

CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUA DE COCO PROCESSADA E NATURAL POR MEIO DE HCA, PCA E TEORES DE ÍONS METÁLICOS DETERMINADOS POR ICP OES

Rafael Arromba de Sousa, Waldomiro Borges Neto, Ronei Jesus Poppi, Nivaldo Bacchan e Solange Cadore*
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 1/3/05; aceito em 29/9/05; publicado na web em 14/3/06

CLASSIFICATION OF PROCESSED AND NATURAL COCONUT WATER USING HCA, PCA AND METALLIC ION LEVELS OBTAINED BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (ICP OES). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry was used to determine Ca, Mg, Mn, Fe, Zn and Cu in samples of processed and natural coconut water. The sample preparation consisted in a filtration step followed by a dilution. The analysis was made employing optimized instrumental parameters and the results were evaluated using methods of Pattern Recognition. The data showed common concentration values for the analytes present in processed and natural samples. Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) indicated that the samples of different kinds were statistically different when the concentrations of all the analytes were considered simultaneously.

Keywords: coconut water; chemometrics; ICP OES.

INTRODUÇÃO

A água de coco é uma bebida saborosa, bastante popular no Brasil e em outros países tropicais. É intensamente utilizada como alimento terapêutico, apresenta alto valor nutricional (contém vários sais minerais e açúcares), possuindo uma composição química adequada para a reidratação de pacientes com problemas gastro-intestinais¹⁻¹¹.

No Brasil, além do seu consumo diretamente do fruto, tem-se verificado um aumento na comercialização da água de coco processada¹⁰ e, neste caso, pode ocorrer uma alteração no seu valor nutricional devido a fontes de perda e/ou contaminação inerentes ao processo¹².

Tendo em vista esses aspectos, estudos relacionados à monitoração de espécies presentes nessa bebida são importantes para avaliar sua composição química e nutricional. Os poucos trabalhos publicados sobre a água do coco brasileira dão maior ênfase a macronutrientes e espécies orgânicas² e, além disso, são raros os estudos que contemplam a água de coco processada. Pesquisas sobre as espécies inorgânicas, incluindo micronutrientes minerais, também devem ser consideradas, pois estas espécies possuem um valor tóxico ou essencial, dependendo da concentração em que se encontram¹³.

A análise da água de coco utilizando técnicas de análise multielementares, como a espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo (ICP OES), viabiliza procedimentos rápidos e simples para monitorar macro e micronutrientes minerais nessa bebida.

Empregando-se a técnica de ICP OES foram avaliados os teores de Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Al, Se, Cd e Pb em água de coco natural (ACN) e processada (ACP).

As concentrações das espécies determinadas nas amostras constituem dados multivariados e, por isso, foram interpretados utilizando-se Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) e Análise de Componentes Principais (PCA), que são métodos quimiométricos

de Classificação¹⁴. Estes métodos possibilitam encontrar e/ou prognosticar uma propriedade de um conjunto de amostras, a qual não é diretamente mensurável, mas que se relaciona com as medidas analíticas que são obtidas¹⁵.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras

As amostras de água de coco foram adquiridas no mercado varejeiro, em Campinas, sendo obtidas nove amostras processadas e oito naturais (coco verde). As primeiras, de marcas diferentes, foram designadas como "A", "B", ..., "I", e os cocos, que procediam de diferentes estados do Brasil, foram designados de acordo com o estado de origem: São Paulo (SP), Paraíba (PB), Pará (PA), Bahia (BA), Minas Gerais (MG), Rio Grande do Norte (RN) e Rondônia (RD). Além disso, do Estado da Bahia foram analisadas águas de dois cocos, sendo um deles do tipo amarelo (BA-A). Para o preparo das amostras, estas foram filtradas em placa porosa (G3) e diluídas a 20% m/v em HNO₃ 2% v/v.

Espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo

Os teores de Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Al, Se, Cd e Pb foram determinados utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica em plasma de argônio com acoplamento indutivo da Perkin Elmer, modelo Optima 3000DV (The Perkin-Elmer Corporation, U.S.A.) equipado com um nebulizador "cross-flow", acoplado em uma câmara de nebulização de duplo passo, do tipo Scott e um tubo injetor cerâmico com diâmetro de 2,0 mm. Este instrumento possui como detector de estado sólido um dispositivo segmentado de acoplamento de carga (SCD) e opera nas configurações axial e radial da tocha, sendo todo o sistema controlado com o software PE Winlab. As análises foram realizadas em condições instrumentais otimizadas para água de coco, conforme descrito por Sousa *et al.*^{16,17}. As condições utilizadas são apresentadas na Tabela 1 e algumas delas são específicas para ACN ou ACP, como o uso de ítrio como

*e-mail: cadore@iqm.unicamp.br

padrão interno, nas análises de ACP, visando uma precisão e exatidão adequadas.

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas no ICP OES

| | |
|---|---|
| Potência de RF (kW) | 1,3 ^a ; 1,4 ^b |
| Vazão de nebulização (L min ⁻¹) | 0,6 |
| Vazão do argônio auxiliar (L min ⁻¹) | 0,5 |
| Vazão do argônio principal (L min ⁻¹) | 15 |
| Vazão de bombeamento (mL min ⁻¹) | 1,0 |
| Altura da visão radial (mm) | 15 |
| Correção de fundo | 2 pontos |
| Tempo de integração (s) e de leitura (s) | 1-5; 30 |
| Número de replicatas | 3 |
| Elementos (λ /nm) | Ca (II 317,933; I 430,253 ^c), Mg (II 280,270), Mn (II 257,610), Fe (II 238,204), Zn (I 213,856), Cu (I 324,754), Al (I 308,215), Pb (II 220,353), Cd (II 214,438), Se (I 196,026); Y ^d (II 371,030) |

(a) Potência utilizada para análise de água de coco processada.

(b) Potência utilizada para análise de água de coco natural.

(c) Comprimento de onda utilizado na quantificação de Ca em água de coco processada. (d) Elemento utilizado como padrão interno (2 mg L⁻¹) nas análises de água de coco processada. (I) Linha de emissão atômica. (II) Linha de emissão iônica.

Métodos quimiométricos

Utilizando individualmente os valores de cada replicata, construiu-se uma matriz de dados (34 x 6) na qual as amostras foram dispostas em linhas e as concentrações dos diferentes íons metálicos (variáveis) em colunas. Os dados foram pré-processados através do autoescalamento onde centram-se os dados na média e divide-se cada um pelo desvio padrão, de forma que todas as variáveis passam a ter a mesma importância, ou seja, o mesmo peso. Em seguida, são submetidos aos métodos de Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) e Análise de Componentes Principais (PCA), contidos no PLS_Toolbox (versão 2.1, Eigenvector Research, Inc., U.S.A.), para a classificação de 34 amostras, sendo 18 amostras de ACP e 16 amostras de ACN, ao se considerar os valores individuais das replicatas das diferentes amostras

A HCA foi usada com o objetivo de verificar as semelhanças entre as amostras. Com base nos teores de íons metálicos, determinados nas amostras de água de coco natural e processada, calculou-se a similaridade a partir da distância Euclidiana entre as amostras no espaço das variáveis. O resultado da HCA foi representado na forma de um gráfico bidimensional chamado dendograma.

Na PCA os dados multivariados também foram agrupados de acordo com as similaridades encontradas, porém outros recursos matemáticos foram empregados. Os dados multivariados são projetados em dimensões menores, através de combinações lineares das variáveis originais, formando as Componentes Principais (PC). Para isto, a matriz de dados originais é aproximada para duas matrizes menores: as matrizes de escores e de pesos. Desta forma, como resultados da PCA são obtidos gráficos bi ou tridimensionais de escores ou pesos, isto é, distribuição das amostras e importância das variáveis, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de íons metálicos determinados em água de coco natural e processada

As concentrações dos analitos, em mg L⁻¹ e expressas em intervalos com 95% de confiança, para as amostras processadas e naturais, respectivamente, foram Ca (205 ± 27; 172 ± 65), Mg (108 ± 21; 69 ± 19), Mn (2,8 ± 1,0; 3 ± 2), Zn (0,28 ± 0,08; 0,11 ± 0,07), Fe (0,13 ± 0,05) e Cu (0,14 ± 0,05), sendo que os elementos Al, Pb, Cd e Se não foram detectados em nenhuma das amostras, mesmo empregando-se a configuração de tocha axial, para os quais foram obtidos os seguintes limites de detecção (mg L⁻¹), respectivamente, 0,017, 0,011, 0,001, 0,013.

Esses resultados mostram algumas semelhanças e também diferenças entre as amostras de categorias diferentes. Os valores médios para a concentração dos analitos são diferentes, com exceção do Mn. Além disso, os elementos Fe e Cu foram encontrados apenas nas amostras processadas, o que é uma possível evidência de contaminação inerente ao processo. Por outro lado, os teores dos íons metálicos presentes em ambas as categorias permitem concluir que os elementos Ca e Mg são macroconstituintes tanto da água de coco processada quanto da natural, enquanto os elementos Mn e Zn são microconstituintes.

Desta forma, para uma avaliação mais minuciosa destas semelhanças e diferenças observadas, realizou-se uma análise multivariada desses resultados.

Análise multivariada aplicada aos teores de íons metálicos

Através do dendograma obtido pela HCA, apresentado na Figura 1, pode-se observar o agrupamento entre as amostras em três classes distintas, classificando 34 amostras, das quais as 16 representadas em vermelho pertencem à classe 1 (correspondente às águas de coco processadas), as 16 amostras em azul pertencem à classe 2 (águas de coco naturais) e as outras 2 em preto pertencem à classe 3 (também de água de coco natural). Observou-se que as amostras de água de coco processadas “A1” e “A2” são muito semelhantes à água de coco natural. Isto significa que, embora seja processada, sua composição química é similar à de uma água de

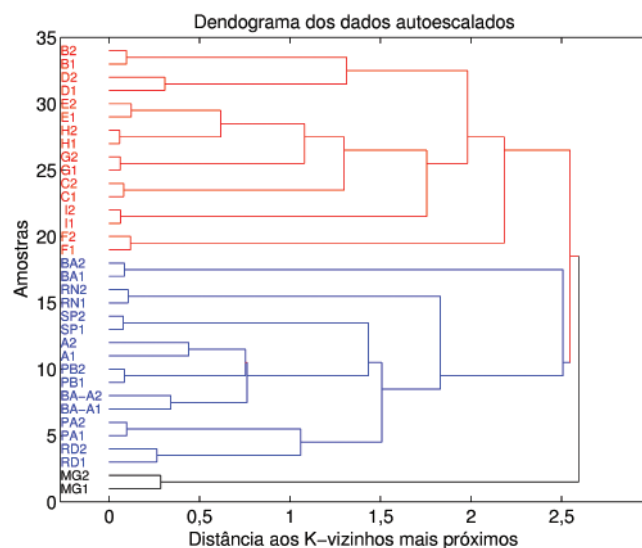


Figura 1. Dendograma correspondente à classificação de 34 amostras de água de coco, entre processadas e naturais, sendo 16 pertencentes à classe 1, 16 à classe 2 e 2 à classe 3

coco natural, em relação aos elementos estudados. No rótulo deste produto está escrito que a bebida é 100% natural, tendo passado apenas pelos processos de pasteurização e envasamento. Com relação às amostras “MG1” e “MG2” (classe 3), estas não apresentaram similaridade com as outras classes, caracterizando uma composição química diferenciada.

Para a PCA construiu-se um modelo com 4 PCs, que explicam 91,89% da variância dos dados, para classificar as mesmas 34 amostras de água de coco. O agrupamento das amostras, segundo o gráfico de escores dos 3 primeiros componentes, é apresentado na Figura 2.

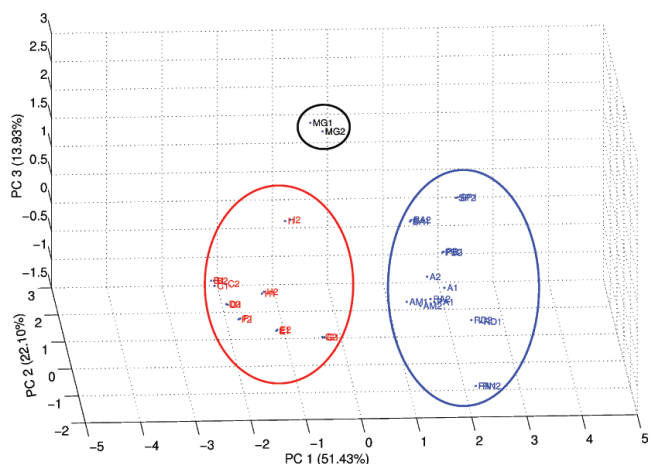


Figura 2. Gráfico dos escores correspondentes à classificação de 34 amostras de água de coco, entre processadas e naturais

Observando-se a distribuição das amostras, no espaço dos PCs, nota-se que existem 3 classes distintas, que são as mesmas obtidas com a HCA.

Na Figura 3 é mostrado um gráfico para os pesos dos PCs 1 e 3, onde é possível avaliar quais variáveis são as mais importantes para classificar as amostras.

O gráfico dos pesos (Figura 3a) mostrou que as concentrações dos analitos, com exceção do Mn, influenciam de maneira negativa o PC1, que explica 51,43% da variância e é responsável pela distinção entre as amostras.

Outra informação relevante que pode ser extraída do gráfico de pesos (Figura 3b) é a influência da concentração de Ca, que tem maior importância no PC3 e que contém 13,93% da variância explicada. Desta forma, comparando-se os gráficos de escores com o de pesos é possível concluir que a concentração de Ca é o principal fator responsável pela classificação das amostras “MG1” e “MG2” em uma classe diferente das demais amostras, ou seja, essas amostras têm concentrações de Ca diferentes das demais. Este aspecto esclarece a classificação obtida através da HCA e da PCA.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através da HCA e PCA indicaram que embora os intervalos de concentração para íons metálicos em amostras de ACP e ACN se sobreponham, as amostras de diferentes grupos são estatisticamente diferentes, com exceção das amostras industrializada “A” e natural “MG”.

Com relação aos modelos obtidos com a HCA e a PCA, estes se mostraram eficazes para a classificação de amostras de ACP e ACN, considerando-se os dados analisados. Portanto, a técnica analítica de ICP OES e a análise exploratória podem ser utilizadas para avali-

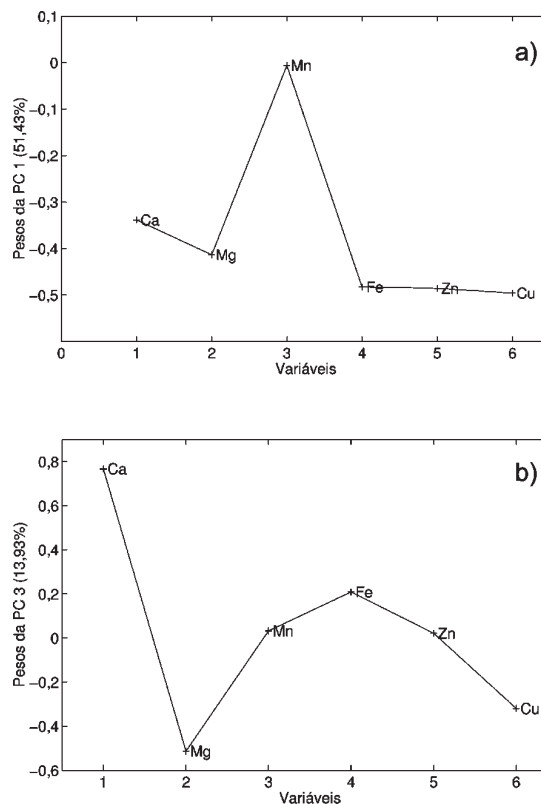


Figura 3. Gráfico dos pesos: (a) variáveis x PC1 e (b) variáveis x PC2

ar a composição inorgânica de amostras de água de coco, com possível aplicação em procedimentos de controle de qualidade.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da CAPES, CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Publishers: Weinheim, 1987, vol. A10.
- Campos, C. F.; Souza, P. E. A.; Coelho, J. V.; Glória, M. B. A.; *J. Food Process. Preserv.* **1996**, *20*, 487.
- Kubersky, T.; Roberts, A.; Linehan, B.; Bryden, R. N.; Teburare, M.; *New Zeal. Med. J.* **1979**, *90*, 98.
- Acharya, V. N.; Grepta, K. C.; Golwala, A. F.; Store, S. D.; Sheth, U. K.; *Ind. J. Med. Res.* **1965**, *53*, 1069.
- Cooper, E. S.; *Lancet* **1986**, *2*, 281.
- Macalag, E. V.; *Int. Surg.* **1987**, *72*, 247.
- Santoso, U.; Kubo, K.; Ota, T.; Tadokoro, T.; Maekava, A.; *Food Chem.* **1996**, *57*, 299.
- Jeganathan, M.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1992**, *23*, 2667.
- Nadanasabapathy, S.; Kumar, R.; *Indian J. Agric. Sci.* **1999**, *69*, 750.
- Pereira, R.; *Rev. Saúde* **2001**, *208*, 22.
- Aleixo, P. C.; Nóbrega, J. A.; Santos Júnior, D.; Muller, R. C. S.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 310.
- Reilly, C.; *Metal Contamination of Food*, Elsevier: New York, 1991.
- Mertz, W., ed.; *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, 5th ed., Academic Press: San Diego, 1987, vol. 1.
- Vandeginste, B. G. M.; Massart, D. L.; Buydens, L. M. C.; De Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part b*, Elsevier: Amsterdam, 1998.
- Beebe, K. R.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B.; *Chemometrics: A Practical Guide*, John Wiley & Sons: New York, 1998.
- Sousa, R. A.; Silva, J. C. J.; Baccan, N.; Cadore, S.; *J. Food Comp. Anal.* **2005**, *18*, 399.
- Sousa, R. A.; Baccan, N.; Cadore, S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 540.