

ESTUDO QUÍMICO EM AROMAS DE ALGUNS FRUTOS AMAZÔNICOS

Paula Suellen da Paz SILVA¹; Sergio Massayoshi NUNOMURA²; Rita de Cássia Saraiva NUNOMURA³.

¹ Bolsista PIBIC/FAPEAM; ² Orientador INPA/COTI; ³ Coorientadora UFAM

1.Introdução

O aroma é uma das principais e mais importantes características de um alimento, já que a partir dele podemos determinar suas qualidades de gosto e sabor (Kubota *et al*, 2007). O aroma típico de frutas resulta, entre outros, da combinação de substâncias voláteis de baixo peso molecular (PM) e de baixa polaridade, pertencentes a diversas classes químicas, entre eles, ácidos carboxílicos, aldeídos, ésteres, lactonas, álcoois terpenos (principalmente mono e sesquiterpenos), além de compostos aminados ou sulfurados, em menor escala (Franco, 2003). A Amazônia é abundante em uma grande variedade de plantas, que inclui pelo menos 124 variedades comestíveis de frutos; quase todos estes têm significativos valores comerciais e podem ser encontrados no mercado. A enorme diversidade e praticamente a ausência de estudos sobre a composição de voláteis da maioria dessas frutas representam uma área promissora para a pesquisa de aroma no país. Tendo um grande potencial para o desenvolvimento de produtos como sucos, sobremesas e derivados de frutas (Kubota,2007). Normalmente os estudos com frutos restringem-se à descrição de seus principais macronutrientes e micronutrientes (Belitz *et al*, 2004), portanto a composição micromolecular é ainda pouco estudada e portanto pouco conhecida, principalmente para os frutos regionais amazônicos. Com isso este trabalho teve como objetivo caracterizar a composição química da fração volátil presente em alguns frutos amazônicos.

2.Material e Métodos

Os frutos analisados foram selecionados com base nos trabalhos já publicados e na disponibilidade dos mesmos. Para a realização deste trabalho, foram selecionadas oito espécies: biriba (*Rollinia mucosa* Baill; Annonaceae), camu-camu (*Myrciaria dubia* Mc Vaugh; Myrtaceae), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* K. Schum; Malvaceae), ingá-chinela (*Inga cinnamomea* Spruce; Fabaceae), maracujá suspiro (*Passiflora nitida* Kunth; Passifloraceae), pitomba (*Talisia esculenta* Radlk; Sapindaceae), taperebá (*Spondias mombim* L; Anacardiaceae) e uxi-amarelo (*Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec; Humiriaceae). A maioria dos frutos analisados foi obtida em feiras locais, frutos como camu-camu e taperebá foram coletados em árvores frutíferas localizadas na colônia Antonio Aleixo. Os mesmos foram lavados e armazenados em freezer -20° C. A polpa (endocarpo) de cada fruto foi separada das sementes, sendo pesadas frescas. No caso do camu-camu, realizou-se em separado a extração das frações voláteis da casca, polpa e fruto do camu-camu. Após a pesagem, os materiais frescos de cada fruto foram submetidos à extração pela técnica de hidrodestilação utilizando aparelho de Clevenger modificado. Foram utilizadas entre 105-255 g de polpa de cada fruto (de acordo com a disponibilidade do material fresco) em 500 mL de água destilada. A extração do material volátil foi realizada por um período de 2 horas. Após esse período de extração, a fração volátil foi separada com auxílio de diclorometano (DCM), que foi evaporado em atmosfera de N₂, sob abrigo da luz e temperatura controlada. A quantidade de óleo foi medida para determinação de rendimento. A caracterização de componentes foi realizada pela cromatografia gasosa de alta resolução com detector de ionização de chama (CG-DIC) e pela cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM), gerando seus respectivos cromatogramas. Os componentes identificados na fração volátil de cada fruto analisado tiveram os seus tempos de retenção convertidos em seus respectivos Índices de Retenção (IR) com o auxílio de uma série homóloga de alcanos (C-7 a C-30) injetada nas mesmas condições das amostras. A identificação dos componentes presentes foi realizada através da comparação dos índices de retenção obtidos experimentalmente com os publicados na literatura (Adams 2009, e Davies 1990).

3.Resultados e Discussão

As frações voláteis de cada fruto obtidas pelo processo de hidrodestilação foram pesadas e tiveram seus valores de massa descritos na tabela 1. Destes foi possível observar um menor rendimento para os frutos uxi-amarelo e maracujá-suspiro, e um maior rendimento para os frutos camu-camu e taperebá. Devido a fruta maracujá-suspiro ter apresentado um rendimento muito baixo, não foi possível realizar com a mesma posteriores análises de caracterização de componentes voláteis.

Tabela 1. Rendimento da fração volátil obtida de cada fruto

Fruto	Massa material fresco (g)	Massa fração volátil (mg)	Porcentagem de massa (%)
Camu-camu (casca)	127,84	381,6	0,2985
Camu-camu (polpa)	216,49	345,6	0,1596
Camu-camu (fruto)	214,86	59,1	0,0275
Taperebá	233,36	361,2	0,1548
Cupuaçu	229,64	10,4	0,0045

Maracujá-suspiro	255,71	0,9	0,0004
Biriba	211,14	8,1	0,0038
Ingá	107,56	4,7	0,0044
Pitomba	106,64	19,2	0,0180
Uxi-amarelo	276,83	3,7	0,0013

Das análises realizadas em cromatografia gasosa CG-DIC e CG-EM com as frações voláteis de cada fruto, obtiveram-se seus respectivos cromatogramas com seus respectivos tempos de retenção que foram convertidos em Índices de Retenção utilizando o método de Kóvats, sendo em seguida comparados com a literatura para identificação dos componentes presentes nas frações voláteis de cada fruto analisados. Os principais constituintes presentes nas frações voláteis desses frutos, obtidos por hidrodestilação e caracterizados por CG-DIC e CG-EM, encontram-se descritos nas tabelas 2-10. Destes observa-se os constituintes mais abundantes por porcentagem de área nas frações voláteis dos frutos analisados. Ao compararmos os constituintes presentes nas cascas, polpa e no fruto de camu-camu, observa-se que os mesmos apresentaram em sua maior parte componentes diferentes, a polpa e casca de camu-camu apresentaram apenas o (4*E*)-decen-1-ol como constituinte incomum entre eles. Na casca de camu-camu, o (4*E*)-decen-1-ol e o kessano apresentaram-se com maior abundância, na polpa de camu-camu predominou-se o (4*E*)-decen-1-ol e o cipereno, no fruto inteiro de camu-camu (casca e fruto), o *p*-ment-1-en-7-ol foi o constituinte mais abundante. Foram identificados o (2*E*)-decenal e o *p*-ment-1-en-7-al como os constituintes mais abundantes na fração volátil da polpa de cupuaçu, na polpa do biriba foi identificado o γ -costol e o benzoato de geranila como os mais abundantes, na polpa do ingá-chinela predominou-se o heptacosano e o abietato de metila, na polpa da pitomba predominou-se o octacosano e o α -chenopodiol, na polpa do taperebá o composto mais abundante foi o 4-hidroxibenzaldeído e o geranial, e na fração volátil da polpa de uxi-amarelo o constituinte mais predominante foi o incesol e o totareno.

Tabela 2. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit) , obtido da análise, da casca

t _R apolar	IR apolar		% Area	Nome do composto
	Exp	Lit		
23.007	1837	1838	13.5	(4 <i>E</i>)-decen-1-ol
24.359	1900	1900	2.7	<i>p</i> -ment-1-en-7-al
24.550	1910	1910	2,0	angelato de (3 <i>Z</i>)-hexenila
28.302	2099	2100	1.3	α -metil-cinamaldeído
35.114	2490	2490	5.6	(<i>Z</i>)-isoeugenol
39.794	2799	2800	2,0	metil- γ -ionona
41.247	2894	2895	2.2	acetato de piperonila
43.198	3000	3002	9.5	kessano

Tabela 3. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit) , obtido da da polpa de camu-camu.

t _R apolar	IR apolar		% Area	Nome do composto
	Exp	Lit		
23.049	1839	1838	5.4	(4 <i>E</i>)-decen-1-ol
28.680	2120	2119	0.8	geranato de metila
33.950	2419	2419	3.4	(<i>E</i>)-jasmona
34.499	2453	2454	5.5	cipereno
34.797	2471	2471	3.0	α -funebreno
36.820	2599	2599	0.1	<i>trans</i> - α -bergamoteno
40.485	2844	2843	0.6	butanoato de fenil etil 3-metila

t _R apolar	IR apolar		% Area	Nome do composto
	Exp	Lit		
23.142	1844	1844	2.6	(2 <i>E</i>)-decenal
24.363	1900	1900	4.2	p-ment-1-en-7-ol
26.529	2008	2008	1.1	exo-2-etil-fenchol
27.362	2051	2049	2.6	(2 <i>E</i>)- acetato de nonenila
28.333	2101	2101	2.8	<i>cis</i> -2,3-pinanediol
31.214	2260	2264	1.5	(<i>Z</i>)- α -damascona
43.191	2882	2882	2.5	n-pentadecano

Tabela 4. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit) obtidos do fruto de camu-camu.

Tabela 5. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da polpa do cupuaçu.

ÍR apolar	ÍR apolar		% Área	Nome do composto
	Exp	Lit		
22.811	1828	1829	1.4	propanoato de benzila
23.148	1844	1844	4.1	(2E)-decenal
24.367	1900	1900	1.8	p-ment-1-en-7-al
26.531	1828	1829	1.4	propanoato de benzila
27.099	2038	2036	1.2	álcool (E)-cinnâmico
27.367	1900	1900	3.3	p-ment-1-en-7-al
28.304	2099	2100	2.2	α -metil-cinnamaldeído
30.461	2052	2049	0.9	(2E)-acetato de nonenila
31.220	2260	2264	2.3	(Z)- α -damascona
31.873	2199	2200	3.1	acetato de verbanonila
34.747	2468	2469	1.5	iso-italiceno

Tabela 6. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da polpa do biribá.

ÍR apolar	ÍR apolar		% área	Nome do composto
	Exp	Lit		
25.256	1729	1728	1.8	Iso-longifolol
25.583	1744	1745	6.2	γ - costol
26.626	1792	1792	3.5	β -Acetato de eudesmol
27.974	1858	1855	2.7	α -chenopodiol
28.987	1907	1905	2.0	evodiona
29.823	1951	1952	5.1	benzoato de geranila
30.594	1990	1992	4.3	hexadecanoato de etila
32.567	2087	2087	1.2	abitadieno
33.693	2175	2174	3.3	grandifloreno
37.225	2369	2368	1.5	diidro-abietol
37.489	2385	2385	2.0	abietato de metila

Tabela 7. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da polpa do ingá-chinela

ÍR apolar	ÍR apolar		% Área	Nome do composto
	Exp	Lit		
23.143	1744	1745	2.1	γ -costol
24.207	1793	1793	2.8	(E)-isovalencenol
25.483	1856	1855	2.3	α -chenopodiol
26.848	1924	1922	1.3	totareno
28.162	1992	1992	4.6	hexadecanoato de etila
30.103	2096	2095	5.0	linoleato de metila
31.298	2174	2174	5.0	grandifloreno
33.625	2299	2298	4.8	4-epi-Abietal
35.027	2385	2385	5.5	abietato de metila
40.845	2668	2700	6.0	heptacosano

Tabela 8. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da análise da polpa, da pitomba.

t _R apolar	IR apolar		% Área	Nome do composto
	Exp	Lit		
22.485	1806	1806	6.3	nootkatano
24.206	1793	1793	1.5	β-isovalencenol
25.486	1856	1855	12.0	α-chenopodiol
27.494	1958	1958	5.7	benzoato de geranila
28.162	1992	1992	1.7	totareno
30.098	2096	2095	2.5	Metil-linoleato
31.291	2164	2158	2.2	incensole
32.721	2247	2241	2.0	decil antarilato
35.024	2385	2385	6.6	abietato de metila
36.612	2486	2500	2.0	n-pentacosano
40.856	2769	2800	32.3	octacosano

Tabela 9. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da análise da polpa, do taperebá

t _R apolar	IR apolar		% Área	Nome do composto
	Exp	Lit		
23.625	1866	1862	2.6	geranial
24.208	1893	1892	0.6	formato de citronelila
25.967	1980	1983	0.6	acetato de trans-verbenila
27.738	2071	2070	1.4	undec-9E-en-1-al
28.168	2091	2091	1.0	acetato de cis-diidro-α-terpenila
30.152	2199	2200	0.2	acetato de verbanila
31.313	2265	2265	3.2	4-hidroxibenzaldeido
43.193	2999	2997	0.3	zonareno

Tabela 10. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da análise da polpa, do uxi-amarelo.

t _R apolar	IR apolar		% Área	Nome do composto
	Exp	Lit		
23.144	1744	1745	2.0	γ-costol
25.484	1856	1855	7.1	α-chenopodiol
28.163	1992	1992	9.2	totareno
30.100	2096	2095	6.0	linoleato de metila
31.298	2164	2158	17.4	incesole
31.793	2192	2196	7.0	octadecanoato de etila
32.722	2247	2241	3.1	antharilato de decila
33.170	2273	2274	3.0	diidro-abietal
35.025	2385	2385	8.1	Abietato de Metila
36.613	2486	2468	4.2	neo-abietol
37.202	2524	2500	3.8	n-pentacosano
40.834	2767	2729	5.6	resveratrol

5. Conclusão

O presente trabalho descreve a composição química das frações voláteis dos frutos analisados, identificadas por CG-DIC e por CG-EM. Na polpa de camu-camu os componentes (4E)-decen-1-ol e o kessano foram os compostos majoritários com porcentagem de área de 13,5% e 9,5%, na polpa de camu-camu predominou-se o (4E)-decen-1-ol e o cipereno com 5,4% e 5,5%, no fruto inteiro de camu-camu (casca e fruto), o p-ment-1-en-7-ol foi o constituinte mais abundante com 4,2%. Foram identificados o (2E)-decenal (4,1%) e o p-ment-1-en-7-al (3,3%) como os constituintes mais abundantes na fração volátil da polpa de cupuaçu, na polpa do biriba foi identificado o γ -costol (6,2%) e o benzoato de geranial (5,1%) como os mais abundantes, na polpa do ingá-chinela predominou-se o heptacosano (6,0%) e o abietato de metila (5,5%), na polpa da pitomba predominou-se o octacosano (32,3%) e o α -chenopodiol (12,0%), na polpa do taperebá o composto mais abundante foi o 4-hidroxibenzaldeído (3,2%) e o geranial (2,6%), e na fração volátil da polpa de uxi-amarelo o constituinte mais predominante foi o Incesole (17,4%) e o Totareno (9,2%). Ao compararmos os constituintes presentes nas cascas, polpa e no fruto de camu-camu, observa-se que os mesmos apresentaram em sua maior parte componentes diferentes, a polpa e casca de camu-camu apresentaram apenas o (4E)-decen-1-ol como constituinte incomum entre eles. Observou-se pelo processo de hidrodestilação, que o fruto de maracujá-suspiro apresenta baixa quantidade de componentes voláteis em sua composição.

5. Referências Bibliográficas

- Adams, R. P. 2009. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/ Mass Spectroscopy*. Allured Books, Illinois, 4ª. edição, pp.804.
- Belitz, H.D., Grosch, W., Schieberle, P. 2004. *Food Chemistry, Springer Verlag*, Berlim, 3ª. edição, pp. 1072.
- Davies, N. W. 1990. *Gas Chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. Journal of Chromatography* 503: 1-94.
- Franco, M.R.B., Shibamoto, T. 2000. Volatile Composition of Some Brazilian Fruits: umbu-caja (*Spondias citherea*), camu-camu (*Myrciaria dubia*), Araça-boi (*Eugenia stipitata*), and Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 1263-1265.
- Kubota, T. 2007. *Contribuição à química dos compostos voláteis dos frutos do nordeste (Hanrconia Speciosa Gomes)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, Sergipe. 143pp.