

ESTUDO QUÍMICO EM AROMAS DE FRUTOS AMAZÔNICOS ENCONTRADOS NAS FEIRAS DE MANAUS (AM)

Paula Suellen da Paz SILVA¹; Sergio Massayoshi NUNOMURA²; Rita de Cássia Saraiva NUNOMURA³
¹Bolsista PIBIC/FAPEAM-INPA; ²Orientador COTI/INPA; ³Co-orientadora UFAM

1. Introdução

O aroma é uma das principais características de um alimento, já que a partir dele podemos determinar suas qualidades de gosto e sabor (Kubota *et al.* 2007). Os aromas provenientes de frutas, por exemplo, são constituídos por substâncias voláteis de baixo peso molecular e de baixa polaridade, pertencentes a diversas classes químicas: ácidos carboxílicos, aldeídos, ésteres, lactonas, alcoóis e éteres com cadeias alquílicas curtas, terpenos (principalmente mono e sesquiterpenos), (Franco e Janzantii 2005). O conhecimento científico dos constituintes químicos responsáveis pelo aroma característico das frutas tropicais e subtropicais justifica-se pela importância que estes desempenham na qualidade dos frutos e seus produtos (Narain *et al.* 2007). O Brasil possui uma diversidade natural de frutos, muitos deles considerados exóticos e que apresentam diferentes aromas e sabores. O atrativo sabor de frutas tropicais está estimulando um crescente interesse dos consumidores em todo o mundo. Por sua vez, essa demanda por seus sabores e aromas chamou a atenção das indústrias de aromas para a necessidade de caracterizar os constituintes voláteis desses frutos, para o desenvolvimento de bebidas e sobremesas (Kubota *et al.* 2007). Nesse contexto, as regiões Norte e Nordeste do Brasil possuem uma grande diversidade natural de frutas, as quais raramente deixam de apresentar sabores característicos bastantes apreciados, que necessitam da caracterização dos seus constituintes voláteis, representando uma área promissora para pesquisa em aroma no país (Thomazini 1998). Normalmente os estudos com frutos restringem-se à descrição de seus principais macro nutrientes e micro nutrientes (Belitz *et al.* 2004), no entanto 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 comercializados em feiras locais.

2. Material e Métodos

Os frutos analisados foram selecionados com base nos trabalhos já publicados e na disponibilidade dos mesmos no período de estudo. Para a realização deste trabalho foram selecionadas cinco espécies sendo elas: buriti (*Mauritia flexuosa var. venezuelana*; família Arecaceae), cajarana (*Cabralea cangerana* Saldanha; família Meliaceae), cubiu (*Solanum sessiflorum*; família Myrtaceae) mari (*Poraqueiba sericea* Tul.; família Icacinaceae) e tucumã (*Astrocaryum aculeatum* G. meyer.; família Arecaceae). Esses frutos foram obtidos em feirinhas de frutos regionais localizadas na Avenida Torquato Tapajós e na Feira do Produtor da Zona Leste de Manaus. Após a obtenção dos frutos, os mesmos foram armazenados congelados em freezer, para posterior análise da fração volátil dos mesmos. As polpas (endocarpo) junto com as cascas (exocarpo) de cada fruto foram pesadas e submetidas à extração pela técnica de hidrodestilação-extração utilizando aparelho de Clevenger modificado. Entre 136 e 155 g de polpa de cada fruto (de acordo com a disponibilidade do material fresco) foram utilizadas para cada extração. Os materiais frescos de cada fruto foram transferidos para um balão de fundo redondo de 1 L, ao qual foi adicionado 500 mL de água destilada. Em seguida, o sistema foi submetido a aquecimento em uma manta até a temperatura de ebulição da água. Deixou-se extrair a fração volátil de cada fruto por um período de 2 horas. Após esse período de extração, recolheu-se a fração volátil junto com a fase aquosa contida dentro do aparelho de clevenger e submetendo-a a um processo de partição utilizando solvente orgânico diclorometano (DCM) como solvente extrator. Posteriormente, a fase DCM contendo a fração volátil foi recolhida e o solvente (DCM) foi evaporado em atmosfera de N₂, sob abrigo da luz e temperatura ambiente. A quantidade de óleo foi medida para determinação de rendimento. A caracterização dos componentes voláteis obtidos por essa técnica de extração foi realizada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas equipado em equipamento Thermo, modelo DSQ-II, equipado com uma coluna polar (ZB-FFAP). Os constituintes químicos foram identificados com base nos seus espectros de massa comparados com os dados disponíveis nas bibliotecas NIST, Adams e do grupo de pesquisa, existentes no próprio aparelho. Os componentes identificados de cada fruto analisado tiveram ainda os seus tempos de retenção convertidos em seus respectivos Índices de Retenção (IR) com o auxílio de uma série homóloga de alcanos (C-7-30) 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.

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. Desses foi possível observar baixos rendimentos principalmente para os frutos cubiu e tucumã, mesmo apresentando material volátil nos frascos onde foram coletados.

Para análise em cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa das frações voláteis obtidas desses frutos, foram preparadas soluções a 1 mg/mL.

Tabela 1. Rendimento da fração volátil obtida de cada fruto

Fruto	Massa material fresco (g)	Massa fração volátil (mg)	Porcentagem de massa (%)
Cajarana	144,94	3,0	0,0021
Cubiu	154,96	0	---
Buriti	136,62	1,8	0,0013
Mari	134,79	17,4	0,0129
Tucumã	137,73	0	---

Após a realização das análises em cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) e após a conversão dos tempos de retenção de cada componente identificado em índices de retenção utilizando o método de Kóvats, observou-se que houve dificuldades para encontrar literaturas adequadas para a realização da comparação destes índices de retenção, especialmente para coluna polar na literatura, o que dificultou a confirmação dos componentes identificados por CG-EM. Para esses casos, a caracterização dos constituintes foi realizada apenas com base nos espectros de massas obtidos, comparados com aqueles presentes nas bibliotecas considerando também a probabilidade de acerto dos mesmos. Foram identificados os principais constituintes presentes nas frações voláteis obtidas por hidrodestilação de cada fruto analisado, sendo alguns deles confirmados com base nas literaturas utilizadas para comparação dos índices de retenção (tabela 2-6). Destes, observou-se que os constituintes voláteis: *trans*- β -ionone, *p*-guaiacol de etila, álcool-fenil-etílico, 2-metoxi-fenol e β -ciclocitral, foram os mais abundantes presentes na casca e polpa do fruto buriti, sendo o furfural o constituinte majoritário. No fruto cajarana, os constituintes mais abundantes na casca e polpa do mesmo foram o *p*-ment-1-en-4-ol e o *exo*-fenchol, sendo o α -terpineol o componente majoritário. No fruto cubiu, os componentes mais abundantes na casca e polpa do mesmo, foram o octadecanoato de isopropila e a 2-octadecanona como componente majoritário. No fruto mari, foram identificados como componentes mais abundantes o 3-furaldeído; ácido 4-metil-2-oxovalérico; 2,5-dimetil-pirazina 3-hidroxi-2-butanona e o 2-etil-3,5-dimetilpirazina como componente majoritário. Na casca e polpa do fruto de tucumã, foram identificados como constituintes mais abundantes o octadecanoato de isopropila e a 2-octadecanona.

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

Nome do constituinte	CAS	Probabilidade (%)	t_R apolar	Exp	IR _{apolar} Lit
6-metil-5-hepten-2-ona	110-93-0	86,11	23,010	1339	1470 ²
furfural	98-01-1	74,66	28,740	1472	1478 ³ , 1465 ²
Benzaldeído	100-52-7	64,90	31,130	1530	1537 ³
β -ciclocitral	432-25-7	77,39	34,750	1620	---
benzoato de metila	93-58-3	77,79	34,980	1626	---
α -terpineol	98-55-5	75,85	37,700	1696	1685 ¹ , 1690 ²
2-metoxi-fenol	90-05-1	75,59	43,790	1866	1882 ³ , 1690 ²
álcool-fenil-etílico	60-12-8	84,96	45,480	1914	1931 ³ , 1915 ²
<i>trans</i> - β -ionone	79-77-6	59,28	46,310	1940	---
<i>p</i> -guaiacol de etila	2785-89-9	85,35	49,450	2035	2039 ²
2-metoxi-4-vinilfenol	7786-61-0	45,68	54,730	2203	2204 ²
ácido dodecanóico	143-07-7	87,60	62,700	2483	2489 ²
benzoato de benzila	120-51-4	97,69	66,710	2633	2629 ²
ácido tetradecanóico	544-63-8	77,82	68,190	2693	2695 ²
ácido hexadecanóico	57-10-3	35,31	73,310	2904	2910 ²

Lit. (¹Davies 1990; ²Welke 2012; ³Viegas *et al.* 2007)

Tabela 3. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da análise da fração volátil de cajarana.

Nome do constituinte	CAS	Probabilidade	t _R apolar	IR _{apolar}	
				Exp	Lit
<i>trans</i> -óxido de linalol	34995-77-2	30,58	28,680	1471	1451 ¹
β-linalol	78-70-6	59,40	31,900	1549	1533 ¹ , 1555 ²
<i>exo</i> -Fenchol	22627-95-8	29,24	33,220	1581	1580 ¹
<i>p</i> -ment-1-en-4-ol	20126-76-5	49,94	34,020	1600	---
α-terpineol	98-55-5	71,74	37,800	1699	1731 ¹ , 1690 ²
<i>p</i> -cimene-8-ol	1197-01-7	83,21	43,280	1845	1846 ¹
ácido caprílico	124-07-2	93,23	50,260	2060	2077 ²
ácido decanóico	334-48-5	76,83	56,750	2272	2262 ²
ácido dodecanóico	143-07-7	88,54	62,710	2483	2489 ²
ácido tetradecanóico	544-63-8	76,90	68,210	2694	2695 ²
ácido adípico. Bis(2-etilhexil) éster	103-23-1	70,05	71,580	---	---
ácido hexadecanóico	57-10-3	52,90	73,330	2905	2910 ²

Tabela 4. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da análise da fração volátil de cubiu.

Nome do constituinte	CAS	Probabilidade	t _R apolar	IR _{apolar}	
				Exp	Lit
éster isopropílico do ácido octanóico	5458-59-3	62,50	27.030	1431	---
éster isopropílico do ácido nonanóico	6513-03-7	67,55	31,200	1531	---
decanoato de isopropila	---	63,66	35,210	1628	---
ácido undecanóico	112-37-8	64,05	39,030	1733	2409 ²
dodecanoato de isopropila	---	73,61	42,690	1835	---
10-metildodecanoato de isopropila	---	93,09	46,170	1935	---
tetradecanoato de isopropila	110-27-0	49,93	49,520	2037	1855 ²
pentadecanoato de isopropila	---	67,61	52,740	2139	---
2-octadecanona	7373-13-9	62,33	58,650	2338	---
occtadecanoato de isopropila	---	63,43	61,630	2444	---

Tabela 5. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit) , obtido da análise da fração volátil de mari.

Nome do constituinte	CAS	Probabilidade	t _R apolar	IR _{apolar}	
				Exp	Lit
3-hidroxi-2-butanona	513-86-0	73,06	20.680	1286	1287 ³
2,5-dimetil-pirazina	123-32-0	77,27	22.340	1324	1328 ³
ácido 4-metil-2-oxovalérico	816-66-0	42,0	27.020	1431	1434 ²
2-etil-3,5-dimetilpirazina	13925-07-0	37,65	27.840	1451	---
3-furaldeído	498-60-2	57,92	28.780	1473	---
3,5-dimetil-4-heptanol	19549-79-2	57,92	29.190	1482	---
ácido caprílico	142-62-1	71,46	43.100	1846	1861 ²
ácido caprílico	124-07-2	92,53	50.240	2060	2068 ²
ácido dodecanóico	143-07-7	87,24	62.690	2483	2489 ²
ácido tetradecanóico	544-63-8	69,93	68.200	2694	2695 ²
ácido hexadecanóico	57-10-3	51,20	73.310	2904	2910 ²

Tabela 6. Índices de Retenção experimental (Exp) e da literatura (Lit), obtido da análise da fração volátil de tucumã.

Nome do constituinte	CAS	Probabilidade	t _R apolar	IR _{apolar}	
				Exp	Lit
ácido 1-metileléster-octanóico	5458-59-3	70,39	27,030	1431	---
nonanoato de isopropila	28267-32-5	57,22	31,200	1531	---
decanoato de isopropila	---	69,38	35,210	1632	---
ácido undecanóico	112-37-8	43,74	39,030	1733	2409 ²
dodecanoato de isopropila	---	74,52	42,670	1834	---
10-metil-dodecanoato de isopropila	---	84,44	46,160	1935	---
miristato de isopropila	110-27-0	39,94	49,510	2037	1855 ²
pentadecanoato de isopropila	---	73,58	52,710	2138	---
2- octadecanona	7373-13-9	64,64	58,640	2337	---
octadecanoato de isopropila	---	63,19	61,620	2444	---

4. Conclusão

Neste presente trabalho foi possível caracterizar por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, os principais constituintes voláteis presentes na casca e polpa de cinco espécies diferentes de frutos amazônicos, sendo estes: buriti, cajarana, cubiu, mari e tucumã. Destes observou-se que o fruto buriti apresenta como principais constituintes com maior abundância o *trans*- β -ionone, *p*-guaiacol de etila, álcool-fenil-etílico, 2-metoxi-fenol, β -ciclocitral e o furfural. O fruto cajarana apresentou como mais abundantes os constituintes *p*-ment-1-en-4-ol, *exo*-fenchol, e o α -terpineol. No fruto cubiu os mais predominantes foram o octadecanoato de isopropila e 2-octadecanona. O fruto mari apresentou como constituintes mais abundantes o 3-furaldeído; Ácido 4-metil-2-oxovalérico; 2,5-dimetil-pirazina 3-hidroxi-2-butanona e o 2-etil-3,5-dimetilpirazina e no fruto de tucumã identificou-se como constituinte mais abundante o octadecanoato de isopropila e o 2- octadecanona.

5. Referências Bibliográficas

- 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.
- Belitz, H.D.; Grosch, W.; Schieberle, P. 2004. *Food Chemistry*, Springer Verlag, Berlim, 3ª. edição, pp. 1072.
- Franco, M.R.B.; Janzanti, N.S. 2005. Aroma of minor tropical fruits. *Flavour and Fragrance Journal*, 20: 358-371.
- 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.
- Narain, N.; Galvão, M.S.; Madruga, M.S. 2007. Volatile compounds captured through purge and trap technique in caja-umbu (*Spondias* sp.) fruits during maturation. *Food Chemistry*, 102: 726-731.
- Thomazini, M. 1998. *Compostos voláteis de sucos provenientes da fruta e da polpa congelada de umbu (Spondias tuberosa, Anacardiaceae)*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de alimentos da UNICAMP, Campinas, São Paulo. 106pp.
- Welke, J.L. 2012. *Uso da microextração em fase sólida e da gasosa monodimensional e bidimensional abrangente na caracterização de voláteis de vinho gaúcho*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 167pp.
- Viegas, M.C.; Bassoli, D.G. 2007. Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis de café solúvel utilizando CG-MS e coluna HP-INNOWAX. *Química Nova*, 30: 2031-2034.