kg⁻¹, valores semelhantes aos determinados neste trabalho. Mrmošanin et al. (2018) quantificaram multielementos em chocolate e encontraram concentrações de Ni variando de 1,9 a 5,9 mg.kg⁻¹. Kruszewski et al. (2018) determinaram a concentração de elementos potencialmente tóxicos em produtos de cacau de duas diferentes marcas observando valores médios de Ni de 11,7 e 12,1 mg.kg⁻¹, valores acima dos observados neste estudo.

"Tecnologia e Inovação: o papel da ciência nos novos desafios da indústria de alimentos"

Tabela 1. Concentração de P, Mg, K, Ni e Cu (média ± desvio padrão) em amostras, comerciais de cacau em pó dos estados de Bahia e São Paulo.

Amostras	P [mg.kg ⁻¹]	Mg [mg.kg ⁻¹]	K [mg.kg ⁻¹]	Ni [mg.kg ⁻¹]	Cu [mg.kg ⁻¹]
BA1	3422 ± 145	4770 ± 199	26734 ± 993	5,10 ± 0,132	22,2 ± 0,421
BA2	7073 ± 33,5	5823 ± 62,4	16655 ± 103	5,56 ± 0,057	44,6 ± 0,199
BA3	7225 ± 160	5811 ± 135	29881 ± 677	4,47 ± 0,139	38,7 ± 0,810
BA4	6959 ± 292	5679 ± 265	30680 ± 1551	4,85 ± 0,138	37,9 ± 0,661
BA5	7147 ± 107	5850 ± 67,2	18677 ± 206	4,60 ± 0,046	38,6 ± 0,265
BA6	6346 ± 135	5354 ± 124	29414 ± 634	4,47 ± 0,034	35,8 ± 0,639
BA7	2808 ± 124	3997 ± 218	23865 ± 2607	5,45 ± 0,060	24,1 ± 0,207
BA8	4333 ± 909	4473 ± 951	21290 ± 3293	3,93 ± 0,060	39,6 ± 0,404
BA9	6674 ± 159	5075 ± 113	26198 ± 775	4,64 ± 0,213	36,7 ± 1,61
BA10	5641 ± 104	5123 ± 61,8	34158 ± 652	4,75 ± 0,138	36,6 ± 0,793
Média	5763	5196	25755	4,78	35,5
SP1	6432 ± 136	5353 ± 157	43324 ± 781	4,91 ± 0,059	41,0 ± 0,283
SP2	3309 ± 79,2	4398 ± 81,5	24420 ± 471	4,41 ± 0,121	23,8 ± 0,585
SP3	4935 ± 63,8	5220 ± 202	22724 ± 394	5,65 ± 0,095	34,7 ± 0,589
SP4	6938 ± 295	5239 ± 278	32842 ± 1910	5,60 ± 0,315	37,2 ± 0,692
SP5	7028 ± 190	5510 ± 162	49261 ± 1419	4,96 ± 0,053	36,0 ± 0,796
SP6	6574 ± 118	5803 ± 138	26061 ± 334	5,75 ± 0,238	28,4 ± 1,37
SP7	6298 ± 120	5347 ± 92,9	32642 ± 496	6,30 ± 0,023	42,5 ± 1,25
SP8	7129 ± 213	5674 ± 157	31540 ± 648	5,82 ± 0,012	41,9 ± 0,359
SP9	3303 ± 178	4574 ± 200	24800 ± 1128	3,56 ± 0,079	30,4 ± 0,964
SP10	6564 ± 1136	5328 ± 905	34584 ± 5931	6,15 ± 0,071	42,1 ± 0,525
Média	5851	5245	32220	5,31	35,8

Valores em negrito representam o máximo e o mínimo na mesma coluna.

Os resultados já encontrados na literatura para estes minerais indicam que além do processamento e qualidade dos grãos, outro fator para as diferenças nas concentrações seria a origem do cacau em pó.

Os valores médios para os elementos estudados com relação aos estados indicam semelhança nas concentrações de P, Mg e Cu, enquanto K e Ni apresentaram concentrações um pouco distintas, com teores maiores para esses elementos correspondente as amostras de São Paulo.

O resultado da ACP confirma o que foi observado com relação as variáveis K e Ni (Figura 1).

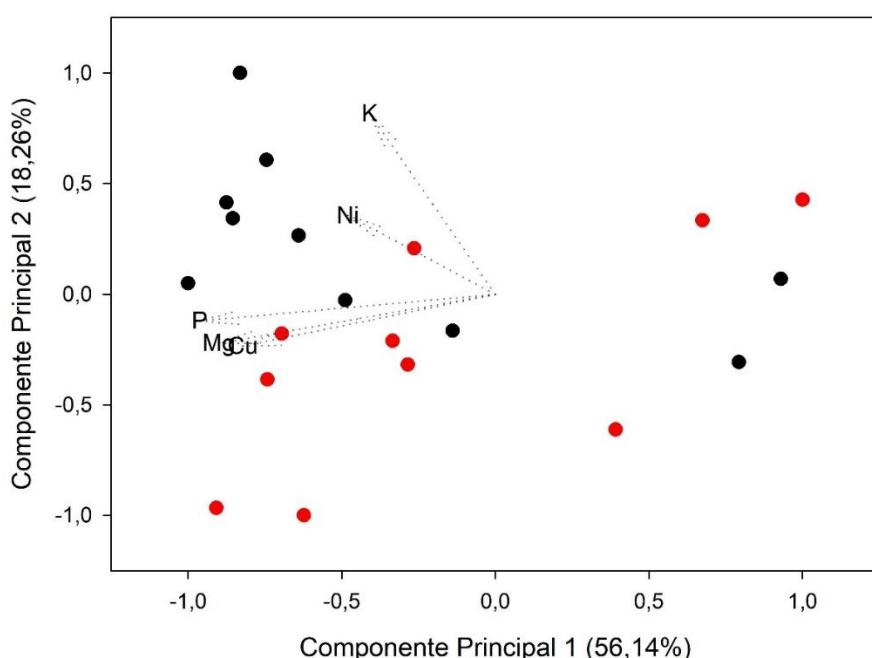


Figura 1. Dispersão de amostras comerciais da Bahia (●) e São Paulo (●) para os Componentes Principais 1 e 2.

Os dois componentes principais explicam 84,4% da variação total dos dados, sendo que o CP 1 é atribuído principalmente pelas variáveis P, Mg e Cu, e o CP 2, às variáveis K e Ni.

Como é possível observar (Figura 1), a maior parte das amostras de São Paulo apresentaram altos valores para o CP 2, que são mais influenciados pelas variáveis K e Ni. Para o CP 1, P, Mg e Cu foram as variáveis com maiores pesos e as amostras não demonstraram ter um padrão específico quanto ao estado que pertencem. De acordo com o que é apresentado, a ACP possibilitou visualizar quais elementos ajudariam na identificação da origem das amostras estudadas, sendo os maiores contribuintes o K e Ni.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram uma observação quanto à concentração de P, Mg, K, Ni e Cu de diferentes marcas de cacau em pó, obtidas de dois estados brasileiros, Bahia e São Paulo. As concentrações encontradas neste trabalho tiveram algumas variações, que podem ser atribuídos aos fatores que influenciam na composição mineral dos produtos alimentícios, entre eles, a origem.

A ACP demonstrou que as variáveis K e Ni apresentaram diferenças no padrão de concentração dentre as amostras da Bahia e de São Paulo, indicando que estas seriam variáveis que podem ser utilizadas para possível identificação de origem geográfica de amostras de cacau em pó.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Universidade Estadual de Santa Cruz, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior, que possibilitaram a execução do projeto.

6. REFERÊNCIAS

BERTOLDI, D.; BARBERO, A.; CAMIN, F.; CALIGIANI, A.; LARCHER, R. Multielemental fingerprinting and geographic traceability of Theobroma cacao beans and cocoa products. **Food Control**, v. 65, p. 46-53, 2016.

FEBRIANTO, N. A.; ZHU, F. Composition of methylxanthines, polyphenols, key odorant volatiles and minerals in 22 cocoa beans obtained from different geographic origins. **LWT**, v. 153, p. 112395, 2022.

JOSEPH, C.; SAVOIRE, R.; HARSCOAT-SCHIAVO, C.; PINTORI, D.; MONTEIL, J.; LEAL-CALDERON, F.; FAURE, C. O/W Pickering emulsions stabilized by cocoa powder: Role of the emulsification process and of composition parameters. **Food Research International**, v. 116, p. 755-766, 2019.

KARAŚ, K.; ZIOLA-FRANKOWSKA, A.; BARTOSZEWCZ, M.; KRZYŚKO, G.; FRANKOWSKI, M. Investigation of chocolate types on the content of selected metals and non-metals determined by ICP-OES analytical technique. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 38, n. 2, p. 293-303, 2021.

KRUSZEWSKI, B., OBIEDZIŃSKI, M. W., & KOWALSKA, J. Nickel, cadmium and lead levels in raw cocoa and processed chocolate mass materials from three different manufacturers. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, p. 127-135, 2018

MOHAMADI, S.; MAHMUDIONO, T.; ZIENALI, T.; SADIGHARA, P.; OMIDI, B.; LIMAM, I.; FAKHRI, Y. Probabilistic health risk assessment of heavy metals (Cd, Pb, and As) in Cocoa powder (Theobroma cacao) in Tehran, Iran market. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 34, n. 1, p. 257-272, 2024.

MRMOŠANIN, J. M.; PAVLOVIĆ, A. N.; KRSTIĆ, J. N.; MITIĆ, S. S.; TOŠIĆ, S. B.; STOJKOVIĆ, M. B.; MICIC, R. J. ĐORĐEVIĆ, M. S. Multielemental quantification in dark chocolate by ICP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 67, p. 163-171, 2018.

OLIVEIRA, L. B.; DOS SANTOS, W. P.; TEIXEIRA, L. S.; KORN, M. G. A. Direct analysis of cocoa powder, chocolate powder, and powdered chocolate drink for multi-element determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 195-202, 2020.

QUELAL-VASCONEZ, M. A.; MACCHIONI, R.; LIVI, G.; PEREZ-ESTEVE, E.; LERMA-GARCIA, M. J.; TALENS, P.; BARAT, J. M.; PETERSEN, M. A.; BRO, R. Automatic and non-targeted analysis of the volatile profile of natural and alkalized cocoa powders using SBSE-GC-MS and chemometrics. **Food Chemistry**, v. 389, p. 133074, 2022.

SHARMA, A.; ADHIKARI, B.; SHRESTHA, M.; PANT, D. R.; SHAKYA, B. D.; PRADHANANGA, A. R.; SHAKYA, S.; SHAKYA, P. R. Evaluation of Heavy Metals in Vegetables from Contaminated Agricultural Soils of Madhyapur Thimi, Bhaktapur District, Nepal, and their Potential Health Risk Assessment. **International Journal of Applied Sciences and Biotechnology**, v. 10, n. 3, p. 149-163, 2022.

TSAI, H. C.; BALLOM, K. F.; XIA, S.; TANG, J.; MARKS, B. P.; ZHU, M. J.



"Tecnologia e Inovação: o papel da ciência nos novos desafios da indústria de alimentos"

Evaluation of Enterococcus faecium NRRL B-2354 as a surrogate for Salmonella during cocoa powder thermal processing. **Food Microbiology**, v. 82, p. 135-141, 2019.

YANUS, R. L.; SELA, H.; BOROJOVICH, E. J.; ZAKON, Y.; SAPHIER, M.; NIKOLSKI, A.; GUTFLAIS, E.; LORBER, A.; KARPAS, Z. Trace elements in cocoa solids and chocolate: An ICPMS study. **Talanta**, v. 119, p. 1-4, 2014.