

Nº 01 abril/82 número de páginas 09

ISSN - 0101 - 5508

## APROVEITAMENTO DE CAROTENOS EM ÓLEO ESSENCIAL DE TANGERINA CRAVO

Seiva Cherdman Cascon

## RESUMO

Determinações, em três óleos essenciais de tangerina cravo, Citrus reticulata Blanco, indicaram conteúdos de 8,4; 12,0 e 26,3 mg de beta caroteno por 100 gramas de óleo.

Carotenos e terpenos oxigenados foram separados dos constituintes hidrocarbonetos monoterpênicos, em coluna de Tonsil, submetida a leve sucção. Os hidrocarbonetos foram retirados da coluna por percolação, seguida de eluição com hexana; os constituintes mais polares foram eluídos com álcool ou clorofórmio.

Recuperaram-se cerca de 97% de óleo incolor, contendo de 0,1 a 0,3 mg de beta caroteno por cem gramas de óleo, e em torno de 85% de beta caroteno presente no óleo essencial. Soluções, em óleo de soja, da mistura carotenos-terpenos oxigenados, em concentrações de 50 a 80 mg de beta caroteno, por cem gramas de óleo, após nove meses em geladeira, conservaram 75% do teor de beta caroteno das soluções recém preparadas.

O método permite obter, a frio, um concentrado de carotenos e compostos aromatizantes, livre de terpenos, hidrocarbonetos, e próprio para emprego como aditivo de alimentos.

---

Pesquisador do CTAA-EMBRAPA

## 1.0. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de frutas cítricas, cujas culturas se situam, principalmente, no Estado de São Paulo (FIBGE, 1978).

Nos últimos anos, a indústria de sucos de cítricos teve grande expansão e foi acompanhada por um crescimento na produção de óleos essenciais das cascas, subproduto daquela indústria.

Os óleos essenciais de cítricos são apreciados como aromatizantes e têm boa aceitação como solventes e emolientes.

São óleos de composição muito complexa. Kugler e Kováts (1963) identificaram, por meio de cromatografia gás-líquido, quarenta e oito compostos voláteis principais, e noventa e três componentes menores, em óleo essencial de tangerina cravo, Citrus reticulata Blanco.

Entre os componentes identificados, 93,3% são hidrocarbonetos monoterpênicos, em que limoneno ocorre com aproximadamente 70%, e que dão origem às propriedades de solvatação dos óleos.

As propriedades aromáticas se devem aos monoterpenos oxigenados, aldeídos, principalmente citral, e outros, que concorrem com cerca de 2% nos óleos.

Fazem parte desses óleos substâncias menos voláteis como carotenos, cêras e outras.

Beta-caroteno, em tangerina, foi determinado por Curl e Bailey (1957) que encontraram uma variação de 186,0 a 26,5 mg por kg de casca. Carotenóides mais oxigenados como criptoxantina, violaxantina (Curl e Bailey, 1961), citraurina e beta-apo-8'-carotenal (Curl, 1965) e outros mais, colorem de vermelho os frutos.

Entre os corantes naturais, os carotenos são os preferidos para uso em alimentos, por serem praticamente atóxicos, e pelo seu valor nutricional como precursores de vitamina A (Merck Index, 1976).

Beta caroteno, que se converte inteiramente em vitamina A, é o mais usado para dar cor a alimentos.

Encontra-se comercializado, por preço relativamente baixo, beta caroteno obtido por síntese, muito empregado como aditivo de alimentos, excetuando-se alguns países onde há restrições legais ao seu uso.

Carotenos de ocorrência natural, extraídos de plantas, são favorecidos pelas legislações de países que se pautam pelas normas e recomendações da FAO/OMS (1975).

O presente trabalho teve por objetivo estudar o aproveitamento dos carotenos de óleo essencial das cascas de tangerina cravo, Citrus reticulata Blanco, Rutáceae (Nagy, 1977).

O óleo, de coloração vermelha escura, é rico em carotenóides e foram examinadas as possibilidades de sua utilização como fonte de corantes naturais destinados ao uso em alimentos.

A separação dos carotenóides do óleo essencial fez-se em coluna cromatográfica de Tonsil, um tipo de bentonita que segundo Khoo et al (1979) absorve beta caroteno mais rapidamente que outras argilas minerais.

## 2.0. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas três amostras de óleos essenciais de cascas de tangerina cravo (C. reticulata, Blanco), Rutaceae, de cor vermelha alaranjada, de intensidade variável, e cheiro característico. Os óleos foram obtidos, a frio, por rompimento mecânico das células oleíferas nas instalações da Citrosuco Limeira Ind. e Com. de Sucos Ltda. S. Paulo.

### 2.1. Determinações do teor de beta caroteno

Beta caroteno foi encontrado por método espectrométrico de técnica simplificada (Brubacher, 1968).

Tomaram-se amostras de óleo da ordem de um décimo a cinco centésimos de grama de acordo com o maior ou menor teor de beta caroteno nas amostras.

## 2.2.0. Separação dos carotenos e terpenos aromáticos do óleo de tangerina cravo

### 2.2.1. Separação em coluna cromatográfica

Foi preparada uma coluna cromatográfica, de 1,2 cm de diâmetro, com 3 g de Tonsil, 12% p/p sobre o óleo, compactada com leve sucção de trompa d'água.

Juntaram-se 30ml (25,0 g) de óleo bruto, com teor de 26,5 mg de beta caroteno por 100 g de óleo, e fez-se percolar sob leve sucção. Recuperaram-se 25 ml de óleo após um período de percolação de 40 min. O óleo retido na coluna foi eluido com 15 ml de hexana, em 3 porções de 5ml. Eliminou-se o solvente, a pressão reduzida, obtendo-se 4 ml de óleo num total de óleo recuperado de 29 ml.

O óleo percolado, praticamente incolor, continha 0,17 mg de beta caroteno por 100 g de óleo.

Os carotenos e componentes monoterpênicos oxigenados, retidos na coluna, foram eluidos com solventes mais polares.

### 2.2.2. Eluição com álcool

Os carotenos, e monoterpênicos oxigenados, foram eluidos da coluna de Tonsil com 15 ml de álcool comercial, em três porções de 5 ml, e leve sucção.

Eliminou-se o álcool, a pressão reduzida, secou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e dissolveu-se o resíduo em óleo de soja.

A solução alcoólica eluída é verde passando a amarela ao se eliminar o álcool. O resíduo, dissolvido em óleo de soja, forma soluções amarelo intensas.

### 2.2.3. Eluição com clorofórmio

Os carotenos, e monoterpenos oxigenados, foram eluidos da coluna de Tonsil com 15 ml de clorofórmio, em 3 volumes de 5 ml, e leve sucção.

Eliminou-se o clorofórmio, sob pressão reduzida, e dissolveu-se o resíduo em óleo de soja.

As soluções clorofórmicas, e em óleo de soja, são de cor amarela brilhante.

## 3.0. Separação dos carotenos dos aldeídos monoterpenos aromáticos

### 3.1. Extração contracorrente

Foi tentada a separação dos carotenos dos aldeídos monoterpênicos, e outros monoterpenos oxigenados, presentes no óleo, por meio de extração contracorrente em vários sistemas de solventes.

a - extração do óleo essencial por metanol água 95:5

b - extração de uma solução hexânica do óleo por metanol, água 95:5

c - extração de uma solução concentrada etanólica da mistura carotenos-aldeídos por hexana e extração desta solução hexânica com metanol, água 95:5

d - extração do óleo com volume igual, de uma solução aquosa de bisulfito de sódio a 10%, repetida três vezes.

Nenhum desses sistemas logrou uma boa separação dos carotenos dos componentes aromatizantes.

## 4.0. Separação em coluna cromatográfica

Cromatografias em colunas de silicagel e de Tonsil em que se empregam eluições com solventes pouco polares, seguido de solventes de polaridade crescente, como hexana adicionada de quantidades crescentes de acetato de etila, não foram efetivas para promover a separação dos carotenos dos componentes aromatizantes.

#### 4.0. Conservação dos carotenos em óleo de soja

As soluções em óleo de soja, obtidas pelas técnicas descritas acima, cuja concentração em beta caroteno variava de 50 a 80 mg por 100 ml de solução, foram guardadas em geladeira. Após nove meses conservaram 75% do teor de beta caroteno da solução, em óleo de soja, recém preparada.

Os óleos essenciais de tangerina cravo, guardados em vidro escuro e à temperatura ambiente, se alteraram inteiramente com perda da cor e formação de um produto de alta viscosidade, provavelmente, resultante da polimerização dos componentes hidrocarbonetos monoterpênicos.

#### RESULTADOS E CONCLUSÕES

- O óleo de tangerina cravo é rico em carotenóides tendo sido encontrados valores de 8,4 mg, 12,0 mg e 26,3 mg de beta caroteno por 100 g de óleo.

O método de separação cromatográfica, em coluna de Tonsil, nome comercial de um tipo de bentonita, é adequado à separação dos carotenos pela técnica simples envolvida e pelo baixo custo do material usado.

- Obtem-se, por este método, um concentrado constituído de uma mistura de carotenos e monoterpenos aromatizantes, isento dos hidrocarbonetos monoterpênicos, constituintes do óleo, cuja presença é indesejável por diluir os compostos corantes e odoríferos e causar irritação no trato digestivo (Braverman, 1949).

- Os teores de beta caroteno, eluidos da coluna de Tonsil, correspondem a valores equivalentes de 83,5 a 85,0% sobre o conteúdo original.

- A mistura de carotenóides e aromatizantes, em solução de óleo de soja, em concentrações de 50 a 80 mg de beta caroteno por cem gramas de óleo, após nove meses, em geladeira, conserva 75% do teor de beta caroteno original.

- A mistura de carotenóides e compostos aromatizantes, solubilizada em óleo de soja, pode ser usada como corante e aromatizante para alimen-

tos como doces, biscoitos, paes doces e outros.

- O óleo clarificado, 97% recuperado, constituido quase que exclusivamente de hidrocarbonetos monoterpênicos, retém somente traços de beta caroteno, entre 0,1 e 0,3 mg, por 100g de óleo.
- O óleo clarificado é fonte de limoneno, matéria prima de sínteses, ou encontra emprego como solvente, bastante apreciado pelas suas propriedades de solvatação ou como emoliente.
- Pelo método descrito não se separam os carotenos dos monoterpênicos oxigenados quando são usados, na eluição da coluna, solventes de polaridade baixa como hexana e acetato de etila 95:5.
- O método apresenta a vantagem de promover a separação da mistura carotenóides e aromatizantes dos componentes hidrocarbonetos a frio, quando, nos métodos habituais, a separação se faz por destilação fracionada ocorrendo, então, alterações resultantes do aquecimento do óleo.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL: Fundação Instituto de Geografia e Estatística. F.I.B.G.E., 39: 368 e 374, 1978.
- BRAVERMAN J.B.S. Citrus Products. Intersc. Publ. Inc., New York: 207 - 210, 1949.
- BRUBACHER, G. Determination of vitamins and carotenoids in fats, In: BOCKENHOOGEN, H.A. "Analysis and characterization of oils, fats and fat products". Intersc. Publ., New York, vol. 2: 644-52, 1968.
- COLEMAN, R.L.; SHAW, P.E. Analysis of Valence Orange Essence and Aroma Oils. J. Agr. Food Chem., Columbus, 19 (3): 520 - 3, 1971.
- CURL, A.L.; BAYLEY, G.F. The carotenoids of tangerines. J. Agr. Food Chem., Columbus, 5: 605, 1957; 26: 442, 1961.
- CURL, A.L. The Occurrence of beta Citraurin and of beta-Apo-8'-Carotenal in the Peels of California Tangerines and Oranges. J. Food Science, 30: 13 - 17, 1965.

- ISLER, R. ; RUEGG, R.; SCHINDEL, P. Recent Developments in the Carotenoid Field. In: GORE, T.S. et al. "Chemistry of natural and synthetic colouring matters and related fields". Acad. Press. New York: 39-57, 1962.
- KHOO, L.E.; HORSING, F.; LIEV, K.Y. The Adsorption of carotene. I. By Bleaching Earth. JAOCS, Champaign, 56 (7): 672 - 5, 1979.
- KUGLER, E.; KOVÁTS, E. Zur Kenntnis des Mandarinen schalen - Oils (Citrus reticulatus Blanco, bzw. C. nobilis var. deliciosa Swingle, "Mandarin") Helv., Zurich, 46: 1480 - 1513, 1963.
- THE MERCK INDEX. Ninth Ed., Rahway, N.Y.; 236 - 7, 1976.
- NAGY, S; SHAW, P.E.; VELDHUIS, M.K. Citrus Science and Technology. The Avi Publ. Co. Westport, vol. 2: 3-6, 1977.
- NORMAS de Identidade y Pureza para los Aditivos Alimentarios y Evaluacion de su Toxicidad. Decimo-octavo Informe de Comitê Misto FAO/OMS de en Aditivos Alimentares, Rome. Organizacion de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentation: 13-16, 1975.
- WELLNER, G. Flavouring Materials and their Quality Control, In : Food Sci. and Technol. Quality Control in the Food Industry. MERSCHDOERFER; S.M. Acad. Press. London, 3: 202-205, 1972.
- Agradecimento: Somos gratos ao Dr. Mauro Taveira Magalhães pela colaboração prestada.

#### SUMMARY

Three samples of tangerine essential oils, Citrus reticulata Blanco, were analysed and showed a content of 8.4; 12.0 and 26.3 mg of beta carotene, per 100 g of oil. Separation of the oil constituents into a fraction of carotenoids and oxidated monoterpenes and a monoterpene hydrocarbon one, was done through a Tonsil column worked up under light reduced pressure. The hydrocarbons came out by percolation followed by hexane elution and the more polar compounds were eluted with alcohol or chloroform. The recovered oil, in 97% yield, contained from 0.1 to 0.3 mg beta carotene per cent.

Beta carotene, present in the essential oil, was recovered in 85% yield. Solutions, of the mixture of carotenoids and oxydated monoterpenes, in soya oil, kept in the refrigerator for nine months, retained 75% of beta carotene present in the fresh solutions.