

COMPOSIÇÃO DOS VOLÁTEIS DO CAFÉ CONILLON (*COFFEA CANEPHORA*) NA REGIÃO DE CAMPOS DOS GOYTACAZES (RJ) E NA REGIÃO DE LINHARES (ES)

MIRANDA, P.C.M. DE L.¹; LIMA, J.O.G.²; PEREIRA, R.C.²; CONCEIÇÃO, A.L.¹;
MATOS, C.R.R.¹ E MARIA E.J.¹

¹Laboratório de Ciências Químicas – Centro de Ciência e Tecnologia – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Avenida Alberto Lamego 2000 - Horto - Campos dos Goytacazes - RJ - 28015-620. Fone (24)27263800. Fax (24)27263719, <miranda@uenf.br>; ²Laboratório de Proteção de Plantas – Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Avenida Alberto Lamego 2000 - Horto - Campos dos Goytacazes - RJ - 28015-620. Fone (24)27263773, <joscar@uenf.br>

RESUMO: As substâncias voláteis do fruto do café conillon (*Coffea canephora*) das regiões de Campos dos Goytacazes (RJ) e Linhares (ES) foram analisadas pela técnica de “headspace” dinâmico/cromatografia em fase gasosa/espectrometria de massas. Avaliou-se a composição química em função do grau de maturação do fruto. Constatou-se a presença de diversas substâncias caracterizadas pela primeira vez no fruto do café, entre elas: o álcool benzílico (1), o benzaldeído (2), o 2-feniletanol (3) e o 2-hexenal (4). Também foram caracterizadas substâncias já conhecidas no fruto como, por exemplo, a 2-heptanona (5), o acetato de 2-heptila (6), o salicilato de metila (7) e o salicilato de etila (8). Outras substâncias ainda aguardam confirmação estrutural mais detalhada, mas sabe-se, pelo espectro de massas, que se trata de ácidos carboxílicos ramificados, aldeídos graxos e vários alcenos. Houve grande variação da composição dos voláteis em função do grau de maturação do fruto. Detectaram-se duas tendências marcantes com o aumento do grau de maturação do fruto: o crescimento do grau de oxidação das funções orgânicas, por exemplo, de álcool para aldeído, cetona ou éster, e a diminuição na proporção de salicilatos de alquila. Esta segunda tendência sugere que estes salicilatos possam se comportar como inibidores alimentares contra animais herbívoros. Neste primeiro estágio de análise enfatizou-se o aspecto qualitativo da composição dos voláteis. Na captura dos voláteis foi utilizada como fase sólida uma resina de poliestireno a XAD-2, com posterior lavagem dessa com diclorometano para análise de resíduos. A continuação deste trabalho envolverá técnicas com limite de detecção mais baixo, a determinação quantitativa dos compostos orgânicos voláteis e a possível contribuição destes compostos na atração/comunicação de pragas específicas do café.

Palavras-chave: compostos orgânicos voláteis, análise por “headspace” dinâmico, cromatografia gasosa, espectrometria de massas, *Coffea canephora*.

CHEMICAL COMPOSITION OF THE VOLATILES OF CONILLON (*Coffea canephora*) FROM CAMPOS DOS GOYTACAZES (RJ) AND LINHARES (ES).

ABSTRACT: The dynamic headspace technique was used to collect the volatile organic constituents of conillon coffee berry (*Coffea canephora*) from Campos dos Goytacazes (RJ) e Linhares (ES). Analyses were carried out in a gas chromatograph/mass spectrometer. Different degrees of ripeness were investigated and many compounds were identified for the first time in the volatile blend, among them benzylic alcohol (**1**), benzaldehyde (**2**), 2-phenylethanol (**3**) and 2-hexenal (**4**). Previously identified compounds were also detected, among them, 2-heptanone (**5**), 2-heptyl acetate (**6**), methyl salicylate (**7**) and ethyl salicylate (**8**). Other compounds were not completed assigned yet, but first round analysis suggests branched carboxylic acids, fatty aldehydes and many alkenes as possible structures. There was a great variation in blend composition with the increasing of the ripeness and two major tendencies were detected: the degree of oxidation of the functional groups, and the decreasing of alkyl salicylates. The last one suggests that these compounds may be acting as an antifeedant against herbivory. At this stage of analysis the qualitative aspect of volatile organic composition was emphasized. For organic volatile capture we used as solid phase a polystyrene resin, XAD-2, with subsequent washings with dichloromethane for residue analyses purity grade. In order to improve these results, accomplishment of techniques with lower detection limits, quantitative determination and possible involvement of these compounds in a specific insect/plant relationship is expected to be realized as soon as possible.

Key words: volatile organic compounds, dynamic headspace analysis, gas chromatography, mass spectrometry, *Coffea canephora*.

INTRODUÇÃO

Existem indícios de uma interação caíromonal entre *Coffea canephora* ou *C. arabica* e o *Hypothenemus hampei* [GutierrezMartinez, 1996]. A orientação do *H. hampei* para os frutos vermelhos frescos é muito superior aos frutos em outros estágios de maturação [Giordanengo, 1993]. O próprio fruto vermelho recém colhido é duas vezes mais atraente ao inseto do que o fruto, no mesmo estágio de maturação, vinte e quatro horas após a colheita. Entretanto, apesar de já existir alguns trabalhos estudando os voláteis do fruto do café ainda não se caracterizou nenhum composto isoladamente [Mathieu, 1996 e 1998].

Outros estudos mostram que o etanol em mistura com outras substâncias tem efeito atrativo em outros escolitídeos [Nordlander, 1987; Fatzinger, 1987 e Tiles, 1986], mas ainda não se comprovou que estas substâncias estejam presentes no café, nem que tenham efeito no *H. hampei*. O uso de substâncias, naturais ou não, que tenham a propriedade de fazer uma sinalização com um determinado organismo que seja uma praga para plantações e possam ser utilizadas como uma forma de controle alternativo é uma opção promissora ao uso convencional de defensivos agrícolas. Estes vêm encontrando cada vez mais restrições ao seu uso devido o desenvolvimento de resistência pelas pragas e o tempo de persistência e destino final dos resíduos. Tendências atuais no desenvolvimento de cultivos de agroprodutos orgânicos, que vêm aumentando cada vez mais o seu mercado e possuem um valor agregado superior, contribui para a escolha desta forma de controle alternativo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Analisaram-se as substâncias orgânicas voláteis dos frutos do café conillon em diversos estágios de amadurecimento: verdolengo, vermelho e vermelho tardio. Utilizou-se a técnica do “*headspace*” dinâmico para a coleta, com um aparato simplificado (figura 1), e a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas para a determinação estrutural (Helmig, 1994 e Kok, 1996). Na captura dos compostos orgânicos voláteis em fase sólida utilizou-se a XAD-2 (Mathieu, 1998) um polímero de poliestireno.

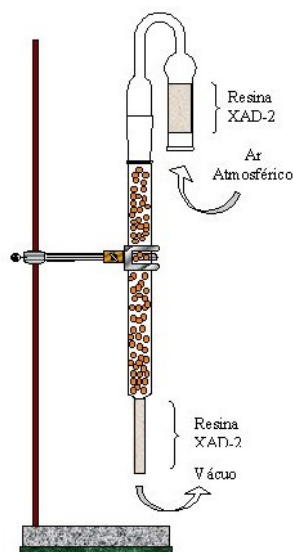


Figura 1: Aparato para o “*headspace*” dinâmico.

Após dez horas de extração lavou-se o polímero com diclorometano com alto grau de pureza. As análises por CG/EM foram feitas logo em seguida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até agora foram caracterizadas oito substâncias: benzaldeído (**1**), álcool benzílico (**2**), 2-feniletanol (**3**), 2-hexenal (**4**), 2-heptanona (**5**), acetato de 2-heptila (**6**), salicilato de metila (**7**) e salicilato de etila (**8**), descritas na figura 2. Existem ainda em torno de vinte substâncias que estão tendo suas estruturas em fase final de determinação. Entre estas encontram-se terpenos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres. Este trabalho forneceu a primeira caracterização das substâncias **1**, **2**, **3** e **4** nos frutos do café (Mathieu, 1996 e 1998).

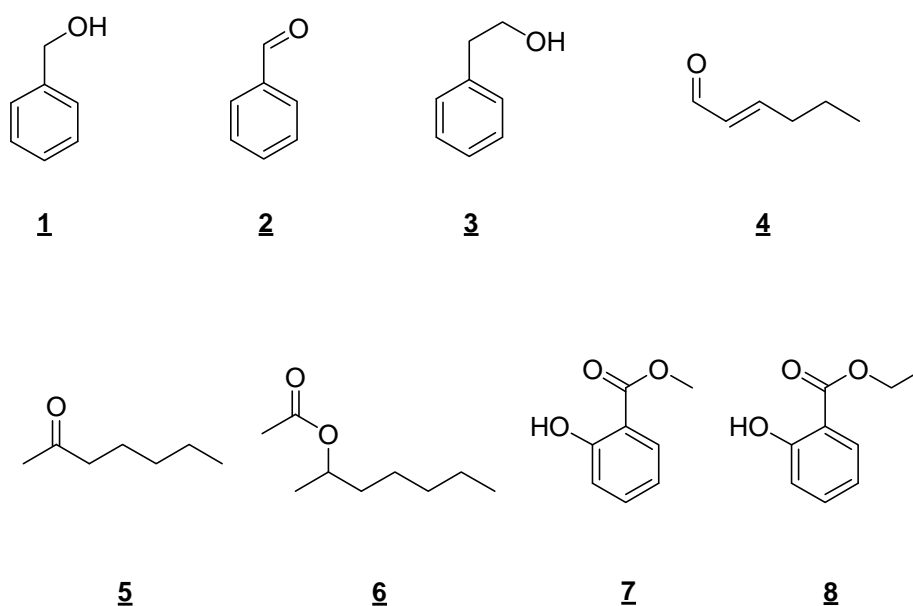


Figura 2: Estrutura dos compostos orgânicos voláteis caracterizados no fruto do café conillon.

Detectaram-se duas tendências marcantes com o aumento do grau de maturação do fruto: o crescimento do grau de oxidação das funções orgânicas, por exemplo, de álcool para aldeído, cetona ou éster, e a diminuição na proporção de salicilatos de alquila. Esta segunda tendência sugere que estes salicilatos possam se comportar como inibidores alimentares contra animais herbívoros (Harborne, 1993).

CONCLUSÕES

⇒ Até o momento caracterizamos quatro compostos voláteis inéditos no aroma do fruto.

⇒ A proporção de salicilatos diminui com o aumento do grau de maturação.

⇒ O número e a proporção das funções oxigenadas aumenta com o aumento do grau de maturação.

⇒ A técnica de “*headspace*” dinâmico com o aparelho mostrado na figura 1 mostrou-se adequada para a análise de voláteis do fruto do café. Entretanto o tempo de extração é fundamental para a qualidade da análise. Os melhores resultados foram obtidos com dez horas de extração com vácuo de trompa d’água (100mmHg).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HARBORNE, J. B.; “Introduction to Ecological Biochemistry”, 4^a edição, Academic Press, Cambridge, 1993.

HELMIG, D. E GREENBERG, J. P.; “Automated in situ Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of ppt Level Volatile Organic Trace Gases Using Multistage Solid-Adsorbent Trapping”; **J. Chromatogr. A** v677, 123, 1994.

KOK, G. L.; CISPEN, M. E. E HEMBERGER, P. H.; “Air Analysis Using Tenax Collection Jet-Separator Enrichment and Ion Trap Mass Spectrometric Analysis”; **J. Am. Soc. Mass Spectrom.** v6, 1172, 1996.

MATHIEU, F.; MALOSSE, C. E FREROT, B.; “Identifications of the Volatile Components Released by Fresh Coffee Berries at Different Stages of Ripeness”; **J. Agr. Food Chem.** v46, n3, 1106, 1998.

MATHIEU, F.; MALOSSE, C., CAIN, A. H. E FREROT, B.; “Comparative Headspace Analysis of Fresh Red Coffee Berries from Different Cultivated Varieties of Coffee Trees”; **J. High Resol. Chromatogr.** v19, n5, 298, 1996.

AGRADECIMENTOS

FENORTE e CNPq.