

ALTERNATIVAS DE UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS NA INDÚSTRIA PRODUTORA DE SUCO DE TANGERINA MURCOTE (*CITRUS RETICULATA*)

Priscila de Paula Assis¹; João Oiano-Neto^{2*}; Jeane Santos da Rosa²; Sidney Pacheco²,
Andressa Moreira de Souza², Angela Aparecida Lemos Furtado², André Sousa Dutra²

¹Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ. BR-465 Km7, CEP: 23.890-000, Seropédica - RJ. E-mail: priscilap85@yahoo.com.br

²Embrapa Agroindústria de Alimentos. Avenida das Américas 29.501, Guaratiba, CEP: 23.020-470, Rio de Janeiro - RJ. * E-mail: oiano@ctaa.embrapa.br

ABSTRACT

Each year the consumption of pasteurized juice shows an expressive increase in Brazil as well as observed to the production and consumption of Murcott tangerine in the national and international markets. The growing in the production of Murcott tangerine indicates that an appropriated exploitation of internal market can becomes a new source of resources to the country. However, during the tangerine juice production, some residues as seeds, peels and pulp are produced in high amounts and it has been used basically to produce animal feed. The goal of this work was to investigate, in these residues, the presence of natural compounds which can be applied in different areas as flavoring, natural colorants, antioxidants, anticancer, insect antifeedant agents, biofuel production, etc. generating new products with high commercial value. Seeds showed the highest content of fatty acids, mainly palmitic, oleic and linoleic, as well as a valuable source of limonoids as limonin. For carotenoids, the highest contents were found in the peels and pulp, moreover β -cryptoxanthin was the main carotenoid found in both matrices and limonene was the predominant terpene found in the essential oil of peels. Naringenin and flavanone 1 (probably narirutin) were the main flavanones found in all matrices. However, seeds have demonstrated to be a good source of four unidentified flavanones in a considerable content.

Palavras-chave: carotenóides, *Citrus reticulata*, flavanonas, limonóides, tangerina murcote.

1. INTRODUÇÃO

O gênero *Citrus* possui frutos com elevado valor comercial como a tangerina murcote (*Citrus reticulata*). O Brasil é o maior produtor mundial de citros e o quarto maior produtor de tangerina (CASER & AMARO, 2006). No Brasil, as variedades poncã e murcote são as mais cultivadas e o plantio da murcote tem aumentado por apresentar bom rendimento na produção do suco e características sensoriais importantes para o mercado como cor da polpa e teor de açúcares (FIGUEIREDO et al., 2006).

As frutas e os sucos cítricos são benéficos à saúde graças às suas propriedades nutricionais e por serem fontes de substâncias antioxidantes como flavonóides e carotenóides que previnem o surgimento de algumas doenças crônico-degenerativas, além de melhorar o perfil plasmático (CANO et al., 2008; PETERSON et al., 2006).

O interesse pelos carotenóides é crescente devido a sua ação como pró-vitamina A e potencial antioxidante, prevenindo o aparecimento de doenças cardiovasculares e degeneração macular (PACHECO, 2009). Os flavonóides apresentam comprovada atividade antioxidante e dentro dessa grande classe estão as flavanonas que são encontradas em vários tipos de laranjas e tangerinas. Nessas espécies de *Citrus*, as flavanonas hesperetina e naringenina são as principais agliconas, ao passo que hesperidina, neohesperidina e naringina são as principais formas glicosiladas (PETERSON et al., 2006).

As espécies de *Citrus* também apresentam uma classe de tetranortriterpenos altamente oxigenados denominados limonóides, os quais são considerados marcadores quimiotaxonômicos dos gêneros pertencentes à família Rutaceae (BERHOW et al., 2000). A limonina é o limonóide amplamente distribuído entre as espécies de Rutaceae, sendo o limonóide majoritário em *Citrus*.

Além disso, o gênero *Citrus* produz uma gama variada de limonóides com ações biológicas distintas como anticancerígeno em testes com animais de laboratório e em culturas de células de câncer de mama, ação como deterrentes alimentares de insetos devido ao seu sabor amargo intenso, etc. (BERHOW et al., 2000).

Entretanto, os resíduos sólidos gerados pela indústria de sucos cítricos (cascas, sementes e polpa) são geralmente transformados em farelo para ração animal ou queimados para a geração de energia. O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química dos resíduos (ácidos graxos, flavonóides, carotenóides, limonóides e óleo essencial) gerados durante a produção do suco de tangerina murcote e estabelecer informações que possam contribuir para a utilização desses resíduos na elaboração de produtos com maior valor agregado e aplicáveis em diferentes campos como corantes naturais, antioxidantes, flavorizantes, inseticidas, produção de biodiesel, etc.

2. MATÉRIAS E MÉTODOS

2.1. AMOSTRAS

As tangerinas murcote foram compradas no CEASA - RJ e fornecidas pela empresa Santa Eliza Produção e Comércio de Citros LTDA de Mogi Guaçu - SP. Os resíduos do despulpamento dos frutos (cascas, polpa e sementes) foram liofilizados por 45h a -49°C, moídos e desengordurados várias vezes com hexano: éter de petróleo: éter etílico 1:1:1 em ultrassom por 30min.

2.2. EXTRAÇÃO E ANÁLISE DA FRAÇÃO LIPÍDICA DAS SEMENTES

A fração lipídica das sementes liofilizadas foi extraída várias vezes com hexano grau HPLC em ultrassom por 30min. Como as sementes apresentaram o maior rendimento de óleo, a composição de ácidos graxos dessa amostra foi determinada por cromatografia gasosa com coluna capilar e detecção por ionização de chama (FID), após a etapa de transesterificação utilizada para gerar os ésteres metílicos dos ácidos graxos.

2.3. EXTRAÇÃO E ANÁLISE DO ÓLEO ESSENCIAL DAS CASCAS

O óleo essencial das cascas *in natura* foi extraído por hidrodestilação, coletado em condensador tipo *Clevenger*, extraído com CH₂Cl₂ e seco sob corrente de nitrogênio. A análise qualitativa da composição do óleo foi feita por cromatografia gasosa com coluna capilar HP₅ MS (30mx0,25mmx0,25µm) e espectrometria de massas. A análise quantitativa foi feita com coluna capilar HP₅ (25mx0,32mmx0,25µm) e detecção por ionização de chama.

2.4. EXTRAÇÃO E ANÁLISE DOS CAROTENÓIDES DAS CASCAS E DA POLPA

As amostras liofilizadas foram maceradas com celite e extraídas com acetona. O extrato cetônico foi particionado em éter de petróleo e o extrato etéreo saponificado com KOH 10% em metanol. Os carotenóides totais foram quantificados por espectrofotometria UV-vis. e o perfil avaliado por CLAE com coluna de fase reversa C₃₀ YCM™ Carotenoid (250x4,6mm,3µm), detector de arranjo de fotodiodos e padronização externa (PACHECO, 2009).

2.5. ANÁLISE DO PERFIL QUALITATIVO DE FLAVANONAS DAS CASCAS, POLPA E SEMENTES

As amostras liofilizadas e desengorduradas foram extraídas com metanol: ácido acético 4% (80:20 v/v) em ultrassom por 30min., o extrato foi filtrado em membrana PTFE 0,45µm e o perfil de flavanonas avaliado por CLAE com YMC-Pack™ ODS (250x4,6mm;5µm) e detector de arranjo de fotodiodos.

2.6. ANÁLISE DO PERFIL QUALITATIVO DE LIMONÓIDES DAS CASCAS, POLPA E SEMENTES

As amostras liofilizadas e desengorduradas foram extraídas com acetona em ultrassom por 10min., o extrato filtrado em membrana PTFE 0,45µm, cromatografado em cromatoplasas de sílica gel 60 F₂₅₄ com 8:6:1 C₆H₁₄:CHCl₃:CH₃OH (v/v/v) e as placas reveladas com vanilina:H₂SO₄:CH₃COOH 1:1:100 (m/v/v). Uma amostra de sementes contendo 800g foi liofilizada, moída e desengordurada e os limonóides extraídos com acetona produzindo um extrato bruto com 63,9g. Esse extrato foi recristalizado com CH₂Cl₂:C₂H₅OH 1:3 (v/v) e refrigeração, produzindo 13g de uma mistura semipurificada com quatro limonóides.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fração lipídica das sementes apresentou o maior rendimento (**TABELA 1**), portanto sua composição foi avaliada (**TABELA 2**) e indicou que os ácidos graxos majoritários são os insaturados oleico e linoleico, seguidos pelo ácido palmítico (saturado).

TABELA 1: Umidade e percentual da fração lipídica das cascas, polpa e sementes de tangerina murcote

AMOSTRA	UMIDADE (%)	FRAÇÃO LIPÍDICA (%) [*]
cascas	71,0	2,4
polpa	90,1	2,0
sementes	44,8	33,2

^{*}Amostras liofilizadas

TABELA 2: Composição de ácidos graxos da fração lipídica das sementes de tangerina murcote.

ÁCIDO GRAXO	CONCENTRAÇÃO (%) [*]
Palmítico (C16:0)	24,57
Estearico (C18:0)	4,83
Oleico (C18:1)	21,98
Linoleico (C18:2)	41,80
Linolênico (C18:3 ω3)	4,58
Total parcial	97,76
Demais ácidos	1,59
Compostos não identificados	0,66

^{*}Percentual em área relativa de pico.

As cascas apresentaram um rendimento de óleo essencial de 1,1% em base seca, sendo o limoneno o composto majoritário na mistura terpênica (**TABELA 3**) característica das espécies de *Citrus*. Apesar de não possuir uma coloração tão intensa quanto as cascas, a polpa apresentou o maior valor para carotenóides totais (**TABELA 4**) e nas duas matrizes a β-criptoxantina, um carotenóide pró vitamina A, foi o composto majoritário.

TABELA 3: Composição do óleo essencial das cascas de tangerina murcote

COMPOSTO	t _R (min.)	% RELATIVO [#]	COMPOSTO	t _R (min.)	% RELATIVO [#]
α-pineno	5,44	0,3	nonanal	10,48	0,3
sabineno	6,39	0,1	NI	12,31	0,2
myrceno	6,82	1,5	4-terpineol	13,23	0,1
octanal	7,17	1,3	α-terpineol	13,75	0,3
limoneno	8,08	94,1	decanal	14,35	0,5
linalool	10,33	1,2			

^{*}Percentual em área relativa de pico [#]Expresso em base seca NI - não identificado

TABELA 4: Composição de carotenóides das cascas e polpa de tangerina murcote

ANÁLISE	CASCAS (µg/100g) ^{*§}	POLPA (µg/100g) ^{*§}
CAROTENÓIDES TOTAIS	20394	28103
LUTEÍNA	1212	980
β-CRIPTOXANTINA	11891	16901
β-CAROTENO	252	1679

^{*}Média das duplicatas [§]Expresso em base seca

O extrato cetônico das sementes (63,9g) produziu, após uma etapa simples de recristalização, uma mistura de quatro limonóides (13g) com um rendimento muito alto de 1,6%, em se tratando de compostos oriundos do metabolismo vegetal secundário.

A **FIGURA 1** representa o perfil cromatográfico obtido na separação das flavanonas de *Citrus*, com t_R 9 a 11min. para as formas glicosiladas e t_R 13 a 15min. para as agliconas.

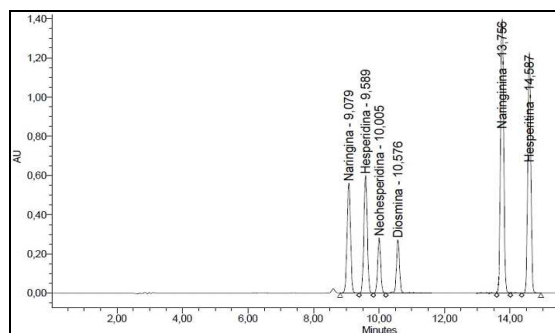


FIGURA 1: Cromatograma dos padrões das flavanonas de Citrus

TABELA 5: Perfil de flavanonas das cascas, polpa e sementes de tangerina murcote.

COMPOSTO	t _R (min.)	CASCAS*	POLPA*	SEMENTES*
flavanona 1	8,40	++	++	++
naringina	9,08	nd	nd	nd
hesperidina	9,59	+	+	nd
neohesperidina	10,01	nd	nd	nd
diosmina	10,58	nd	nd	+
naringenina	13,76	++	++	++
hesperetina	14,59	nd	nd	nd

*Amostras liofilizadas e desengorduradas +Composto detectado nd - não detectado

A flavanona glicosilada 1, não identificada, foi majoritária nas amostras avaliadas (TABELA 5), juntamente com a aglicona naringenina. Cascas e polpa também apresentaram a flavanona glicosilada hesperidina. Adicionalmente, as sementes mostraram-se ricas em outras quatro flavanonas glicosiladas distintas das mostradas nesse perfil cromatográfico.

4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que os resíduos da produção do suco de tangerina murcote podem ser explorados como fonte viável de compostos com possíveis aplicações como flavorizantes em alimentos e cosméticos, como corantes naturais (carotenóides) em substituição aos corantes sintéticos, como antioxidantes (flavanonas), na produção de biodiesel (ácidos graxos) e em formulações naturais com atividade inseticida (limonóides).

5. BIBLIOGRAFIA

- BERHOW, M. A.; HASEGAWA, S.; MANNERS, G. D. (2000). Citrus limonoids: functional chemicals in agriculture and food. *ACS Symposium Series*, **758**, 212-229.
- CANO, A.; MEDINA, A.; BERMEJO, A. (2008). Bioactive compounds in different citrus varieties: discrimination among cultivars. *Journal of Composition and Analysis*, **21**, 377-381.
- CASER, D. V.; AMARO, A. A. (2006). Tangerina: tendências de cultivo no Estado de São Paulo. *Análises e Indicadores do Agronegócio*, **1**(12), 1-7.
- FIGUEIREDO, J. O.; NEGRI, J. D.; JÚNIOR, D. M.; PIO, R. M.; AZEVEDO, F. A.; GARCIA, V. X. P. (2006). Comportamento de 16 porta-enxertos para o *tangor* Murcott na região de Itirapina-SP. *Revista Brasileira de Fruticultura*, **28**(1), 76-78.
- GOODNER K. L.; ROUSEFF R. L.; HOFSSOMMER H. J. Orange, mandarin, and hybrid classification using multivariate statistics based on carotenoid profiles. (2001). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**(3), 1146-1150.
- PACHECO, S. *Preparo de padrões analíticos, estudo de estabilidade e parâmetros de validação para ensaio de carotenóides por cromatografia líquida*. 2009. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.106p.
- PETERSON, J. J.; DWYER, J. T; BEECHER, G. R.; BHAGWAT, S. A.; GEBHARDT, S. E.; HAYTOWITZ, D. B.; HOLDEN, J. M. (2006). Flavanones in oranges, tangerines (mandarins), tangors, and tangelos: a compilation and review of the data from the analytical literature. *Journal of Food Composition and Analysis*, **19**, S66-S73.