

ÓLEOS ESSENCIAIS DE FRUTOS CÍTRICOS CULTIVADOS NO BRASIL



ÓLEOS ESSENCIAIS DE FRUTOS CÍTRICOS CULTIVADOS NO BRASIL

KOKETSU, M.
FARM. - QUÍMICO, MSc, EMBRAPA/CTAA

MAGALHÃES, M. T.
ENG. - QUÍMICO, PhD, EMBRAPA/CTAA

WILBERG, V. C.
FARM. - BIOQUÍMICO, BS, EMBRAPA/CTAA

DONALISIO, M. G. R.
ENG. - AGRÔNOMO, BS, SAASP/IAC



EMBRAPA

CENTRO DE TECNOLOGIA AGRÍCOLA E ALIMENTAR

Rua Jardim Botânico, 1024 - Parte — Jardim Botânico — Rio de Janeiro

ISSN 0101-630X

Editor: COMITÉ DE PUBLICAÇÕES

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024 - Parte - Jardim Botânico - RJ - CEP 22460 - Tel.: 239-6290

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de
Tecnologia Agrícola e Alimentar, Rio de Janeiro, RJ.

Óleos essenciais de frutos cítricos cultivados no Brasil,
por Midori Koketsu e outros. Rio de Janeiro, 1983.

...p. ilustr. (EMBRAPA. CTAA. Boletim de Pesquisa,).

Colaboração de: Midori Koketsu, Mauro Taveira Magalhães, Viktor Christian Wilberg e M. G. R. Donalísio.

1. Óleos Essenciais - Frutos Cítricos - Brasil. 2. Óleos Essenciais - Frutos Cítricos - Composição Química. I. Koketsu, Midori, colab. II. Magalhães, Mauro Taveira, colab. III. Wilberg, Viktor Christian, colab. IV. Donalísio, M. G. R. colab. V. Título. VI. Série.

EMBRAPA

ÓLEOS ESSENCIAIS DE FRUTOS CÍTRICOS CULTIVADOS NO BRASIL

RESUMO - Foram estudados, quanto à composição química e constantes físico-químicas, os óleos essenciais de 5 grupos de frutos cítricos cultivados no Brasil (laranja, limão, tangerina, bergamota e "grapefruit"), num total de 12 diferentes óleos e 32 amostras. Objetivou-se avaliar a qualidade desses óleos do ponto de vista químico e contribuir com subsídios para a padronização dos mesmos. Concluiu-se que, quanto à composição química e quanto aos valores das constantes de poder rotatório, índice de refração e densidade, os óleos analisados apresentam características comparáveis aos valores citados pela literatura para óleos essenciais cítricos de diferentes origens geográficas.

Termos para indexação: óleos essenciais cítricos, óleos cítricos, óleo de laranja, óleo de limão, óleo de tangerina, óleo de bergamota, óleo de "grapefruit", avaliação de óleos cítricos.

ESSENTIAL OILS FROM CITRUS FRUITS GROWN IN BRAZIL

ABSTRACT - Essential oils from 5 different groups of citrus fruits grown in Brazil (orange, lemon, tangerine, bergamot and grapefruit) were studied in respect to their chemical composition and physical constants. Twelve different oils were analysed, corresponding to 32 samples. The aim of the work was to evaluate the chemical and physical characteristics of these oils to generate information regarding their standardization. Our data reveal that the chemical composition as well as the constant values of optical rotation, refractive index and specific gravity for the oils tested were similar in characteristics to data presented in the literature for citrus essential oils from fruits grown in different geographical areas.

Index terms: citrus essential oils, citrus oils, orange oil, lemon oil, tangerine oil, bergamot oil, grapefruit oil, citrus oils evaluation.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de frutos cítricos, com safras superiores a 6 milhões de toneladas e oriundas de mais de 160 milhões de árvores (Rodriguez & Viegas 1980). Esta produção é destinada ao consumo "in natura" e à produção de sucos concentrados, na sua quase totalidade exportados.

Como produto adicional da indústria de sucos cítricos, obtem-se das cascas dos frutos o correspondente óleo essencial. Para o limão e a bergamota há uma inversão de situação e o óleo essencial é o produto principal, no caso do limão, e o produto exclusivo, no caso da bergamota.

Para a extração do óleo essencial da casca dos frutos cítricos são usados, basicamente, três processos: pela destilação a vapor, por expressão a frio e por abrasão da superfície da casca (Nagy et alii 1974; Guenther 1949). O processo de destilação é utilizado principalmente no México e nas Antilhas para a produção do óleo essencial de lima ácida, denominada limão Taiti. O óleo assim obtido é internacionalmente comercializado como "Lime oil distilled" e apresenta características próprias. No Brasil, já se produz óleo destilado de diversas espécies de Citrus. A extração por expressão a frio produz o óleo denominado "cold pressed oil" e é feita no Brasil por máquinas "F.M.C." (Food Materials Corporation), usadas pelas indústrias para a produção de sucos. Mediante pressão, o suco e o óleo são expelidos simultaneamente e sem se misturarem. O suco vai para os concentradores à vácuo onde é reduzido a um sexto do volume, seguindo para câmaras frigoríficas. O óleo essencial é arrastado por jato de água, formando uma emulsão que, depois de filtrada é conduzida a centrífugas para a separação do óleo essencial. O processo por abrasão é utilizado em pequena escala, principalmente para frutos de limão siciliano e bergamota. Os frutos são conduzidos para o interior de máquinas, sobre leito vibratório constituído de agulhas que perfuram as glândulas oleíferas, liberando o óleo essencial que é arrastado por jato de água, indo ter às centrífugas para a separação do óleo essencial. Neste processo o fruto não é esmagado e o aproveitamento do suco é posterior.

O óleo essencial da casca dos frutos cítricos encontra crescente uso nas indústrias de aromas, graças à sua delicada e persistente fragrância, altamente estimada como adjuvante em inúmeras composições para aromas e sabores.

A quase totalidade da produção brasileira de óleos essenciais de frutos cítricos é exportada. Na Tabela 1 são apresentados, para os últimos cinco anos, a tonelage exportada, o valor em US\$ FOB e o preço em US\$/kg. Como se observa, o óleo de laranja representa a maior tonelage de exportação (mais de 94%), ao mesmo tempo que tem o menor preço por quilo (US\$ 0,75), do que resulta corresponder apenas a 60% do valor das exportações. Na verdade trata-se de um óleo cujo valor de produção serve apenas como redutor de custo do suco. Em contrapartida, o óleo de lima é o que obtém maior preço/kg (US\$ 32,00), mas ao mesmo tempo é o de menor volume de produção. Nos últimos dois anos, embora a tonelage total de óleos essenciais exportados tenha se mantido na média acima de 7.000 toneladas, o valor total das exportações caiu drasticamente, acompanhando o que tem acontecido com nossos produtos de exportação, em consequência da crise econômica mundial.

Os óleos essenciais cítricos produzidos no Brasil são genericamente agrupados em: laranja, limão, lima, tangerina, bergamota e "grapefruit". Dentro de cada grupo, entretanto, é frequente a existência de diversos tipos, correspondentes a variedades e híbridos, o que torna controvertida e difícil a definição botânica da espécie de origem do óleo que é comercializado (Rodrigues & Viegas 1980).

Apesar da grande produção e exportação de óleos cítricos brasileiros, estes ainda não haviam sido devidamente estudados quanto à sua qualidade, composição e características físico-químicas, de forma a que se chegue à sua padronização e conseqüente valorização no mercado internacional. O presente trabalho representa uma contribuição a esses estudos e visa a consecução das finalidades em mira.

TABELA 1 - Exportações brasileiras de óleos essenciais de frutos cítricos no período de 1978 - 1982

Ano		Laranja	Lima	Limão	Mandarina Bergamota Tangerina
1978	Toneladas	3.490,62	16,70	92,72	102,42
	US\$x1.000	2.765,25	381,35	1.149,11	334,89
	US\$/kg	0,79	22,80	12,39	3,27
1979	Toneladas	6.465,35	23,27	192,20	164,58
	US\$x1.000	4.760,30	766,12	3.172,72	750,52
	US\$/kg	0,73	32,92	16,51	4,56
1980	Toneladas	6.934,81	10,25	113,53	271,05
	US\$x1.000	5.176,44	334,61	3.733,99	1.014,40
	US\$/kg	0,75	32,64	32,84	3,74
1981	Toneladas	6.869,64	-	93,19	388,15
	US\$x1.000	5.213,71	-	1.287,22	820,98
	US\$/kg	0,76	-	13,81	2,11
1982	Toneladas	7.234,62	0,80	81,76	92,73
	US\$x1.000	3.903,22	37,60	998,81	496,60
	US\$/kg	0,54	47,00	12,22	5,36

Fonte: Brasil - Comércio Exterior - Exportação. CACEX 1978 - 1982

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras dos diferentes óleos cítricos foram obtidas aleatoriamente junto a produtores, revendedores e fabricantes de aromas. Foram estudados óleos essenciais dos frutos dos seguintes grupos e tipos de plantas do gênero Citrus.

Grupo da laranja

Laranja Pera: Citrus sinensis Osbeck. Variedade de origem controvertida, introduzida no Brasil há muito tempo, sem que se possa precisar a época, tornou-se a variedade mais importante.

Laranja Hamlin: Citrus sinensis Osbeck. Variedade originada na Flórida por volta de 1879, sendo introduzida no Brasil na década de 1940. As variedades em cultivo no Brasil provem de clones nucleares melhorados no Instituto Agronômico de Campinas.

Piralima (Pera Lima): Citrus sinensis Osbeck. Variedade derivada da variação vegetativa da laranja lima e, posteriormente estudada na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

Laranja Amarga: Citrus aurantium L., laranjeira azeda Bigarade ou Sevilhana. Espécie originária do Sudeste da Asia, provavelmente da Conchinchina, largamente utilizada até 1940 como principal porta-enxerto da citricultura brasileira.

Grupo do Limão (Limão Verdadeiro)

Limão Siciliano: Citrus limon Burm. Origem pouco conhecida.

Limão Eureka: Citrus limon Burm. é uma variedade obtida por T. A. Garey em 1877, selecionando plantas provenientes de sementes de limão siciliano.

Grupo da Lima

Neste grupo estão incluídas as limas doces e as limas ácidas, estas últimas denominadas no Brasil de limões. A principal destas é representada pelo Limão Taiti (na verdade uma variedade de lima ácida), mas aqui incluído no grupo do limão.

Limão Taiti: Citrus latifolia Tanaka. Planta de origem desconhecida.

Grupo da Tangerina

Tangerina Cravo: Citrus reticulata Blanco, de origem desconhecida e cultivada principalmente no Estado de São Paulo.

Tangerina Mexericã: Citrus deliciosa Tenore, de origem desconhecida cultivada nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul. O óleo essencial dos frutos é comercializado sob a denominação de óleo de mandarina.

Tangerina Dancy: Citrus deliciosa Tenore. Variedade originada provavelmente da Flórida, cultivada no Brasil nos Estados do Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro e São Paulo.

Grupo da Bergamota

Bergamota: Citrus bergamia Risso, Citrus aurantium L. variedade bergamia.

Grupo do "Grapefruit" ou Pomelo

Grapefruit: Citrus paradisi Macf. A variedade mais cultivada é a Marsh seedless.

Dos diferentes óleos essenciais de frutos cítricos estudaram-se um total de 32 amostras, correspondentes a 3 de cada tipo, exceto para a Laranja Amarga e a Tangerina Dancy com uma amostra de cada. Para todos os óleos foi feita a identificação e quantificação dos componentes químicos através cromatografia de gás e determinadas as seguintes características físico-químicas: poder rotatório, densidade e índice de refração.

Para as análises de cromatografia de gás utilizaram-se dois aparelhos:

Cromatógrafo de Gas modelo 2440, Varian Indústria e Comércio Ltda., equipado com programador de temperatura e detector de ionização de chama. Operou-se com coluna de aço inoxidável de 1/8" Ø x 4 m de comprimento e fase de 10% de Carbowax 20 M sobre Chromossorb W em temperatura de 70 a 180°C; programação de temperatura de 20°C/min. durante 18 min., 60°C/min. durante 12 min. e então isotermicamente a 180°C durante 30 min. A temperatura do detector foi de 300°C, a

do vaporizador 270°C e o gás de arraste foi o nitrogênio com vazão de 30ml/min.

Cromatôgrafo de Gás modelo 337, da Instrumentos Científicos CG Ltda, equipada com programador de temperatura e detector de ionização de chama. Operou-se com coluna de aço inoxidável de 1/8" Ø x 4 m de comprimento e fase de 5% de SE 30 sobre Chromossorb W, em temperatura de 70 a 180°C; programação de temperatura de 0,8°C/min. durante 25 min., 1,6°C/min. durante 56 min. e então isotermicamente a 180°C durante 20 min. Operou-se ainda com coluna capilar de níquel de 0,2mm Ø x 30 m de comprimento e fase de Carbowax 20 M, em temperaturas de 70 a 180°C; programação de temperatura de 0,8°C/min durante 2h e 18 min. e então isotermicamente a 180°C durante 40 min. Nos dois casos a temperatura do detector foi de 290°C e a do vaporizador 250°C. Nitrogênio foi o gás de arraste, com vazão de 30ml/min. no primeiro caso e de 0,80 ml/min. no segundo.

A identificação dos componentes foi feita por comparação dos respectivos tempos de retenção com os de padrões analisados nas mesmas condições e mediante a utilização dos índices de Kovats (Kovats 1964).

A utilização de duas colunas convencionais diferentes foi para confirmar a presença de determinados constituintes que não apresentavam boa resolução de picos, enquanto que o uso de coluna capilar foi para dirimir eventuais dúvidas remanescentes.

A quantificação dos componentes foi feita por normalização interna, obtendo-se a percentagem de cada um pela razão da área individual e a área total e multiplicando-se por 100. As áreas foram calculadas pelo método de Cramer (Ciola 1973).

O poder rotatório foi determinado em Polarímetro de limbo Zeiss Winkel 0,01°, equipado com lâmpada de sódio de 589,3 nm, a 25°C, em tubo de 100 mm de comprimento; o índice de refração foi determinado em Refratômetro tipo Abbe da Carl Zeiss, a 20°C, e a densidade em Picnômetro Kimble Exax de 10 ml, a 20°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A constituição química genérica dos óleos essenciais de frutos cítricos compreende hidrocarbonetos monoterpênicos e sesquiterpênicos e monoterpenos oxigenados (alcôois, ésteres, aldeídos e cetonas). Em todos os casos o d-limoneno, hidrocarboneto monoterpênico, é amplamente o constituinte principal. Tal fato dificulta a análise gás cromatográfica dos óleos, devido à grande diferença na intensidade do sinal do d-limoneno e os dos demais constituintes. Assim sendo, teve que ser realizado um criterioso uso de atenuações de sinais, de forma a permitir uma correta quantificação dos componentes.

A composição encontrada por CGL para os óleos essenciais de laranja pera, laranja Hamlin, piralima (pera lima) e laranja amarga (bigarade) encontra-se na Tabela 2.

Pode-se observar que para os óleos de laranja pera, Hamlin e piralima, a composição qualitativa e quantitativa é bastante semelhante notando-se apenas maiores teores de acetato de linalila e neral na piralima e maior teor de decanal na laranja pera. No caso da laranja amarga existe, em relação aos outros tipos de laranja, uma inversão nos teores de β -pineno e sabineno. Adicionalmente, não contém octanol e undecanal, o teor de decanal é menor e os de acetato de linalila e cariofileno são maiores. Comparando-se os dados encontrados para os óleos essenciais de laranja estudados com os obtidos por outros autores e referentes a óleos de diferentes origens geográficas, observa-se que há uma satisfatória concordância de valores (Ikeda et alii 1962), Ziegler 1970, Shaw & Coleman 1974).

A composição encontrada por CGL para os óleos essenciais de limão siciliano, limão eureka, lima ácida (limão taiti) e "grapefruit" (pomelo) encontra-se na Tabela 3.

Observa-se que a composição qualitativa e quantitativa dos óleos de limão siciliano, limão eureka e lima ácida são semelhantes. O óleo de lima ácida tem teores maiores de α -pineno, terpinoleno e neral-geranial (citral) e menos limoneno. Pouca diferença existe entre a composição do óleo siciliano e o de limão

TABELA 2 - Composição química, por CGL*, dos óleos essenciais de Laranja Pera, Laranja Hamlin, Piralima e Laranja Amarga

Componentes**	Laranja Pera	Laranja Hamlin	Piralima	Laranja Amarga
α-Pineno	0,89 - 0,95	0,89 - 0,97	0,83 - 0,85	0,89
Canfeno	nd	nd	nd	tr
β-Pineno	tr	0,05 - 0,06	tr	1,17
Sabineno	0,45 - 0,71	0,56 - 0,70	0,30 - 0,45	0,23
Mirceno	3,03 - 3,31	2,95 - 3,12	1,37 - 2,05	3,10
α-Felandreno	tr	tr	nd	tr
α-Terpineno	tr	nd	nd	nd
Limoneno	91,98 - 93,43	91,15 - 92,87	85,16 - 91,98	92,29
β-Felandreno	tr	nd	nd	tr
γ-Terpineno	tr - 0,02	tr - 0,04	tr - 0,02	0,07
p-Cimeno	tr - 0,04	0,03 - 0,05	tr - 0,07	tr
Terpinoleno+Octanal	0,21 - 0,23	0,14 - 0,22	0,10 - 0,11	0,07
Metilheptenona	nd	nd	nd - 0,05	nd
Nonanal	0,05 - 0,06	0,06 - 0,07	0,07 - 0,08	0,02
N.i.	nd - 0,02	tr - 0,03	0,04 - 0,05	tr
N.i.	nd - 0,03	tr - 0,03	0,07 - 0,09	tr
N.i.	nd - 0,10	0,09 - 0,31	0,97 - 1,02	0,05
N.i.	nd - 0,08	0,06 - 0,17	0,58 - 0,63	0,02
Citronelal+Acet. Octila	0,03 - 0,04	0,04 - 0,06	0,03 - 0,07	0,06
Decanal	0,29 - 0,33	0,21 - 0,25	0,19 - 0,21	0,12
Linalol	0,45 - 0,60	0,38 - 0,44	0,20 - 0,51	0,21
Octanol	0,08 - 0,11	0,05 - 0,06	0,18 - 0,25	nd
Acetato linalila	tr - 0,06	0,03 - 0,06	0,12 - 0,16	0,37
Undecanal	0,02 - 0,04	0,05 - 0,06	0,04 - 0,05	nd
Terpinen-4-ol	nd	nd	nd	0,03
α-Bergamoteno	nd	nd	nd	nd
Cariofileno	0,02 - 0,04	0,02 - 0,03	0,04 - 0,05	0,10
N.i.	0,08 - 0,13	0,11 - 0,41	0,55 - 0,75	tr
N.i.	tr - 0,07	0,04 - 0,07	0,10 - 0,29	0,03
Nonanol	0,04 - 0,07	0,14 - 0,34	0,53 - 0,81	0,03
Acetato citronelila	tr	0,06 - 0,07	tr - 0,09	tr

TABELA 2 - continuação

Componentes**	Laranja Pera	Laranja Hamlin	Piralima	Laranja Amarga
Neral	0,06 - 0,07	0,05 - 0,07	0,17 - 0,34	0,05
α -Terpineol	0,08 - 0,09	0,06 - 0,07	0,10 - 0,18	0,07
Dodecanal	tr - 0,04	tr - 0,04	nd - tr	0,03
Acetato nerila	0,03 - 0,06	tr - 0,06	0,08 - 0,09	0,05
Geranial	0,04 - 0,16	0,07 - 0,08	0,13 - 0,25	0,06
Citronelol	tr - 0,03	tr - 0,38	tr - 0,18	tr
Bisaboleno	nd	nd	1,07 - 1,50	nd
Valenceno	0,13 - 0,27	0,22 - 0,38	tr	0,29
Acetato geranila	nd - tr	tr	tr - 0,17	tr
N.i.	0,02 - 0,03	nd - 0,02	nd	nd
N.i.	0,02 - 0,05	tr - 0,03	0,10 - 0,21	tr
Nerol	0,02 - 0,05	nd - tr	nd	nd
N.i.	tr	nd - 0,06	0,10 - 0,15	0,03
N.i.	tr - 0,06	0,05 - 0,35	0,60 - 1,37	0,03
Geraniol	nd	tr	nd	nd
Metil-N-antranilato de me- tila	nd	nd	nd	nd
Timol	nd	nd	nd	nd
Noticatona	nd	nd	nd	nd

* Composição percentual por área de cromatograma, com valores mínimo e máximo

** Por ordem de eluição

nd = não detectado

tr = < 0,02

N.i. = Componente não identificado

TABELA 3 - Composição química, por CGL*, dos óleos essenciais de Limão Siciliano, Limão Eureka, Limão Taiti e Grapefruit

Componentes**	Limão Siciliano	Limão Eureka	Limão Taiti	Grapefruit
α-Pineno	2,70 - 4,40	2,92 - 3,21	4,31 - 5,03	0,64 - 0,75
Canfeno	tr - 0,09	tr	0,06 - 0,11	tr
β-Pineno	12,52 - 16,97	13,13 - 14,17	14,58 - 16,04	0,03 - 0,04
Sabineno	1,61 - 2,03	1,76 - 2,06	0,91 - 1,40	0,48 - 0,95
Mirceno	1,34 - 1,93	1,51 - 2,23	0,89 - 1,76	1,82 - 2,63
α-Felandreno	tr - 0,04	tr	tr	tr
α-Terpineno	nd - 0,11	nd	tr - 0,14	nd
Limoneno	64,57 - 70,09	65,68 - 67,34	51,47 - 59,65	92,20 - 95,40
β-Felandreno	tr	nd - tr	tr	nd
γ-Terpineno	3,85 - 6,21	2,88 - 3,69	1,30 - 8,46	tr - 0,04
p-Cimeno	0,25 - 1,07	1,07 - 1,71	1,20 - 10,43	0,10 - 0,32
Terpinoleno+Octanal	tr - 0,27	0,11 - 0,17	nd - 0,33	nd
Metilheptenona	tr - 0,05	nd - 0,03	tr - 0,07	nd
Nonanal	0,06 - 0,09	0,09 - 0,11	0,02 - 0,05	0,04 - 0,07
N. i.	nd	0,04 - 0,05	tr - 0,03	nd
N. i.	nd	tr	tr - 0,06	nd
N. i.	0,03 - 0,22	0,12 - 0,15	tr - 0,12	0,09 - 0,12
N. i.	tr - 0,16	0,11 - 0,22	0,05 - 0,38	0,03 - 0,04
Citronelal+Acet. Octila	0,03 - 0,05	0,12 - 0,14	0,03 - 0,05	0,06 - 0,07
Decanal	nd - 0,02	0,03 - 0,06	0,04 - 0,08	0,21 - 0,38
N. i.	nd - 0,06	0,04 - 0,05	0,08 - 0,12	tr - 0,03
Linalol	0,08 - 0,20	0,12 - 0,13	0,11 - 0,24	0,06 - 0,09
Octanol	0,04 - 0,09	0,06 - 0,09	0,05 - 0,09	0,05 - 0,08
Acetato linalila	nd - 0,03	0,04 - 0,05	tr - 0,12	0,03 - 0,06
Undecanal	nd - 0,07	0,04 - 0,08	0,02 - 0,07	nd - 0,02
Terpinen-4-ol	0,02 - 0,07	0,05 - 0,08	0,07 - 0,17	nd
α-Bergamoteno	0,29 - 0,45	0,38 - 0,39	1,03 - 1,34	nd
Cariofileno	0,19 - 0,41	0,24 - 0,27	0,07 - 0,40	0,18 - 0,33
N. i.	tr - 0,06	0,03 - 0,06	0,03 - 0,06	nd
Nonanol	tr - 0,10	0,07 - 0,21	0,12 - 0,30	0,09 - 0,18

TABELA 3 - continuação

Componentes**	Limão Siciliano	Limão Eureka	Limão Taiti	Grapefruit
Acetato citronelila	0,05 - 0,10	0,03 - 0,06	0,03 - 0,10	tr
Neral	0,54 - 0,82	0,93 - 1,20	0,48 - 1,17	0,03 - 0,06
α -Terpineol	0,27 - 0,54	0,29 - 0,36	0,16 - 0,35	0,02 - 0,03
Dodecanal	tr - 0,06	tr	tr	0,04 - 0,06
Acetato nerila	0,07 - 0,39	0,24 - 0,36	0,36 - 0,86	nd
Geranial	1,66 - 2,29	1,78 - 2,66	2,23 - 3,93	0,02 - 0,07
Citronelol	tr - 0,03	0,02 - 0,07	tr - 0,05	0,04 - 0,06
Bisaboleno	0,08 - 0,29	0,21 - 0,37	0,24 - 0,53	0,21 - 0,41
Acetato geranila	0,06 - 0,16	0,06 - 0,13	0,07 - 0,27	0,02 - 0,06
N.i.	0,06 - 0,18	0,06 - 0,24	0,05 - 0,21	0,04 - 0,06
Nerol	0,05 - 0,07	0,04 - 0,06	tr	nd
N.i.	tr - 0,05	0,05 - 0,18	0,03 - 0,05	0,02 - 0,05
N.i.	tr - 0,06	0,04 - 0,05	0,04 - 0,16	0,14 - 0,19
Geraniol	0,03 - 0,07	0,04 - 0,06	tr - 0,05	tr
Metil-N-antranilato de Metila	nd	nd	nd	tr
Timol	nd	nd	nd	nd
Noticatona	nd	nd	nd	0,04 - 0,08

* Composição percentual por área de cromatograma, com valores mínimo e máximo.

** Por ordem de eluição

nd= não detectado

tr= 0,02

N.i. = Componente não identificado

eureka, talvez por este ser resultante de seleção genética daquele, embora haja diferenças olfativas entre os dois. Os resultados encontrados para os tres tipos de óleos estão em consonância com dados referidos pela literatura para óleos de outras origens geográficas (Ziegler 1970, Hunter & Brogden 1965, Bernhard 1960, Shaw et alii 1971).

Os dados referentes ao óleo de "grapefruit" encontra-se na Tabela 3 simplesmente por razões de composição gráfica. Na verdade este óleo assemelha-se aos óleos de laranja (Tabela 2), com um teor alto de limoneno e tendo decanal como principal terpeno oxigenado. A principal diferença entre este e aqueles está no menor teor de linalol e na presença de noticanona no óleo de "grapefruit", fato que está em acordo com observações de Kefford & Chandler (1970) e de Ziegler (1971).

A composição encontrada por CGL para os óleos essenciais de tangerina cravo, mexerica (mandarina), tangerina Dancy e bergamota, encontra-se na Tabela 4.

Observa-se que o óleo de tangerina cravo tem maior teor de limoneno que o de mandarina e menores teores de α -terpineno, γ -terpineno e α -terpineol. Entre as duas, são inversos os teores de β -pineno e sabineno. Estas constatações estão em acordo com dados da literatura (Kefford & Chandler 1970, Ashoor & Bernhardt 1967). O óleo essencial de mandarina cultivada no Brasil assemelha-se ao da mandarina do Mediterrâneo, caracterizando-se pela presença de metil-N-antranilato de metila e de timol. Analisando-se comparativamente a composição encontrada para o óleo de tangerina Dancy, observa-se sua maior semelhança com a do óleo de tangerina cravo do que com a do óleo de mandarina. Esta constatação parece ficar em desacordo com o fato aceito de que a tangerina Dancy e a mandarina pertencem à mesma espécie botânica, enquanto que a tangerina cravo pertence a outra espécie.

Os dados referentes ao óleo de bergamota encontram-se na Tabela 4, também, simplesmente por razões de composição gráfica. Na verdade trata-se de um óleo de características peculiares, com grandes diferenças de composição em relação aos demais óleos cítricos, principalmente pelo fato de ter tres componentes principais: limoneno, linalol e acetato de linalila. A composição qualitativa e quantitativa encontrada para o óleo de bergamota produzido no Brasil, compara-se a dos óleos de bergamota de outras origens geográficas (Di Giacomo & Calvarano 1970 a Ziegler 1970).

TABELA 4 - Composição química, por CGL*, dos óleos essenciais de Tangerina Cravo, Mandarina, Tangerina Dancy e Bergamota

Componentes**	Tangerina Cravo	Mandarina	Tangerina Dancy	Bergamota
α-Pineno	1,16 - 2,01	4,07 - 5,24	1,41	1,62 - 1,74
Canfeno	tr	tr	tr	0,04 - 0,08
β-Pineno	0,06 - 0,34	2,17 - 2,44	0,58	7,63 - 10,60
Sabineno	0,85 - 1,44	0,33 - 0,59	0,23	1,00 - 1,69
Mirceno	2,85 - 3,16	1,86 - 2,27	2,28	0,92 - 1,32
α-Felandreno	tr - 0,02	0,40 - 0,49	tr	0,13 - 0,15
α-Terpineno	tr	tr	tr	nd
Limoneno	88,57 - 91,65	70,08 - 73,89	90,75	32,85 - 34,66
β-Felandreno	tr	tr	tr	0,02 - 0,04
γ-Terpineno	0,02 - 2,78	12,97 - 15,22	1,96	3,95 - 6,73
p-Cimeno	0,04 - 1,28	0,75 - 1,28	0,48	0,59 - 0,86
Terpinoleno+Octanal	0,07 - 0,24	0,54 - 0,87	0,24	0,42 - 0,50
Metilheptenona	nd	nd	nd	tr
Nonanal	0,05 - 0,06	0,03 - 0,04	0,06	tr - 0,06
N. i.	0,02 - 0,03	0,02 - 0,03	tr	tr - 0,07
N. i.	tr - 0,31	0,04 - 0,08	0,03	0,05 - 0,06
N. i.	0,02 - 0,39	tr - 0,04	0,02	0,05 - 0,08
N. i.	nd	tr - 0,05	tr	0,05 - 0,07
Citronelal+Acet. Octila	0,03 - 0,04	0,03 - 0,07	0,02	tr
Decanal	0,10 - 0,23	0,05 - 0,09	0,12	tr - 0,04
Linalol	0,34 - 0,76	0,13 - 0,31	1,17	16,76 - 18,82
Octanol	tr - 0,02	0,06 - 0,14	tr	22,68 - 27,85
Acetato linalila	0,02 - 0,07	tr - 0,04	tr	tr
Undecanal	0,04 - 0,05	0,03 - 0,05	0,03	nd
Terpinen-4-ol	tr - 0,05	0,03 - 0,05	0,04	tr
α-Bergamoteno	nd	nd	nd	0,09 - 0,15
N. i.	0,09 - 0,12	0,08 - 0,10	nd	nd
Cariofileno	0,02 - 0,13	0,03 - 0,04	0,02	0,16 - 0,33
Nonanol	0,08 - 0,20	tr	tr	tr

TABELA 4 - Continuação

Componentes**	Tangerina Cravo	Mandarina	Tangerina Dancy	Bergamota
Acetato citronelila	tr	nd	nd	0,04 - 0,06
Neral	0,03 - 0,07	tr	tr	0,20 - 0,21
α -Terpineol	0,04 - 0,09	0,17 - 0,46	0,07	0,20 - 0,27
Dodecanal	0,03 - 0,05	tr - 0,05	0,04	tr
Acetato nerila	tr - 0,02	nd	tr	tr
Geranial	tr - 0,05	nd - 0,02	0,03	0,79 - 1,25
Citronelol	nd - 0,23	0,03 - 0,04	0,02	0,17 - 0,28
N.i.	0,08 - 0,26	0,40 - 0,50	0,07	nd
Acetato geranila	tr	tr	tr	0,15 - 0,24
N.i.	tr - 0,02	nd - 0,06	nd	tr
N.i.	0,02 - 0,03	nd	nd	tr
Nerol	tr	nd	nd	0,04 - 0,08
N.i.	0,02 - 0,02	0,04 - 0,08	tr	nd
N.i.	tr - 0,21	nd	0,02	tr
Geraniol	tr	nd	nd	0,03 - 0,07
Metil-N-antranilato de				
Metila	nd	0,51 - 0,65	0,07	nd
Timol	nd	0,08 - 0,14	0,07	nd
Noticatona	nd	tr	nd	nd

* Composição percentual por área de cromatograma, com valores mínimo e máximo

** Por ordem de eluição

nd = não detectado

tr = 0,02

N.i. = Componente não identificado

Os valores das constantes físico-químicas de todos os óleos essenciais estudados encontra-se na Tabela 5.

Pode-se observar que o índice de refração e a densidade não apresentam diferenças nítidas entre os diferentes óleos e, em todos os casos, correspondem a valores encontrados na literatura, salvo para o óleo de lima ácida (limão taiti) para o qual foram encontrados valores de 1,4790 a 1,4803, enquanto a literatura indica 1,4820 a 1,4860 para o índice de refração (Guenther 1949).

O poder rotatório é o índice que apresenta diferenças mais acentuadas entre os diferentes óleos. Para quase todos os valores encontrados situam-se dentro das faixas referidas pela literatura para óleos de outras origens geográficas, salvo para o óleo de lima ácida (limão taiti) em que os valores dos óleos analisados ($+47,36^{\circ}$ a $+48,72^{\circ}$) são maiores que os indicados pela literatura ($+41,04^{\circ}$ a $+44,08^{\circ}$) (Guenther 1949). Verifica-se que a faixa de valores encontrados para a tangerina Dancy aproxima-se mais da encontrada para a tangerina cravo do que para a mandarina, fato que vem corroborar o observado quanto à composição.

CONCLUSÕES

Os valores de composição química e de índices físico-químicas encontrados para os óleos essenciais de frutos cítricos cultivados no Brasil estão dentro dos limites referidos pela literatura para óleos essenciais de frutos de outras origens geográficas.

O óleo essencial de tangerina Dancy aproxima-se mais do óleo de tangerina cravo do que do óleo de mandarina, o que não seria o esperado pelas referências da origem botânica da espécie.

Os diferentes óleos essenciais cítricos podem ser caracterizados através cromatografia gás-líquido, já que apresentam um perfil próprio e sua análise quantitativa é de maior precisão do que a obtida por métodos químicos, ainda de uso generalizado.

TABELA 5 - Características Físico-químicas dos Óleos Essenciais de Frutos Cítricos produzidos no Brasil

Tipo de óleo	α_D^{25}	n_D^{20}	d_{20}^{20}
Laranja Pera	+ 96,81 ⁰ a + 96,96 ⁰	1,4721 a 1,4738	0,8463 a 0,8470
Piralima	+ 93,76 ⁰ a + 96,40 ⁰	1,4721 a 1,4732	0,8472 a 0,8563
Laranja Hamlin	+ 96,75 ⁰ a + 97,17 ⁰	1,4720 a 1,4727	0,8467 a 0,8469
Laranja Amarga	+ 93,88 ⁰	1,4740	0,8516
Limão Siciliano	+ 64,52 ⁰ a + 66,80 ⁰	1,4729 a 1,4741	0,8509 a 0,8564
Limão Eureka	+ 66,15 ⁰ a + 66,71 ⁰	1,4732 a 1,4748	0,8548 a 0,8550
Lima ácida (Limão Taiti)	+ 47,33 ⁰ a + 48,72 ⁰	1,4790 a 1,4803	0,8765 a 0,8788
Grapefruit	+ 93,64 ⁰ a + 93,67 ⁰	1,4750 a 1,4755	0,8537 a 0,8557
Tangerina Cravo	+ 92,34 ⁰ a + 95,98 ⁰	1,4731 a 1,4735	0,8489 a 0,8518
Mandarina	+ 69,60 ⁰ a + 70,98 ⁰	1,4731 a 1,4740	0,8508 a 0,8516
Tangerina	+ 91,04 ⁰	1,4730	0,8468
Bergamota	+ 20,94 ⁰ a + 21,08 ⁰	1,4650 a 1,4680	0,8671 a 0,8767

Salvo, talvez, para o óleo de limão taiti, não parece existir uma razão, quanto à qualidade, para que os óleos essenciais cítricos brasileiros não obtenham melhores preços de mercado internacional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pela colaboração no fornecimento de amostras, às firmas:

Iceberg Indústria e Comércio Ltda.

Citrosuco Paulista S.A.

Dierberger Óleos Essenciais S.A.

Haarmann & Reimer Indústria e Comércio de Essências Ltda.

Aripê Cítrica Agro Industrial S.A.

REFERÊNCIAS

ASHOOR, S.H.N. & BERNHARD, R.A. Isolation and characterization of terpenes from Citrus reticulata Blanco and their comparative distribution among other citrus species. J.Agr.Food Chem. Columbus 15:1044-7, 1967.

BERNHARD, R.A. Analysis and composition of oil of lemon by gas liquid chromatography. J.Chromatogr. Amsterdam 3:471-6, 1960.

CIOLA, R. Introdução à cromatografia em fase gasosa. São Paulo, Edgar Blucher, Ed. Universidade São Paulo, 1973 231p.

DI GIACOMO, A. & CALVARANO, M. Il componenti degli agrumi. Essenze Derivati Agrumari, Calabria 40 (4):344-78, 1970.

GUENTHER E. The Essential Oils. N.York, D.Van Nostrand, 1949. vol. 3.

HUNTER, G.L.K. & BROGDEN, W.B.Jr. Analysis of the terpene and sesquiterpene hydrocarbons in some citrus oils. J.Food Sci. Chicago 30:383-7, 1965.

- IKEDA, R.M.; STANLEY, W.L.; ROLE, L.A. & VANNIER, S.H. Monoterpen hydrocarbon composition of citrus oils. J.Food Sci. Chicago 27:593-6, 1962.
- KEFFORD, J.F. & CHANDLER, B.V. The chemical constituents of citrus fruits. N.York, Academic Press, 1970 246p.
- KOVATS, E. The Kovats Retention Index System. Anal. Chem. Washington, D.C. 36 (8):31A-41A, 1964
- NAGY, S.; SHAW, P.E. & VELDHUIS, M.K. Citrus science and technology. Westport. Avi Publishing Company, 1977, vol.2.
- RODRIGUEZ, O. & VIEGAS, F. Citricultura brasileira. Campinas. Fundação Cargill, 1980. vol. 1.
- SHAW, P.E. & COLEMAN, R.L. Quantitative composition of cold pressed orange oils. J.Agric.Food Chem. Columbus 22:785-7, 1974.
- SHAW, P.E., COLEMAN, R.L. & MOSHONAS, M.G. Quantitative analysis of Persian lime oil. Proc.Fla.State Hortic.Soc. 84:187-9, 1971.
- ZIEGLER, E.von. Zur Beurteilung von Zitrusölen, Deuts. Lebensm. Rund Suttgart 66 (9):290-6, 1970.
- ZIEGLER, E. & GUNTHER, H. Glas - oder Metallsäule?; Routineanalytik von Citrusölen durch gas Chromatography, Chromatographia, Wiesbaden 4(11):524-9, 1971.

produção gráfica

REPONDATE

rua do aere 44

253-9721 253-0849 263-4249