

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE FRUTOS VERDES DE *CITRUS*

MARIA FERNANDA FERNANDES SIQUEIRA¹; KHADIJA BEZERRA MASSAUT²;
ELIEZER ÁVILA GANDRA³; WLADIMIR PADILHA DA SILVA⁴; ROBERTO
PEDROSO DE OLIVEIRA⁵ ÂNGELA MARIA FIORENTINI⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – maria.fernanda.fs97@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas - khadijamassaut@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas– gandraea@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – wladimir@pq.cnpq.br

⁵Embrapa Clima Temperado – roberto.pedroso@embrapa.br

⁶Universidade Federal de Pelotas- angefiore@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O cultivo de *Citrus* é amplamente difundido mundialmente, as frutas cítricas são consumidas frescas como sobremesa, ou utilizadas para fazer sucos e geléias. O seu processamento resulta em uma quantidade significativa de resíduos (cascas sementes e polpas) podendo chegar a representar 50% da fruta. (ANWAR et al, 2008). Esses resíduos são de interesse comercial pois são ricos em compostos como flavanóides, fibras alimentares, carotenóides, ácido ascórbico, e óleos essenciais D-limoneno e diversos monoterpenos (SHARMA et al, 2017; REZZADORI et al, 2012).

Os óleos essenciais (OE), são substâncias produzidas pelo metabolismo secundário vegetal, sua função metabólica está atrelada ao mecanismo de defesa a ataques de insetos, microrganismos e também a sobrevivência a condições adversas (mudanças abruptas de temperatura, escassez de água entre outras (ANDRADE et al, 2014). São constituídos, principalmente, por substâncias voláteis terpenóides e compostos alifáticos e aromáticos (TARIQ et al, 2019). No caso dos OE de frutas cítricas os monoterpenos mais recorrentes citados na literatura são D-limoneno, γ -terpinineno, Linalool, Pineno Ocimeno (DOSOKY; SETZER, 2018).

Os óleos essenciais conquistaram uma importância econômica nos últimos anos, e devido a isso houve uma demanda crescente em estudos envolvendo a investigação da sua composição química. Esses estudos relatam uma variação da composição dos OE dependendo da estrutura vegetal que o mesmo é extraído (casca, folha, flor raiz), e também de outros fatores como a origem genética, estação, clima, estágio de maturação e método de extração (DOSOKY; SETZER, 2018). Dentro desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi determinar a composição química dos OE de Laranja Valência (*Citrus sinensis* L. Osbeck), Ortonique (*Citrus sinensis* L. Osbeck X *Citrus reticulada* Blanco) e Mandarina (*Citrus reticulada* Blanco) obtidos da casca dos frutos verdes.

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do presente estudo foram utilizadas cascas de frutos verdes de Laranja Valência (*Citrus sinensis* Osbeck), de Ortonique (*Citrus sinensis* L. Osbeck X *Citrus reticulada* Blanco) e também de Mandarina (*Citrus reticulata* Blanco). Os frutos utilizados foram procedentes da região de Monte Negro – RS. A extração do OE foi feita segundo Dannenberg et al. (2017) pelo método de hidrodestilação com *Clevenger*. Foram Utilizados 300g de casca e 1L de água destilada. O óleo essencial de Laranja Valência (OEL), o óleo essencial

de ortonique (OEO) e o óleo essencial de Mandarina (OEM) obtidos, foram armazenados em frascos âmbar e mantidos a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, até o momento da análise.

A Caracterização da composição química dos OE foi realizada através da cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massa. Para a análise foi utilizado um GC-MS Shimadzu QP2010 Ultra com auto-injetor AOC-20i e biblioteca de espectro de massa NIST 2011. Os parâmetros de injeção, cromatografia e espectrometria de massa foram configurados de acordo com Juliani e Simon (2008). O preparo de cada amostra foi feito em triplicata, para isso 10 μL de OE foram misturados a 490 μL de hexano. A injeção da amostra no equipamento foi feita no modo *split* na proporção de 1:25, sendo injetado 1 μL de amostra e a temperatura de injeção foi de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste com um fluxo de $2,9\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a velocidade linear como um modo de controle de fluxo. A coluna capilar utilizada foi a Rxi-1MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm), com programação isotérmica por 1 minuto a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma rampa de temperatura de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto até atingir a temperatura final de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi mantida por mais 1 minuto, totalizando 26 minutos de corrida. A identificação dos compostos foi feita baseada no espectro de massas de cada uma das substâncias com a biblioteca espectral NIST, e as suas concentrações (apresentadas em porcentagens) são relativas a área do pico sobre a área total.

Para a análise estatística foi utilizado o programa Graphpad Prism® 6.0, por meio de análise de variância (*One-way ANOVA*) para analisar a concentração de compostos nas diferentes frutas, com o pós-teste de Tukey para correlação de variância entre OE das frutas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o OEL foram identificados ao todo 38 componentes, dentre eles destacam-se D-Limoneno, γ -Terpineno, β -Phellandreno, β -Myrceno, α -Pineno, β -Pineno como compostos majoritários. Já para o OEO foram encontrados 22 compostos, dentre eles destacam-se como majoritários o D-Limoneno, β -Myrceno, α -Pineno e o β -Phellandreno. Para o OEM foram identificados 28 dentre eles destacam-se como compostos majoritários o D-Limoneno, γ -Terpineno, β -Myrceno, α -Pineno, β -Pineno; a concentração de cada composto e comparação de sua concentração em relação as variedades dos frutos pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização química dos óleos essenciais de Laranja Valência (*Citrus sinensis* Osbeck), de Ortonique (*Citrus sinensis* L. Osbeck X *Citrus reticulata* Blanco) e de Mandarina (*Citrus reticulata* Blanco) extraídos de cascas dos frutos verdes

Composto	OEO		OEM		OEL	
	TR (min)	Área (%)	TR (min)	Área (%)	TR (min)	Área (%)
D-Limoneno	4,858	90,45 ^a	4,856	59,22 ^a	4,858	85,36 ^a
γ -Terpineno	5,383	0,59 ^a	5,409	20,79 ^a	5,383	0,76 ^a
β -Phellandreno	3,758	1,33 ^a	3,752	0,51 ^a	3,758	2,55 ^a
β -Myrceno	4,083	4,13 ^{ab}	4,090	3,36 ^a	4,085	3,82 ^{ab}
α -Pineno	3,200	1,51 ^{ac}	3,200	3,54 ^a	3,200	1,33 ^{ac}
β -Pineno	3,817	0,12 ^a	3,821	2,62 ^a	3,817	0,18 ^a

OEL: óleo essencial de Laranja Valência, OEO: óleo essencial de Ortonique, OEM: óleo essencial de Mandarina. TR: tempo de retenção. Subscrito^a valor de $p < 0,0001$; subscrito^b valor de $p < 0,0025$; subscrito^c valor de $p < 0,0372$

Pode-se observar que houve uma diferença significativa entre todos os compostos quando comparamos OE de um fruto com outro. Em relação ao D-Limoneno, composto maroritário para os três frutos utilizados foi identificada uma maior concentração em Orrtonique, Laranja Valência e Mandarina, respectivamente.

Em um estudo realizado por Dosoky e Setze (2018) foi feito um levantamento de dados que mostraram que a concentração de D-Limoneno em *Citrus sinensis* L. pode variar de 83,9% a 95,9%, já o α -Pineno pode variar de 0,6% a 1,0%, para o β -Mirceno a variação ocorre entre 1,3% a 3,3%. Também foi observado que para a Mandarina (*Citrus Reticulata* Blanco), o D-Limoneno variou de 65,3% a 74,2%, já α -Pineno variou de 2,0% a 2,7%, e β -Mirceno de 1,5% a 1,8%. Os valores das concentrações desses compostos se assemelham com os valores encontrados no presente estudo, essa variação pode ocorrer devido a origem geográfica das frutas, clima, idade, estágio de maturação, genética e até mesmo o método de extração do OE (DOSOKY; SETZER, 2018).

Para Ortonique não foi encontrado nenhum dado na literatura referente a sua composição química, pelo fato do fruto ser um cruzamento entre a Laranja Valência e a Mandarina, entretanto quando comparamos a sua composição com a dos outros frutos, podemos observar que a Ortonique se assemelha mais a Laranja Valência na concentração de seus compostos, do que com a Mandarina.

4. CONCLUSÕES

A composição química do óleo essencial de cada fruto, diferiu significativamente entre si com valores de $p < 0,0001$ para todos os compostos identificados em relação a todos os OE. O composto D-Limoneno foi majoritário para todos os *Citrus* avaliadas e γ -Terpineno foi superior para Mandarina em relação aos demais.

Andrade, B. F. M., Barbosa, L. N., Probst, I. S., Junior, A. F. Antimicrobial activity 6 of essential oils, **JEOR**, v. 26, p.34-40, 2014.

Anwar, F.; Naseer, R.; Bhangar, M.I.; Ashraf, S.; Talpur, F.N.; Aladedunye, F.A. Physico-chemical characteristics of citrus seeds and seed oils from Pakistan. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, V.85, p.321–330, 2008.

Dannenber, G. S.; Funck, G. D.; Cruxen, C. E.; Marques, J. L.; Silva, W. P.S.; Fiorentini, A. M. Essential oil from pink pepper as an antimicrobial component in cellulose acetate film: Potential for application as active packaging for sliced cheese, **LWT - Food Sci Technol**, V. 81 p.314-318, 2017.

Dosoky, N.; Setzer, W. Biological Activities and Safety of Citrus spp. Essential Oils. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19(7), 2018.

Juliani, H. R.; Simon, J. E. Chemical Diversity of Lippia multiflora Essential Oils from West Africa. **J. Essent. Oil**, v.20,p. 49-55, 2008.

Rezzadori, K.; Benedetti, S.; Amante, E.R. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. **Food Bioprod. Process**, v.90, p.606-6014, 2012.



Sharma, K.; Mahato, N.; Cho, M.H.; Lee, Y.R. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmentally friendly approaches. **Nutrition**, v.34, p.29–46, 2017.

Tariq, S., Wani, S., Rasool, W., Shafi, K., Bhat, M. A., Prabhakar, A., Shalla, A. H., Rather, M. A. A comprehensive review of the antibacterial, antifungal and antiviral potential of essential oils and their chemical constituents against drugresistant microbial pathogens, ***Microbial Pathogenesis***, v. 134, 2019.