



CORRELAÇÃO DO TEOR DE GLIFOSATO COM COMPOSTOS BIOATIVOS EM CAFÉ CONILON E ARÁBICA

Laura Batista Teixeira¹, Kailane Pimenta Inácio¹, Pedro Henrique de Almeida Satil
Gonçalves¹, Bernardo Aparecido Buqueroni Mateini¹, Vanessa Moreira Osório¹,

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, s/n, Guararema – 29500-000 – Alegre-ES, Brasil,
lbatistateixeira@gmail.com,
kailanepimentainacio@gmail.com,
pedro.a.goncalves@edu.ufes.br,
bernardo.mateini@edu.ufes.br,
moreirava@yahoo.com.br

Palavras-Chave: composição química, cromatografia.

Introdução

O Brasil é conhecido como um dos principais produtores no meio da cafeicultura com uma estimativa de 77,1 bilhões de faturamento só no ano de 2022 (CONAB, 2022), os grandes estados que se tem destaque nesse plantio são Minas Gerais e Espírito Santo com as maiores produções, onde se tem o enfoque no cultivo de *Coffea arábica* (arábica) e *Coffea canephora* (conilon), sendo o Espírito Santo reconhecido como o maior produtor de café conilon (CONAB, 2023).

É recorrente o surgimento em lavouras de plantas espontâneas e/ou daninhas o que acaba acarretando em danos na produtividade daquele plantio. Para ser considerada uma planta daninha deve-se considerar se afeta nas atividades humanas, seja agrícola ou em outro setor de interesse (PITELLI, 1987), de tal que interfira de forma direta ou indireta na produção. Para se ter o controle dessas plantas, é utilizado o uso de herbicidas, onde se tem a base de glifosato muito utilizado no mercado mundial (AMARANTE JUNIOR et al., 2002).

O glifosato (N - (fosfometil) glicina)) é o herbicida mais vendido do mundo (TEIXEIRA et al., 2019), sendo um composto sintetizado é caracterizado por sua não seletividade já que pode atingir quaisquer plantação e vegetação que entra em contato. Porém este acaba sendo descartado em algumas plantas que possuem certa resistência a esse tipo de herbicida o tornando-o seletivo. Além que o glifosato é considerado sistêmico, emergente, sendo absorvido pelas folhas das plantas e transportado via floema e xilema pelas mesmas (AMARANTE JUNIOR et al., 2002).

Porém, a aplicação de agrotóxicos não extingue por completo a ocorrência de plantas que danificam a produtividade da lavoura, onde é necessária técnicas modernas no cuidado do plantio. Além de que é necessário muito cuidado ao se manusear os herbicidas já que possui grande potencial de provocar sérios danos ao meio ambiente seja ao contaminar os cursos d'água quando acontece o escoamento superficial e acabando por ficarem retidos ou lixiviados; ou sendo dispersos pelo ar atingindo folhas e frutos do café que está sendo cultivado. É necessário ressaltar que independentemente do tipo de aplicação, grande parte dos agrotóxicos atingem o solo (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003), podendo então considerá-lo como principal receptor final e acumulador desses produtos.

Ao se utilizar esses agrotóxicos, o solo sofre diversos processos como a degradação microbiológica e química, e absorção e ligação com componentes orgânicos e minerais do solo. De forma concomitante, algumas moléculas podem apresentar alta resistência, garantindo-as baixo teor de degradação. Como sequência aparecendo no ambiente sem serem modificadas, assim, se não ocorre a absorção dela ao solo ocorre a lixiviação (lavagem do solo pela água da chuva) (CONASQ, 2003), assim podendo causar danos irreversíveis à saúde humana e ambiental. A ocorrência do fenômeno da deriva onde apenas uma fração desses produtos atingirá efetivamente seus alvos, e o restante será considerado como organismos xenobiótico com alta probabilidade de migrar para outros lugares, sendo depositados em plantas, solo ou ambientes aquáticos, acumulando-se em determinados ecossistemas (Sabik et

al, 2000). Isso ocorre por diversos fatores como quando há o uso equivocado de equipamentos de aplicação, a ausência de uma regulação apropriada do mesmo e/ou a uma aplicação em condições ambientais desfavoráveis como, por exemplo, no período do dia de menor umidade relativa do ar e maior temperatura (VELINI et al., 2008).

Com o uso inapropriado da aplicação dos herbicidas à base de glifosato pode ocorrer danos nocivos no cultivo de alimentos e no próprio meio ambiente ocorrendo a contaminação destes. Nessa perspectiva há uma grande preocupação dos produtores e das autoridades, visando o direito à segurança alimentar da população, sendo assim, é indispensável a análise de tais resíduos nos alimentos, dando enfoque no café, como uma maneira de quantificar o grau de toxicidade ingerida pelos consumidores.

O presente trabalho tem como objetivo analisar através do método HPLC os compostos bioativos no grão de café verde, quantificando os seus principais, sendo cafeína, trigonelina e ácido clorogênico, e também analisando o teor de glifosato presente nas amostras.

Material e Métodos

Coleta de amostras

A coleta das amostras de café ocorreu na região de Castelo, no estado do Espírito Santo. Foram 7 (sete) amostras de café conilon e 7 (sete) amostras de café arábica, com variações de época e tipo de bico utilizado na aplicação do glifosato, sendo que para cada amostra existe um tratamento controle (sem aplicação de glifosato). As amostras foram analisadas por HPLC-UV para obtenção do teor dos compostos bioativos e por HPLC-MS/MS, no laboratório credenciado Merieux – SP, para a quantificação de glifosato. A tabela 1 apresenta os tratamentos com épocas de aplicação de glifosato.

Tabela 1: Épocas de aplicação de glifosato

TRATAMENTO	BICO	ÉPOCA DE APLICAÇÃO
1	Espuma	2 épocas - outubro e dezembro
2	Espuma	2 épocas - outubro e fevereiro
3	Espuma	3 épocas - outubro, dezembro e fevereiro
4	Comum	2 épocas - outubro e dezembro
5	Comum	2 épocas - outubro e fevereiro
6	Comum	3 épocas - outubro, dezembro e fevereiro
7	----	não foi aplicado glifosato

Fonte: Produção da autora.

Determinação simultânea de ácido clorogênico, trigonelina e cafeína

O método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foi empregado com o intuito de quantificar três compostos bioativos dentre os muitos encontrados na matriz do café, sendo eles a trigonelina, cafeína e o ácido Clorogênico (5-ACQ), utilizando grãos crus e secos de café para a extração dos compostos. Para a quantificação dos compostos construiu-se uma curva de calibração partindo de soluções padrão adquiridas pela Sigma Aldrich.

Os grãos crus de café foram moídos utilizando um moinho de facas localizado no laboratório de Operações Unitárias no Departamento de Farmácia e Nutrição. Para a determinação simultânea dos teores de ácido clorogênico, trigonelina e cafeína em cada uma das amostras de grãos crus de café, foi preparada uma extração utilizando 0,5 g de café moído e 100 mL de água Mili-Q a 80 °C, sob agitação magnética por 15 minutos. Após esse tempo, procedeu-se a uma filtração simples; o filtrado foi coletado em balão volumétrico de 100 mL.

Em seguida, após esfriar em temperatura ambiente, foi realizada uma filtração usando uma seringa contendo um filtro com membrana de 0,45 μm e os extratos aquosos de café foram colocados em vials de 1 mL. Estes extratos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) no cromatógrafo da marca Shimadzu (modelo Prominence), usando coluna de fase reversa C-18 Slim-pack VP-ODS Shimadzu (250 mm de comprimento x 4,6 mm DI). O sistema é acoplado a um detector espectrofotométrico UV/visível Shimadzu (modelo SPD-20A), conectado por interface (CBM-20A) a um microcomputador para processamento de dados. As condições de análise utilizadas foram: fluxo de 1 mL min^{-1} ; fase móvel: metanol grau HPLC, água Mili-Q e ácido acético grau HPLC, na proporção de 20:80:1.

Quantificação de Glifosato

As amostras foram enviadas para o laboratório credenciado Merieux – SP para análise do teor de glifosato, totalizando 14 amostras, 7 amostras de café conilon e 7 amostras de café arábica.

Resultados e Discussão

Determinação simultânea de ácido clorogênico, trigonelina e cafeína

Os teores de ácido clorogênico, trigonelina e cafeína foram determinados simultaneamente por meio de análises de HPLC, utilizando o método do padrão externo após a obtenção da curva de calibração para cada composto. As figuras 1, 2 e 3 apresentam as curvas de calibração para os compostos, cafeína, trigonelina e ácido clorogênico.

Figura 1: Curva de calibração para a cafeína

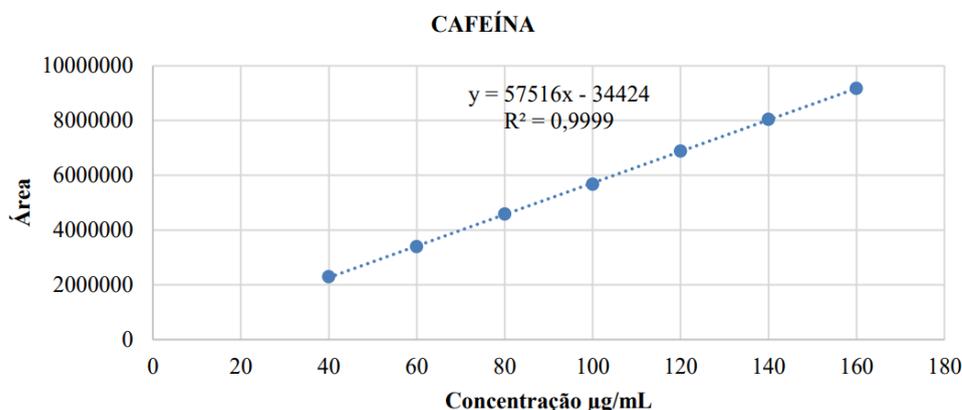


Figura 2: Curva de calibração de trigonelina.

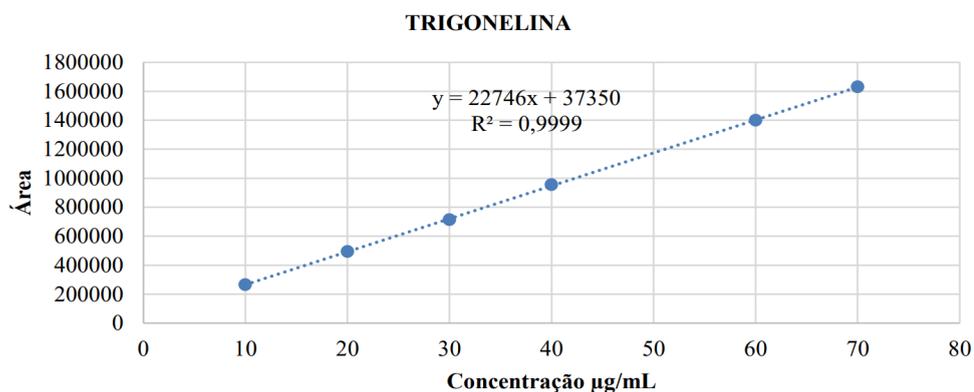
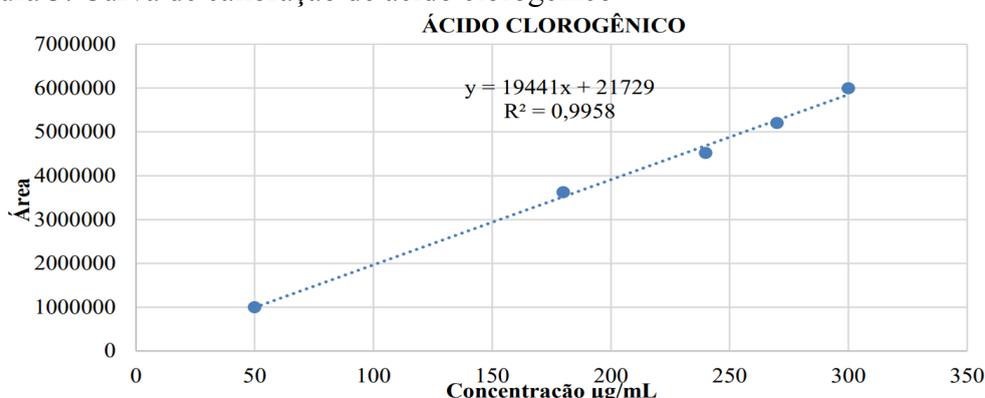


Figura 3: Curva de calibração de ácido clorogênico



Fonte: Produção do autor.

A tabela 2 apresenta o teor dos compostos encontrados nas amostras de café estudadas.

Tabela 2:

Tratamento	g/100g café		
	Cafeína	Trigonelina	Ácido Clorogênico
T1-A	1,3988	1,2357	3,53
T2-A	1,3346	1,1608	3,58
T3-A	1,1798	1,0772	3,59
T4-A	1,1294	0,9955	3,42
T5-A	1,2534	1,2127	3,73
T6-A	1,1005	0,9747	3,11
T7-A	1,1779	0,8826	3,38
T1-C	2,4433	0,7132	4,31
T2-C	2,6695	0,7036	4,63
T3-C	2,8507	0,8184	4,84
T4-C	2,7906	0,7906	4,96
T5-C	2,4236	0,7292	4,39
T6-C	2,8308	0,7092	5,09
T7-C	2,6900	0,7589	5,28

Fonte: Produção da autora.

O ácido clorogênico, a trigonelina e a cafeína são compostos biologicamente ativos encontrados no café, desempenhando um papel significativo na determinação da qualidade da

bebida (ABRAHÃO et al., 2008). Observa-se que o café conilon obteve maiores teores de cafeína e ácido clorogênico quando comparados com o café arábica. A cafeína é considerada importante para a composição da bebida de café, não só para este, mas também para chás, refrigerantes e energéticos, já que atua no organismo humano no sistema nervoso central, tendo efeito estimulante e diurético. Estudos relatam que os ácidos clorogênicos e a cafeína, encontrados em maior concentração no café conilon (Agnoletti, B. Z. et al.). No processo de torra, a cafeína mantém uma notável estabilidade, embora seja uma substância inodora. Ela pode, no entanto, contribuir com a manifestação do amargor, influenciando essa característica sensorial na bebida do café (MONTEIRO; TRUGO, 2005), neste caso percebe-se que após o processo de torra o café conilon possui uma maior manifestação dessa característica, apresentando um gosto mais forte, e no café arábica a cafeína influencia em um sabor mais suave.

Para os valores de trigonelina encontrados nas amostras foi possível ver grandes variações no teor percentual das amostras entre conilon e arábica, sendo este composto o principal responsável pelo aroma, já que durante o processo de torra ela sofre o processo de formação de produtos de degradação formando pirróis e piridinas (MORAIS et al., 2008; VIGNOLI et al., 2014), é possível através dos resultados perceber que o café arábica possui um maior teor do composto, sendo característica deste um perfil aromático maior, possuindo um sabor mais suave e equilibrado, já o conilon possui a característica de sabor e odor mais robusto e encorpado devido a baixa presença do composto.

Já os valores de ácido clorogênico, o resultado foi satisfatório, dentro do relatado na literatura, em ambas amostras. No trabalho de Bárbara Zani Agnoletti, onde ela realizou análises das propriedades físico-químicas no café conilon e arábica, tiveram resultados muito semelhantes. Após a torra os ácidos clorogênicos são responsáveis pela formação de compostos como o ácido cafeico, lactonas e vários fenóis por meio das reações de Maillard e Strecker, o que, por sua vez, contribui para o aumento da amargura, da adstringência e do aroma do café (SHAN et al, 2017).

Quantificação de Glifosato

Os resultados obtidos foram avaliados demonstrando um resultado satisfatório **no seu geral**, no Brasil, o valor máximo permitido de glifosato no café é regulado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). De acordo com a Resolução RDC no 396, de 29 de abril de 2020, que dispõe sobre os Limites Máximos de Resíduos (LMR) de agrotóxicos em alimentos, o limite para o glifosato no café é de 1,0 mg/kg.

Porém, grande parte desse café é utilizado para exportação, indo para a União Europeia, cujo o valor máximo permitido de glifosato é de 0,1 mg/kg, de acordo com o Regulamento (CE) no 396/2005 do Parlamento Europeu e do Conselho, que estabelece limites máximos de resíduos de pesticidas nos alimentos e nos alimentos para animais de origem vegetal e animal.

Tabela: Teor de glifosato nas amostras de café

CONILON		ARÁBICA	
TRATAMENTO	Teor de glifosato (mg/kg)	TRATAMENTO	Teor de glifosato (mg/kg)
1	0	1	0,07
2	0,02	2	0
3	0,06	3	0,34
4	0	4	0



5	0,09	5	0,22
6	0	6	0,22
7	0	7	0

Fonte: Produção do autor.

Os teores de glifosato em todas as amostras apresentaram valores abaixo do limite permitido para comercialização no Brasil. No entanto, ao se considerar a exportação para outros países, os resultados do café arábica podem não ser aceitos, uma vez que a legislação internacional é distinta.

Observa-se que os tratamentos 3 e 6 possuem 3 épocas de aplicação de glifosato o que pode ter influenciado no residual nas amostras analisadas. Observa-se ainda que aplicação de glifosato próxima ao período de colheita também teve uma influência no residual encontrado.

Essa análise é de extrema importância, pois pode afetar a qualidade dos grãos e da bebida. O manejo inadequado do herbicida pode causar danos ao cafeeiro, caso seja aplicado de forma irregular ou em excesso, resultando em grãos de menor qualidade, com tamanho e peso variáveis, comprometendo sua uniformidade e possivelmente afetando diretamente a composição química do grão, já que boa parte dos produtos químicos e agentes físicos possuem a capacidade de alterar e estimular os agentes biológicos (Calabrese et al, 1999).

Além disso, há uma preocupação com a saúde do consumidor final e com o impacto ambiental, já que resíduos de glifosato podem permanecer nos grãos e ser comercializados para o público, podendo causar efeitos negativos à saúde humana. O processo de degradação de pesticidas como o glifosato no solo é lento, o que pode causar danos às lavouras futuras e aumentar o risco de lixiviação, levando à contaminação de rios e afetando a fauna e flora local (BAIRD, 2011).

Conclusões

Ao realizar essas análises é possível perceber a importância de realizar essa técnica de CLAE, já que possui aplicação vital no controle de qualidade por ajudar a detectar contaminações, adulterações e variações não desejadas na composição química, garantindo a consistência do produto final.

O método permite correlacionar os compostos químicos com as características sensoriais, auxiliando na melhoria do sabor e aroma, e também no âmbito da pesquisa científica que possibilita investigar degradação de compostos e influência das condições de cultivo. Isso contribui para uma compreensão mais profunda da ciência por trás do café, além da possibilidade de desenvolvimento de novas tecnologias.

Analisando os bioativos presentes nas amostras foi possível quantificar e a partir disso perceber as principais diferenças entre os dois tipos de grãos escolhidos, tanto o arábica quanto o conilon, já que quantificando seus principais compostos, sendo a cafeína, os ácidos clorogênicos e a trigonelina, que influenciam diretamente na qualidade do café.

Os estudos relacionados à influência do glifosato nos compostos bioativos do café são de extrema importância para desenvolvimento científico, os efeitos exatos ainda são objeto de debate e pesquisa científica, já que como herbicida ainda é o mais efetivo e acessível aos produtores, porém seus danos ao solo, ao cafeeiro e a saúde do consumidor continuam a ser analisados.

Se atentar a essas análises desempenha um papel crítico na qualidade, autenticidade, pesquisa e desenvolvimento de produtos relacionados ao café, contribuindo para uma melhor compreensão e apreciação dessa bebida tão amada em todo o mundo.

Referências



ABRAHÃO, S.A.; PEREIRA, R.G.F.A.; LIMA, A.R.; FERREIRA, E.B.; MALTA, M.R. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.12, 2008.

AGNOLETTI, B. Z. Avaliação das propriedades físico-químicas de café arábica (*Coffea arabica*) e conilon (*Coffea canephora*) classificados quanto à qualidade da bebida. 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre. 2015.

AGNOLETTI, B. Z.; Oliveira, E. C. da S.; Pinheiro, P. F.; Saraiva, S. H. Rev. Virtual Quim.: Discriminação de Café Arábica e Conilon Utilizando Propriedades Físico-Químicas Aliadas à Quimiometria, 2019, 11 (3), no prelo. Data de publicação na Web: 21 de junho de 2019

ALCANTARA, Gabriela Maria Rodrigues do Nascimento de. **Comparação das espécies químicas não voláteis entre cafés especiais e tradicionais**. 2019. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

ALVES, S. T. et al. Metodologia para análise simultânea de ácido nicotínico, trigonelina, ácido clorogênico e cafeína em café torrado por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1164–1168, 2006.

AMARANTE JUNIOR, O. P. D.; SANTOS, T. C. R. D.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, p. 420- 593, 2002.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. Química ambiental. 4. ed. Porto Alegre,RS: Bookman, 2011.

BUFFO, R. A.; CARDELLI-FREIRE, C. Coffee flavour: an overview. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 19, p. 99–104, 2004.

CALABRESE, E. J.; BALDWIN, L. A.; HOLLAND, C. D. Hormesis: A Highly Generalizable and Reproducible Phenomenon with Important Implications for Risk Assessment. *Risk Analysis*, Vol. 19, n. 2, 261-281, 1999.

CONAB – Acompanhamento da safra brasileira: Café. **Boletim da safra de café de maio de 2022**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>. Acesso em: 19 de junho de 2022.

COSTA, A. G. F.; VELINI, E. D.; NEGRISOLI, E.; CARBONARI, C. A.; ROSSI, C. V. S.; CORRÊA, M. R.; SILVA, F. M. L. Efeito da intensidade do vento, da pressão e de pontas de pulverização na deriva de aplicações de herbicidas em pré-emergência. *Planta daninha*, v. 25, n. 1, p. 203-210, 2007.

FRANCA, A. S., et al. A preliminary evaluation of the effect of processing temperature on coffee roasting degree assessment **Journal of food Engineering**, v.92, n.3, p.345-352, 2009.

PINHEIRO, Carlos Alexandre. **ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE *Coffea canephora* PIERRE & FROEHNER CULTIVADOS NO**



ESPÍRITO SANTO. 2018. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2018.

RIBEIRO, J. S. et al. Uso de perfis cromatográficos de voláteis de cafés arábicas torrados para a diferenciação das amostras segundo o sabor, o aroma e a qualidade global da bebida. Química Nova, v. 33, n. 9, p. 1897–1904, 2010.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography. Journal of Chromatography A, v. 11, p. 463-471, 1963.