



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE  
FOLHAS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS**

**JOSIANA ZANOTELLI DOS SANTOS**

**TESE DE DOUTORADO  
EM AGRONOMIA**

**BRASÍLIA/DF  
JUNHO/2013**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE  
FOLHAS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS**

**JOSIANA ZANOTELLI DOS SANTOS**

**ORIENTADOR: JEAN KLEBER DE ABREU MATTOS**  
**CO-ORIENTADOR: ROBERTO VIEIRA FONTES**

**TESE DE DOUTORADO**  
**EM AGRONOMIA**

**PUBLICAÇÃO: 016/D/2013**

**BRASÍLIA/DF**  
**JUNHO/2013**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE  
FOLHAS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS**

**JOSIANA ZANOTELLI DOS SANTOS**

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM AGRONOMIA.**

**APROVADA POR:**

---

**JEAN KLEBER ABREU MATTOS, Doutor/Universidade de Brasília/002.288.181-68/jkamattos@gmail.com**

---

**ERNANDES RODRIGUES ALENCAR, Doutor/ Universidade de Brasília/900.558.021-68/ernandesalencar@unb.br**

---

**WALTER DOS SANTOS SOARES FILHO, Doutor/Embrapa Mandioca e Fruticultura/279.536.539.-15/waltersoares@embrapa.br**

---

**TÂNIA DA SILVEIRA AGOSTINI COSTA, Doutora/Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia /77042611691/tania.costa@embrapa.br**

---

**FRANCISCO RICARDO FERREIRA, Doutor/Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia /859649058-20/francisco.ferreira@embrapa.br**

**BRASÍLIA/DF, 14 de Junho de 2013.**

**FICHA CATALOGRÁFICA**

<p>Santos, Josiana Zanotelli dos Caracterização química de óleos essenciais de folhas de tangerineira e híbridos. Orientação de Jean Kleber Abreu Mattos. – Brasília, 2013. 149 p. : il. Tese de Doutorado (D) – Universidade de Brasília/Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2013. 1. Citrus. 2. Recursos Genéticos. 3. Caracterização química. 4. Óleo essencial. I. Carmona, R. II. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD ou CDU Agris / FAO</p>
--

**REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

SANTOS, J. Z. dos **Caracterização química de óleos essenciais de folhas de tangerineira e híbridos**. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2013, 149 p. Tese de Doutorado.

**CESSÃO DE DIREITOS**

JOSIANA ZANOTELLI DOS SANTOS:

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Caracterização química de óleos essenciais de folhas de tangerineira e híbridos.

GRAU: DOUTORA ANO: 2013

É concedida à Universidade de Brasília de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Tese de doutorado para única e exclusivamente propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva para si os outros direitos autorais, de publicação. Nenhuma parte desta dissertação de doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor. Citações são estimuladas, desde que citada à fonte.

-----  
Nome: Josiana Zanotelli dos Santos

CPF: 028742516-90

Endereço. Quadra 11, Casa 98, Setor Oeste, Gama - DF

Tel. 61 84575450

Email: josianazanotelli@gmail.com

Nasceste no lar que Precisavas;  
Vestiste o Corpo Físico que merecias;  
Moras onde melhor Deus te proporcionou,  
De acordo com teu adiantamento;  
Possuímos os recursos financeiros coerentes com as tuas necessidades,  
Nem mais, nem menos, mas o justo para as tuas lutas terrenas;  
Teu ambiente de trabalho é o que elegeste espontaneamente para tua realização;  
Teus Parente e AMIGOS, são as almas que atraíste, com a tua própria afinidade;  
Portanto, teu DESTINO está constantemente sob teu controle,  
Tu escolhes, eleges, atraís, buscas, expulsas, modificas,  
Tudo aquilo que te rodeia a existência;  
Teus pensamentos e vontades  
São a chave de teus atos e atitudes,  
São as fontes de atração e repulsão na tua JORNADA, vivência;  
Não reclames nem te faças de vítima;  
Antes de tudo, analisa e observa;  
A MUDANÇA ESTÁ EM TUAS MÃOS,  
Reprograma tuas metas,  
Busca o bem e viverás melhor,  
EMBORA NINGUEM POSSA VOLTAR ATRÁS E FAZER UM NOVO COMEÇO,  
QUALQUER UM PODE COMEÇAR AGORA E FAZER UM NOVO FIM.  
Francisco Cândido Xavier

Dedico  
Aos meus filhos Lucas e o bebê que está por nascer.  
O estudo engrandece a alma.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela oportunidade e o crescimento com pessoa e profissional.

Ao Dr. Roberto Fontes Vieira, por toda dedicação, paciência, conhecimento e a capacidade humana do seu ser.

À Embrapa Mandioca e Fruticultura, na pessoa do pesquisador Orlando Sampaio Passos, curador do BAG Citros, pela disponibilização dos acessos que compuseram este trabalho, à Embrapa Agroindústria de Alimentos pelas análises cromatográficas e à Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia pelo apoio físico-financeiro e disponibilização de laboratório para a extração do óleo essencial.

A Universidade de Brasília e a Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária.

As pessoas que se envolveram direta e indiretamente no trabalho.

Principalmente o Dr. Roberto Fontes Vieira, Dr. Walter Santos Soares Filho, Dr. Humberto Bizzo, Msc. Lucas Aragão e Prof. Dr. Jean Kleber Abreu Mattos.

A banca avaliadora constituída pela Dr. Ernandes Rodrigues Alencar, Dra. Tânia da Silveira Agostini Costa, Dr. Francisco Ricardo Ferreira e Dr. Walter dos Santos Soares Filho pela colaboração e dedicação em tornar o trabalho melhor.

A Ana Cleusa Zanotelli dos Santos e Pedro Josino dos Santos, meus pais, pelo apoio e carinho sempre dedicados. Pela graça de sua convivência e oportunidade desse reencontro.

Aos meus irmãos Leonardo e João Henrique, pela atenção, cuidado e amor mostrados nesses anos de convivência.

Ao João Batista Oliveira Santos pelo companheirismo e disposição sempre demonstrados em todos os momentos que precisei.

Ao meu filhote Lucas, simplesmente, por existir. Alegria dos meus dias.

Aos meus amigos sempre uma luz nos meus dias.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
2.1.	OBJETIVO GERAL	3
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3.	REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1.	ASPECTOS HISTÓRICOS E BOTÂNICOS	4
3.2.	ÓLEOS ESSENCIAIS (OES)	30
3.3.	IDENTIFICAÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS	45
4.	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	47
5.	CAPÍTULO I - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE TANGERINEIRAS SUNKI [ <i>CITRUS SUNKI</i> (HAYATA) HORT. EX TANAKA], <i>CLEÓPATRA</i> ( <i>C. RESHNI</i> HORT. EX. TANAKA) E HÍBRIDOS	53
	RESUMO	53
	ABSTRACT	54
5.1.	INTRODUÇÃO	55
5.2.	MATERIAL E MÉTODO	57
5.2.1.	COLETA DO MATERIAL E EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL	57
5.2.2.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	58
5.2.3.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	58
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.4.	CONCLUSÕES	71
5.5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
6.	CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE TANGERINEIRAS CLEMENTINA ( <i>CITRUS CLEMENTINA</i> HORT. EX TANAKA) E SEUS HÍBRIDOS	75
	RESUMO	75
	ABSTRACT	76
6.1.	INTRODUÇÃO	78
6.2.	MATERIAL E MÉTODO	79
6.2.1.	COLETA DO MATERIAL E EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL	79
6.2.2.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	80
6.2.3.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	81
6.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
6.4.	CONCLUSÕES	92
6.5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
7.	CAPÍTULO III - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE ONZE TANGERINEIRAS NAS CONDIÇÕES EDAFOCLIMÁTICAS DE CRUZ DAS ALMAS, BA	97
	RESUMO	97
	ABSTRACT	98
7.1	INTRODUÇÃO	100
7.2	MATERIAL E MÉTODO	101

7.2.1.	COLETA DO MATERIAL E EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL	101
7.2.2.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	102
7.2.3.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	103
7.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
7.4.	CONCLUSÕES	115
7.5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
8.	CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE TANGERINEIRAS <i>CITRUS RETICULATA</i> BLANCO E HÍBRIDOS	119
	RESUMO	119
	ABSTRACT	120
8.1	INTRODUÇÃO	122
8.2	MATERIAL E MÉTODO	123
8.2.1.	COLETA DO MATERIAL E EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL	123
8.2.2.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	124
8.2.3.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	125
8.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	129
8.4.	CONCLUSÕES	145
8.5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
9.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	149



## ÍNDICE DE TABELAS

TABELAS		PÁGINA
TABELA 1.	COMPOSIÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE “PETITGRAIN” DE CITROS, EXTRAÍDOS EM LABORATÓRIOS COM SEUS VALORES DE PORCENTAGENS MÁXIMAS ENCONTRADOS NAS ESPÉCIES. ADAPTADA DE DUGO ET AL (2010).	36
	CAPÍTULO I CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE TANGERINEIRAS 'SUNKI' [ <i>CITRUS SUNKI</i> (HAYATA) HORT. EX TANAKA], 'CLEÓPATRA' ( <i>C. RESHNI</i> HORT. EX. TANAKA) E HÍBRIDOS	53
TABELA 1	RELAÇÃO DE ACESSOS DE TANGERINEIRAS, DENOMINAÇÃO E PROCEDÊNCIA DAS FOLHAS COLHIDAS PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL NO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA.	60
TABELA 2.	PORCENTAGEM RELATIVA DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DO ÓLEO ESSENCIAL EM FOLHAS DE ACESSOS DE <i>C. SUNKI</i> , <i>C. RESHNI</i> E HÍBRIDOS, DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS (BAG CITROS) DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, BA.	63
TABELA 3.	PESO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DO ÓLEO ESSENCIAL COM SOMA MAIOR QUE 5, NA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS.	70
	CAPÍTULO II CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE YANGERINAS CLEMENTINA ( <i>CITRUS CLEMENTINA</i> HORT. EX TANAKA) E SEUS HÍBRIDOS	75
TABELA 1	RELAÇÃO DE ACESSOS DE TANGERINEIRAS, DENOMINAÇÃO E PROCEDÊNCIA DAS FOLHAS COLHIDAS PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL NO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA	82
TABELA 2	PORCENTAGEM RELATIVA DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DO ÓLEO ESSENCIAL EM FOLHAS DE ACESSOS DE <i>CITRUS CLEMETINA</i> E HÍBRIDOS, DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS (BAG) DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, BA.	84
TABELA 3.	PESO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DO ÓLEO ESSENCIAL COM SOMA MAIOR QUE 10, NA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS.	91
	CAPÍTULO III CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE ONZE ACESSOS NAS CONDIÇÕES EDAFOCLIMÁTICAS DE CRUZ DAS ALMAS, BA.	96
TABELA 1	RELAÇÃO DE ACESSOS DE TANGERINEIRAS, DENOMINAÇÃO E PROCEDÊNCIA DAS FOLHAS COLHIDAS PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL NO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA	104
TABELA 2	PORCENTAGEM RELATIVA DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DO ÓLEO ESSENCIAL EM FOLHAS DE ACESSOS DE <i>CITRUS UNSHIU</i> MARCOW., <i>C. TANGERINA</i> TANAKA, <i>C. NOBILIS</i> ANDREWS, <i>C. NOBILIS</i> X <i>C. DELICIOSA</i> TEN., <i>C. OLEOCARPA</i>	107

	HORT. EX. TANAKA E C. <i>TEMPLE</i> HORT. EX. YU. TANAKA X C. <i>SINENSIS</i> (L.) OSBECK. , DO BANCO DE GERMOPLASMA DE CITROS (BCG) DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, BA.	
TABELA 3.	PESO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DO ÓLEO ESSENCIAL COM SOMA MAIOR QUE 10, NA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS.	114
	CAPÍTULO IV CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE ACESSOS DE <i>CITRUS RETICULATA</i> BLANCO E HÍBRIDOS.	118
TABELA 1	RELAÇÃO DE ACESSOS DE TANGERINEIRAS, DENOMINAÇÃO E PROCEDÊNCIA DAS FOLHAS COLHIDAS PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL NO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA	126
TABELA 2.	PORCENTAGEM RELATIVA DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DO ÓLEO ESSENCIAL EM FOLHAS DE ACESSOS DE <i>CITRUS RETICULATA</i> E HÍBRIDOS, DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS (BAG CITROS) DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, BA	130
TABELA 3.	PESO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DO ÓLEO ESSENCIAL COM SOMA MAIOR QUE 100, NA SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS.	144

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURAS		PÁGINA
FIGURA 1	ILUSTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS GENÓTIPOS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS. TANGERINEIRA ‘SUNKI’ (A=ÁRVORE; B=FOLHAS; C= FRUTOS); TANGERINEIRA ‘CLEÓPATRA’ (D=ÁRVORE; E=FOLHAS; F= FRUTOS).	24
FIGURA 2	ILUSTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS GENÓTIPOS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS. TANGERINEIRA ‘CLEMENTINA’ (A=FOLHAS; B, C=FRUTOS); HÍBRIDO TANGERINEIRA-TANGELO ‘PAGE’ (D=ÁRVORE; E=FOLHAS; F= FRUTOS); TANGELO ‘ROBINSON’ (G=ÁRVORE; H=FOLHAS; I=FRUTOS).	25
FIGURA 2.1	ILUSTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS GENÓTIPOS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS. TANGELO ‘NOVA’ (A=ÁRVORE; B=FOLHAS; C= FRUTOS); HÍBRIDO TANGERINEIRA ‘PEARL’ (D=ÁRVORE; E=FOLHAS; F= FRUTOS).	26
FIGURA 3.	ILUSTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS GENÓTIPOS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS. TANGERINEIRA ‘SATSUMA’ (A=FOLHAS; B, C=FRUTOS); TANGERINEIRA ‘DANCY’ (D=ÁRVORE; E=FOLHAS; F= FRUTOS); TANGERINEIRA ‘KING’ (G=ÁRVORE; H=FOLHAS; I= FRUTOS).	27
FIGURA 4.	ILUSTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS GENÓTIPOS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS. TANGERINEIRA ‘PONKAN’ (A=ÁRVORE; B=FOLHAS; C= FRUTOS); TANGERINEIRA ‘CRAVO’ (D=ÁRVORE; E=FOLHAS; F= FRUTOS); TANGERINEIRA ‘SUN CHU SHA’ (G=ÁRVORE; H=FOLHAS; I= FRUTOS).	28
FIGURA 4.1	ILUSTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS GENÓTIPOS DE TANGERINEIRAS E HÍBRIDOS. TANGELO ‘ORLANDO’ (A=ÁRVORE; B=FOLHAS; C= FRUTOS); TANGOR ‘DWEET’ (D=ÁRVORE; E=FOLHAS; F= FRUTOS); TANGOR ‘MURCOTT’ (G=ÁRVORE; H=FOLHAS; I= FRUTOS).	29
FIGURA 5	FORMAS ESTRUTURAIS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS PRESENTES NO “PETITGRAIN” DE <i>CITRUS</i> .	44
	CAPÍTULO I CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE ACESSOS SUNKI [ <i>CITRUS SUNKI</i> (HAYATA) HORT. EX TANAKA], CLEÓPATRA ( <i>C. RESHNI</i> HORT. EX. TANAKA) E HÍBRIDOS	53
FIGURA 1.	SOMA DOS VALORES DE CADA CONSTITUINTE QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DOS ACESSOS DE <i>CITRUS SUNKI</i> (HAYATA) HOT. EX. TANAKA, <i>C. RESHNI</i> HORT. EX. TANAKA E HÍBRIDOS DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA. A LINHA VERTICAL REPRESENTA A SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SOMATÓRIO SUPERIOR A 5, PARA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.	67
FIGURA 2.	ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS CONSTITUITES QUÍMICOS DOS ÓLEOS ESSENCIAS DE FOLHAS DE ACESSOS RELACIONADOS ÀS TANGERINEIRAS ‘SUNKI’ [ <i>CITRUS SUNKI</i> (HAYATA) HORT. EX. TANAKA] E CLEÓPATRA [ <i>C. RESHNI</i> ) HORT. EX. TANAKA] PRESENTES NO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA.	68
	CAPÍTULO II CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL	75

	DE FOLHAS DE ACESSOS CLEMENTINA ( <i>CITRUS CLEMENTINA</i> HORT. EX TANAKA) E SEUS HÍBRIDOS	
FIGURA 1.	SOMA DOS VALORES DE CADA CONSTITUINTE QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DOS ACESSOS DE <i>CITRUS CLEMENTINA</i> HORT. EX. TANAKA E HIBRIDOS DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA. A LINHA VERTICAL REPRESENTA A SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SOMATÓRIO SUPERIOR A 10, PARA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.	88
FIGURA 2.	ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS CONSTITUITES QUÍMICOS DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE FOLHAS DE ACESSOS DE <i>C. CLEMENTINA</i> HORT. EX. TANAKA E HÍBRIDOS, DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA.	89
	CAPÍTULO III CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE ONZE ACESSOS NAS CONDIÇÕES EDAFOCLIMÁTICAS DE CRUZ DAS ALMAS, BA	96
FIGURA 1	SOMA DOS VALORES DE CADA CONSTITUINTE QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DOS ACESSOS DE <i>CITRUS UNSHIU</i> MARCOW., <i>C. TANGERINA</i> TANAKA, <i>C. NOBILIS</i> ANDREWS, <i>C. NOBILIS X C. DELICIOSA</i> TEN., <i>C. OLEOCARPA</i> HORT. EX. TANAKA E <i>C. TEMPLE</i> HORT. EX. YU. TANAKA X <i>C. SINENSIS</i> (L.) OSBECK. DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, BA. A LINHA VERTICAL REPRESENTA A SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS COM SOMATÓRIO SUPERIOR A 10, PARA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.	111
FIGURA 2.	ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS CONSTITUITES QUÍMICOS DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE FOLHAS DE ACESSOS <i>CITRUS UNSHIU</i> MARCOW., <i>C. TANGERINA</i> TANAKA, <i>C. NOBILIS</i> ANDREWS, <i>C. NOBILIS X C. DELICIOSA</i> TEN., <i>C. OLEOCARPA</i> HORT. EX. TANAKA E <i>C. TEMPLE</i> HORT. EX. YU. TANAKA X <i>C. SINENSIS</i> (L.) OSBECK. DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, BA.	112
	CAPÍTULO IV CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE ACESSOS DE <i>CITRUS RETICULATA</i> BLANCO E HÍBRIDOS	118
FIGURA 1.	SOMA DOS VALORES DE CADA CONSTITUINTE QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DOS ACESSOS DE <i>CITRUS RETICULATA</i> BLANCO E HÍBRIDOS DO BANCO DE GERMOPLASMA DE CITROS (BCG) DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA.	141
FIGURA 2.	ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS CONSTITUITES QUÍMICOS DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE FOLHAS DE ACESSOS DE <i>C. RETICULATA</i> BLANCO E HÍBRIDOS, DO BANCO ATIVO DE GERMOPLASMA DE CITROS DA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, CRUZ DAS ALMAS, BA.	142

## RESUMO

As tangerineiras estão entre os citros mais importantes para o consumo in natura, além de algumas espécies serem utilizadas como porta-enxertos ou mesmo como ornamentais. O número de espécies classificadas como tangerineiras englobam grande diversidade de características morfológicas, refletindo grande diversidade genética. Os citros são plantas ricas em óleos essenciais (OE), utilizados por indústrias cosméticas, alimentícias, farmacêuticas, em produtos de higiene e limpeza, na agroquímica e na indústria de tinta. A composição de óleos essenciais nas folhas e nos frutos de espécies de citros é variável com as características genéticas de cada material, sendo que a seleção de genótipos pode influenciar positivamente no teor e qualidade do óleo essencial. A Embrapa Mandioca e Fruticultura mantêm um Banco Ativo de Germoplasma de Citros (BAG Citros), com cerca de 800 acessos, visando o melhoramento genético com ênfase no desenvolvimento de variedades adaptadas a ambientes sujeitos a estresse biótico e abiótico e com alta eficiência produtiva. O objetivo do trabalho foi caracterizar quimicamente a composição do óleo essencial de 71 acessos de tangerineiras do BAG Citros, obtido a partir da hidrodestilação de folhas secas identificados por cromatografia a gás associada a espectro de massa. Análise de Componentes Principais (ACP) utilizando o método de fatorização HJ-simetric foi utilizada para medir a relação entre acessos e constituintes. O trabalho foi dividido em quatro capítulos, onde em cada capítulo foram observados os principais grupos, conforme as características químicas dos componentes do óleo essencial. O objetivo do trabalho e caracterizar quimicamente o OE extraído de folhas dos acessos estudados. O rendimento do óleo essencial observado variou de 0,01% a 1,27 %, sendo que o maior rendimento foi do acesso BGC 562 (híbrido de tangerineira 'Sunki' C12080) e o menor do BGC 208 (tangerineira *C. reticulata* Pi 600603). Do total de 71 acessos avaliados do BAG, 13,7% apresentam teores de OE acima de 0,5%, destacando-se os acessos BGC 562 (híbrido de 'Sunki' C12080 com 1,27%), BGC 227 (tangerineira 'Sanguine' com 0,9%), BGC 188/189 (tangerineira 'Cleópatra' com 0,86%), BGC 566 (tangerineira 'Sunki Maravilha' Clone 02 com 0,79%), BGC 018 (tangerineira 'Clementina' com 0,66%), BGC 235 (tangerineira 'Tanjaroa 3t.S1' com 0,61%), BGC 030 (tangelo

'Nova' com 0,56%), BGC 019 (tangerineira 'Clementina' comum) e BGC 209 (tangerineira *C. reticulata* Pi 600654 com 0,54%) e BGC 585 (tangerineira 'Dancy' – CRC, com 0,53%). O total de componentes químicos encontrado no óleo essencial variou de 72 a 55, com uma porcentagem identificada de 98,7% a 60,9% do total. Os dois principais componentes de óleo essencial em tangerineiras foram sabineno e linalol. Os constituintes químicos que tiveram maior rendimento no óleo essencial (em g Constituinte/kg folhas secas) nas folhas dos acessos foram sabineno (3 g/kg) no acesso BGC 188/189 ('Cleópatra'), linalol (2,8 g/kg) no acesso BGC 227 (tangerineira 'Sanguine'),  $\gamma$ -terpineno (2,8 g/kg) no acesso BGC 562 (híbrido de 'Sunki' C12080), limoneno (2,11 g/kg) no acesso BGC 568 ('Sunki' x *C. macrophylla* Wester,  $\beta$ -pineno (1,91 g/kg), no acesso BGC 566 ('Sunki Maravilha clone 2), nerol (2,8 g/kg) e p-cimeno (1,92 g/kg) no acesso BGC 562 (híbrido de 'Sunki' C12080). A Análise de Componentes Principais possibilitou uma separação dos acessos de diferentes perfis químicos, permitindo a formação de grupamentos.

**Palavras-chave:** *Citrus spp.*, Recursos Genéticos, Perfil Químico, Análise de componentes Principais.

## ABSTRACT

The mandarin are the most important citrus for fresh consumption, besides being used as rootstocks or as ornamentals. The number of species that are classified as mandarin encompass a great diversity of morphological characteristics, reflecting a high genetic variability. The citrus plants are rich in essential oils, which are used for cosmetic, food, pharmaceutical, hygiene and cleaning products, and in the agrochemical and paint industry. The composition of essential oils in the leaves and fruits of Citrus species is variable with the genetic characteristics of each material, and the hybrid selection can positively influence the content and quality of essential oil. Embrapa Cassava and Tropical Fruits maintain a Germplasm Bank of Citrus, with about 813 accessions, targeting the breeding and development of adapted varieties with different characteristics for Brazilian citrus growers. The present study evaluated the essential oil composition of different accessions of tangerines BAG - Citrus, obtained from steam

distillation of dried leaves and identified by gas chromatography coupled with mass spectrometry. Principal Component Analysis using the method of factorization HJ-symmetric, was used to measure the relationship between accessions and constituents. The work was divided into four chapters, where each chapter was observed major groups according to the chemical characteristics of the components of the essential oil. The aim of this study and characterize chemically extracted OE leaves of accessions. The essential oil yield observed ranged from 1.27 to 0.01%, and the highest values was found in accession BGC 562 ('Sunki' Hybrid C12080) and the lowest in BGC 208 (*C. reticulata* tangerine PI 600603). Of the total of 71 accessions of BAG, 13.7% had levels of OE above 0.5%, highlighting the accessions BGC 562 ('Sunki' hybrid C12080 with 1.27%), BGC 227 (Tangerineira Sanguine with 0.9%), BGC 188/189 (Cleópatra with 0.86%), BGC 566 (Sunki Maravilha Clone 02 with 0.79%), BGC 018 (Tangerine Clementina with 0.66%), BGC 235 (Tangerine Tanjaroa 3t.S1 with 0.61%), BGC 030 (Tangeleiro Nova with 0.56%), BGC 019 (Tangerine Common Clementina) and BGC 209 (Tangerine *C. reticulata* Pi 600654 with 0,54%), and BGC 585 (Tangerine Dancy – CRC with 0.53%). The total chemical components found in essential oils ranged from 72 to 55 identified by a percentage from 98.7 to 60.9% of the total. The two main components of essential oils in mandarins were sabinene and linalool. The chemical constituents that have higher yield in essential oil (in Constituent g / kg dry leaves) in the leaves of accessions were sabinene (3 g / kg) in access BGC 188/189 (Cleopatra), linalool (2.8 g / kg) access BGC 227 (mandarin Sanguine),  $\gamma$ -terpinene (2.8 g / kg) in access BGC 562 (hybrid 'SxC' C12080), limonene (2.11 g / kg) in access BGC 568 ('SxC' *C. Wester macrophilla* x),  $\beta$ -pinene (1.91 g / kg) in the access BGC 566 ("Marvel SxC clone 2), nerol (2.8 g / kg) and p-cymene (1.92 g / kg ) access access BGC 562 (hybrid 'SxC' C12080). The PCA allowed a separation of accessions of different chemical profiles, enabling the formation of Groups.

**Key Word: Citrus spp., Genetic Resources, Chemical Profile, Principal Component Analysis.**

## 1. INTRODUÇÃO

A citricultura é o ramo que mais se destaca na fruticultura mundial, o que faz dos citros as frutas mais produzidas no mundo. O cultivo dos citros foi introduzido no Brasil ainda no período colonial, e desde então passou a ter grande importância nos hábitos de consumo de nossa população. Porém, o País iniciou seu avanço rumo à liderança mundial na produção de laranjas doces [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck] somente a partir de 1960, e desde meados dos anos 80 assume a primeira posição na produção dessa fruta (COUTO *et al.*, 2010; RODRIGUES e VIÉGAS, 1980). Os citros, principalmente laranjas doces e tangerinas (diversas espécies), fazem parte da dieta dos brasileiros. Além de serem importante fonte de vitaminas e fibras, as frutas cítricas recentemente vêm sendo reconhecidas por conter metabólitos secundários incluindo antioxidantes como ácido ascórbico, compostos fenólicos, flavonoides e limonoides, que são importantes para a nutrição humana (JAYAPRAKASHA e PATIL, 2007; COUTO *et al.*, 2010).

O Brasil é o maior produtor de citros de acordo com os dados da FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), seguido por Estados Unidos, Índia, China, México e Espanha. Esses países têm aproximadamente 71% da produção mundial de citros e o Brasil tem 29,3% muito acima do segundo colocado que produz 12,1% do total (FAO, 2012). A produção mundial de laranja doces na safra 2010/11 foi de 53.791.000 toneladas, da qual o Brasil tem 37,5% da produção seguido por Estados Unidos com 14,8%, União Européia com 10,2% e Egito com 7,6%, totalizando 70,1% dessa produção global (AGRIANUAL, 2012). A produção mundial de tangerinas é 62,6% menor que a de laranjas (AGRIANUAL, 2012), onde os maiores produtores são China, Espanha, Brasil, Japão e Turquia, totalizando aproximadamente 70% da produção mundial (EMBRAPA, 2013). O Brasil produz 1.094.429 toneladas de tangerinas numa área de 54.814 hectares, com produção média de 19,9 t/ha, e os maiores estados produtores são: São Paulo (37,9%), Paraná (24,8%), Rio Grande do Sul (13,4%) e Minas Gerais (12,1%), num total de 88,2 da produção nacional (AGRIANUAL, 2012).

A cultura dos citros, no Brasil, oferece para o mercado nacional e internacional, diversos produtos, desde a fruta in natura, passando pelos diversos tipos de sucos cítricos. Referindo-se aos óleos essenciais (OEs), dentre aqueles provenientes da



prensagem do pericarpo dos frutos, são uma mistura de compostos voláteis e consistem principalmente de monoterpenos, que possuem altos níveis de insaturação e são geralmente instáveis, devido a muitos fatores, tais como luz, calor, oxidação e hidratação. Um dos principais constituintes dos óleos essenciais de citros é o limoneno, que é utilizado como matéria-prima para a obtenção de solventes, tintas, resinas e plásticos (CRAVEIRO et al., 1981; FERHAT et al., 2005), além do uso na formulação de fragrâncias e como complemento para a ração animal. De modo geral os OEs cítricos são usados em muitos produtos como os alimentos, bebidas, cosméticos e medicamentos, como agentes aromatizantes, bem como para aromoterapia. São utilizados também como germicidas, inseticida, antioxidantes e anticancerígenos (FERHAT et al., 2005; GUENTHER, 1948). O Brasil tem lugar de destaque na produção de óleo essencial de citros, ao lado da Índia, China e Indonésia, que são considerados os quatro grandes produtores mundiais. A posição do Brasil deve-se ao fato dos óleos essenciais de cítricos, serem subprodutos da indústria de suco. Uma das maiores indústria produtora de OE no Brasil, a Dierberger que produz e beneficia, e estão entre os principais OE produzidos pela empresa são os de mandarina (35-40 t/ano), limão siciliano [*Citrus limon* (L.) Burm. f.] (5-10 t/ano), laranja azeda [*C. aurantium* L. **Osbeck**] (10-12 t/ano) e limão Taiti [*C. latifolia* (Yu. Tanaka) Tanaka] (3-5 t/ano). Quanto à exportação brasileira nos anos de 2005 a 2008, o montante foi de 119.772 t, havendo domínio total dos OE oriundos da indústria cítrica, representando acima de 95% dessas exportações. O principal responsável OE de laranja, que responde por 93% das exportações financeiras. O limoneno é o principal produto obtido do beneficiamento de OE no Brasil. No período, foram exportados 427 t de limoneno, 70% para a União Européia (UE). Suas principais aplicações são para produtos de limpeza e como solvente. (BIZZO et al., 2009).

Óleos essenciais de “petitgrain” são obtidos por destilação a vapor das folhas, brotos e pequenos ramos de diferentes espécies de citros. Devido às suas propriedades de odor e cor o “petitgrain” da laranja ‘Amarga’ (*C. aurantium*) é o mais importante e mais apreciado entre esses óleos. Ele é produzido principalmente nos países do Mediterrâneo e no Paraguai. Os óleos essenciais produzidos na região do Mediterrâneo apresentam melhores propriedades de odor em comparação com os produzidos no Paraguai. Já os óleos de “petitgrain” de limão e tangerinas são produzidos em pequenas quantidades, quase que exclusivamente na Itália. No entanto, pequenas quantidades

desse óleo são raramente encontradas no mercado. Na última década, a informação sobre “petitgrain” industrial é muito limitada. Grande parte das extrações são em laboratórios de pesquisas, obtidas por meio de destilação ou de extração com solvente (DUGO *et al.*, 2011).

A Embrapa Mandioca e Fruticultura, a partir dos anos 80 iniciou um trabalho de melhoramento genético dirigido especialmente à obtenção de citros adaptados às condições brasileiras de cultivos com ênfase em regiões tropicais (PASSOS *et al.*, 2007), e com base nesse material e com intenção de se conhecer melhor os óleos essenciais extraídos exclusivamente de folhas, buscou-se a caracterização química de espécies de tangerineiras e híbridos do Banco Ativo de Germoplasma de Citros (BAG – CITROS) dessa unidade de pesquisas.

## HIPÓTESE

Folhas de diferentes genótipos de citros apresentam variabilidade no teor e composição de óleos essenciais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Caracterizar quimicamente o óleo essencial em diferentes genótipos de Citros do Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura.

### 2.2. Objetivos Específicos

1. Caracterização química do óleo essencial de folhas de tangerineiras ‘Sunki’ [*Citrus sunki* (Hayata) hort. ex Tanaka], ‘Cleópatra’ (*C. reshni* hort. ex. Tanaka) e híbridos;

2. Caracterização química do óleo essencial de folhas de tangerineiras ‘Clementinas’ (*C. clementina* hort. ex Tanaka) e seus híbridos.

3. Caracterização química do óleo essencial de folhas de tangerineiras variadas (*C. unshiu* Marcow., *C. tangerina* Tanaka, *C. nobilis* Andrews e híbrido, *C. oleocarpa* hort. ex Tanaka e *C. temple* x *C. sinensis*)<sup>1</sup>.

4. Caracterização química do óleo essencial de folhas de tangerineiras do grupo *C. reticulata* Blanco e híbridos.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Aspectos históricos e botânicos

No Brasil, os citros devem ter sido introduzidos no Estado da Bahia, nos primórdios do descobrimento, tendo em vista que no ano 1567 as laranjeiras em produção já eram descritas. Já havia referências da existência no sul do Estado de São Paulo em 1540 (KOLLER, 1994).

NEVES *et al.* (2013), num trabalho extenso, relata a história da citricultura, sendo a laranja o principal responsável pois encontrou no país melhores condições para vegetar e produzir do que nas próprias regiões do centro de origem, expandindo-se por todo o território brasileiro. A citricultura destacou-se em vários estados, porém foi a partir da década de 1920 que se criou o primeiro núcleo citrícola nacional nos arredores de Nova Iguaçu, Estado do Rio de Janeiro e iniciou-se as exportações de laranjas para a Argentina, Inglaterra e alguns outros países europeus. Após essa fase, a cultura seguiu os caminhos da cafeicultura, que sofria uma significativa retração da área plantada em função da geada em 1918, da crise financeira mundial, da seca na década de 1920 e da infestação com nematóides. A cultura migrou para a região do Vale do Paraíba no interior paulista na década de 1940, tornando-se uma opção para substituir o café na região de Limeira, chegando posteriormente a Araraquara em 1950 e em Bebedouro ao final da década, ganhando cada vez mais espaço nas novas fronteiras ao norte e noroeste do Estado de São Paulo. O desenvolvimento tecnológico pelos órgãos governamentais ligados ao setor proporcionou o avanço e a consolidação da atividade, permitindo que a citricultura vivesse um período de plena expansão e ganhasse importância econômica. Desde a criação do núcleo citrícola em 1920 até 1940, quando teve início a Segunda Guerra Mundial, a produção de laranjas no Brasil havia crescido mais de dez vezes. Apesar dos avanços, o setor passou por um momento crítico durante a guerra, quando a

demanda pelas exportações de laranja caiu drasticamente. A recuperação das exportações de laranja ocorreu aos poucos durante o pós-guerra, porém era insuficiente para absorver toda a quantidade disponível a cada safra. Como o mercado interno era pouco desenvolvido, a ideia de industrialização do excedente ganhou adeptos.

Em 1959, instalou-se a primeira fábrica de suco concentrado no Brasil e não demorou para que surgissem outras. Atualmente existem 1.178 máquinas extratoras instaladas no País, sendo que 1.061 estão localizadas no Estado de São Paulo, 72 estão no sul e 45 no nordeste. O grande propulsor do crescimento da indústria cítrica brasileira foi a geada que atingiu em 1962 os pomares da Flórida, nos Estados Unidos, até então os maiores produtores mundiais de laranja e de suco (NEVES *et al.*, 2013).

A consolidação da indústria brasileira ocorreu definitivamente após as geadas que voltaram a castigar há Flórida nos anos entre 1977 e 1989, causando perdas significativas na produção americana de laranja, além de uma severa diminuição de conteúdo de suco na fruta em razão do congelamento das células e polpa da laranja, e a morte de milhares de árvores por causa da queda de temperatura. A partir desse ponto as exportações de suco brasileiro se firmaram e a indústria nacional entrou em franca expansão. Este fato fez com que o Brasil se tornasse o maior produtor mundial de laranjas na década de 1980, superando os Estados Unidos em produção e em tecnologia de citros. Foi um período marcado pela implantação acelerada de novos pomares em São Paulo, com expansão da área cultivada, e pela entrada de milhares de novos produtores. As frutas cítricas, que em muitos mercados são consideradas artigo de luxo, passaram a ser consumidas por brasileiros de todas as classes sociais. Na década de 1990, o parque citrícola da Flórida se recuperou migrando seu eixo central para regiões de temperaturas mais elevadas e com alto nível tecnológico. A produção do Estado da Flórida, voltou ao ápice em 1997/98, com 244 milhões de caixas de laranja. A retomada da produção da Flórida e a explosão no crescimento da citricultura paulista, somados às modestas taxas de crescimento do consumo, de 2% a 3% ao ano, resultaram em excedentes de suco de laranja. A elevação dos estoques das indústrias brasileira, floridiana e europeia levou à desvalorização do suco, tanto no mercado futuro quanto no físico, derrubando o preço da laranja na Flórida, no Brasil e no Mediterrâneo. O preço do suco de laranja voltou a subir por causa de três furacões em 2004 e um em 2005 que assolaram o Estado da Flórida e que facilitou a dispersão do cancro cítrico para o coração do cinturão citrícola americano. Este fato pressionou para cima os preços no mercado físico do suco de laranja na Europa e Ásia, que já configuravam como os

maiores compradores da produção nacional, proporcionado à citricultura paulista e da flórida um novo ciclo de alta de preços da fruta para processamento industrial (NEVES *et al.*, 2013).

Em 2009/10, após uma queda significativa no preço do suco de laranja, reflexo da crise mundial de 2008 que alterou o comportamento do consumidor, observou-se uma melhora nos preços em função da redução da produção nas duas principais regiões citrícolas do mundo. Em 2009/10, a produção brasileira foi de 397 milhões de caixas de laranja, com exportações em 2009 na ordem de 2,9 milhões de toneladas, sendo 1.129 mil toneladas de FCOJ (suco concentrado de laranja), 939 mil toneladas de NFC (suco de laranja não concentrado) e 851 mil toneladas de subprodutos derivados da laranja (NEVES *et al.*, 2013).

No Brasil, a produção de citros ocorre principalmente no Estado de São Paulo, onde se encontram cerca de 85% da produção brasileira de laranjas (14,8 milhões t; 700 mil ha); também, na ordem de aproximadamente 1,5 milhão t, destaca-se a produção de lima ácida ‘Tahiti’ e tangerinas, como a ‘Ponkan’ e o tangor ‘Murcott’. Outros estados como Bahia, Minas Gerais, Pará, Paraná e Rio Grande do Sul contribuem para o agronegócio dos citros com a produção, principalmente, de laranjas, tangerinas e ‘Tahiti’ (LOPES *et al.*, 2011). Entre os produtos cítricos, a área de laranja representa cerca de 55%, o que consolida essa cultura como a principal na citricultura. Entretanto, esse percentual já foi maior, em 1979 era de 65%. Nos polos citrícolas da Califórnia, do Mediterrâneo e da Ásia, ano após ano, a laranja vem perdendo espaço em relação aos outros cítricos, principalmente para as tangerinas que, em função da facilidade de serem descascadas e consumidas, tornaram-se mais valorizadas pelos consumidores de fruta in natura. No mundo, dados dos últimos dez anos mostram que o crescimento da área de laranja foi de 13%, enquanto a de tangerina aumentou em 30%. Na safra 2008/09 o faturamento das *packings houses* com fruta in natura foi de US\$ 1,8 bilhão, sendo 96% no mercado interno. No atacado, o faturamento ficou em US\$ 1,7 bilhão. No varejo, o faturamento totalizou US\$ 3,8 bilhões, sendo 58% referentes à venda de laranja, 17% de limão/lima ácida e 25% de tangerina. Apesar da queda acentuada nos últimos anos e dos poucos comentários a respeito do fato, o valor financeiro das exportações de citros in natura (laranja, limão/lima, tangerina e pomelo) equivale a cerca de 60% das exportações de manga ou 45% das de uva (NEVES *et al.*, 2013)

As variedades cítricas comerciais pertencem a diversas espécies da família Rutáceas, Subfamília Aurantioideae, tribo Aurantieae, subtribo Citrina e, principalmente,

ao gênero *Citrus*. As principais espécies são as laranjas doces, as tangerinas, os limões, as limas ácidas e os pomelos. Outras espécies de menor importância são a toranja, a lima doce, laranja azeda e a cidra (FERMINO, 1997, GRIN, 2013).

Na classificação botânica os Citros são classificadas como Espermatófitos, subdivisão das Angiospermas, classe das Dicotiledôneas, e família das Rutáceas, que possui 13 gêneros, sendo o gênero *Citrus* o que compreende as espécies *C. medica* L. (cidra), *C. limon* (L.) Burm. f. (limão verdadeiro), *C. aurantiifolia* (Christm.) Swingle (limas), *C. aurantium* L. (laranja azeda), *C. sinensis* (L.) Osbeck (laranja doce), *C. reticulata* Blanco (tangerinas), *C. maxima* (Burm.) Merr. (toranjas), *C. paradisi* Macfad. (pomelo) entre outros (AMARAL, 1982; GOMES, 1972; KOLLER, 1994, GRIN, 2013).

O grupo das tangerinas tem grande diversidade e é subdividido conforme as espécies. As flores são brancas, frutos geralmente oblatos, a casca e os gomos são mais soltos do que nas outras frutas cítricas (KOLLER, 1994), sendo o albedo substituído por um tecido fibroso e reticulato (KOLLER, 1994; SIMÃO, 1998). Essa é a razão pela qual são consumidos preferencialmente como frutas frescas.

Enquanto para cada grupo cítrico existe uma espécie, para as tangerinas são aceitas várias espécies (FERMINO, 1997). Segundo Hodgson (1967), a notável diversidade das tangerinas e a falta de estudos sobre este grupo é uma dificuldade no desenvolvimento de uma classificação hortícola satisfatória. Portanto, as tangerinas podem ser divididas nas seguintes classes: as ‘Satsumas’ (*C. unshiu* Marcow), que são de grande importância no Japão e consistem em muitas variedades; a King (*C. nobilis* Andrews), que têm uma importância considerável no sudeste da Ásia, mas que contêm algumas variedades; a tangerina ‘Mediterrâneo’ (*C. deliciosa* Ten.), que é de principal importância na bacia do Mediterrâneo; as tangerinas comuns (*C. reticulata*), que têm importância em todo o mundo e são representados por inúmeras variedades comerciais; e as tangerinas de pequenos frutos, que são de fundamental importância para o Oriente e consistem em muitas variedades, como exemplo o *C. sunki*, e pode-se incluir nos frutos de tangerinas os tangores sintéticos e naturais. O tangoreiro chamado templo é um dos tangor sintético, e os tangelos chamados Ugli, Calamondin e Rangpur do Oriente, este último incluindo as variedades Kusaie e Otaheite, estão entre os tangelos naturais (HODGSON, 1967, FERMINO, 1997).

Algumas também são utilizadas como porta-enxertos, como a ‘Sunki’ (*C. sunki*), a ‘Cleópatra’ (*C. reshni*) e a ‘Nasnaran’ (*C. amblycarpa* (Hassk.) Ochse), chamadas de micro tangerinas. Muitos híbridos entre espécies ou variedades de tangerinas e entre estas e outras espécies são freqüentemente utilizados como variedades dentro do grupo, como os tangelos (tangerina x pomelo) e tangores (tangerina x laranja doce) (FERMINO, 1997).

Embora, intimamente relacionadas, as tangerinas são claramente separados em vários grupos naturais. Grupo 1. Caracterizado por grandes flores, folhas e frutas, compreendem as espécies *C. nobilis*, *C. unshiu*, e *C. yatsushiro* hort. ex. Tanaka. Grupo 2. Compreende as espécies de *C. keraji* hort. ex. Tanaka, *C. oto* hort. ex Yu. Tanaka, e *C. tarogayo* hort. ex Yu. Tanaka com pequeno fruto, de cor amarela e originário de Okinawa e das ilhas Luchu. Grupo 3. Quatorze espécies são caracterizadas por pequenas flores e folhas e de médio a médio-grande frutos, é composto por *C. reticulata*, *C. deliciosa*, *C. tangerina*, *C. clementina*, *C. suhuiensis* hort. ex. Tanaka, *C. subcompressa* Tanaka, *C. paratangerina* hort. ex. Tanaka, *C. crenatifolia* Lush, *C. benikoji* hort. ex. Tanaka, *C. suavissima* hort. ex. Tanaka, *C. tardiferax* hort. ex. Tanaka, *C. genshokan* (Hayata) hort. ex. Tanaka, *C. platymamma* hort. ex. Tanaka e *C. succosa* hort. ex. Tanaka. Grupo 4. São constituídas por dez espécies: *C. tachibana* (Makino) Tanaka, *C. kinokuni* hort. ex. Tanaka, *C. sunki*, *C. reshni*, *C. indica* Tanaka, *C. erythroa* hort. ex. Tanaka, *C. ponki* (Hayata) hort. ex. Tanaka, *C. oleocarpa* hort. ex. Tanaka, *C. pseudosunki* hort. ex. Tanaka, e *C. tardiva* hort. ex. Shirai. Caracterizada por pequenas flores, folhas pequenas, mas estreita, e pequenos frutos. Grupo 5. São constituídas por seis espécies, caracterizadas por pequenas flores, folhas pequenas, mas amplo, e pequenos frutos que incluem as *C. depressa* Hayata, *C. amblycarpa* (Hassk.) Ochse, *C. leiocarpa* hort. ex. Tanaka, *C. tímida* hort. ex. Tanaka, *C. lycopersicaeformis* hort. ex Tanaka, e *C. hainanensis* Tanaka (Hodgson, 1967).

Os estudos com citros na Embrapa Mandioca e Fruticultura remontam ao início dos anos 50, com a introdução de uma pequena coleção, sendo que a partir dos anos 80, tendo como base o BAG Citros, com um grande número de acessos, iniciou-se um programa de melhoramento genético. A síntese de novas variedades com base nos recursos genéticos agrupados no BAG Citros é fundamental por permitir a inserção de genes em genótipo tradicionais, bem como pela preservação da diversidade das

espécies. Os acessos são mantidos no campo em parcelas de 2 a 12 plantas em sua maioria, compondo a segunda maior coleção de germoplasma do país. Atualmente com 800 acessos, inclui espécies, variedades e cultivares do gênero *Citrus* e afins; bem como híbridos interespecíficos e intergenéricos (PASSOS *et al.*, 2007).

O trabalho foi dividido em quatro capítulos, totalizando 71 plantas de tangerineiras e seus híbridos.

O primeiro capítulo compreende nove acessos das espécies de *C. sunki*, *C. reshni*, e os híbridos *C. sunki* x *C. macrophylla* Wester e *C. reshni* x *C. reticulata*.

O segundo capítulo engloba 11 acessos das espécies de *C. clementina*, *C. clementina* x (*Citrus tangerina* Tanaka x *Citrus paradisi* Macfad.), *C. clementina* x (*C. nobilis* x *C. deliciosa* Ten.), *C. clementina* x (*C. paradisi* Macfad. x *C. deliciosa*) e (*C. clementina* x *C. reticulata*) x *Citrus paradisi*.

O terceiro capítulo é composto 11 acessos das espécies de *C. unshiu*, *C. tangerina*, *C. nobilis*, *C. nobilis* x *C. deliciosa*, *C. oleocarpa* e *C. temple* hort. ex. Yu. Tanaka x *C. sinensis*.

O quarto capítulo engloba 40 acessos das espécies de *C. reticulata*, *C. reticulata* x *C. paradisi*, *C. reticulata* x *C. sinensis*, e (*C. reticulata* x *C. sinensis*) x *C. tangerina*.

A seguir, é apresentado uma descrição, baseada na literatura, das espécies do BAG Citros consideradas para este estudo; e suas respectivas variedades e híbridos.

#### A) *Citrus sunki* (Hayata) hort. ex Tanaka

A tangerina ‘Sunki’ e também conhecida como ‘Suenkat’ ou ‘Sunkat’ é considerada nativa da China e é um porta-enxerto amplamente empregado na China e Taiwan. É uma espécie de microtangerina, do sul da China, árvore de médio-pequeno porte, vertical, com coroa compacta. No primeiro ano do galho a superfície é glabra; no segundo ou terceiro ano o galho estriado; espinhos ausentes ou não persistente. As folhas são verde-pálido, quando esmagadas tem aroma cítrico, pecíolo foliar comprido, asas ausentes e se estiver presente são estreitas (adjacente à lâmina). A fruta apresenta uma forma mais ampla do que longa (oblato), de tamanho médio-pequeno e marcadamente deprimido em ambas as extremidades. A casca é muito fina e ligeiramente rugosa ou lisa, solta, e de cor amarelo, amarelo-alaranjado ou laranja, espessura média, brilhante e glândulas de óleo proeminentes. A casca tem aroma forte e picante distinto. O sabor da polpa é ácido (azedo), o fruto nunca se torna comestível. As sementes são de tamanho médio-grande, aspecto gordo, poliembriônicas, e tem



cotilédones verde-pálido. A planta tem suscetibilidade à Gomose e entra mais cedo em produção. A sua tolerância ao Declínio e ao vírus da tristeza é uma das razões da sua indicação para alguns locais. Em São Paulo, induz boa qualidade às variedades de copa de tangerinas, laranjas e pomelos nele enxertadas (HODGSON, 1967, FERMINO, 1997, FIGUEIREDO *et al*, 2009, CITRUS ID, 2013). A tangerineira ‘Sunki Tropical’ é indicada como porta-enxertos por Soares Filho *et al*. (2003).

B) *Citrus reshni* hort. ex Tanaka

Conhecida como ‘Cleópatra’, é originária da Índia, passando a ser utilizada a partir do início do século XIX como porta-enxerto. Esta espécie é a kichilichota ou billi da Índia ou a tangerina Cleópatra dos Estados Unidos, e é uma árvore atraente, de coroa compacta, simétrica e toda recoberta de folhas. No primeiro ano apresenta galho superfície lisa; no segundo ou terceiro ano o galho estriado na superfície; espinhos ausentes ou não-persistentes. Com pequenas folhas verde-escuras, pecíolo glabro, comprimento curto ou médio, asas estreitas (lâmina adjacente). Folhas de margem sem rodeios formas mais dentadas e quando esmagadas com aroma cítrico. O fruto é amarelo-laranja, laranja ou vermelho-laranja, pequeno, oblato, e altamente estreita no ápice, com casca fina e um pouco áspera. A textura da polpa é macia e succulenta e o sabor é ligeiramente ácido e doce. As sementes são pequenas, poliembriônicas, e possuem cotilédones verdes. Tolerantes às principais doenças e principalmente ao Declínio e ao vírus da tristeza. Quanto às condições do solo, adapta-se melhor a solos argilosos, mas com boa drenagem. Frutos bons a ótima qualidade às variedades de tangerinas, laranjas e pomelos quando nela enxertadas em São Paulo, podendo induzir frutos de menor tamanho. É um importante porta-enxerto nos Estados Unidos e em outros lugares é uma ornamental atraente e frutifica o ano todo (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

C) *Citrus clementina* hort. ex Tanaka

1) Tangerineira ‘Clementina’. Variedade do Norte Africano originou-se como um híbrido acidental em um plantio de mudas de tangerina, presumivelmente do mandarim Comum ou do Mediterrâneo, feita pelo missionário Rodier Clementeno, no jardim do orfanato da Péres du Saint-Esprit de Misserghin, uma pequena aldeia perto de Oran, na Argélia. Essa planta foi chamada de Clementine pela Sociedade de Horticultura de Argel. Mais recentemente, tentou-se refutar sua origem, e foi considerado que Clementina é de origem oriental, provavelmente chinesa, e por ser parecida à tangerina Canton. Mas em 2002 cientistas que trabalham na Córsega, no

Instituto Nacional Francês de Pesquisa Agrícola (INRA) ao estudar seus cromossomos concluíram ser um híbrido do mandarim Mediterrâneo e de uma laranja doce, e mantiveram a primeira versão de sua origem.

Árvore de porte médio, densa folhagem, coroa compacta e ereta. Primeiro ano galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano é estriado na superfície; espinhos ausentes ou não persistentes. Folhas muito variáveis em tamanho, um pouco lanceoladas em forma, com pecíolo glabro, comprimento curto ou médio, asas ausente, se presentes são estreita e junto à lâmina, e quando esmagadas com aroma doce, picante de tangerina. Tamanho do fruto variável, de médio a pequeno; forma igualmente bastante variável, de globosa a oblongo e às vezes piriforme, desenvolvendo uma gola (pescoço) geralmente arredondado, deprimido no ápice e umbigo pequeno ou ausente. A casca de media espessura; moderadamente firme e aderente, mas facilmente destacável depois de madura, de superfície lisa e brilhante, mas um pouco áspera por causa das glândulas de óleo proeminentes; cor casca amarelo, amarelo-alaranjado, laranja ou vermelho-laranja. Segmentos de 8-12, um pouco aderente; eixo médio e aberto. polpa de cor laranja intenso, succulento; sabor doce; pouco ácido e aromático. Poucas a médio número de sementes (dependendo da polinização cruzada), monoembriônicas, e cotilédones verdes (alguns brancos) (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

2) Tangerineira ‘Clementina Comum’. Coroa compacta e ereta. Primeiro ano galho com aspecto glabro; segundo ou terceiro ano galho estriado na superfície; espinhos ausentes ou não persistente e árvore resistente ao frio. Pecíolo glabro e curto, asas ausente, se estiver presente, estreita, adjacente à lâmina. Folhas com margem sem rodeios (um pouco lanceoladas) e quando esmagada com aroma cítrico. Fruta de formato amplo e largo, casca amarelo-alaranjado, laranja ou vermelho-laranja, casca com textura ligeiramente rugosa , firme umbigo ausente, polpa de cor laranja, gosto ácido e doce (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

3) Tangerineira ‘Clementina de Nules’. É uma mutação da Clementina. Frutos com diâmetro médio de 60 mm e peso entre 100 e 120 g. Casca de cor mais pálida que da clementina; frutos sem sementes; maturação em novembro a dezembro; frutos resistentes ao transporte. Árvores de grande desenvolvimento e de boa produtividade (AMARAL, 1982).

4) Tangerineira ‘Clementina Pearl’. Essa tangerineira foi lançada em 1940 é pouco atraente e muito pequena , mas é boa para locais de clima mais quentes, indicado para plantio não comercial. A árvore tem coroa compacta e ereta. Primeiro ano galho

superfície pubescente; segundo ou terceiro ano os galhos são estriado na superfície; espinhos ausentes ou não persistentes; asas estreitas, ao lado da lâmina. Folhas de margem dentada, e ápice fracamente conduplicada. Aroma de tangerina quando as folhas são esmagadas. Fruta ampla no comprimento, tamanho pequeno-médio, casca verde-amarelo, amarelo, amarelo-alaranjado ou de laranja, textura da casca ligeiramente rugosa e aderente, firme e umbigo ausente, a polpa suculenta de sabor ácido-doce (CITRUS ID, 2013).

D) *Citrus clementina* x (*Citrus tangerina* Tanaka x *Citrus paradisi* Macfad.)

1) Híbrido ‘Tangerineira-Tangelo Page’. Fruto do que tem considerável semelhança com uma laranja doce, amadurecimento precoce, e uma variedade de alta qualidade, originado de um tangelo Minneola X Clementina. Page foi descrito e lançado em 1963 na Estação de Campo de Horticultura EUA, Orlando, Florida. Ele é recomendado para condições de Florida, e do fruto pode ser indesejavelmente pequeno em climas áridos. Embora oficialmente lançado como uma laranja, tecnicamente falando esta variedade do grupo de híbrido tangelo, desde a sua filiação é de três quartos de tangerina e um quarto de toranja. Árvore moderadamente vigorosa; ramos de pé (compacta), espalhando sob o peso da fruta, quase sem espinhos; produtiva. No primeiro ano galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriado na superfície, o pecíolo foliar e glabro, comprimento curto ou médio, asas estreitas, ao lado da lâmina. Folhas de margem sem rodeios, lâminas planas ou levemente conduplicada. As folhas tem aroma de tangerinas quando esmagada. Fruto de tamanho médio, amplamente oblato para subglobose; ápice uniformemente arredondado, casca amarelo-alaranjado, casca firme e de cor laranja ou vermelho-laranja, facilmente destácavel, textura ligeiramente rugosa, umbigo ausente. A polpa de cor laranja ou amarelo, macia e suculenta e sabor ácido e doce, cerca de 10 de segmento, fruto alta qualidade. Planta e suscetíveis à Verrugose, o número de sementes médio é de 25, e precisa de polinizadores, cotilédones amarelo pálido ou quase branco início de maturidade e produção é precoce. (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

2) Tangelo ‘Robinson’. É um híbrido lançado em 1959, cruzamento entre Clementina e Tangelo. Orlando. Árvore de porte pequeno a médio, de coroa compacto e ereta. Primeiro ano o galho tem superfície glabra; segundo ou terceiro ano são estriado na superfície; espinhos ausentes ou não persistente. Pecíolo glabro de comprimento curto a médio, asas estreitas. Folhagem densa, com folhas de margem recortadas, lâminas planas ou levemente conduplicada. Folhas tem aroma de tangerinas quando

esmagadas. Sementes são moderadamente freqüentes e cotilédones verdes quando crescem na luz. Resistentes ao frio resistentes e produção precoce. (CITRUS ID, 2013).

E) (*Citrus clementina* x *Citrus reticulata* Blanco) x *Citrus paradisi* Macfad.

1) Tangelo ‘Nova’. Variedade de amadurecimento muito cedo e é considerada como irmã para o ‘Lee’, ‘Osceola’, e tangerineira ‘Robinson’, são todos resultantes do cruzamento do tangelo ‘Orlando’ e da tangerineira ‘Clementina’ feito em 1942 no Departamento de Agricultura dos EUA em Orlando, Flórida, e descritos e lançados em 1964. Árvore de coroa compacta e ereta. Primeiro ano galho com superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriado na superfície; espinhos ausente ou não persistente. Pecíolo glabro, comprimento curto ou médio, asas ausente, se presente, estreita, junto à lâmina. A margem foliar e sem rodeios dentada, e quando esmagadas tem aroma doce de laranja ou tangerina. Fruto semelhante com o tangelo ‘Orlando’ em tamanho e forma (tamanho médio-grande, e forma oblato para subgloboso), a casca é fina, moderadamente aderente, mas facilmente destacável; superfície ligeiramente pedregosa; cor amarelo-alaranjada, firme e umbigo ausente. A cor da polpa é laranja; suculento e sabor agradável (gosta ácido e doce). Produz muitas sementes em plantios mistos, é poliembriônicas, e com luz no cotilédones ficam verdes. As plantas são tolerantes à Verrugose e amadurece muito cedo (consideravelmente à frente de Orlando). É um híbrido precoce que vem sendo cultivado em vários países. A maturação se dá em meados de março até maio em Bebedouro, mas perde a qualidade quando mantido na planta (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

F) *Citrus clementina* x (*Citrus paradisi* Macfad.x *Citrus deliciosa* Ten.)

1) Híbrido tangerineira ‘Pearl’. Árvore de coroa densa e ereta. Primeiro ano, galho de superfície pubescente; segundo ou terceiro ano os galhos são de superfície estriada; espinhos retos; espinhos persistentes ou não. Folhas de margem sem rodeios, lâminas fracamente conduplicada. Folhas quando esmagadas tem aroma de tangerinas. Fruta mais longa do que larga, cor da casca amarelo, amarelo-alaranjado ou de laranja, firme e rugosa, umbigo, e polpa de cor laranja, gosto ácido e doce (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

G) *Citrus unshiu* Marcow.

1) Tangerineira ‘Satsuma’. Planta distinta, considerada originaria no Japão, relatada no século XVI e a primeira introdução registrada nos Estados Unidos (Flórida) foi, em 1876. E dentro de poucas décadas era estabelecida em coleções na bacia do Mediterrâneo e em outros lugares. O satsuma é o ‘Unsh’, ‘Mikan’ (unshiu) é o mais

famosa e importante tangerina do Japão. Nome satsuma, é o nome de uma antiga província, agora Prefeitura de Kagoshima, na ponta sul da Ilha de Kyushu, onde se acredita que originou. É a árvore mais tolerante ao frio das frutas cítricas de importância comercial, devido ao mecanismo de dormência e se tem registros de terem sobrevivido temperaturas mínimas de 15° F a 18° F, e apresentam uma baixa necessidade de calor total. É adaptada para as regiões de invernos demasiadamente frio e com estações quentes são necessárias para o crescimento e produção de frutos de qualidade. Por razões que permanecem obscuras e são bem sucedida, em regiões subtropicais e nos trópicos mais ameno. É susceptível a doença do Cancro Cítrico e ocorre a necessidade de sua erradicação, e por este fato as áreas de plantios têm praticamente desaparecido. As árvores tem crescimento lento, de pequeno a médio-pequeno porte, copas geralmente espalhadas e inclinadas, quase sem espinhos. Folhas de cor verde-escuro, tamanho grande, longo, lanceoladas, e quando esmagadas tem aroma de tangerina. Tamanho de frutos de pequeno para médio, oblato para subglobose, sem sementes. Casca de cor verde-amarelo, amarelo, amarelo-alaranjado, laranja ou vermelho-laranja, mas comumente amadurece antes do desenvolvimento total da cor e umbigo frequentemente presentes. Casca normamente é fina, de superfície moderadamente lisa e com glândulas de óleo grandes e proeminentes; facilmente separáveis. Gomos com segmentos de 10 a 12, com membranas vagamente separável e eixo oco. Considerada muito precoce a precoce médio (inclui as variedades primitivas). As sementes encontradas ocasionais têm luz cotilédones verdes (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

2) Tangerineira ‘Satsuma Silver Hill’. É uma seleção de mudas nucelar do Departamento de Agricultura dos EUA, na Flórida em 1908. Essa variedade foi apresentada em 1931, e considerado como sendo os melhores clones disponíveis nos Estados Unidos. Planta densa e ereta, muito vigorosa (para satsuma), produtiva; marcadamente resistentes ao frio. Primeiro ano o galho tem superfície glabra; segundo ou terceiro ano são estriados; espinhos ausentes ou não persistente. Folhas com pecíolo glabro de comprimento médio, asas estreitas, de margem dentada, sem rodeios e planas, e com aroma de tangerina quando esmagado. Frutas de tamanho médio, um pouco mais achatado do que a maioria; casca relativamente fina e lisa; sem sementes e de cor casca amarelo-alaranjado, laranja ou vermelho-laranja. Polpa de suco abundante, alto teores de açúcares e acidez baixa (muito doce) excelente qualidade. Temporada de colheita antecipado. (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

H) *Citrus tangerina* Tanaka.

1) Tangerineira 'Dancy'. Origem na Índia e foi logo levado ao sul da China, onde ainda é amplamente cultivada. A história da introdução é obscura nos Estados Unidos (Flórida), onde atualmente é uma das variedades mais importante de tangerinas. A primeira menção da variedade Dancy e em 1877 na Associação da Flórida de produtores de frutas. Embora introduzido para a indústria, já em 1872, a sua propagação comercial foi iniciada em 1890 pelo Viveiro Rolleston em San Mateo. Dentro de alguns anos, tornou-se a variedade líder, uma posição que tem mantido desde então. Árvore vigorosa e grande (para as tangerinas), ereta e aberta, quase sem espinhos; folhagem moderadamente densa e folhas lanceoladas, compridas; margem distintamente crenada, particularmente na parte superior da folhas, pecíolos médios, muito ligeiramente aladas. Primeiro ano galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriado superfície; espinhos ausente ou não persistente. com aroma de tangerina quando as folhas esmagadas. Planta moderadamente resistente ao frio e crescimento vigoroso, mas não o fruto. Frutificação é abundante e regular, de tamanho médio e formato oblato ou obovóides ou piriforme; ápice amplamente deprimido. Casca fina e lisa, se solta facilmente e não é flácida, de cor vermelho-alaranjado ao escarlata na maturidade. Cerca de 10 a 14 segmentos de eixo de grande e oco. Gomo de polpa de cor laranja-escura; moderadamente suculento, sabor rico (acidez moderadamente alta). Poucas sementes (6 a 20 sementes pequenas), poliembrionicas, e cotilédones e verde claro (HODGSON, 1967; AMARAL, 1982; CITRUS ID, 2013).

#### I) *Citrus nobilis* Andrews

1) Tangerineira 'King'. Originado no Vietnã do Sul é chamado de Rei do Sião. Árvore moderadamente vigorosa, ereta, e de tamanho médio sem espinhos, para poucos ramos grossos e copa esguia. Folhagem aberta e grande, de cor verde-escura, lanceoladas, os pecíolos das quais são de comprimento médio. Muito produtiva, mas as frutas estão sujeitas à perda por queda e queimaduras solares. Árvore resistente ao frio, mais menos do que a maioria dos tangerinas. Frutos grandes (um dos maiores das tangerinas), oblato a esférica; ápice achatado ou deprimido. Casca grossa (muito grossa para tangerinas), moderadamente aderente, mas destacável, de cor de um profundo amarelo-laranja a laranja quando madura. Segmentos de 10 a 14, facilmente separáveis; eixo grande e oco. Gomo de cor laranja; moderadamente suculento; sabor rico. Poucas sementes (5 a 15) e cotilédones de cor creme. Colheita tardia a muito tardia. Variedade tem como principal defeito a tendência para excessiva produção, que provoca queda dos

frutos pela fraca proteção dos frutos pelo fato da copa ser muito aberta. Climaticamente, a característica mais marcante desta variedade é a sua necessidade de muito calor para realização da maturidade hortícola e de boa qualidade. A fruta também é muito afetada por influências ambientais, incluindo os porta-enxertos e o solo. Deste modo, quando cultivadas na Flórida em porta-enxertos de laranja amarga em solo de textura argilosa (pesados), o tamanho do fruto é grande, casca relativamente lisa, e o sabor excelente. Já sobre limoeiro em solos de textura leve, a superfície da casca é áspera e verrugosa e o sabor muito menos pronunciado, e qualidade inferior devida a sua adaptação restrita (HODGSON, 1967; AMARAL, 1982; CITRUS ID, 2013).

J) *Citrus nobilis* x *Citrus deliciosa* Ten.

1) Tangerineira 'Encore'. Árvore moderadamente vigorosa, ereta, e sem espinhos, com muitos ramos finos, densidade média de folhagem em relação aos pais. Folhas semelhante com King, mas com lâminas mais estreitas e asas nos pecíolos. Frutas de tamanho médio, forma oblata; casca fina e moderadamente aderente, mas facilmente destacável; superfície de textura lisa, de cor amarelo-laranja. O eixo central é oco e de cerca de 11 segmentos. Laranja é a cor da polpa, de textura firme, mas macia e succulenta; sabor rico. Sementes numerosas, monoembriônicas, e cotilédones geralmente brancos e a colheita é tardia (HODGSON, 1967).

L) *Citrus oleocarpa* hort. ex. Tanaka

1) Tangerineira 'Tim Kat'. O fruto é pequeno, amarelo-laranja, e um pouco achatado. A base normalmente tem um pescoço curto e franzino radialmente e o ápice deprimido. A casca é de espessura média a fina, relativamente aderente, mas facilmente destacável, e muito aromático. A polpa é de cor amarelo-laranja mais escura que a casca, a textura é firme, e o sabor é rico, mas um pouco ácido. As sementes têm cotilédones verdes (HODGSON, 1967).

M) *Citrus temple* hort. ex. Yu. Tanaka x *Citrus sinensis* (L.) Osbeck.

1) Tangerineira 'Ellendale'. Árvore de vigor médio, de formato redondo, sem espinhos, produtiva e de colheita tardia. Resistentes ao frio, mas sujeitos à quebra por causa dos ramos fracos. A fruta de tamanho médio a grande, oblato para subglobose; base arredondada ou de pescoço curto; ápice plana ou levemente deprimido e umbigo normalmente pequeno. Casca de espessura média para fina, levemente áspera; relativamente aderente embora destacável quando madura, de cor vermelho-alaranjado. Gomos com número de segmentos de 10 a 12, facilmente separáveis e eixo sólido a

semi-oco. Polpa brilhante de cor laranja, muito suculento, sabor rico e agradavelmente ácido. Os cotilédones são brancos e é monoembriônicas. A fruta perde qualidade rapidamente se ficar muito tempo na árvore ficando com sabor de passada, especialmente sobre limoeiro rugoso (HODGSON, 1967).

N) *Citrus reticulata* Blanco

1) ‘África do Sul’. Introduzida da África do Sul, apresenta frutos de maturação tardia com início em julho, de tamanho do fruto de médio a grande, cor alaranjada, forma oblata e base côncava com colar. Casca lisa e ligeiramente frouxa. Massa média de 124,5 g. Polpa de cor alaranjada, com 16 a 18 sementes por fruto. Suco correspondendo a 48% da massa do fruto com teores médios de sólidos solúveis totais de 9,8%; acidez 0,75% e *ratio* 13,0 (Pio, 1992 e 1997).

2) ‘Batangas’. Árvore comumente vigorosa e distinta na aparência por causa do hábito de crescimento ereto. Frutos grandes (para uma tangerina), globosa a moderadamente oblata, base comumente com pescoço enrugado, mas relativamente curto; ápice geralmente profundamente deprimido e com sulcos irradiando. Casca de espessura média, vagamente aderente; superfície relativamente suave, e levemente áspera, com destaque, as glândulas de óleo afundados; de cor laranja quando madura. Gomos com cerca de 10 segmentos, facilmente separáveis; eixo grande e oco. A cor da polpa laranja, macia, suculenta, sabor suave e agradável, aromático e poucas sementes, pequenas e gordas, e poliembriônicas; cotilédones verde claro. O fruto perde a qualidade quando mantida na planta. Planta menos resistentes ao frio do que a maioria das tangerinas e tolerante ao vírus da tristeza (HODGSON, 1967; FIGUEIREDO *et al*, 2009).

3) Tangerineira ‘Cravo’. Árvore grande e vigorosa, ereta, e as folhas são lanceoladas. Considerável tendência à alternância de produção, sendo uma grande na quantidade de frutas de menor tamanho, seguida de uma safra menor produção com frutos maiores. Primeiro ano galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriado superfície; espinhos ausente ou não persistente. Pecíolo glabro, de comprimento médio, asas estreitas, ao lado da lâmina. Folhas de margem sem rodeios dentantadas, planas, e com aroma de tangerina quando esmagado. Fruta de tamanho médio-grande, um pouco achatado ou obovadas a subglobose, casca levemente rugosa e aderente, de espessura média e cor de laranja profundo. Gomos com cerca de 10 segmentos, frouxamente aderente, e eixo grande e oco, com polpa de cor laranja intenso, muito suculenta. Sementes de cotilédones verdes. Mantém a qualidade



excepcionalmente bem quando armazenados em árvore e a casca afofa muito pouco (CITRUS ID, 2013).

4) Tangerineira 'Fortune Iniasel'. Árvore vigorosa e boa de propagação; copa densa que protege os frutos contra queimaduras solares e frios; produtiva, sendo o primeiro ano galho superfície glabra, e o segundo ou terceiro ano galho estriado superfície; espinhos ausente ou não persistente. Folha com pecíolo glabro, comprimento curto ou médio, asas estreitas. Folhas de margem crenada ou sem rodeios dentada, e fracamente ou fortemente conduplicada, e quando esmagadas com aroma de tangerina. O fruto é de tamanho médio-grande, de boa qualidade, moderadamente oblato; casca médio espessura a fina e textura levemente rugosa, bastante aderente, mas destacável; e de cor laranja-avermelhado. Polpa de cor laranja; firme, mas macia e suculenta; sabor rico e doce. Numerosas sementes, de tamanho médio, e monoembriônicas. Produção tardia, e mantém bem na árvore com pouca perda de qualidade. Na Argentina e Bebedouro é colhido após agosto (AMARAL,1982; CITRUS ID, 2013).

5) Tangerineira 'Oneco'. O fruto rugoso e com muitas sementes, amadurece um pouco mais tarde, e mantém a qualidade dos frutos na árvore, e tolerante ao vírus da tristeza, mas nunca atingiu grande importância comercial (HODGSON, 1967; FIGUEIREDO, 1991).

6) 'Ponkan'. A primeira menção dessa tangerina conhecida como Nagpur sultana ou Ponkan, na Europa foi da sua introdução na Inglaterra em 1805, vinda da China, registros de sua descrição concluíram que era a ponkan, planta de grande renome. Climaticamente, é uma das tangerinas mais tropicais. e nessas condições tropicais a fruta alcança tamanho máximo e qualidade, e encontra pouca concorrência de outras tangerinas. Nas regiões subtropicais, no entanto, tem qualidade um pouco inferior e existem outras variedades que se adaptaram melhor e são mais populares. Manejo cultural tem períodos de característico, o da flor para controlar o tempo de maturidade e aumentar a produção resultante, e o de repouso. As plantas são colocadas sob estresse severo de umidade a partir do qual eles são liberados por irrigação ou o advento das chuvas de verão. Os resultados pomares de produção uniformes. São árvores comumente vigorosas e distintas na aparência por causa do hábito de crescimento ereto pronunciado, pequena, de copa esguia. espinhosas com ramos tenros; folhas sublançoladas, aroma de tangerina quando esmagadas. Relataram a ser menos resistente ao frio do que a maioria das tangerinas. Seus frutos são de forma globosa a oblata e tamanho grande, base comumente com pescoço enrugado, mas relativamente

curto forte ou gola baixa; ápice geralmente profundamente deprimido e com sulcos irradiando, com massa média de 138 g; casca de cor alaranjada forte; superfície lisa ou finamente papilada, de espessura média, e vesículas de óleo salientes. com casca facilmente destacável. As sementes são pequenas (com cinco a oito sementes), pontiagudas numa extremidade, embrião verde (poliembrionicas). De 9 a 13 gomos facilmente separáveis, eixo grande e oco, polpa brilhante, cor salmão-alaranjado, macia, sumo abundante, doce, aromático; qualidade excelente. O suco corresponde a 43% da massa do fruto, com teores médios de sólidos solúveis de 10,8%, acidez de 0,85% e razão sólidos solúveis/acidez (*ratio*) de 12,7. O período de maturação dos frutos é de precoce a meia estação e ocorre entre os meses de abril a junho para as condições edafoclimáticas do Estado de São Paulo (AMARAL,1982. FIGUEIREDO, 1991. CITRUS ID, 2013).

7) Tangerineira ‘Richards Especial’. Árvore de coroa compacta ou densa, ereta. Primeiro ano galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriado na superfície; espinhos ausentes ou não persistentes. Pecíolo glabro, de comprimento médio, asas estreitas. Folhas de margem sem rodeios, fracamente conduplicada, e quando esmagada com aroma de tangerina. Fruta de forma oblata, cor da casca amarelo-alaranjado, laranja ou vermelho-laranja, textura ligeiramente rugosa, firme, umbigo ausente e cor da polpa laranja, e gosto ácido e doce (CITRUS ID, 2013).

8 ) Tangerineira ‘Swatow’. Apresenta frutos grandes, de sabor suave e agradável, com poucas sementes e de maturação precoce a intermediária (HODGSON, 1967).

9) Tangerineira ‘Sun Chu Sha’. Planta de coroa compacto ou denso, ereta. Primeiro ano galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriado de superfície; espinhos ausentes ou não persistentes. Pecíolo glabro, de comprimento médio, asas estreitas. Folhas de margem sem rodeios fracamente ou fortemente conduplicada, aroma das folhas quando esmagadas de tangerina. Fruto oblongo a oblato, base côncava, ápice deprimido, casca de coloração laranja e fortemente aderida, levemente rugosa, e número de semente em torno de 16. A polpa de cor laranja e gosto ácido-doce (CITRUS ID, 2013).

10) Tangerineira ‘Tankan’. Árvore de vigor e porte médios, ereta, e sem espinhos. As folhas são lanceoladas, e cone pontiagudo, com nervuras fortemente proeminentes acima e pecíolos marginadas a pouco alado. Muito produtiva. Frutas de tamanho médio a grande, base arredondada ou com pescoço mais ou menos

proeminente e sulcada; ápice levemente arredondado ou achatado. Casca de espessura média e moderadamente aderente mas destacável; superfície áspera de cor laranja na maturidade. Gomos de cerca de 10 segmentos, facilmente separáveis e eixo oco. A polpa é muito suculentos; cor laranja saborosa e doce. Poucas sementes e mantém boa qualidade na pós colheita. (HODGSON, 1967).

O) *Citrus reticulata* x *Citrus paradisi* Macfad.

1) Tangelo ‘Minneola’. Árvore vigorosa e produtiva, com grandes longas folhas pontiagudas. A polinização cruzada é ideal para a produção regular e pesada, recomenda-se tangerineira Dancy, Clementina, e tangerineiras Kinnow para serem os polinizadores satisfatórios. Tangelo Orlando é incompatível. O período produção é tardio. Frutos grandes, oblato a abovadas; pescoço geralmente bastante proeminente; poucas sementes e com cotilédones verdes. Casca de cor laranja-avermelhada e espessura de médio-fino, com superfície lisa e finamente marcados, e moderadamente aderente, a polpa de cor laranja e suculenta, aromático; sabor rico e gosto ácido-doce, de 7-12 sementes. Gomos com 10 a 12 segmentos, e eixo pequeno e oco. Planta suscetível a alternaria, a mancha parda e sarna (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

2) Tangelo ‘Orlando’. Origem do mesmo cruzamento que Minneola em 1911, na Flórida. Planta de coroa compacto e ereto. Primeiro ano galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriado; espinhos ausentes ou não persistentes. Pecíolo glabro, de comprimento médio, asas estreita ou média, adjacente. Árvore um pouco semelhante ao Minneola, mas com folhas distintamente em forma de concha; de margem sem rodeios dentadas, lâminas das folhas fracamente ou fortemente conduplicada; e com aroma de tangerina quando esmagado. Plantas com baixa resistência ao frio; menos vigorosas; e a polinização cruzada recomendado para a produção regular. Dancy, Clementine, e tangerinas e tangor Kinnow Temple seriam boas polinizadoras. O tangelo Minneola é incompatível. Tolerante ao vírus da tristeza. Frutas de tamanho médio a grande, oblato, sem pescoço; decadente. Casca de cor laranja; fina, ligeiramente áspera, e bem aderente. Diversos segmentos (12-14); eixo pequeno e oco. Polpa de cor laranja; muito suculenta; sabor levemente doce (HODGSON, 1967; FIGUEIREDO, 1991; CITRUS ID, 2013).

P) *Citrus reticulata* x *Citrus sinensis* (L.) Osbeck

1) Tangor ‘Dweet’. Árvore de cora compacta, primeiro ano o galho é glabro, no segundo ou terceiro são estriados, espinhos presentes ou não persistentes, podendo ser ausentes. Pecíolo glabro, pouco comprido, asas ausente, se meio, presente, as folhas

de margem inteira ou sem rodeios dentes, planas ou levemente conduplicada, e aromas doce de laranja quando esmagadas. Frutas tamanho médio a grande, cor laranja-avermelhado, globosa a oblato, e moderadamente áspera. Casca difícil de descascar, e polpa muito succulenta e de sabor rico. Amadurece tarde. Não segurar bem na árvore, mas bom para uso doméstico (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).

2) Tangor ‘Murcott’. A origem desse tangor é desconhecido e sua história obscura, sabe-se que uma antiga árvore conhecida brotou numa área comercial de citros na Flórida. A primeira escala de propagação comercial foi feita em 1928. A primeira plantação comercial, que trouxe esta variedade de destaque em 1944, e é em grande parte responsável por sua popularidade atual. Porte e vigor da árvore são médios, de crescimento na posição vertical com longos ramos arbustivos, de coroa compacta. Primeiro ano galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriado; espinhos ausente ou não persistente. Pecíolo glabro, comprimento curto ou médio, asas estreitas, a lâmina adjacente. Folhas, uma margem sem rodeios, planas ou levemente conduplicada, de tamanho médio-pequenas e lanceoladas, e pontiagudas, e com aroma de tangerina quando esmagado. Produtiva, mas com tendência a alternância de produção e um dos tangores mais sensíveis ao frio. Para haver boas produções, todos os anos são necessárias podas, adequada fertilização e desbaste, e tem facilidade de trabalhar com borbulhas. Fruto principalmente produzidos nas partes terminais estão expostos ao vento, geada, e ferimentos queimaduras solares. Frutas de tamanho médio, firme, oblato para subglobose; a base e ápice achatado ou ligeiramente deprimido, e segmentos de 11 a 12, moderadamente aderente; e eixo semi-oco. A casca é fina, bem aderente e não é facilmente destacável; de cor amarelo-alaranjada na maturidade. Polpa de cor laranja; muito succulenta; sabor muito rico e doce, excelente qualidade interna tem um bom teor de açúcares. Sementes pequenas, em torno de 22 e cotilédones brancos (HODGSON, 1967; FIGUEIREDO, 1991; CITRUS ID, 2013).

3) Tangor ‘Ortanique’. A origem desta atraente variedade é desconhecida, mas é relatado como mudas que chamaram a atenção na Jamaica, em 1920. Pelas características distintivas do fruto, que foi considerado como sendo um tangor natural, cruzamento de laranja e tangerina. Árvore moderadamente vigorosa, porte médio-grande, quase sem espinhos; sendo o primeiro ano o galho superfície glabra; segundo ou terceiro ano galho estriados; espinhos ausentes ou não persistentes. A folhagem densa e com pecíolos estreitamente alados. Folhas de margem toda crenada ou sem rodeios, planas ou levemente conduplicada e aroma de tangerina quando esmagada. Frutos

grandes (muito grande para tangerinas), de forma muito ampla de obovóides a ligeiramente oblato a quase subgloboso, base uniformemente arredondado ou cônico no pescoço, e às vezes com umbigo saliente e pequeno. Casca fina e lisa, às vezes finamente rugosa, e bem aderente, mas destacável, de cor brilhante laranja-amarelado na maturidade. Gomos com 10 a 12 segmentos e de eixo fechado a semi-aberta. Polpa de cor laranja; suculento; sabor rico e distintivo. Sementes em média de 10 unidades e gordas, com cotilédones brancos, e poliembriônicas (HODGSON, 1967; CITRUS ID, 2013).



\*Fonte: todas as fotos são CITRUS (2013).

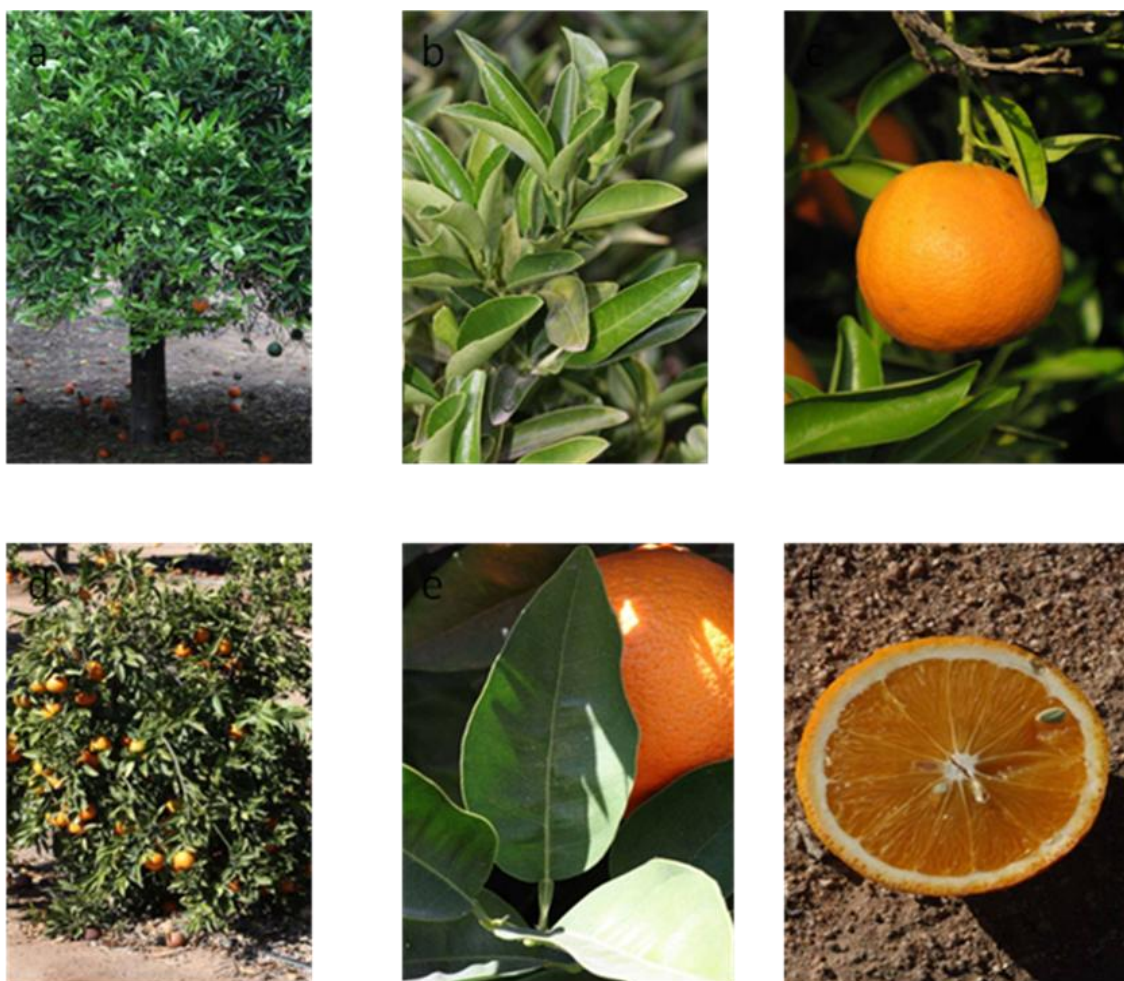
Figura 1. Ilustração dos principais genótipos de tangerineiras e híbridos. tangerineira 'Sunki' (a=árvore; b=folhas; c= frutos); tangerineira 'Cleópatra' (d=árvore; e=folhas; f= frutos).





\*Fonte: todas as fotos são CITRUS (2013).

Figura 2. Ilustração dos principais genótipos de tangerineiras e híbridos. Tangerineira 'Clementina' (a=folhas; b, c=frutos); híbrido tangerineira-Tangelo 'Page' (d=árvore; e=folhas; f=frutos); tangelo 'Robinson' (g=árvore; h=folhas; i=frutos).



\*Fonte: todas as fotos são CITRUS (2013).

Figura 2.1. Ilustração dos principais genótipos de tangerineiras e híbridos. Tangelo 'Nova' (a=árvore; b=folhas; c= frutos); híbrido tangerineira 'Pearl' (d=árvore; e=folhas; f= frutos).





\*Fonte: todas as fotos são CITRUS (2013).

Figura 3. Ilustração dos principais genótipos de tangerineiras e híbridos. Tangerineira 'Satsuma' (a=folhas; b, c=frutos); tangerineira 'Dancy' (d=árvore; e=folhas; f= frutos); tangerineira 'King' (g=árvore; h=folhas; i= frutos).





\*Fonte: todas as fotos são CITRUS (2013).

Figura 4. Ilustração dos principais genótipos de tangerineiras e híbridos. Tangerineira 'Ponkan' (a=árvore; b=folhas; c= frutos); tangerineira 'Cravo' (d=árvore; e=folhas; f= frutos); tangerineira 'Sun Chu Sha' (g=árvore; h=folhas; i= frutos).



\*Fonte: todas as fotos são CITRUS (2013).

Figura 4.1. Ilustração dos principais genótipos de tangerineiras e híbridos. Tangelo 'Orlando' (a=árvore; b=folhas; c= frutos); tangor 'Dweet' (d=árvore; e=folhas; f= frutos); tangor 'Murcott' (g=árvore; h=folhas; i= frutos).



### 3.2. Óleos essenciais (OEs)

Os OEs são metabólitos de origem vegetal, próprios de grupos de espécies, definidos pelo aroma e sabor (GRINGS, 2004). Os constituintes do óleo essencial não têm função direta nas atividades bioquímicas principais da planta, como respiração e fotossíntese, por isso são designados metabólitos secundários (GUENTHER, 1948). Os OEs são uma mistura complexa de hidrocarbonetos, alcoóis e compostos carbonílicos. Os hidrocarbonetos são as substâncias mais encontradas, principalmente os terpenos e com menor frequência os sesquiterpenos. São inflamáveis e solúveis em álcool e éter, mas insolúveis em água (ARAÚJO, 2004).

Os óleos essenciais podem ser definidos como produtos obtidos de partes de plantas através de destilação por arraste a vapor, e são misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, em geral oleíferas e líquidas. Sua principal característica é a volatilidade. A maioria possui odor agradável, intenso e são solúveis em solventes orgânicos apolares. Alguns apresentam solubilidade limitada em água, aromatizando soluções aquosas (SIMÕES e SPITZER, 2003). A volatilidade e insolubilidade em água e a solubilidade em solventes orgânicos permitem caracterizá-los e promover seu isolamento (GRINGS, 2004). Perdem estabilidade na presença de ar, luz, umidade, calor e metais (SIMÕES e SPITZER, 2003).

As condições climáticas, como luminosidade, temperatura, quantidade de chuvas, altitude, umidade e pH do solo podem modificar o teor e composição de óleo essencial. A esses fatores agrega-se a variabilidade genética das plantas, o que origina diversos quimiotipos de plantas aromáticas, indivíduos da mesma espécie que se diferenciam por sua composição química (SAWAMURA, 2010).

Os óleos essenciais obtidos a partir das cascas de citrinos, ou destilado a partir de suas flores ou folhas, tem atingido uma grande importância como agentes aromatizantes para todos os tipos de bebidas alcoólicas e não alcoólicas, alimentos cozidos, doces, pudins, sobremesas de gelatina, gomas de mascar, e produtos farmacêuticos. Eles são também utilizados em perfumes, águas de cheiro, produtos cosméticos, e para a aromatização de sabões. Não há praticamente um produto de alimentos, bebidas, sabão, cosméticos, perfumes e indústrias que não contém pelo menos uma pequena quantidade de refrescantes e deliciosamente perfumados óleos cítricos (GUENTHER, 1948).

Mais de 50% da produção mundial de óleos essenciais provêm de países em desenvolvimento, não só pela mão de obra barata, mas, também, pelo clima tropical e subtropical que favorece a produção (POTZERNHEIM, 2005)

Em 2000, o Brasil exportou US\$ 85 milhões (7,5% da receita total) em óleos essenciais, D-limoneno, terpenos e farelo de polpa cítrica, sendo eles os subprodutos provenientes dos cultivos de laranja, lima, limão, tangerina e toranja. Em 2009, o volume financeiro elevou-se para US\$ 241 milhões e a participação na receita para 11,3%. Enquanto o preço médio de exportação do NFC (suco de laranja não concentrado) e FCOJ (suco concentrado) foi de, respectivamente, US\$ 337/t e US\$ 1.153/t, o do óleo essencial de laranja atingiu US\$ 1.966/t, o d-limoneno/terpeno US\$ 1.336/t e o farelo de polpa cítrica US\$ 120/t (NEVES *et al.*, 2013).

No período de janeiro de 2005 a outubro de 2008, a exportação de OE de cítricos pelo Brasil foi de 287.759 t. O óleo essencial de laranja foi responsável por 86% das exportações, o de limão 8%, os de lima 3%, outros cítricos 2% (como toranja, cidra, tangerina, entre outros) e os de bergamota e “petitgrain” por aproximadamente 1%, em conjunto. O valor aproximado do óleo de laranja no período foi de US\$ 2/kg. O principal estado produtor é São Paulo. O Brasil exportou para a comunidade europeia 12.526 t de OE de laranja em 2006, sendo 43% para a Holanda, 20% para a Alemanha e 19% para o Reino Unido (BIZZO *et al.*, 2009).

O principal exportador de OE de laranja para os EUA é o Brasil, seguido da Itália. No período de janeiro de 2005 a outubro de 2008, foram exportados 38.024 t de OE de laranja. As exportações de OE de laranja para os EUA neste período representaram 35% das exportações brasileiras e para a União Europeia, 46% do total. O óleo essencial de “petitgrain” [obtido de folhas da laranja azeda (*C. aurantium* Var. *amara*) por arraste a vapor] também contribuiu para o favorecimento da balança comercial, assim como os óleos essenciais de lima. Os OE de limão e bergamota são deficitários na balança comercial (BIZZO *et al.*, 2009). ). As exportações e importações brasileiras, mostraram que no período de janeiro de 2003 a dezembro de 2012, a exportação de óleos essenciais “petitgrain” de cítricos pelo MERCOSUL foi de aproximadamente 150 bilhões de quilos (ALICE-WEB, 2013). Deve-se considerar que o Paraguai é também um produtor de OE (“petitgrain”) de laranja azeda.

Os óleos essenciais têm seus componentes utilizados por indústrias cosméticas, alimentícias, farmacêuticas, de produtos de higiene e limpeza, agroquímica, e indústria de tinta. As propriedades biológicas e medicinais mais conhecidas dos OE são as

antibióticas, antiinflamatórias, antifúngicas, analgésicas e sedativas. Na planta considera-se a existência de funções ecológicas dos óleos essenciais, tais como alelopatia, inibidores de germinação e do crescimento de plantas competidoras, proteção contra predadores (repelente, por exemplo), perda de água, atração de polinizadores e aumento de proteção contra alta temperatura e desidratação (PINHEIRO, 2003; POTZERNHEIM *et al.*, 2005).

O uso comercial é variado, como se pode observar por exemplo no OE de *C. aurantiifolia*, usado na cura de dor de garganta e tosse. No Japão os óleos essenciais são também usados tradicionalmente como componentes na produção de doces, bebidas, cosméticos, perfumarias e aromaterapia (THI MINH TU *et al.*, 2006). Os óleos de bergamota, limão, tangerina e laranja estão entre as composições cítricas mais vendidas no mundo para a perfumaria (BIZZO *et al.*, 2009). Os OE de lima ácida Tahiti e bergamota possuem uma grande variedade de compostos de interesse para indústria químicas, farmacêutica e de alimentos, e são OE de alto valor comercial quando comparados ao de laranja (GRINGS, 2004). Os OE de citros apresentam promissor potencial inseticida para o controle da mosca branca (*Bemisia tabaci*) e podem ainda ser associados com as práticas de manejo integrado de pragas (RIBEIRO, 2010).

As principais técnicas de extração de óleos essenciais são destilação por arraste de vapor, que é um método utilizado para separação de substâncias orgânicas em água (VOGEL, 1971). Os OEs são muito voláteis sob efeito do aumento da temperatura. Por isso, essa técnica se disseminou para boa parte das plantas produtoras, principalmente quando o OE é extraído das folhas (PINHEIRO, 2003). O equipamento para destilação por arraste a vapor consiste em extrator, coletor, condensador e caldeira (PIMENTEL e SILVA, 2000). O material vegetal a ser destilado é aquecido no interior de um recipiente, sob a presença de um fluxo de vapor de água, que se mistura aos óleos voláteis. Essa mistura de vapores, para ser recuperada, deve passar por um sistema de resfriamento, quando ocorre a condensação, de forma que todos os vapores de água ou óleo retornem ao estado líquido (PIMENTEL e SILVA, 2000; PINHEIRO, 2003). O OE é separado da água, por decantação, quando o óleo, que é menos denso ficando na superfície do recipiente onde a mistura se encontra (PINHEIRO, 2003). Os OE possuem pressão de vapor mais elevada do que a água, por isto são arrastados por ela. O OE, após a extração e separação da água, deve ser seco com sulfato de sódio anidro. Este método é usado preferencialmente para extração de OE de plantas frescas (SIMÕES e SPITZER, 2003).

A prensagem a frio é o método mais usado para extração de OE de frutos cítricos. Os frutos são colocados inteiros e diretamente em uma prensa hidráulica, sendo coletados o suco e os óleos essenciais presentes na casca. Essa mistura é transferida para centrífuga, que faz a separação do OE puro. O OE é separado da água por decantação, pois o óleo, que é menos denso, se separa da água, ficando na superfície do recipiente onde a mistura se encontra (PINHEIRO, 2003).

A hidrodestilação é um método semelhante à destilação por arraste de vapor d'água, usado em pequena escala (SIMÕES e SPITZER, 2003). Diferencia-se da destilação por arraste de vapor pelo fato das porções da planta serem mergulhadas na água, completamente, e essa mistura ser aquecida (PINHEIRO, 2003). Este método é usado para extrair OE de plantas frescas e secas em pequenas escalas, principalmente em laboratório (SIMÕES e SPITZER, 2003).

Há três tipos distintos de óleo essencial obtido a partir dos Citros: o óleo das flores, conhecida como o óleo de *neroli*; o óleo das folhas, frutinhos e rebentos (ramos novos), conhecidos como óleo de “petitgrain”; e o óleo de frutos em geral, conhecido simplesmente como óleo de laranja, óleo de limão, óleo de tangerina, dependendo da variedade extraída (GUENTHER, 1948, DUGO *et al.*, 2011).

O óleo essencial dos frutos cítricos se concentra em vesículas de óleo, localizadas na parte externa da casca. Existem vários métodos de extração deste OE, mas no Brasil, devido à utilização de extratoras de suco, a recuperação de óleo é feita simultaneamente (FERHAT *et al.*, 2005; RODRIGUES *et al.*, 1980). Durante a compressão da fruta na extratora, as células de óleo são rompidas e o óleo é arrastado por jato de água. A quantidade de água deve ser suficiente para evitar que o óleo seja reabsorvido pelo albedo. A água arrastada é separada por prensas com peneiras para evitar a extração de pectina e sólidos solúveis, que aumentam a viscosidade da emulsão, nas centrífugas. A emulsão, que contém 1% a 3% de óleo, é conduzida a uma separadora centrífuga que concentra o OE em 70% a 80%. Após a centrifugação, o óleo é conduzido a um tanque inoxidável para separação das ceras (RODRIGUES e VIÉGAS, 1980). Frutas verdes rendem mais que frutas maduras, pois resultam em óleo de melhor qualidade em termos de aroma (GUENTHER, 1948).

Óleo de citros pode ser obtido pela prensagem a frio da casca, e possui elevado teor de limoneno (acima de 90%). Os constituintes químicos mais importantes para o aroma são os aldeídos (octanal, decanal e citral) e os ésteres (acetato de octila e nerila) (ARAÚJO, 2004). A composição do óleo de bergamota prensado é muito semelhante à

do óleo de limão, obtido pelo mesmo processo. O limoneno encontra-se em maior quantidade no óleo de limão, porém em menor quantidade, quando comparado ao óleo de laranja, por exemplo (GUENTHER, 1948). Recentemente, o óleo de tangerina Dancy (*C. tangerina*) teve sua popularidade aumentada devido às suas características organolépticas.

O OE de frutos de tangerina, como outros óleos cítricos, é composto por uma fração volátil, onde o limoneno é o principal componente. Uma comparação com óleos de mandarina e tangerina revelou algumas diferenças em alguns componentes importantes comuns a ambos os óleos: óleo tangerina “Dancy” foi caracterizado por um menor teor de limoneno, e maiores valores de  $\gamma$ -terpineno,  $\alpha$ -sinensal e N-metil-antranilato (DUGO *et al.*, 2011).

A composição de óleos essenciais cítricos nas folhas e frutos (ALONZO *et al.*, 2009; DUGO *et al.*, 2011) é variável com as características genéticas de cada material, sendo que a seleção de híbridos pode influenciar positivamente no teor de óleo essencial (ALONZO, *et al.*, 2000).

Os óleos essenciais nas folhas são armazenados em glândulas cobertas por uma camada de células epidérmicas, geralmente pequenas e com parede espessa que facilitam a secreção do óleo essencial. O OE é secretado a partir do rompimento de células que compõe as glândulas lisígenas, que possuem forma esférica ou subsférica e ocorrem, geralmente, na face adaxial na região do parênquima paliçádico, onde as células epidérmicas são menores e levemente aprofundadas em relação ao restante do limbo (QUEIROZ-VOLTAN e BLUMER, 2005).

O óleo de “petitgrain” de laranja, o maior produzido em escala industrial, é considerado de baixo valor entre os óleos essenciais de citros, e muitas vezes utilizado para adulterar os mais valiosos. Devido ao seu baixo custo, a produção deste óleo, e seleção escassa da matéria-prima, em conjunto com a impureza de nas linhas de produção, compromete a pureza do produto. É comum, portanto, encontrar “petitgrain” de laranja doce produzidos industrialmente, contaminados por outras espécies de citros, tornando difícil encontrar amostras puras industrialmente (DUGO *et al.*, 2011).

A maioria dos componentes de óleos de citrinos são os mesmos que aqueles presentes na fração volátil do óleo da casca de frutos de citrinos. As diferenças são qualitativas e quantitativas existentes entre os dois tipos de óleo. A Figura 1. mostra os valores máximo de óleo de “petitgrain” de diferentes espécies de citros; o limoneno, o componente principal de quase todos os óleos de casca, está presente em níveis mais



baixos em óleo “petitgrain” de laranja amarga, e é muito variável entre as espécies. Por outro lado, acetato de linalila e linalol podem exceder os 80% de todo o óleo. Em tangerina (*C. deliciosa* Ten.) o óleo de “petitgrain” tem N-metil antranilate equivale a mais de 50% da totalidade. Entre os hidrocarbonetos monoterpênicos deste óleo “petitgrain”, o mais abundante é  $\gamma$ -terpineno. Em óleo “petitgrain” de laranja doce, o componente principal é sabineno (cerca de 40%) e entre os componentes oxigenados linalol é predominante. Em óleo de “petitgrain” de limão, um dos componentes principais é o limoneno, mas com porcentagens muito menores do que o óleo correspondente de casca (cerca de 30% versus 65%) (DUGO *et al.*, 2011).

A complexidade de óleos de “petitgrain” é devido à natureza das amostras analisadas, variabilidade na composição, e devido especialmente a diferenças entre os genótipos cultivados tanto no mesmo ambiente como em ambientes diferentes. Além dos fatores genéticos, a tecnologia de extração utilizada e da idade e o frescor das folhas, são de relevância para as implicações econômicas, industriais, agroalimentares e de cosméticos (ALONZO *et al.*, 2000, DUGO *et al.*, 2011).

Tabela 1. Composição de óleo essencial de “petitgrain” de citros, extraídos em laboratórios com seus valores de porcentagens máximas encontrados nas espécies. Adaptada de DUGO et al (2010).

Composição	Espécie cítrica (valor máximo encontrado em %) <sup>1</sup>									
	<i>aurantium</i>	<i>limon</i>	<i>deliciosa</i>	<i>tangerine</i>	<i>clementina</i>	<i>sinensis</i>	<i>bergamia</i>	<i>paradisii</i>	<i>aurantiifolia</i>	<i>latifolia</i>
<b>Hidrocarbonos</b>										
<b>Monoterpenos</b>										
Canfeno	1,15	0,16	tr	0,37	0,05	0,6	0,25	0,06	tr	tr
δ-3-careno	3,12	4,26	tr		6,5	11,68	0,05	6,1	0,67	0,03
p-cimeno	8,62	0,6	4	6,54	0,3	12,31	0,31	21,32	2,94	0,24
p-cimeno	1,49	0,5	0,1	1,32		0,03				
Limoneno	26,79	44,2	24,24	8,32	6,9	16,63	10,91	11,37	43,09	49,72
Mirceno	8,25	12,6	8,03	0,78	3,3	6,1	2,6	4,9	1,31	1,5
β-ocimene	1,92	2,9				9,3	3,25	13	1,58	1,3
(E)-β-ocimene	18,57	3,93	0,33	11	5,6	9,73	2,4	10,47	8,42	
(Z)-β-ocimene	3	0,8	0,14	2,31	0,55	0,5	0,52	0,46	1,54	0,3
α-felandreno	2,66	2,04	12,61	0,04	0,7	0,73	1,99	0,09	0,03	
β-felandreno	0,94	9,33	0,03	0,2	0,9	1,8	0,1	2,3	1,81	1,2
α-pineno	4,4	3,95	3	2,87	1,53	2,79	3,16	3,09	4,11	tr
β-pineno	49,78	26,86	2,5	2,9	2,3	5,7	8,24	4,5	5,83	0,51
Sabineno	55,1	14,4	0,54	4,1	49,8	58	0,17	61,91	2,3	2,01
α-terpineno	2	3,41	4,07	1,95	1,4	2,6	0,1	10,7	0,01	tr
γ-terpineno	39,9	2,51	28,6	14,5	1,64	10,5	0,1	12	3,24	1,39
Terpinoleno	1,77	0,35	0,53	1,27	1,27	2,14	0,6	1,56	0,21	0,06
α-tujeno	4,4	3,6	2,8	2,7	0,54	2,6	tr	4	0,2	0,04

Continuação...

Tabela 1. Composição de óleo essencial de petitgrain de citros, extraídos em laboratórios com seus valores de porcentagens máximas encontrados nas espécies. Adaptada de DUGO et al (2010).

Composição	Espécie cítrica (valor máximo encontrado em %) <sup>1</sup>									
	<i>aurantium</i>	<i>limon</i>	<i>deliciosa</i>	<i>tangerine</i>	<i>clementina</i>	<i>sinensis</i>	<i>bergamia</i>	<i>paradisii</i>	<i>aurantiifolia</i>	<i>latifolia</i>
<b>Sesquiterpenos</b>										
Biciclogermacreno		1,3	0,1		0,1	0,35			4,11	
Bisaboleno		1,53				0,03				
β-Bisaboleno		2,78					0,15		1,9	0,57
β-cariofileno	4,42	6,19	1,75	5,44	0,2	7,87	1,35	3,14	6,97	1,34
β-elemeno	0,75	0,7	0,01	0,15		4,13		1,44	1,77	0,17
δ-elemeno				0,22					1,52	
(E, E)-α-farneseno	1,24	0,08		1	0,03	0,08	tr		2,52	0,31
(E)-β-farneseno					0,1	1,46			1,82	
(Z)-β-farneseno	0,67	0,06			0,03	0,42			0,32	
Germacreno B				0,72	0,04	0,12			5,22	0,17
Germacreno D		0,05							9,65	0,13
α-humuleno	1,35	9,38	0,13	0,51	tr	1,19	0,9	1,6	1,23	0,16
<b>Aldeídos</b>										
<b>Monoterpenos</b>										
Citronelal	4,15	16,5	0,39	0,43	2,59	4,76	1,33	7,87	3,8	3,51
Geranial	3,5	30,54	1,99		0,42	7,9	5,33	5,33	33,6	22,5
Neral	5,1	25,32	0,03	6,05	0,6	4,82	1,5	3,07	24	16,23

Continuação...

Tabela 1. Composição de óleo essencial de petitgrain de citros, extraídos em laboratórios com seus valores de porcentagens máximas encontrados nas espécies. Adaptada de DUGO et al (2010).

Composição	Espécie cítrica (valor máximo encontrado em %) <sup>1</sup>									
	<i>aurantium</i>	<i>limon</i>	<i>deliciosa</i>	<i>tangerine</i>	<i>clementina</i>	<i>sinensis</i>	<i>bergamia</i>	<i>paradisii</i>	<i>aurantiifolia</i>	<i>latifolia</i>
<b>Sesquiterpenos</b>										
α-sinensal				1,8	1,1	0,57				
β-sinensal				2,98	1,8	3,11		2,39	0,4	
<b>Cetonas</b>										
<b>Alifáticas</b>										
6-metil-5-hepten-2-one		3,2			0,2	0,54	0,06	0,15	4,39	3,97
<b>Monoterpene</b>										
Canfor		3,2								
<b>Alcools</b>										
<b>Alifáticos</b>										
(Z)-3-hexenol	2,34	0,9		0,33		1,93	1,02	0,1	0,09	
Nonanol		2,39								
Citronelol	4,65	22,95		0,1	1,85	3,44	3,27	8,6	21,39	0,78
Geraniol	8,43	15,78	1,11	0,16	0,68	4,84	22,51	2,73	10,38	2,5
Linalol	94,1	17,26	4,37		24,7	20,92	55,16	22,93	3,97	3,27
Nerol	6,72	7,85	1,27		0,6	4,92	10,16	3,49	11,75	11,24
Cis-sabineno hidrate	0,43	0,07		0,08	1,02	3,23	0,02			
Trans-sabineno hidrate	0	0,12	0,33	2,79	1,4	2,81		0,85		

Terpinen-4-ol	20,86	1,25	1,63	0,14	4,8	8,2	2,53	20	0,82	0,32
$\alpha$ -terpineol	16,8	18,9	0,24	1,3	1,4	2,24	9,8	13,5	1,25	1,4

Continuação...

Tabela 1. Composição de óleo essencial de petitgrain de citros, extraídos em laboratórios com seus valores de porcentagens máximas encontrados nas espécies. Adaptada de DUGO et al (2010).

Composição	Espécie cítrica (valor máximo encontrado em %) <sup>1</sup>									
	<i>aurantium</i>	<i>limon</i>	<i>deliciosa</i>	<i>tangerine</i>	<i>clementina</i>	<i>sinensis</i>	<i>bergamia</i>	<i>paradisii</i>	<i>aurantiifolia</i>	<i>latifolia</i>
$\beta$ -terpineol		0,1								
Timol		0,23	0,12	15,3	0,03	23	tr			
<b>Sesquiterpenos</b>										
Farnesol	6,72	0,04		0						
Elemol					0,06	0,16			8,29	
$\beta$ -eudesmol					0,03				5,16	
(E)-Nerolidol	3,98	0,32		0	0,14	0,07	0,21		0,15	0,1
(Z)-Nerolidol									2,05	
Spatulenol	0,81	0,2		0			0,25		0,49	0,1
<b>Ester</b>										
<b>Monoterpenos</b>										
Acetato de citronelil	0,45	9,38		0,43	0,05	1,34	0,42	4,84	0,16	0,44
Acetato de geranil	12,45	16,3	0,78		0,7	2,06	5,83	7,65	17,4	4,5
Formate de geranil	2	3,32								
Acetato de linalil	49,8	5,97	0,02			0,78	51,64	0,57	0,55	
Acetato de neril	12,45	8,18	0,17		0,08	0,27	6,87	3,92	6,9	8,34
Acetato de $\alpha$ -terpinol	1,11	2,97		0		0,13	tr			0,15

Continuação...

Tabela 1. Composição de óleo essencial de petitgrain de citros, extraídos em laboratórios com seus valores de porcentagens máximas encontrados nas espécies. Adaptada de DUGO et al (2010).

Composição	Espécie cítrica (valor máximo encontrado em %) <sup>1</sup>									
	<i>aurantium</i>	<i>limon</i>	<i>deliciosa</i>	<i>tangerine</i>	<i>clementina</i>	<i>sinensis</i>	<i>bergamia</i>	<i>paradisii</i>	<i>aurantiifolia</i>	<i>latifolia</i>
<b>Ester e oxidos</b>										
<b>Monoterpenos</b>										
1,8-cineol	2,4	6,84				0,5	0,64		0,46	5,7
Cis-linalol oxide	5,4	0,05		12,2	0,21	1,46	0,1	0,13	10	
trans-linalol oxide	7,13			12,2						
Timol metil éter			0,03	16		0,47				
<b>Sesquiterpenos</b>										
Oxido de cariofileno	0,78	0,46	tr	0,33	0,04	0,7	0,42	2,28	1,03	0,23
<b>Outros</b>										
Metil antranilate	2,42		0,11							
Metil antranilate	N-metil	tr	78,15		tr					
Fitol				1,29		2,04				

<sup>1</sup> Laranja amarga (*C. aurantium* L. ); Limão (*C. limon* (L.) BURM); Mexerica (*C. deliciosa* TEN); Tangerina (*C. tangerine* HORT. EX. TAN.); Tangerina clemantina (*C. clementina* Hort. ex Tan); Laranja doce (*C. sinensis* (L.) Osbeck); Bergamota (*C. bergamia*); Pomelos (*C. paradisi* Macf); Lima ácida (*C. aurantiifolia* (Christm.) Swing); Lima da Persia (*C. latifolia* Tanaka).

tr=traços

Fonte: Adaptado DUGO *et al.* (2011).

Principais compostos e finalidades de óleo essencial de “petitgrain” de tangerinas e híbridos do Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura (BAG Citros) (Figura 2).

**1,8 cineol:** É conhecido como eucaliptol, uma substância natural produzida pelo metabolismo secundário de várias plantas, sendo encontrado em óleos essenciais obtidos das folhas de várias espécies de *Eucalyptus* spp., que contém cerca de 85% deste composto. Os 1,8-cineol tem propriedades farmacológicas como expectorante atuando nos pulmões e nos seios nazais. Também possui ação bactericida sendo usado como ingrediente em anti-sépticos bucais, para matar bactérias orais que produzem moléculas nocivas e mal-cheirosas e também é utilizado em vários medicamentos, como pastilhas para a tosse, inalantes e muitos cremes dentais, visto que tem propriedades antibacteriana e descongestionante. Esse composto possui diversas aplicações terapêuticas como no tratamento de reumatismo, tosse e asma brônquica. Possui efeito germicida útil na pediculose, de ação antiinflamatória e analgésica, tem também utilização veterinária e aromatizantes na indústria de perfumes e na odontologia, que é utilizado na revisão das obturações radiculares. É um líquido de cor incolor a amarelado (OIGMAN, 2012; SANTOS e RAO, 2013; SANTOS *et al.* 2013).

**4-terpineol:** Conhecido também por terpinen-4-ol. Tem ação antiinflamatória, antibacteriana e antiviral, antiparasitária, anti-acne, diminui o crescimento de células de melanoma humano, e induz a apoptose, diurético, atua no relaxamento muscular hipotensor vascular. É um líquido transparente a amarelado, com aroma e sabor doce (BUDAVARI *et al.*, 1996; CHEMICALBOOK, 2010; CHEMICALFORMULA, 2013).

**(E)-beta-cariofileno:** Conhecido também por  $\beta$ -cariofileno. É um sesquiterpeno bicíclico encontrado em inúmeras plantas, insolúvel em água, contém 88,16% de carbono e 11,84% de hidrogênio. É descrito na literatura como anti-edêmico, antiinflamatório, antitumoral, antialérgico, bactericida e repelente. É um líquido ligeiramente amarelo com nota amadeirada, picante. (CHEMICALBOOK, 2010; CHEMICALFORMULA. 2013).

**Beta-pineno:** conhecido também por 2(10)-pineno, nopineno, pseudopineno, é inibidor de bactérias Gram-positivas causadoras potenciais de endocardite infecciosa. É um líquido incolor, solúvel em álcool, mas não em água e tem aroma de madeira de pinheiro, de ação: antioxidante, antifúngica, antibacteriana, antiviral e anti-inflamatória (BUDAVARI *et al.*, 1996; CATTANI *et al.*, 2012)

**$\gamma$ -terpineno:**  $\gamma$ -terpineno e  $\delta$ -terpineno (também conhecido como terpinoleno) são naturais e têm sido isolados a partir de uma variedade de fontes vegetais. Gama-terpineno apresenta uma poderosa ação anti-oxidante capaz de inibir a oxidação do LDL (mau colesterol), impedindo assim que este acabe causando a arteriosclerose ou levando a pessoa a um infarto.  $\gamma$ -terpineno (presente no óleo do limão), oxida a p-cimeno (BUDAVARI *et al.*, 1996; ROMERO, 2011).

**Limoneno:** É uma substância química orgânica natural, pertencente à família dos terpenos, classe dos monoterpenos, encontrada em frutas cítricas (cascas principalmente de limões e laranjas), volátil e, por isso, responsável pelo cheiro que essas frutas apresentam. Industrialmente é utilizado para produzir para-cimeno por deshidrogenação catalítica. Nos últimos anos a sua demanda tem aumentado muito devido ao seu uso em solventes biodegradáveis. O limoneno é um terpeno relativamente estável e pode ser destilado sem decomposição, embora a elevadas temperaturas ele seja "craqueado" formando isopreno. Ele oxida-se facilmente em ar úmido produzindo carveol e carvona. Além de solvente industrial também apresenta aplicações como componente aromático e é usado amplamente na síntese de novos compostos. Por ser um derivado dos cítricos, o limoneno pode ser considerado um agente de transferência de calor limpo e ambientalmente inócuo, pelo qual é utilizado em muitos processos farmacêuticos e de alimentos. O limoneno é usado, por exemplo, em dissolventes de resinas, pigmentos, tintas, na fabricação de adesivos, etc. Também é usado pelas indústrias farmacêuticas e alimentícias como componente aromático para dar sabor (flavorizantes), na obtenção de sabores artificiais de menta e na fabricação de doces e chicletes (BUDAVARI *et al.*, 1996; CHEMICALBOOK, 2010; CHEMICALFORMULA, 2013).

**Linalol:** É um monoterpeno e um componente prevalente nos óleos essenciais em várias espécies de plantas aromáticas, presente em 2 isômeros espaciais, líquido oleoso levemente amarelado com odor floral. É um importante componente químico aromático largamente usado como fixador de fragrâncias, tem os efeitos analgésicos e ação inseticida inibiu o desenvolvimento de larvas do mosquito da dengue *Aedes aegypti*. É usado em larga escala por indústrias de cosméticos e aromáticas e aproximadamente 70% dos compostos produzidos por essas indústrias contém linalol em sua fórmula. Enquanto produtos populares utilizam o linalol sintético, os produtos mais finos e perfumes utilizam somente o linalol natural (BUDAVARI *et al.*, 1996; CHEMICALBOOK, 2010; CHEMICALFORMULA, 2013).



**Nerolidol:** Também conhecido como peruvicol, é um sesquiterpeno de ocorrência natural encontrado no óleo essencial de diversos tipos de plantas e flores. Existem dois isômeros de nerolidol (cis e trans), que diferem na geometria em torno da ligação dupla central. Nerolidol está presente no óleo de neroli, de gengibre, jasmim, lavanda, *Cannabis sativa*, e capim-limão. O aroma de nerolidol é amadeirado e lembra casca fresca. É utilizado em bebidas, alimentos (aromatizantes, geralmente compõe aroma de frutas) e perfumes (nota doce floral). É usado em ensaios, tal como um potenciador de penetração na pele para a administração transdérmica de drogas terapêuticas, e tem atividade antiulcerogênica e estudos para uso como inseticida. Líquido oleoso incolor ou ligeiramente amarelado com um delicado odor doce floral (RIBEIRO JÚNIOR, 2009; CHEMICALFORMULA, 2013).

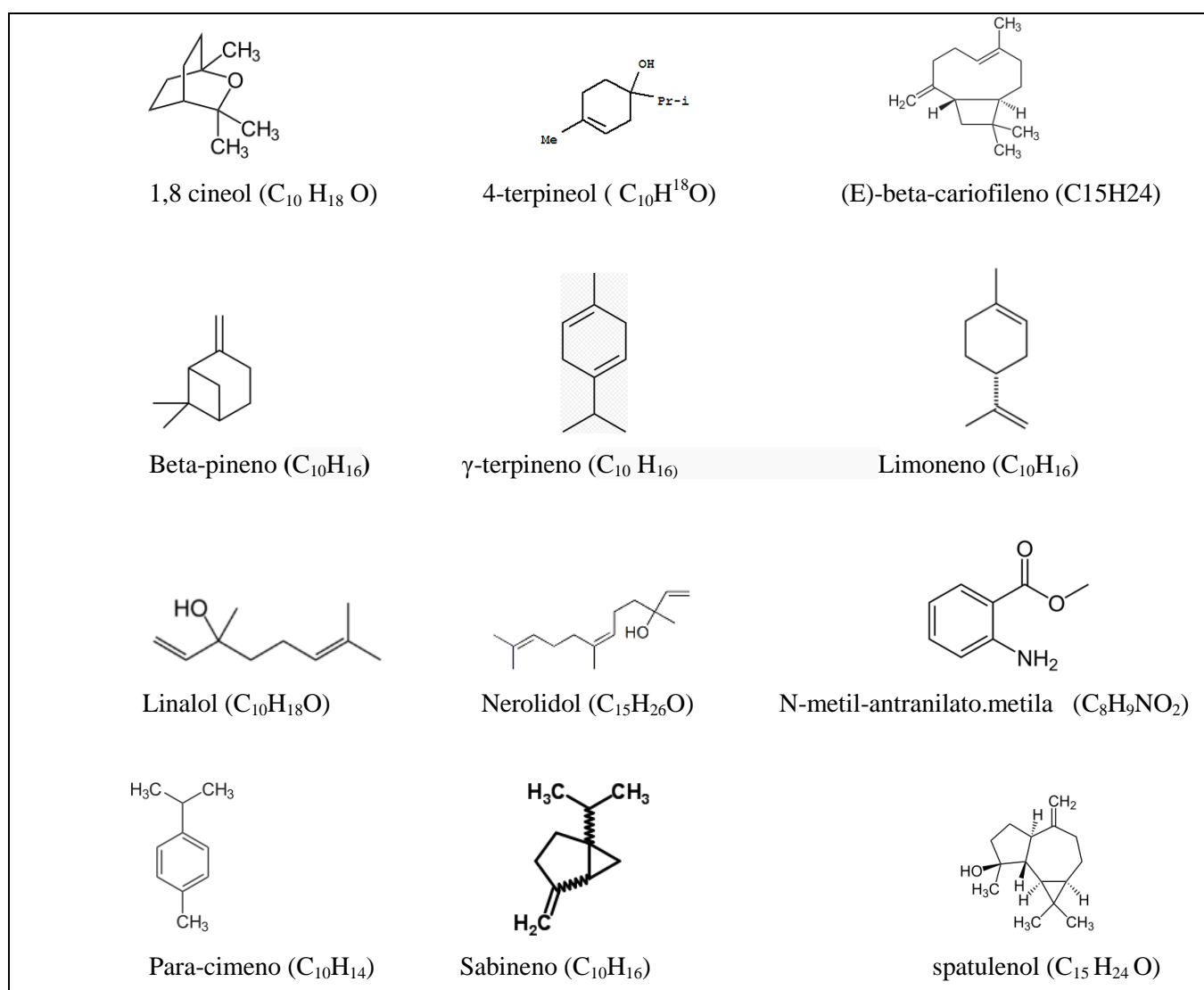
**N-metil-antranilato de metila.** É um éster de ácido antranílico. Faz parte do sabor natural de algumas frutas como as uvas. Tem uso como pesticida na agricultura, especificamente para repelir pássaros. É utilizado na indústria alimentar como aromatizantes alimentos, bebidas e medicamentos, e também usado em algumas misturas, como um filtro solar, inibidor de corrosão em lubrificantes do motor de pequenas aeronaves; produto intermediário para fabricação de tinturas. Possui coloração amarelo pálido e aroma intenso. Devido ao seu aroma com características de uva (frutal) e de flor de laranjeira (floral), é muito usado nas formulações de perfumes, sabões, águas de colônia e cosméticos em geral. É muito utilizado como aromatizante sintético em guloseimas, o qual tem a função de imitar sabores como: uva, cereja, amora e framboesa. Sua produção anual gira em torno de 1000 a 1300 toneladas por ano (ANMOL CHEMICALS, 2012; ALVES, 2012).

**Para-cimeno:** É um hidrocarboneto aromático, líquido, sem coloração, de odor agradável e insolúvel em água. O para-cimeno é um produto importante na indústria química, principalmente como solvente industrial de tintas e vernizes, produção de resinas sintéticas e uso em perfumarias e como fluido térmico. É produzido industrialmente a partir da alquilação do tolueno ou a partir da deshidrogenação catalítica do limoneno, sendo um produto irritante para a pele e para os olhos e tóxico, se for ingerido (CHEMICALBOOK, 2010; CHEMICALFORMULA, 2013).

**Sabineno:** É um monoterpeneo bicíclico pouco usado comercialmente de maneira direta, mas que tem sido aplicado na preparação de vários óleos essenciais artificiais. É um líquido fluido transparente, de odor amadeirado, cítrico, terpenico e

pino, insolúvel em água e de ação analgésico, anti-inflamatório e expectorante (ROSSATO, 2006; CHEMICALFORMULA, 2013).

**Spatulenol:** É um álcool sesquiterpeno tricíclico, substância biologicamente ativa com efeito imunossupressor. Para formigas cortadeiras da espécie *Atta cephalotes* tem atividade repelente, tem certa ação inseticida a outros insetos. Líquido viscoso, incolor, com odor de terra e aromático e sabor amargo picante (CHEMICALBOOK, 2010; CHEMICALFORMULA, 2013).



Fontes: (BUDAVARI et al., 1996; CHEMICALBOOK, 2010; CHEMICALFORMULA, 2013).

Figura 5: Formas estruturais dos principais compostos presentes no “petitgrain” de *Citrus*.

### 3.3. Identificação química dos Óleos Essenciais

Cromatografia em fase gasosa consiste na separação de componentes vaporizados, combinando-se princípios de partição, adsorção e volatilidade (ARAÚJO, 2004). A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis (AUGUSTO, 2000), é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel (HiQ, 2010). A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Esse fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por uma coluna contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução) (AUGUSTO, 2000).

A escolha do gás de arraste depende do tipo de detector que é utilizado e dos componentes a determinar. Os gases de arraste para cromatógrafos devem ser de alta pureza e quimicamente inertes, por exemplo, hélio (He), argônio (Ar), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). O sistema de gás de arraste pode conter um filtro molecular para a remoção de água e outras impurezas (HiQ, 2010). As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (AUGUSTO, 2000).

#### *Cromatografia gasosa - Detetor por ionização de chama (FID)*

Um detector de ionização de chama (FID ou DIC) consiste em uma chama de hidrogênio (H<sub>2</sub>)/ar e um prato coletor. O efluente passa da coluna do cromatógrafo a gás através da chama, a qual queima as moléculas e produz íons. Os íons são recolhidos em um eletrodo negativo e produzem um sinal elétrico. O DIC é extremamente sensível com uma faixa dinâmica grande. Sua única desvantagem é que destrói a amostra. Os detectores por ionização de chama são usados para detectar hidrocarbonetos (HC) como o metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) etc. O FID oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total de HC para níveis tão baixos como ppb (parte por bilhão) (USC, 2011).

*Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massas:* a cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/EM) é uma técnica instrumental, composta por um cromatógrafo a gás (CG) acoplado a um espectrômetro de massa (EM), pelo qual misturas complexas de substâncias químicas podem ser separadas e identificadas, o que a torna ideal para a análise de centenas de substâncias de baixo peso molecular encontradas em materiais ambientais. Para que um composto possa ser analisado por CG/EM deve ser suficientemente volátil e termicamente estável. As amostras analisadas são geralmente orgânicas, conseqüentemente matérias de interesse (por exemplo, solos, sedimentos, tecidos e etc.). A solução da amostra é aplicada no injetor do cromatógrafo a gás, onde é vaporizada e eluída para uma coluna cromatográfica. A amostra flui através da coluna e os compostos que compõem a mistura de interesse são separados em virtude de sua interação fase estacionária e o gás de arraste (fase móvel). A última parte da coluna passa através de uma linha de transferência aquecida e termina na entrada da fonte de íons onde os compostos eluídos da coluna são convertidos em íons (UNIVERSITY of BRISTOL, 2008).

#### 4. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

AGRIANUAL 2012, 2012 *Anuário Estatístico da Agricultura Brasileira*. FNP Consultoria e Comércio, São Paulo, Brasil. p. 255-268, 2012.

ALICEWEB - Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior. **Desenvolvimento**. Disponível em: <<http://aliceweb2.mdic.gov.br//consulta-ncm/index/type/exportacaoNcm>> Acesso em 20 de março de 2013.

ALONZO, G.; BOSCO, S. F. D.; PALAZZOLO, E.; SAWAMURA, E. F.; TUSA, N. Citrus somatic hybrid leaf essential oil. ). **Flavour and Fragrance Journal**, v. 15, p. 258-262, 2000.

ALVES, A. **Antranilato de metila** Disponível em: <[http://qnint.s bq.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=Ea380REczZp07WbcCZGHWVhy0wPDpA4TgdLibqgilsXN7F-P7hEkEwyNVdoGYTHOKW2ZJ\\_RGFG48zlp bQ\\_HSRw==>](http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=Ea380REczZp07WbcCZGHWVhy0wPDpA4TgdLibqgilsXN7F-P7hEkEwyNVdoGYTHOKW2ZJ_RGFG48zlp bQ_HSRw==>)> Acesso em 20 de março de 2012.

AMARAL, J. D. **Os Citrinos**. 3º ed. Lisboa: Livraria Clássica Editora, 1982. 781 p.

ANMOL CHEMICALS. **Produto especificações**. Disponível em: <<http://anmol.org/>>. Acesso em: 05 setembro de 2012.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 3º ed. ver. ampl. Viçosa: UFV, 2004. 478 p.

AUGUSTO, F. Cromatografia a gás: curso em diapositivos. **Chemkeys –liberdade para aprender**. 2000. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2000/07/18/cromatografia-a-gas-curso-em-diapositivos/>>. Acesso em: 05 Novembro de 2010.

BIZZO, H. R. Óleos Essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 588 – 594. 2009.

BUDAVARI, S. O'NEIL, M. J.; SMITH, A.; HECHELMAN, P. E.; KINNEARY, J. F. **The Merck index: an encyclopedia of chemical, drugs, and biologicals**. 12 ed. Whitehouse Station: Merck, 1996. 1741 p.

CHEMICALBOOK. **Composition**. Disponível em: <<http://www.chemicalbook.com/>>. Acesso em: 22 março de 2010.

CHEMICALFORMULA. Formulas químicas e propriedades. Disponível em: <<http://pt.chemical5.com/chemistry>>. Acesso em: 05 janeiro de 2013.

CITRUS ID. **Citrus**. . Disponível em: <<http://idtools.org/id/citrus/citrusid/>>. Acesso em: 05 Janeiro de 2013.

COUTO, M. A. L., GUIDOLIN, S.; BRAZACA, C. Quantification of vitamin C and antioxidant capacity of citrus varieties. *Ciência Tecnologia de Alimentos*.v. 30, p. 15-19, 2010.

CRAVEIRO, A. A.; FERNANDES, A. G.; ANDRADE, C. H. S.; MATOS, F. J. de A.; ALENCAR, J. W. de. **Óleos essenciais de plantas do nordeste**. Fortaleza: UFC-Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, 1981, 210 p.

DUGO, G.; COTRONEO, A.; BANACCORSI, I. **Composition of “petitgrain” oils**. IN: DUGO, G; MONDELLO, L. (Eds). *Citrus Oils: composition, advanced analytical techniques, contaminantes, and biological activity*. London: CRC Press, 2011. 253-331

EMBRAPA. Embrapa Mandioca e Fruticultura. **Tangerina: FAO 2013**. Disponível em: [http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=pesquisa-culturas\\_pesquisadas-citros.php](http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=pesquisa-culturas_pesquisadas-citros.php) &menu=2. Acesso em: 05 Abril de 2013.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Production**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/DesktopDefault.aspx?PageID=567#anco>>. Acesso em: 23/01/2013.

FERHAT, M. A.; MEKLATI, B. Y.; CHEMAT, F. Comparison of different isolation methods of essential oil from citrus fruits: cold pressing, hidrodistillation and microwave “dry” distillation. *Flavour and Fragrance Journal*, v. 22, p. 494-504, 2005.

FERMINO, C. E.; Boletim Agrícola: Porta-enxerto para a citricultura paulista. (ED)

FERMINO, E. C.; Stuchi, E. S., DONADIO, L. C. Jaboticabal : Funep, 47 p., 1997

FIGUEIREDO, J. O. Variedades de copa de valor comercial. In: RODRIGUEZ, O.; VIÉGAS, F.; POMPEU JUNIOR, J.; AMARO, A. A.; **Citricultura brasileira**. Campina: Fundação Cargill. 1991. p. 228-264.

FIGUEIREDO, M. G. de; BARROS, A. L. .M. de; FRIZZONE, J. A.. Consumo de fertilizantes e produtividade da laranja em São Paulo ao longo das décadas de 1970, 1980 e 1990. *Revista Econonia Sociologia. Rural*. v.47, n.3, p. 637-650. 2009.

GOMES, P. **Fruticultura Brasileira**. São Paulo: Nobel, p. 172 – 192, 1972.

GRIN - Germplasm Resources Information Network. CITRUS. Disponível em: <<http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?10714>>. Acesso: 13 maio 2013.

GUENTHER, E. **The Essential Oils**. New York: Van Nostrand-Reinhold, v. 3, 1948.

HiQ® - Gases Especiais, Equipamentos e Serviços. **Cromatografia gasosa**. 2010. Disponível em: <[http://hiq.linde-as.com.br/international/web/ig/br/like35lgsppgbr.nsf/docbyalias/anal\\_gaschrom](http://hiq.linde-as.com.br/international/web/ig/br/like35lgsppgbr.nsf/docbyalias/anal_gaschrom)>. Acesso em: 05 Novembro de 2010.

HODGSON, R.W. Horticultural varieties of citrus. In: REUTHER, W. et al. **The citrus industry**. Berkeley: University of California, 1967. v.1, p.431-591

JAYAPRAKASHA, G. K.; PATIL, B. S. In vitro evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 410-418, 2007.

KOLLER, O.C. **Citricultura: laranja, limão e tangerina**. Porto Alegre: Editora Rígel, 1994. 446 p.

LOPES, J.M.S.; DÉO, T.F.G.; ANDRADE, B.J.M.; GIROTO, M.; FELIPE, A.L.S.; JUNIOR, C.E.I.; BUENO, C.E.M.S.; SILVA, T.F.; LIMA, F.C.C. **IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO CITROS NO BRASIL**. 2011. Disponível em: <[www.revista.inf.br-www.editorafaef.com.br-www.faef.edu.br](http://www.revista.inf.br-www.editorafaef.com.br-www.faef.edu.br)>. Acesso em: 25 Novembro de 2011.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G., MILAN, P.; LOPES, F. F.; CRESSONI, F.; KALAKI, R. O retrato da citricultura brasileira. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com.br/exportadores-citricos/saiba-mais/o-retrato-da-citricultura-brasileira-189513-1.asp>>. Acesso em: 25 Novembro de 2013.

OIGMAN, S. S. Química interativa. Disponível em: <[https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:FYAjoYpvCxoJ:www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/40174/000403843.pdf%3Fsequence%3D1+beta+pineno+uso+farmacologico+e+alimenticio&hl=pt-PT&gl=br&pid=bl&srcid=ADGEEShP8jNRlBxnl\\_3n8AKkqL0PdW-8yxBCCJZ6bm6\\_BP4P3ID\\_1WYMmGXpP74aT3A8zyQ3y6TMx62-VGnYoM6rN-bcUaNantuE6fcyNm5611TpbtT49W283XobyX46DJRsvtFUKi&sig=AHIEtbRbnKLgHVyjcL0FeQLE4vKwabPq2w](https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:FYAjoYpvCxoJ:www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/40174/000403843.pdf%3Fsequence%3D1+beta+pineno+uso+farmacologico+e+alimenticio&hl=pt-PT&gl=br&pid=bl&srcid=ADGEEShP8jNRlBxnl_3n8AKkqL0PdW-8yxBCCJZ6bm6_BP4P3ID_1WYMmGXpP74aT3A8zyQ3y6TMx62-VGnYoM6rN-bcUaNantuE6fcyNm5611TpbtT49W283XobyX46DJRsvtFUKi&sig=AHIEtbRbnKLgHVyjcL0FeQLE4vKwabPq2w)>. Acesso em: 25 Novembro de 2011.

PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. dos S.; CUNHA SOBRINHO, A. P.; SOUZA, A. da S.; SANTOS, L. C. dos; PEIXOUTO, L. S. **Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical: Passado, Presente e Futuro**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical. Documentos 163. 2007. Disponível em: <[http://www.cnpmf.embrapa.br/publicacoes/documentos/documentos\\_163.pdf](http://www.cnpmf.embrapa.br/publicacoes/documentos/documentos_163.pdf)> Acesso em: 25 Janeiro de 2011

PIMENTEL, F. A.; SILVA, M. R. da Recomendação sobre processo de destilação comercial de biomassa triturada de pimenta longa (*Piper hispidinervum*). **Comunicado Técnico nº 123**. Acre: Embrapa – AC. 2000. 3 p.

PINHEIRO, A. L. **Produção de Óleos Essenciais**. Viçosa: CPT, 2003, 140 p.

POTZERNHEIM, M. C. L. **Análise quantitativa e qualitativa do óleo essencial do gênero *Piper* L. na região do Distrito Federal.** Brasília: Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, 2005, 74 p. Dissertação de Mestrado.

QUEIROZ-VOLTAN, R. B. ; BLUMER, S. Morfologia dos Citros. In: JUNIOR, D. M.; NEGRI, J. D.; PIO, R. M.; JUNIOR, J. P.. (Org.). **Citros**. 1ed. Cordeirópolis: Centro APTA Citros Sylvio Moreira, v. 1, p. 105-123, 2005.

RIBEIRO, N. de C. POTENCIAL INSETICIDA DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE ESPÉCIES DO GÊNERO *Citrus* SOBRE *Bemisia tabaci* (GENN., 1889) BIÓTIPO B (HEMIPTERA: ALEYRODIDAE) Disponível em: <<http://www.ppgea.ufrpe.br/novosite/files/dissertacoes/NicolleRibeiro.pdf>> Acesso em: 10 março de 2010.

RIBEIRO JÚNIOR, K. A.; RIBEIRO, T. F.; CAVALCANTE, A. M.; SANTANA, A. E. D. Atividade Larvicida de Terpenóides e Fenilpropanóides frente às larvas de *Aedes Aegypti* L. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1942-1.pdf>>. Acesso em: 05 Outubro de 2009.

RODRIGUES, O.; VIÉGAS, F. **Citricultura Brasileira.** Campinas: Fundação Cargill. v. 2, 1980. 739 p.

RODRIGUES, O.; VIÉGAS, F.; POMPEU JR., J.; AMARO, A. A. **Citricultura Brasileira.** 2º ed. Campinas: Fundação Cargill. v. 1, 1991. 492 p.

ROMERO, A. L.; ROMERO, R. B.; OLIVEIRA, A. L. de; OLIVEIRA, R. R. de; VIDA, J. B. Efeito do óleo essencial de *Thymus vulgaris* no crescimento micelial e na germinação de esporos de *Corynespora cassicola*. Disponível em: <[http://www.grupointegrado.br/conccepar2011/?action=anais\\_resumo&id=641](http://www.grupointegrado.br/conccepar2011/?action=anais_resumo&id=641)>. Acesso em: 05 Outubro de 2011.

ROSSATO, M.; SANTOS, A. C. A. dos; SERAFINI, L. A.; AGOSTINI, F.; PANSERA, M. R.; WASUM, R.; BARBIERI, R. L. **AVALIAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Aloysia sellowii* (BRIQUET) MOLDENKE (VERBENACEAE) DO SUL DO BRASIL.** *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 2, 200-202, 2006

SANTOS, F. A.; RAO, V. S. **Antiinflammatory and antinociceptive effects of 1,8-cineole a terpenoid oxide presente in many plant essential oils.** <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10861965>> Acesso em: 13 março de 2013.

SANTOS, M. V.; COSTA, A. M. G. da; FROTA, P. T. T. da; SOUZA, L. N. C. de; BRITO, T. S. de; CARDOSO, J. H. L., MAGALHÃES, P. J. C. **EFEITO VASORELAXANTE DO 1,8-CINEOL EM AORTA DE RATO IN VITRO.**



Disponível em: <[http://www.sbpnet.org.br/livro/57ra/programas/SENIOR/RESUMOS/resumo\\_1200.html](http://www.sbpnet.org.br/livro/57ra/programas/SENIOR/RESUMOS/resumo_1200.html)> Acesso em: 13 março de 2013.

SAWAMURA, M. Introduction and overview. IN: SAWAMURA, M. (Ed). Citrus essential oils: flavor and fragrance. New Jersey: WILEY, 2010. 1-36.

SIMÃO, S. **Tratado de Fruticultura**. Piracicaba: FEALQ, 1998. 760 p.

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. “**Óleos Voláteis**”. In: SIMÕES, C. M. O. (Ed) Farmacognosa da planta ao remédio. Porto Alegre/Florianópolis: EDUFSC. 2003. 1102 p.

SOARES FILHO, W. dos S.; CUNHA SOBRINHO, A. P. da; PASSOS, O. S.; MOITINHO, E. D. B. ‘Maravilha’: uma nova seleção de tangerina 'Sunki'. Rev. Bras. Frutic. vol.25 no.2 Jaboticabal Aug. 2003.

THI MINH TU, N.; THI MINH TU, N.; NISHIGANA, C.; SAWAMURA, M. Characterization of the odour volatiles in *Citrus durantifolia* Persa lime oil from Vietnam. **Flavour Science**. P. 193-196, 2006.

VOGEL, A. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S. A. 1971. 433 p.

University of Bristol. Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS). . 2008.

Disponível em: <<http://www.bris.ac.uk/nerclsmsf/techniques/gcms.html>>. Acesso em: 25 Janeiro de 2011.

UNIVERSIDADE DE SANTA CATARINA. Técnicas analíticas: Cromatografia gasosa. Disponível em: [http://www.labmac.enq.ufsc.br/materialdidatico/Teicas\\_instrumentais/MATERIALDIDATICO2007TENICAS/CROMATOGRAFIA.htm](http://www.labmac.enq.ufsc.br/materialdidatico/Teicas_instrumentais/MATERIALDIDATICO2007TENICAS/CROMATOGRAFIA.htm). Acesso em: 05 Janeiro de 2011.

## 5 -CAPÍTULO I

### Caracterização química do óleo essencial de folhas de tangerineiras 'Sunki' [*Citrus sunki* (Hayata) hort. ex Tanaka], 'Cleópatra' (*C. reshni* hort. ex. Tanaka) e híbridos

#### Resumo

A tangerineira Sunki (*Citrus sunki* (Hayata) hort. ex Tanaka) é um tipo de microtangerina originária do sul da China largamente utilizada no Brasil como porta-enxerto. É uma planta vigorosa que produz frutos de alta qualidade e de forma precoce. A tangerineira Cleópatra (*C. reshni* hort. ex. Tanaka) é uma árvore bem formada, ornamental, com frutos vermelho-alaranjados. Foi introduzida da Índia e apresenta produção tardia de frutos. Os óleos essenciais de *C. sunki* e *C. Cleópatra* têm muita pouca informação disponível na literatura. O objetivo deste trabalho foi analisar a composição química dos óleos de folhas de sete acessos de Sunki, Cleópatra e híbridos. O óleo essencial obtido das folhas foi extraído por hidrodestilação em aparelho Clevenger e analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-FID; CG-MS). O rendimento do óleo essencial variando entre 1,27% (BCG562) a 0,33% (BCG564) e foram observados 55 componentes variou entre 87,25 a 98,69% dos constituintes identificados. Os principais componentes foram beta-pineno (2.48 - 49.86%), limoneno (0.0 - 49.04%), sabineno (0.51 - 35.21%), linalol (0.69 - 27.28), nerol (0.0 - 22.26%), para-cimeno (0.23 - 21.23%), gama-terpineno (0.0 - 15.14%), 1.8-cineol (0.0 - 10.93%), 4-terpineol (0.47 - 9.41%), (E)-beta-ocimeno (0.58 - 6.39%), alfa-pineno (1.09 - 4.35%), nerolidol (1.03 - 3.17%), alfa-terpineol (0.40 - 3.01 %), e mirceno (0.72 - 2.35).

Termos para Indexação: citros, perfil químico, recursos genéticos.

**Title: Chemical characterization of essential oil from leaves of Sunki [*C. sunki* (Hayata) hort. ex Tanaka], Cleópatra (*Citrus reshni* hort. ex. Tanaka) and their hybrids.**

### **Abstract**

‘Sunki’ mandarin (*Citrus sunki* (Hayata) hort. ex Tanaka) is a type of micromandarin from South China largely used as rootstock in Brazil. It is a vigorous plant, which produces precocious and high quality fruits. ‘Cleópatra’ mandarin (*C. reshni* hort. ex. Tanaka) is a well formed tree, ornamental, with red-orange fruits. It was introduced from India, and has a late production of fruits. Leaf essential oil from *Citrus sunki* and *C. Cleópatra* has very few information reported in literature. The main objective of this work was to analyze the chemical composition of the essential oil in leaves of accessions of mandarins Sunki, Cleópatra and their hybrids. The essential oils were obtained from the leaves by hydrodistillation in a Clevenger type apparatus and analyzed by gas chromatography (GC-FID) and mass spectrometry (GC\_MS). For identification, both mass spectra and retention indices were used, and compared with literature. The oil yields ranged from 1.27% (BCG562 - Hybrid of 'Sunki' C12080) to 0.33% (BCG564 - Sunki from Florida), and 55 constituents were detected. The major constituents were  $\beta$ -pinene (2.5 – 49.9%), limonene (traces - 49.0%), sabinene (0.5 - 35.2%), linalool (0.7 - 27.3%), nerol (0.0 - 22.3%), p-cymene (0.2 - 21.2%),  $\gamma$ -terpinene (0.0 - 15.1%), 1,8-cineole (0.0 - 11.0%), 4-terpineol (0.5 - 9.4%), (*E*)- $\beta$ -ocimene (0.6 - 6.4%),  $\alpha$ -pinene (1.1 - 4.4%), nerolidol (1.0 - 3.2%),  $\alpha$ -terpineol (0.4 - 3.0 %), and myrcene (0.7 - 2.4%).

**Keywords:** citros, chemical profile, genetic resources.

## 5.1. INTRODUÇÃO

No Brasil são bem conhecidas as tangerineiras ‘Cleópatra’ (*Citrus reshni* hort. ex. Tanaka) e ‘Sunki’ [*C. sunki* (Hayata) hort. ex Tanaka], que podem ser agrupadas como microtangerinas. O termo microtangerina refere-se ao tamanho pequeno das folhas, flores e especialmente frutos, constituindo-se num grupo aparentemente homogêneo (HODGSON, 1967; MULLER *et al.*, 1997).

*C. sunki* é uma espécie de microtangerina oriunda do sul da China, muito utilizada nesta região como porta-enxerto, induzindo a formação de copas vigorosas, produção mediantemente precoce e frutos de boa qualidade. As plantas têm suscetibilidade à gomose de *Phytophthora* e as copas enxertadas em ‘Sunki’ entram mais cedo em produção, em comparação com o que ocorre com a tangerineira ‘Cleópatra’. Variedades copa enxertadas em ‘Sunki’ produzem frutos com qualidade semelhante à dos obtidos quando o porta-enxerto é a tangerineira ‘Cleópatra’. A tangerineira ‘Sunki’ apresenta resistência à verrugose, tolerância ao declínio à morte súbita dos citros e adaptação a solos salinos e secos. Também é indicada como parental feminino em programas de melhoramento genético de citros (*Citrus* L. e gêneros afins) via hibridação, pelo alto vingamento de frutos resultantes de polinizações controladas, baixa poliembrião de suas sementes e elevada frequência de híbridos obtidos (HODGSON, 1967, SOARES FILHO *et al.*, 1999). E vem sendo utilizada no estado de São Paulo desde o início do século passado como porta-enxerto (LIMA, 1993; LEITE JUNIOR, 1992; POMPEU JUNIOR, 1991; SOARES FILHO *et al.*, 2000; POMPEU JUNIOR, 2005), principalmente por ser compatível com a laranjeira ‘Pera’ [*C. sinensis* (L.) Osbeck]. Atualmente, ocorreu um aumento na procura pela tangerineira ‘Sunki’ visando à diversificação de porta-enxertos na formação de novos pomares (FUNDECITRUS, 2008).

As tangerineiras ‘Sunki’ e ‘Cleópatra’ são indicadas como porta-enxerto para laranjeiras, tangerineiras e pomeleiros, em solos leves ou pesados (LEITE JÚNIOR, 1992). A tangerineira Cleópatra é uma árvore atraente, com copa bem formada, simétrica e sem espinhos, com pequenas folhas verde-escuras. O fruto é vermelho-alaranjado, pequeno, oblato e altamente deprimido no ápice, casca de espessura fina e textura áspera. A textura da polpa é macia e succulenta e o sabor ligeiramente ácido. É considerada nativa da Índia, supondo-se que tenha sido introduzida na Flórida pouco antes de 1888. É uma espécie ornamental, atraente que frutifica o ano todo (CITRUS,

2012). A tangerineira Cleópatra é usada como porta-enxerto em São Paulo há mais de 30 anos. As variedades copa enxertadas sobre 'Cleópatra' desenvolvem-se rapidamente, sendo, quando adultas, grandes e uniformes. O início de produção de frutos de copas enxertadas em 'Cleópatra' é lento, verificando-se com o passar dos anos níveis de produtividade semelhantes ou mesmo superiores aos determinados pelo limoeiro 'Cravo' (*C. limonia* Osbeck) e outros porta-enxertos. Os solos indicados para tangerineira 'Cleópatra' são argilosos e a resistência desta planta ao frio é grande. A maturação dos frutos é mais tardia e os frutos tendem a ser menores dos que os obtidos com outros porta-enxertos, mas o suco é de ótima qualidade. O sistema radicular é bem profundo (POMPEU JUNIOR, 2005).

Óleos essenciais de citros compõem a maioria dos sabores naturais e fragrâncias comerciais, devido à grande diversidade genética desse grupo de plantas. Entre os tipos de óleos essenciais cítricos mais comercializados destacam-se o de laranja doce (*C. sinensis*), tangerineira (diversas espécies), limoeiro verdadeiro [*C. limon* (L.) Burm. f.], limeiras doces (*C. limettioides* Tanaka; *C. limetta* Risso) e ácidas [*C. aurantiifolia* (Christm.) Swingle], mexeriqueira (*C. deliciosa* Ten.) e toranjeira [*C. maxima* (Burm.) Merr.]. Esses óleos essenciais têm sido a fonte mais popular de perfumes e essências de fragrâncias em razão de quatro motivos: (1) gosto azedo e doce do fruto cítrico, (2) aroma agradável e refrescante; (3) boa fonte de vitamina C e (4) extensas áreas de crescimento em todo o mundo. Além da diversidade entre espécies, existe uma diversidade de compostos e uso do óleo essencial. O óleo essencial cítrico tem compostos com inúmeras propriedades e odores, incluindo características de desodorização, antibiótica, anti-hipertensivo e efeitos aromoterapêuticos, além de serem antioxidantes, o que ajuda na prevenção de doenças associadas a danos oxidativos (SAWAMURA, 2010). Por exemplo, alguns compostos normalmente presentes em óleos essenciais de citros, como o limoneno, utilizado em medicamentos, alimentos, solventes, resinas, disperantes, perfumes e outras destinações, o sabineno tem ação analgésico, antiinflamatório, antifúngica, e expectorante (GUENTHER, 1967; ROSSATO *et al.*, 2006; CHOI, 2010), e o beta-pineno é usados na fabricação de cânfora, inseticidas, solventes, plastificantes, bases de perfumes, óleo de pinho sintético (BUDAVARI *et al.*, 1996). São várias as partes da planta cítrica a partir das quais pode-se extrair óleos essenciais, incluindo-se frutos (óleo de citros), flores (neroli), folhas e frutinhos (petigrain), este último normalmente tratado por hidrodestilação (DUGO *et al.*, 2011).

Há uma escassez de informações sobre a composição química de óleos essenciais em folhas de citros, pois a grande maioria dos estudos recentes refere-se a óleos essenciais dos frutos, deixando de analisar material vegetal com potencial de interesse industrial nas áreas de farmacos, construção, agrícola, aromática e de alimentos. O objetivo deste estudo foi o de analisar a composição química de óleos essenciais de folhas de acessos de tangerineiras ‘Sunki’ e ‘Cleópatra’, bem como de híbridos presentes no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura - BAG Citros (Tabela 1.).

## 5.2. MATERIAL E MÉTODO

### 5.2.1. Coleta do material e extração do óleo essencial

Folhas dos nove acessos de tangerineira ‘Sunki’, ‘Cleópatra’ e híbridos (Tabela 1) foram coletadas no Banco Ativo de Germoplasma na Embrapa Mandioca e Fruticultura, no Recôncavo Baiano na cidade de Cruz das Almas/BA, a 12°40'19" de latitude Sul e 39°06'22" de longitude W.Gr. O clima é do tipo subúmido, a altitude é de 220 metros acima do nível do mar, precipitação anual média de 1.240 mm e umidade relativa do ar anual de 80%. O solo é classificado como Latossolo Amarelo Álico Coeso, de textura argilosa e relevo plano (RIBEIRO *et al.*, 1995), a temperatura média anual é de 24,1 °C (ALMEIDA, 1999), e as coletas foram entre os meses setembro e novembro de 2011.

As folhas foram amostradas em todos os quadrantes da copa, de duas plantas por acesso, sendo posteriormente secas em estufa com ar circulante por quatro dias a 38°C. O óleo essencial (OE) foi extraído por hidrodestilação no laboratório da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, em balões de 2 L por 2 horas, sendo tratadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pesados e armazenados ao abrigo de umidade e luz, e mantidos sob refrigeração a +5°C.

O rendimento dos óleos essenciais foi expresso em percentagem (g de OE/100 g do material vegetal seco), calculado através da fórmula:  $ROE (\%) = MOE (g) \times 100 / MFS (g)$ , onde MOE = massa do óleo extraído (g) e MFS = quantidade de folhas secas utilizadas na extração (g).

O rendimento de cada composto químico por kg de folha seca, foi calculado pela fórmula:  $RC \text{ g/kg folha} = ((ROE / 100) \times 1000) \times (C / 100)$ . Onde: RC = rendimento do composto em gramas por kg de folha seca; C = percentagem relativa de cada

composto químico e multiplicado por 1000 gramas (Tabela 2), obtendo um resultado de g C/kg folhas secas.

### 5.2.2. Análise cromatográfica

As análises da composição química dos óleos essenciais obtidos foram realizadas na Embrapa Agroindústria de Alimentos, em um cromatógrafo Agilent 7890A equipado com um detector de ionização por chama, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 MS (5%-fenil-95%-metilsilicone, 30 m de comprimento X 0,25 mm de diâmetro interno X 0,25 µm de espessura do filme). Utilizou-se hidrogênio como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 250°C e 280°C, respectivamente. A temperatura do forno variou de 60°C a 240°C/min, a uma taxa de 3°C/min. As amostras de óleo essencial foram diluídas em diclorometano (1% V/V), e injetou-se 1,0 µL de cada no modo com divisão de fluxo (1:20). Para a quantificação utilizou-se normalização de área (área %). Os espectros de massas foram obtidos em um sistema Agilent 5973N acoplado a um cromatógrafo Agilent 6890, empregando a mesma coluna cromatográfica, nas mesmas condições descritas, exceto o gás de arraste, tendo-se utilizado hélio (1,0 mL/min). Utilizou-se ionização eletrônica a 70eV. A fonte de ionização foi mantida a 220°C, o analisador (quadrupolo) a 150°C e a linha de transferência a 260°C. A taxa de aquisição de dados foi de 3,15 varreduras/s (scans/s), na faixa de 40 a 500 Da. Os índices de retenção lineares foram calculados a partir dos tempos de retenção dos componentes dos óleos essenciais e aqueles de uma série homóloga de n-alcenos injetados na mesma coluna e com as mesmas condições de análise mencionadas (VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963). Para a identificação dos componentes dos óleos seus espectros de massas foram comparados com dados da espectroteca *Wiley 6th edition* e também por verificação de seus índices de retenção linear com dados da literatura (ADAMS, 2007). Um componente foi considerado identificado quando tanto o espectro de massas quanto o índice de retenção foram compatíveis com valores publicados.

### 5.2.3. Análise estatística

Inicialmente, foi realizado o somatório de cada constituinte, onde aqueles com valores superiores a cinco foram considerado para Análise de Componentes Principais utilizando o método de fatorização *HJ-simetric*. Galindo (1986), de forma a medir o

inter-relacionamento entre os acessos e os constituintes. O programa R, de domínio público, foi utilizado para desenvolver as análises estatísticas (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2012).



Tabela 1. Relação de acessos de tangerineiras, denominação e procedência das folhas colhidas para extração do óleo essencial no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA.

Nome científico <sup>1</sup>	Acesso	Denominação <sup>2</sup>	Procedência
<i>Citrus sunki</i> (Hayata) hort. ex Tanaka			
	BGC562	Híbrido de 'Sunki' C12080	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC563	'Sunki' comum	Centro de Citricultura Sylvio Moreira, SP, Brasil
	BGC564	'Sunki da Flórida'	Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Campus de Jaboticabal, Brasil
	BGC565	'Sunki Maravilha'	Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA, Brasil
	BGC566	'Sunki Maravilha Clone 02'	Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA, Brasil
	BGC567	'Sunki Tropical'	Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA, Brasil
<i>Citrus sunki</i> x <i>Citrus macrophylla</i> Wester			
	BGC568	'Sunki' x 'Alemow'	Texas, EUA
<i>Citrus reshni</i> hort. ex Tanaka			
	BGC 188/189	'Cleópatra' <sup>3</sup>	
<i>Citrus reshni</i> x <i>Citrus reticulata</i> Blanco			
	BGC192	Híbrido 'Cleópatra' x 'Cravo' ( <i>C. limonia</i> Osbeck)	United States Department of Agriculture, California, EUA

<sup>1</sup> Nome científico de acordo com GRIN (2013).

<sup>2</sup> Denominação conforme citado em PASSOS *et al* (2007).

<sup>3</sup> informação não disponível.

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os acessos avaliados apresentaram rendimento de óleo essencial variando entre 1,27% (BCG562 - híbrido de 'Sunki' C12080) a 0,33% (BCG564 - 'Sunki da Flórida'). Destacaram-se também com teores considerados elevados os acessos BGC 188/189 ('Cleópatra') com 0,86% e BGC 566 ('Sunki Maravilha Clone 2') com 0,79% (Tabela 2). Nos trabalhos de Lota *et al.* (2000; 2001), o rendimento de óleo essencial de diversos genótipos de citros, extraído por hidrodestilação de folhas frescas, variou entre 0,05% e 0,60%, bem inferior ao observado nos acessos estudados, do BAG Citros.

A Tabela 2 apresenta os percentuais dos constituintes químicos do óleo essencial de cada acesso estudado, onde se observa um total de 55 componentes identificados, predominantemente monoterpênicos, hidrocarbonetos e um pouco de alcoóis, que variaram entre 98,69 a 87,25% do total de constituintes detectados. Os principais constituintes foram: beta-pineno (49,86 - 2,48% %), limoneno (49,04 - 0%), sabineno (35,21 - 0,51%), linalol (27,28 - 0,69%), nerol (22,26 - 0%), para-cimeno (21,23 - 0,23%), gama-terpineno (15,14 - 0%), 1.8-cineol (10,93 - 0%), 4-terpineol (9,41 - 0,47%), (E)-beta-ocimeno (6,39 - 0,58%), alfa-pineno (4,35 - 1,09%), nerolidol (3,17 - 1,03%), alfa-terpineol (3,01 - 0,40 %) e mirceno (2,35 - 0,72%). No trabalho de Tomi *et al.* (2008) foi analisado o óleo essencial de folhas de 113 amostras de diversos genótipos de citros, identificando-se a mesma quantidade de elementos e os principais constituintes observados foram: N-metil methylanthranilate (85,2 - 0%), linalol (76,4 - 0%),  $\gamma$ -terpineno (63,4 - 0%), sabineno (57,2 - 0%), limoneno (55,8 - 1,7%), (E)- $\beta$ -ocimeno (20,6 - 0,1%), acetato de N-methylanthranilate (16,2 - 0%), timol (13,0 - 0%), delta-3-careno (11,1 - 0%) e citronelal (11,7 - 0%). No trabalho Lota *et al.* (2001), o óleo essencial das folhas de tangerineiras apresentou 58 constituintes identificados, observando-se a ocorrência de sabineno (57,3 - 0,1%), gama-terpineno (67,4 - 0,1%), linalol (tr - 59,3%) e metil methylanthranilate (78,7% - 0%) (LOTA *et al.*, 2001). A identificação da maioria dos compostos não apresentou diferenças entre os trabalhos, embora tenham sido detectadas variações principalmente em suas quantidades.

Dentre os acessos estudados, o BGC 192 (híbrido de tangerineira 'Cleópatra' com limoeiro 'Cravo') manifestou a maior porcentagem de identificação total do óleo essencial (98,69%), distribuído em 32 constituintes. O acesso BGC 567 (tangerineira

‘Sunki Tropical’) com 87,25% dos componentes do óleo essencial identificado distribuídos em 40 constituintes, sendo o sabineno o de maior porcentagem em ambos os acessos com 30,49% e 31,48%, respectivamente.

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. sunki*, *C. reshni* e híbridos, do Banco Ativo de Germoplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

		Acessos <sup>2</sup>								
% Óleo essencial		1,27	0,37	0,33	0,48	0,79	0,39	0,43	0,86	0,35
Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC
		562	563	564	565	566	567	568	188/189	192
alfa-tujeno	926	1,91	0,42	0,28	1,28	1,31	0,94	0,08	0,62	0,42
alfa-pineno	933	4,27	3,15	4,08	4,29	4,35	2,38	1,09	1,46	1,84
canfeno	948		0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1		
sabineno	974	0,51	8,90	9,50	5,59	5,08	31,48	2,47	35,21	30,49
beta-pineno	977	4,62	45,47	49,86	25,26	24,14	9,35	16,04	2,48	8,53
6-metil-5-hepten-2-ona	988							0,9		
mirreno	991	1,15	0,72	0,77	1,01	1,07	2,35	1,19	2,41	2,21
alfa-felandreno	1006	0,05	0,16				0,26		0,10	0,10
delta-3-careno	1011		0,15				0,22			
alfa-terpineno	1017	0,26	0,14		0,23	0,18	0,65		1,42	0,61
p-cimeno	1025	15,04	0,81	0,85	21,23	20,80	2,67	0,23	0,65	0,70
limoneno	1028	3,56	1,86	2,15	3,12	3,33	1,58	49,04		24,87
1,8-cineol	1031	0,15	10,93	4,72	7,83	6,26	0,24			0,43
(Z)-beta-ocimeno	1037	0,25	0,32	0,11	0,19	0,20	0,30	0,11	0,20	0,16
(E)-beta-ocimeno	1047	6,39	1,70	1,34	3,39	4,58	3,29	0,58	4,27	4,90
gama-terpineno	1058	13,96	0,30	0,10	12,67	15,14	1,39		2,73	1,34
cis-hidrato de sabineno	1070	0,14	0,49	0,58	0,60	0,49	2,21	0,14	1,38	0,95
cis-óxido de linalol	1074	0,24			0,08	0,08	0,18	0,22	0,06	

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. sunki*, *C. reshni* e híbridos, do Banco Ativo de Germoplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

		Acessos <sup>2</sup>								
% Óleo essencial		1,27	0,37	0,33	0,48	0,79	0,39	0,43	0,86	0,35
Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	BGC 562	BGC 563	BGC 564	BGC 565	BGC 566	BGC 567	BGC 568	BGC 188/189	BGC 192
alfa-tujeno	926	1,91	0,42	0,28	1,28	1,31	0,94	0,08	0,62	0,42
alfa-pineno	933	4,27	3,15	4,08	4,29	4,35	2,38	1,09	1,46	1,84
canfeno	948		0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1		
sabineno	974	0,51	8,90	9,50	5,59	5,08	31,48	2,47	35,21	30,49
beta-pineno	977	4,62	45,47	49,86	25,26	24,14	9,35	16,04	2,48	8,53
6-metil-5-hepten-2-ona	988							0,9		
mirreno	991	1,15	0,72	0,77	1,01	1,07	2,35	1,19	2,41	2,21
alfa-felandreno	1006	0,05	0,16				0,26		0,10	0,10
delta-3-careno	1011		0,15				0,22			
alfa-terpineno	1017	0,26	0,14		0,23	0,18	0,65		1,42	0,61
p-cimeno	1025	15,04	0,81	0,85	21,23	20,80	2,67	0,23	0,65	0,70
limoneno	1028	3,56	1,86	2,15	3,12	3,33	1,58	49,04		24,87
1,8-cineol	1031	0,15	10,93	4,72	7,83	6,26	0,24			0,43
(Z)-beta-ocimeno	1037	0,25	0,32	0,11	0,19	0,20	0,30	0,11	0,20	0,16
(E)-beta-ocimeno	1047	6,39	1,70	1,34	3,39	4,58	3,29	0,58	4,27	4,90
gama-terpineno	1058	13,96	0,30	0,10	12,67	15,14	1,39		2,73	1,34
cis-hidrato de sabineno	1070	0,14	0,49	0,58	0,60	0,49	2,21	0,14	1,38	0,95
cis-óxido de linalol	1074	0,24			0,08	0,08	0,18	0,22	0,06	

Continuação...

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. sunki*, *C. reshni* e híbridos, do Banco Ativo de Germoplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>							BGC	
		BGC 562	BGC 563	BGC 564	BGC 565	BGC 566	BGC 567	BGC 568	188/189	BGC 192
alfa-cubebeno	1337			0,2		0,1			0,2	
acetato de citronelila	1356							0,30		
acetato de nerila	1367							1,46		0,29
acetato de geranila	1387		0,11			0,16	0,15	0,96		2,10
beta-elemeno	1392		0,41	0,68	0,14	0,15	0,39	0,17	0,14	
(E)-beta-cariofileno	1418	0,13	0,57	0,81	0,50	0,38	1,00	0,58	0,39	2,88
alfa-humuleno	1453		0,24	0,41	0,15	0,13	0,28	0,15	0,09	0,33
germacreno D	1481								0,4	
elemol	1549		1,71	2,45	0,27	0,14	1,15	0,34	0,58	
germacreno- β	1560	0,17								
nerolidol	1569	1,15	1,30	3,17	1,76	1,75	1,76	2,22	0,12	1,03
espatulenol	1583	0,36	0,48	0,95	0,70	0,74	1,32	1,16	0,12	0,98
óxido de cariofileno	1595		0,07							
epóxido de										
humuleno II	1608		0,14	0,20	0,14	0,14	0,29	0,12		
iso-espatulenol	1630		0,6	1,2	0,9	0,4	0,6	0,2		
alfa-muurolol	1637		0,9	1,2			0,7			
alfa-cadinol	1648		0,36	0,75	0,32	0,32	0,24	0,32	0,06	
β-sinensal	1708		0,10	0,17	0,21	0,11	0,26	0,30		
α-sinensal	1758		0,11	0,16	0,17	0,15	0,22			
<b>Total</b>		<b>97,74</b>	<b>90,56</b>	<b>94,36</b>	<b>97,33</b>	<b>96,92</b>	<b>87,25</b>	<b>95,40</b>	<b>95,07</b>	<b>98,69</b>

<sup>1</sup> Índice de Retenção Linear (Kovats).

<sup>2</sup> Acessos: BGC 562 (Híbrido de Sunki C12080 ), BGC 563 (Sunki Comum), BGC 564 (Sunki da Florida), BGC 565 (Sunki Maravilha ), BGC 566 (Sunki Maravilha Clone 02), BGC 567 (Sunki Tropical), BGC 568 (Sunki x Alemow), BGC 188/189 (Cleopatra) e BGC 192 (Híbrido Cleopatra x Cravo).

Na Figura 1 observa-se que o beta-pineno é o elemento de maior participação na soma dos componentes na composição desse grupo de acessos (185,75), seguido de sabineno (129,23), limoneno (89,51), p-cimeno (62,98), linalol (51,77), gama-terpineno (47,63), 4-terpineno (30,74), 1,8-cineol (30,56), (E)-beta-ocimeno (30,44), alfa-pineno (26,91), nerol (24,91), nerolidol (14,26), mirceno (12,88) e alfa-terpineol (11). Relativamente aos principais constituintes químicos do óleo essencial, que se destacaram por estarem em maiores concentrações (Figura 1), pode-se inferir que o maior rendimento de grama do constituinte por quilograma de folhas secas do acesso relacionou-se à tangerineira ‘Cleópatra’ (acesso BGC 188/189), com 3,03 g<sub>sabineno</sub>/kg<sub>folhas secas</sub>, 0,21 g<sub>mirceno</sub>/kg<sub>folhas secas</sub> para e 2,35 g<sub>linalol</sub>/kg<sub>folhas secas</sub>. O acesso BGC 562 (híbrido de ‘Sunki’ C12080) destacou-se nas quantidades de gama-terpineno (2,8 g<sub>gama-terpineno</sub>/kg<sub>folhas secas</sub>), nerol (2,8 g<sub>nerol</sub>/kg<sub>folhas secas</sub>) e p-cimeno (1,92 g<sub>p-cimeno</sub>/kg<sub>folhas secas</sub>). Quanto ao composto beta-pineno, o acesso BGC 566 (‘Sunki Maravilha clone 2’) teve rendimento de 1,91 g<sub>beta-pineno</sub>/kg<sub>folhas secas</sub> e o acesso BGC 568 (‘Sunki’ x *C. macrophilla* Wester) 2,11 g<sub>limoneno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>.

O trabalho de Lota *et al.* (2001) analisou o óleo essencial de folhas de uma variedade de tangerineira ‘Cleópatra’, onde 97,2% dos compostos foram identificados, sendo 89,6 % destes observados também nas duas amostras de ‘Cleópatra’ estudadas neste trabalho (BGC 192 e 188/189). Os compostos que estiveram presentes em Lota *et al.* (2001) e neste trabalho foram alfa-tujeno, alfa-pineno, sabineno, mirceno, (Z)-beta-ocimeno, (E)-beta-ocimeno, gama-terpineno, terpinoleno, linalol, 4-terpineol, (E)-beta-cariofileno e alfa-humuleno.

Ainda no mesmo trabalho de Lota *et al.* (2001), foi analisado o óleo essencial de folhas de uma variedade de tangerineira ‘Sunki’, identificando-se 98,4% dos compostos, dos quais 90,71 % apresentaram composição semelhante à das sete amostras de ‘Sunki’ (BGC 562, 563, 564, 565, 566, 567 e 568). Os compostos que estiveram presentes em todas as amostras analisadas, quando comparadas com o trabalho de Lota *et al.* (2001), foram alfa-tujeno, alfa-pineno, sabineno, mirceno, p-cimeno, limoneno, (Z)-beta-ocimeno, (E)-beta-ocimeno, linalol e 4-terpineol.

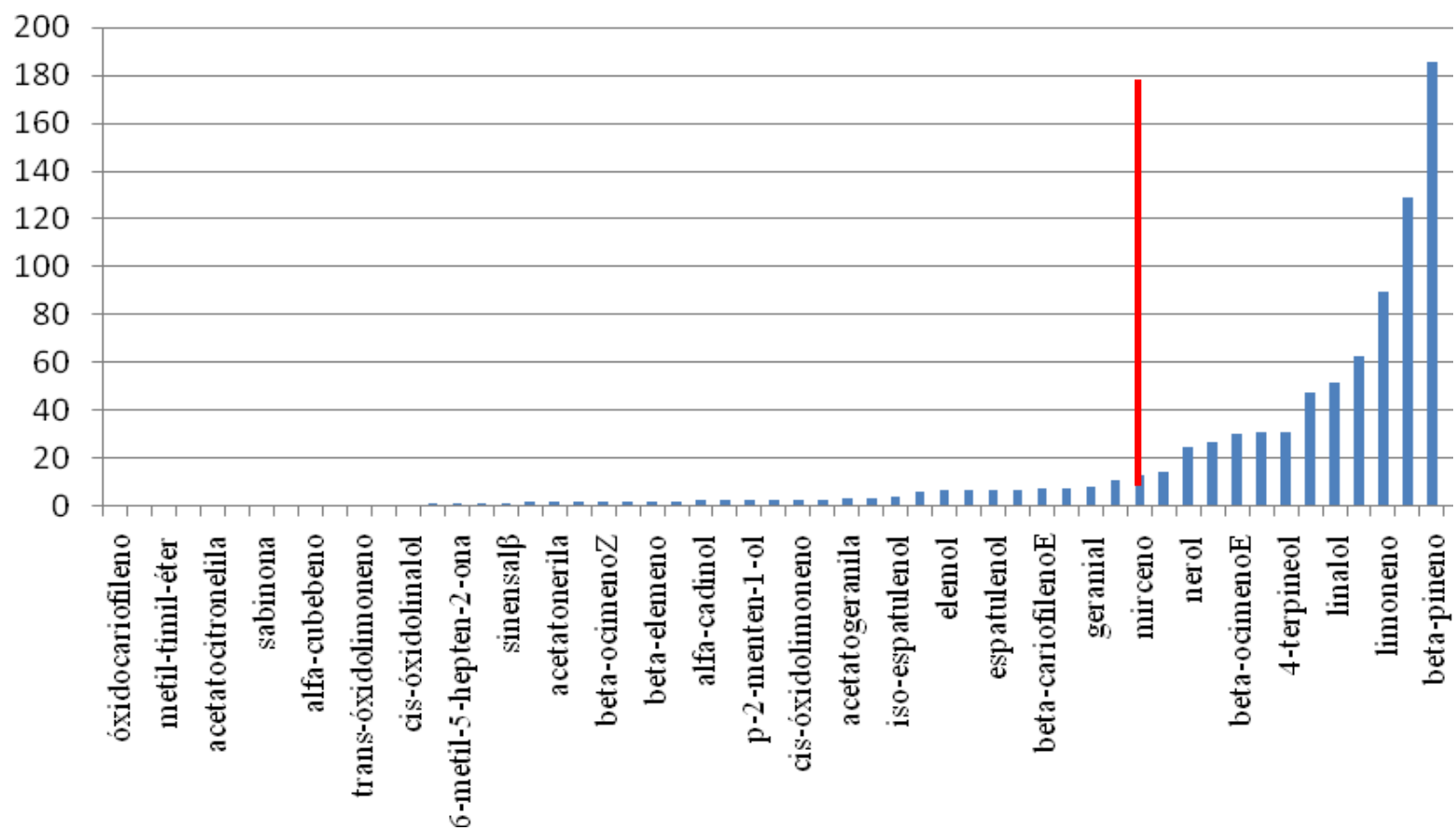


Figura 1. Soma dos valores de cada constituinte químico do óleo essencial dos acessos de *Citrus sunki* (Hayata) hort. ex. Tanaka, *C. reshni* hort. Ex. Tanaka e híbridos do Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA. A linha vertical representa a separação dos compostos com somatório superior a 5, para Análise de Componentes Principais.



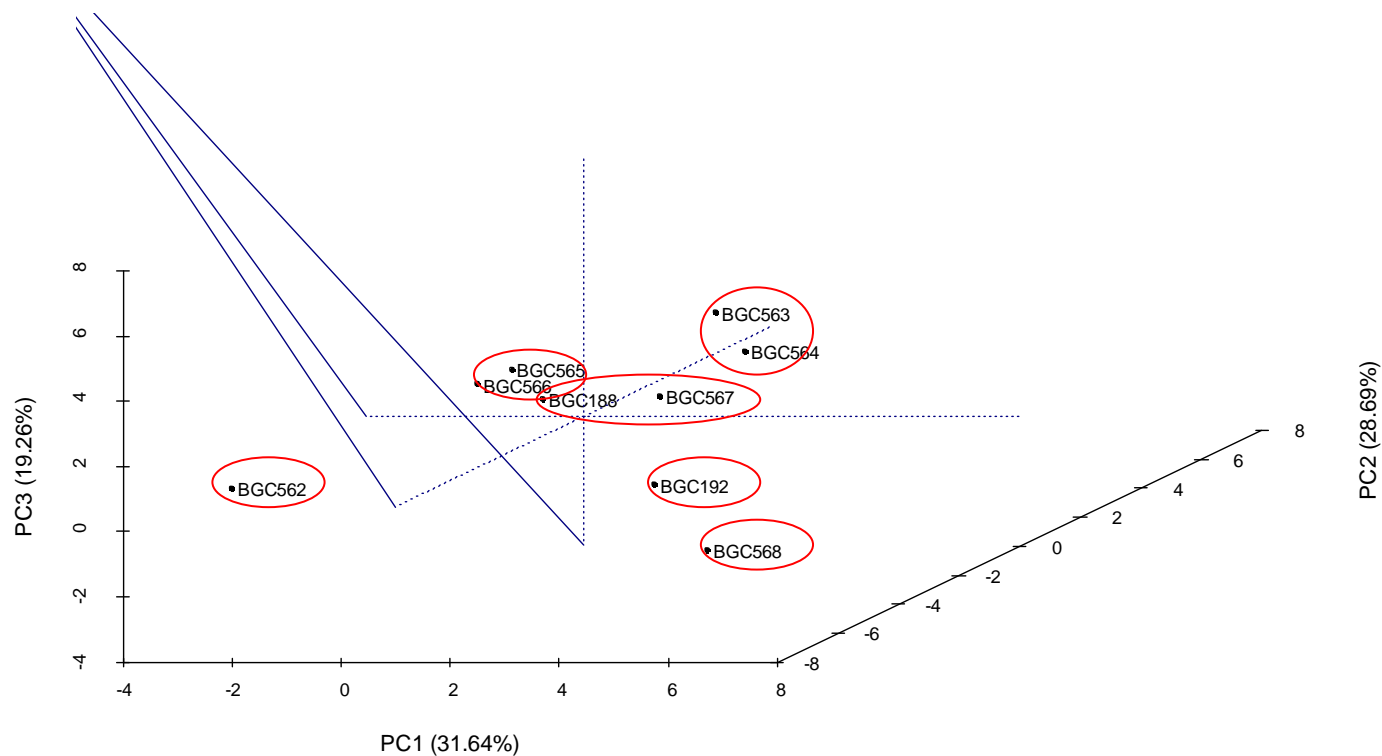


Figura 2. Análise dos Componentes Principais dos constituintes químicos dos óleos essenciais de folhas de acessos relacionados às tangerineiras ‘Sunki’ [*Citrus sunki* (Hayata) hort. ex. Tanaka] e Cleópatra [*C. reshni* ) hort. ex. Tanaka] presentes no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz Das Almas, BA.

\*Acessos: BGC 562 (híbrido de ‘Sunki’ C12080 ), BGC 563 (‘Sunki’ comum), BGC 564 (‘Sunki da Flórida’), BGC 565 (‘Sunki Maravilha ‘), BGC 566 (‘Sunki Maravilha’ Clone 02), BGC 567 (‘Sunki Tropical’), BGC 568 (‘Sunki ‘x ‘Alemow ‘ (*C. macrophylla* Wester)), BGC 188/189 (‘Cleopatra’) e BGC 192 (híbrido ‘Cleopatra’ x ‘Cravo’ (*C. limonia* Osbeck)).

A soma da porcentagem dos constituintes identificados nos acessos de citros variou de 185,75% a 0,10%, sendo que, nessa somatória, aqueles com valores inferiores a 5% foram desconsiderados da Análise de Componentes Principais (ACP), pois não alteravam a discriminação observada (Figura 2). A Análise de Componentes Principais foi baseada em 22 constituintes, com valores de somatório acima de 5 (Figuras 1 e 2), que demonstraram maior expressão para discriminar os acessos. A ACP possibilitou uma separação dos acessos em três componentes (Tabela 3; Figura 2), sendo o primeiro componente (PC1) responsável por 31,64% da variabilidade existente, predominando como constituintes discriminantes o terpinoleno, alfa-tujeno, nerol, alfa-pineno, gama-terpineno e para-cimeno, que separaram o acesso BGC 562 (híbrido de ‘Sunki’ C12080) do restante do grupo. O Componente 2 (PC2) permitiu explicar 28,69% da variação existente entre acessos e teve como constituintes majoritários o mirceno, nerolidol, 1,8-cineol, linalol e beta-pineno e o acesso BGC 188/189 (tangerineira ‘Cleópatra’) dos acessos BGC 563 (tangerineira ‘Sunki’ comum) e BGC 564 (tangerineira ‘Sunki da Flórida’). Finalmente, o Componente 3 (PC3) permitiu uma explicação de 19,26% da variação existente e teve como constituintes majoritários neral, geranial e limoneno, que permitiu separar BGC 568 (‘Sunki’ x ‘Alemow’) do restante do grupo. No trabalho de Lota *et al.* (2001) a análise discriminante confirmou esta repartição no que diz respeito ao conteúdo de gama-terpineno e linalol.

O acesso BGC 562 (híbrido de ‘Sunki’ C12080) destacou-se pelo maior rendimento, apresentando 22,26% de nerol, 25,04% de p-cimeno, 23,93% de gama-terpineno e 12,28% de linalol. Essa composição assemelha-se ao observado por Lota *et al.* (2001), onde amostras de *C. Sunki* apresentam gama-terpineno com 28,3% seguido por linalol com 19,5%.

Tabela 3. Peso dos constituintes químicos do óleo essencial com soma maior que 5, na separação dos Componentes Principais.

Constituintes Químicos	PC1	PC2	PC3
neral	1,2950204	-0,2145373	-2,4284873
elemol	1,0929643	1,71555186	1,1141516
terpinoleno	-2,384169	-1,29276209	-0,1354853
espatulenol	1,3793786	0,67494445	-1,1795305
cis-hidratosabineno	1,4974267	-1,31336635	1,5018873
beta-cariofilenoE	1,5675658	-0,54768467	-0,4689743
alfa-tujeno	-2,472982	-0,86617887	0,5361886
geranial	-1,2625306	-0,74038162	-2,1055549
alfa-terpineol	0,5568086	1,60368117	1,6769295
mirceno	1,3473203	-2,39540323	0,4387848
nerolidol	0,2053859	2,104296	-0,8407951
nerol	-2,0331096	-0,90296685	-0,9002095
alfa-pineno	-2,142447	1,26928895	0,8715997
beta-ocimenoE	-1,6001955	-1,95889161	0,503808
cineol1,8	-0,5794539	2,20406638	1,2485533
4-terpineol	1,5657677	-1,84831225	1,3662917
gama-terpineno	-2,5631898	-0,29868357	0,1900223
linalol	-0,1375897	-2,09046367	0,8969415
p-cimeno	-2,36046	0,17694491	0,2598392
limoneno	1,0182515	-0,01489385	-2,550281
sabineno	1,8293311	-1,74378827	1,1794635
beta-pineno	0,1968731	2,69203196	0,6265142

Na Figura 2, pode-se observar a separação de seis tipos de perfis químicos com maior predominância nos acessos observados em que o primeiro é caracterizado pelo acesso BGC 562 (híbrido de 'Sunki' C12080), que tem como principal elemento químico o neral, seguido do terpinoleno e geranial. O segundo tipo é caracterizado pelos acessos BGC 563 (tangerineira 'Sunki' comum) e 564 (tangerineira 'Sunki da Flórida'), apresentando como principal elemento diferencial o beta-pineno, mais com influencia elemol e do  $\alpha$ -terpineol. O terceiro é caracterizado pelos acessos 565 (tangerineira 'Sunki Maravilha') e 566 (tangerineira 'Sunki Maravilha clone 2'), tendo como principais elementos o p-cimeno, com influencia do 1,8 cineol e  $\alpha$ -pineno. O quarto tipo é formado pelos acessos BGC 567 (tangerineira 'Sunki Tropical') e 188/189 (tangerineira 'Cleópatra'), que se diferem pelos elementos químicos cis-hidrato-sabineno, mirceno, terpinen-4-ol e sabineno. O acesso BGC 192 (híbrido de tangerineira 'Cleópatra' com limoeiro 'Cravo') teve influencia dos compostos químicos neral, (E)- $\beta$ -cariofileno e limoneno pode ser considerado o quinto tipo. O sexto tipo é composto pelo acesso BGC 568 ('Sunki' x 'Alemow') e tem influencia do espatulenol e nerolidol. Os acessos BGC 567, 188/189 e 192 tem valores próximos de sabine mais diferem na quantificação dos outros constituintes secundários, enquanto o BGC 568 é o que tem maior valor de limoneno, demonstrando a grande variabilidade e pouca homogeneidade quantitativa entre os óleos essenciais de folhas desse grupo de Citros analisado.

#### 5.4. CONCLUSÕES

O óleo essencial das folhas dos acessos de tangerineira 'Cleópatra', tangerineira 'Sunki' e híbridos estudados possuem grande diversidade de constituintes.

O limoneno, sabineno e beta-pineno são os constituintes em maior concentração nos acessos avaliados.

O rendimento da quantidade observada de óleo essencial é variável e foi em geral superior ao encontrado na literatura, tendo alguns constituintes apresentado teores maiores que 1%.

Houve a formação de grupos semelhantes caracterizados pelo primeiro grupo formado pelo acesso BGC 562, o segundo grupo pelos acessos 563 e 564. O terceiro pelos acessos 565 e 566, o quarto grupo pelos acessos BGC 567 e 188/189. O quinto

grupo e sexto pelos acessos BGC 192 e 568, respectivamente, demonstrando a grande variabilidade quantitativa e qualitativa entre os óleos essenciais de folhas desse grupo analisado.

## 5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, R. P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectrometry. New York: Allured Publishing, 2007, 804p.
- ALMEIDA, O. A. Informações meteorológicas do CNP. Documentos, 34. Embrapa. Cruz das Almas. 35 p. 1999.
- BUDAVARI, S. O'NEIL, M. J.; SMITH, A.; HECHELMAN, P. E.; KINNEARY, J. F. The Merck index: an encyclopedia of chemical, drugs, and biologicals. 12 ed. Whitehouse Station: Merck, 1996. 1741 p.
- CHOI, H. S. Funcional propriedades. IN: SAWAMURA, M. (Ed). Citrus essential oils: flavor and fragrance. New Jersey: WILEY, p. 229-296, 2010.
- CITRUS PAGES. Mandarins. Disponível em: <<http://users.kymp.net/citruspages/mandarinhybrids.html#reshni>> Acesso: 27 ago. 2012.
- DUGO, G.; COTRONEO, A.; BANACCORSI, I. Composition of Petitgrain oils. IN: DUGO, G; MONDELLO, L. (Eds). Citrus Oils: composition, advanced analytical techniques, contaminants, and biological activity. London: CRC Press, 2011. 253-331.
- FUNDECITRUS. Fundo de Defesa da Citricultura. Disponível em: <<http://www.fundecitrus.com.br>> Acesso em 10 fev. 2008.
- GRIN - Germplasm Resources Information Network. CITRUS. Disponível em: <<http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?10714>>. Acesso: 13 maio 2013.
- GUENTHER, E. The Essential Oils. New York: Van Nostrand-Reinhold, v. 3, 1967
- GALINDO, M. P. Uma alternativa de representacion simultanea: HJ-Biplot. Questio, v.101, 3-23 p., 1986.
- HODGSON, R. W. Horticultural varieties of citrus. In: REUTHER, W. et al. The citrus industry. Berkeley: University of California, 1967. v.1, p.431-591
- LEITE JÚNIOR, R. P. Cultivares de copa de porta-enxertos, In: CARVALHO, S. L. C. (coord.) A citricultura no Paraná. Londrina: IAPAR, 1992, p. 91-116.
- LIMA, J. E. O. Aspectos da instalação e do manejo do pomar. Laranja, Cordeirópolis, 14(2):623-633, 1993.

LOTA, M-L; DE ROCCA SERRA, D.; TOMI, F; CASANOVA, J. Chemical variability of peel and leaf essential oil of mandarins from *Citrus reticulata* Blanco. *Biochemical Systematics and Ecology* 28 (2000) 61-78

LOTA, M-L; SERRA, D. de R; TOMI, F; CASANOVA, J. Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins. *Biochemical Systematics and Ecology* 29 (2001) 77-104

MÜLLER, G. W., LARANJEIRA, F. F., POMPEU JÚNIOR, J., CRISTOFANI, M., JORGE, M. F. Epidemias de declínio dos citros em combinações com tangerina-Cleópatra como porta-enxerto no Estado de São Paulo. *Fitopatologia brasileira*, 22 v. suplemento, p.345, 1997.

PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. dos S.; SOBRINHO, A. P. da C.; SOUZA, A. da S.; SANTOS, L. C. dos; PEIXOUTO, L. S. Banco ativo de germoplasma de citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura tropical: passado, presente e futuro. Dados eletrônicos – Crus das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2007. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/655625>>. Acesso em 10 abril. 2011.

POMPEU JR., J. Porta-enxertos. In: RODRIGUEZ, O.VIEGAS, F. C. P. JORGINO POMPEU Jr. AMARO, A. A. *Citricultura brasileira*, 2 ed. Campinas, Fundação Cargill, 1991. v.1, p.265 - 280.

POMPEU JUNIOR, J. Porta-enxertos. In: MATTOS JUNIOR, D.; NEGRI, J. D.; PIO, R. M. POMPEU JUNIOR, J. *Citros*. Campinas:FUNDAG, 2005, p. 63-104.

R Core TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0. Disponível em <<http://www.R-project.org/>>. Acesso: 22 de janeiro de 2012.

RIBEIRO, L. P.; SANTOS, D. M. B.; LIMA NETO, I. de A.; BARBOSA, M. F.; CUNHA, T. J. F. Levantamento detalhado dos solos, capacidade de uso e classificação de terras para irrigação da estação de Plasticultura da Universidade Federal da Bahia/Politeno em Cruz das Almas (BA). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 19, n. 1, p. 105-113, 1995.

Rossato, M; Santos, A. C. A. dos; Serafini, L. A.; Agostini, F.; Pansera, M. R.; Wasum, R.; Barbieri, R. L. Evaluation of the essential oil of *Aloysia sellowii* (Briquet) moldenke (Verbenaceae) from South Brazil. São Paulo: *Química Nova*, v.29, n.2, 2006. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000200004](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200004)>. Acesso: 20 de outubro de 2012.

SAWAMURA, M. Introduction and overview. IN: SAWAMURA, M. (Ed). Citrus essential oils: flavor and fragrance. New Jersey: WILEY, 2010. 1-36.

SOARES FILHO, W. dos S.; MOREIRA, C. dos S.; CUNHA, M. A. P. da; CUNHA SOBRINHO, A. P. da; PASSOS, O. S.; MORAIS, L. S. Vigor híbrido em tangerina 'Sunki'. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, DF, v. 34, n. 5, p. 903-909, 1999.

SOARES FILHO, W. dos S.; MOREIRA, C. dos S.; CUNHA, M. A. P. da; CUNHA SOBRINHO, A. P. da; PASSOS, O. S. Poliembrião e frequência de híbridos em Citrus spp. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, DF, v. 35, n. 4, p. 857-864, abr. 2000.

TOMI, F., BARZALONA, M., CASANOVA, J. LURO; . Chemical variability of the leaf oil of 113 hybrids from Citrus clementina (Commun) x Citrus deliciosa (Willow Leaf). FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL .2008; 23: 152–163

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D.A generalisation of retention index system including linear temperature programmed gas-liquid chromatography. Journal of Chromatography, v. 11, 463-471, 1963.

## 6. CAPÍTULO II

### Caracterização química do óleo essencial de folhas de tangerineiras Clementina (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka) e seus híbridos

#### Resumo

As tangerineiras conhecidas como Clementinas (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka) são híbridos naturais, muito importantes e possuem uma menor necessidade de calor total para maturação dos frutos. Este grupo possui vários híbridos, e entre eles temos o *C. clementina* x (*C. nobilis* Andrews x *C. deliciosa* Ten.), *C. clementina* x (*C. paradisi* Macfad. x *C. deliciosa* Ten.) e os tangelos [*C. clementina* x (*C. tangerina* Tanaka x *C. paradisi* Macfad.), (*C. clementina* x *C. reticulata* Blanco) x *C. paradisi*]. O Banco Ativo de Germoplasma Citros da Embrapa contém cerca de 800 acessos, entre eles acessos de Clementinas e híbridos que podem representar uma importante fonte de prospecção de novos aromas e usos. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o óleo essencial em folhas de onze acessos de tangerineira ‘Clementina’ do BAG Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, no Município de Cruz das Almas, BA. Os óleos essenciais foram obtidos a partir das folhas por hidrodestilação em aparelho de Clevenger e analisados por cromatografia gasosa (CG- FID) e espectrometria de massa (CG – MS) utilizando para a identificação, ambos os espectros de massa e de índice de retenção comparados com a literatura. Foi feita a Análise de Componentes Principais utilizando o método de fatorização *HJ-simetric*, de forma a medir o inter-relacionamento entre os acessos e os constituintes. Os acessos avaliados apresentaram teor de óleo essencial variando entre 0,66% (BCG018 – tangerineira clementina) a 0,12%, sendo observados 56 constituintes químicos, que totalizaram entre 86% a 94,3%. Os valores máximos dos principais componentes encontrados nos acessos avaliados do BAG Citros foram sabineno (40,6%), linalol (69,1%), terpinen-4-ol (11,9%), citronelol (9,8%),  $\delta$ -3-careno (7,8%), limoneno (5,2%), p-cimeno e *trans*-hidrato de sabineno (4,2%), espatulenol (3,7%), (*E*)- $\beta$ -ocimeno (3,6%),  $\beta$ -pineno (3,3%), mirceno (3%),  $\alpha$ -pineno (2,7%), óxido de cariofileno (2,3%),  $\gamma$ -terpineno (2,1%) e terpinoleno (1,7%). A soma da porcentagem dos constituintes identificados nos acessos de Citros variou de 332,1 a 0,10, sendo somente aqueles com valores superiores a 10 foram considerados para a Análise de



Componentes Principais (ACP). A ACP foi baseada em 16 constituintes que possibilitaram uma separação dos acessos no primeiro eixo (PC1), responsável por 82,94% da variação existente, onde predominaram como constituintes discriminantes o sabineno e o linalol.

Termos para Indexação: *Citrus clementina* hort. ex Tanaka, óleos essenciais, recursos genéticos, caracterização química

Termos para Indexação: citros, perfil químico, recursos genéticos.

**Title: Chemical characterization of essential oil from leaves of Clementine mandarin (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka) and their hybrids**

### **Abstract**

The mandarin, known as Clementine (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka.) are very important natural hybrids and have a low heat requirement for full maturation. This group have various hybrids, and among them we have *C. clementina* x (*C. nobilis* Andrews x *C. deliciosa* Ten.), *C. clementina* x (*C. paradisi* Macfad. x *C. deliciosa* Ten.) and the tangelos [*C. clementina* x (*C. tangerina* Tanaka x *C. paradisi* Macfad.), (*C. clementina* x *C. reticulata* Blanco) x *C. paradisi* Macfad.]. The Citrus Germplasm Bank (AGB) of Embrapa contains around 800 accessions of *Citrus* species, including accessions of Clementine and hybrids that may represent an important source of prospecting for new flavors and uses. The objective of this study was to characterize the essential oil in leaves of eleven accessions of mandarin Clementina of BAG Citros, Embrapa Cassava and Fruits, in Cruz das Almas, BA. The essential oils were obtained from the leaves by hydrodistillation in a Clevenger type apparatus and analyzed by gas chromatography (GC-FID) and mass spectrometry (GC\_MS). For identification, both mass spectra and retention indices were used, and compared with literature. The principal component analysis using the method of factorization HJ-simetric was done in order to measure the inter-relationship between accessions and constituents. The accessions showed high essential oil content ranging from 0.66% (BCG018 - Clementine mandarin) to 0.12%, with 56 chemical constituents observed totalizing 86 to

94.3% of the total. Maximum values observed of the main components found in the AGB Citros accessions were sabinene (40.6%), linalool (69.1%), terpinen-4-ol (11.9%), citronellol (9.8% ),  $\delta$ -3-carene (7.8%), limonene (5.2%), p-cymene (4.2%), trans-sabinene hydrate (4.2%), spathulenol (3.7%) (E)- $\beta$ -ocimene (3.6%),  $\beta$ -pinene (3.3%), myrcene (3%),  $\alpha$ -pinene (2.7%), caryophyllene oxide (2.3%)  $\gamma$ -terpinene (2.1%) and terpinolene (1.7%). The sum of the identified constituents percentage in all accessions ranged from 332.1 to 0.10, being considered only values higher than 10 for Principal Component Analysis (PCA). The PCA was based on 16 constituents, allowing a separation on the first axis (PC1) of 82.94% of the existing variation, and the major discriminant constituents were sabinene and linalool.

**Keywords:** citros, chemical profile, genetic resources.

## 6.1. INTRODUÇÃO

As tangerineiras conhecidas como Clementinas (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka) são híbridos naturais, que se originaram no Norte da África, possivelmente de um cruzamento de uma tangerina comum ou do Mediterrâneo com uma laranja doce. Esta seleção foi feita pelo missionário Rodier Clementeno, em uma pequena aldeia na Argélia. Em 2002, o Instituto Nacional Francês de Pesquisa Agrícola (INRA) confirmou essa hipótese ao estudar seus cromossomos, considerando a clementina um híbrido do mandarim Mediterrâneo com uma laranja doce (CITRUS, 2012).

A variedade Clementina é uma das mais importantes e precoces tangerineiras do Mediterrâneo, normalmente sem sementes, monoembriônica (HODGSON, 1967). Seus frutos têm altura aproximada de 5,4 cm e diâmetro em torno de 5,9 cm, com peso médio de 101,5 g. A casca é brilhante, de aderência média e superfície entre lisa a rugosa, com coloração alaranjada e espessura média de 3,1 mm (DOMINGUES *et al.*, 1999).

No sul do Brasil as variedades de tangerinas mais recomendadas para copa são Clementina, Lee, Mexerica do Rio, Ponkan, Murcott e Montenegrina (a primeira precoce e a última tardia), pois tem boa aceitação no mercado e são resistentes ao frio (MIOZZO *et al.*, 1992; KOLLER, 1994). Climaticamente, as características distintivas da variedade Clementina são a sua menor necessidade de calor total para maturação dos frutos e, em regiões elevadas, o fruto da Clementina amadurece muito cedo, mas um pouco mais tarde do que os da tangerinas Satsuma (HODGSON, 1967).

Seus híbridos podem ser do cruzamento de *C. clementina* com *C. tangerina* x *C. paradisi*, *C. nobilis* x *C. deliciosa*, *C. paradisi* x *C. deliciosa*, ou *C. reticulata* x *C. paradisi*, normalmente chamados de tangelos, ou seja, um híbrido interespecífico complexo podendo ser obtido por meio de hibridação controlada (CPACT, 2013).

Os óleos essenciais (OE) são responsáveis pelo aroma dos frutos e das folhas das tangerineiras, e sua funcionalidade justifica seu valor comercial e uso industrial. Os óleos essenciais denominados como petitgrain são extraídos das folhas e frutinhos normalmente apresentam variação química associada às características do material genético, das condições geográficas e edafoclimáticas de onde são produzidas (DUGO, *et al.*, 2011).

O linalol, por exemplo, é um componente químico dos óleos essenciais cítricos usado como fixador de fragrâncias, com atividade antiinflamatória, anticoncepcional, e com efeito anestésico e ação inseticida (BUDAVARI *et al.*, 1996; BIGHETI *et al.*, 1999; PEANA *et al.*, 2004; NARUSUYE *et al.*, 2005, OIGAMAN, 2013). O sabineno também majoritário nesta espécie, apresenta ação analgésica, antiinflamatória, antifúngica, e expectorante (GUENTHER, 1967; ROSSATO *et al.*, 2006; CHOI, 2010). Na literatura ainda se conhece pouco sobre os óleos essenciais de folhas de tangerineira Clementina, sua variabilidade entre espécies e locais geográficos, não havendo nenhuma informação sobre materiais cultivados no território brasileiro. O presente trabalho visa analisar a composição química de óleos de folhas de acessos de Clementina do Banco de Germoplasma da Embrapa Mandioca e Fruticultura.

## 6.2. MATERIAL E MÉTODO

### 6.2.1 Coleta do material e extração do óleo essencial

Folhas de onze acessos de Tangerineira Clementina e híbridos (Tabela 1) foram coletadas no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, no Recôncavo Baiano na cidade de Cruz das Almas/BA, a 12°40'19" de latitude Sul e 39°06'22" de longitude W.Gr. O clima é do tipo subúmido, a altitude é de 220 metros acima do nível do mar, precipitação anual média de 1.240 mm e umidade relativa do ar anual de 80%. O solo é classificado como Latossolo Amarelo Álico Coeso, de textura argilosa e relevo plano (RIBEIRO *et al.*, 1995), a temperatura média anual é de 24,1 °C (ALMEIDA, 1999), e as coletas foram entre os meses setembro e novembro de 2011.

As folhas foram amostradas em todos os quadrantes da copa, de duas plantas por acesso, sendo posteriormente secas em estufa com ar circulante por quatro dias a 38°C. O óleo essencial (OE) foi extraído por hidrodestilação no laboratório da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, em balões de 2 L por 2 horas, sendo tratadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pesados e armazenados ao abrigo de umidade e luz, e mantidos sob refrigeração a +5°C.

O rendimento dos óleos essenciais foi expresso em percentagem (g de OE/100 g do material vegetal seco), calculado através da fórmula: ROE (%) = MOE (g) x

100/MFS (g), onde MOE = massa do óleo extraído (g) e MFS = quantidade de folhas secas utilizadas na extração (g).

O rendimento de cada composto químico por kg de folha seca, foi calculado pela fórmula: RC g/kg folha = ((ROE /100) x 1000) x (C/100). Onde: RC = rendimento do composto em gramas por kg de folha seca; C = porcentagem relativa de cada composto químico e multiplicado por 1000 gramas (Tabela 2), obtendo um resultado de g C/kg folhas secas.

### 6.2.2 Análise cromatográfica

As análises da composição química dos óleos essenciais obtidos foram realizadas na Embrapa Agroindústria de Alimentos, em um cromatógrafo Agilent 7890A equipado com um detector de ionização por chama, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 MS (5%-fenil-95%-metilsilicone, 30 m de comprimento X 0,25 mm de diâmetro interno X 0,25 µm de espessura do filme). Utilizou-se hidrogênio como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 250°C e 280°C, respectivamente. A temperatura do forno variou de 60°C a 240°C/min, a uma taxa de 3°C/min. As amostras de óleo essencial foram diluídas em diclorometano (1% V/V), e injetou-se 1,0 µL de cada no modo com divisão de fluxo (1:20). Para a quantificação utilizou-se normalização de área (área %). Os espectros de massas foram obtidos em um sistema Agilent 5973N acoplado a um cromatógrafo Agilent 6890, empregando a mesma coluna cromatográfica, nas mesmas condições acima, exceto o gás de arraste, tendo-se utilizado hélio (1,0 mL/min). Utilizou-se ionização eletrônica a 70eV. A fonte de ionização foi mantida a 220°C, o analisador (quadrupolo) a 150°C e a linha de transferência a 260°C. A taxa de aquisição de dados foi de 3,15 varreduras/s (scans/s), na faixa de 40 a 500 Da. Os índices de retenção lineares foram calculados a partir dos tempos de retenção dos componentes dos óleos essenciais e aqueles de uma série homóloga de n-alcenos injetados na mesma coluna e com as mesmas condições de análise acima (VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963). Para a identificação dos componentes dos óleos seus espectros de massas foram comparados com dados da espectroteca *Wiley 6th edition* e também por verificação de seus índices de retenção linear com dados da literatura (ADAMS, 2007). Um componente foi considerado identificado quando tanto o espectro de massas quanto o índice de retenção foram compatíveis com valores publicados.

### 6.2.3 Análise estatística

Inicialmente, foi realizada o somatório de cada constituinte, onde aqueles com valores superiores a 10 foram considerado para Análise de Componentes Principais utilizando o método de fatorização *HJ-simetric*. Galindo (1986), de forma a medir o inter-relacionamento entre os acessos e os constituintes. O programa R, de domínio público, foi utilizado para desenvolver as análises estatísticas (R Development Core Team, 2012).

Tabela 1. Relação de acessos de tangerineiras, denominação e procedência das folhas colhidas para extração do óleo essencial no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA

Nome científico <sup>1</sup>	Acesso	Denominação <sup>2</sup>	Procedência
<i>Citrus clementina</i> hort. ex Tanaka			
	BGC 018	Tangerineira 'Clementina'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC 019	Tangerineira 'Clementina' comum	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC 020	Tangerineira 'Clementina de Nules'	Embrapa/CPACT, RS, Brasil
	BGC021	Tangerineira 'Clementina de Nules Iniasel 22'	Instituto Valenciano de Investigaciones Agrárias, Valência, Espanha
	BGC 023	Tangerineira 'Clementina Pearl'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC 024	Tangerineira 'Clementina Pi 539186/CRC 399'	Instituto Valenciano de Investigaciones Agrárias, Valência, Espanha
<i>Citrus clementina</i> x ( <i>Citrus tangerina</i> Tanaka x <i>Citrus paradisi</i> Macfad.)			
	BGC 029	Híbrido tangerineira-Tangelo 'Pag'e	USDA, Califórnia, EUA
	BGC 031	Tangelo 'Robinson'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
<i>Citrus clementina</i> x ( <i>Citrus nobilis</i> Andrews x <i>Citrus deliciosa</i> Ten.)			
	BGC 025	Tangerineira 'Clementina' x Tangerineira 'Honey'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
<i>Citrus clementina</i> x ( <i>Citrus paradisi</i> Macfad.x <i>Citrus deliciosa</i> Ten.)			
	BGC 026	Híbrido tangerineira 'Pearl'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
<i>(Citrus clementina</i> x <i>Citrus reticulata</i> Blanco) x <i>Citrus paradisi</i> Macfad.			
	BGC030	Tangelo 'Nova'	Universidade da Flórida, Flórida, EUA

<sup>1</sup> Nome científico de acordo com GRIN (2013)

<sup>2</sup> Denominação conforme citado em PASSOS *et al* (2007).

### 6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os acessos avaliados apresentaram teor de óleo essencial variando entre 0,66% (BCG018 – tangerineira ‘clementina’) a 0,12% (BCG031 – tangelo ‘Robinson’) (Tabela 2). Destacaram-se também com teores considerados elevados os acessos BGC (tangelo ‘Nova’) com 056%, BGC 019 com 0,54% (tangerineira ‘clementina’ comum) e BGC 025 (Híbrido Tangerineira-Tangelo ‘Page’) com 0,47% (Tabela 2). Os valores obtidos ficaram mais próximos dos valores encontrados por Lota *et al.* (2000; 2001), que avaliando o rendimento do óleo essencial de diversos citros extraído por hidrodestilação de folhas frescas encontrou teores variando entre 0,05 e 0,60%. Os acessos encontrados no BAG Citros podem ser viáveis comercialmente considerando os teores de OE encontrados e a possibilidade de produção em grande escala. Avaliações mais detalhadas quanto à época de produção também podem ser realizadas para incrementar ainda mais os teores obtidos.

A Tabela 2 apresenta os percentuais dos constituintes químicos do óleo essencial de cada acesso estudado, onde se observou 55 constituintes, que totalizaram entre 86 a 94,3% da composição total. Tomi *et al.* (2008), encontraram no óleo essencial extraído por hidrodestilação de folhas de *C. clementina* 35 compostos representando 98% do total. Lota *et al.* (2001) observaram nas suas amostras de óleos essenciais de folhas de clementinas coletadas na Coleção da “Station de Recherches Agronomiques” na França obtiveram 45 compostos identificados num total do óleo de 96,1 a 99,8% do total. No trabalho de Huang *et al.* (2000), citado por Dugo *et al.* (2011), foram encontrados 47 compostos químicos. Observou-se que os óleos essenciais avaliados e extraídos de plantas do BAG Citros obtiveram uma maior diversidade de compostos químicos, o que pode representar uma diferença no perfil olfativo destes materiais.



Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. clementina* e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

% Óleo essencial Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>										
		0,66	0,54	0,29	0,46	0,36	0,44	0,47	0,18	0,15	0,56	0,12
		BGC 18	BGC 19	BGC 20	BGC 21	BGC 23	BGC 24	BGC 25	BGC 26	BGC 29	BGC 30	BGC 31
$\alpha$ -pineno	936	1,7	1,9	2,7	1,8	2,5	2,4	2,2	2,4	1,0	1,5	0,1
sabineno	975	33,6	36,4	40,6	37,7	34,1	35,2	31,6	30,2	20,0	32,1	0,7
$\beta$ -pineno	978	2,3	2,5	3,0	2,7	3,3	2,8	2,7	3,2	1,8	2,3	0,2
mirceno	990	2,8	2,8	2,2	2,9	2,7	3,0	2,3	2,4	1,7	2,2	0,1
$\alpha$ -felandreno	1003	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1		0,2	0,1	
$\delta$ -3-careno	1010	6,9	6,8	7,2	7,8		6,0			4,5	4,6	
$\alpha$ -terpineno	1016	0,7	0,4	0,4	0,4	0,5	1,1	0,9	0,5	0,8	0,4	0,1
p-cimeno	1025	1,4	2,3	3,3	1,5	4,2	1,9	2,2	2,5	0,6	1,5	0,1
limoneno	1029	2,8	3,7	3,9	3,7	1,7	3,2	1,8	4,5	5,2	3,8	0,1
1,8-cineol	1032											
(Z)- $\beta$ -ocimeno	1038	0,1	0,1		0,2	0,1	0,3	0,1		0,2	0,1	
óxido de rosa	1044						0,1					
(E)- $\beta$ -ocimeno	1048	3,2	2,4	1,1	3,5	2,3	2,8	1,3	0,9	3,6	3,4	0,2
$\gamma$ -terpineno	1059	1,5	1,1	1,0	1,0	1,5		2,1	1,6	1,6	1,0	0,1
<i>trans</i> -hidrato de sabineno	1067	1,2	1,4	2,7	1,9	4,2	1,5	1,2	2,0	1,2	0,9	0,7
óxido de linalol	1072	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1		0,1	0,1

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. clementina* e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

% Óleo essencial Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>										
		0,66	0,54	0,29	0,46	0,36	0,44	0,47	0,18	0,15	0,56	0,12
		BGC 18	BGC 19	BGC 20	BGC 21	BGC 23	BGC 24	BGC 25	BGC 26	BGC 29	BGC 30	BGC 31
$\alpha$ -pineno	936	1,7	1,9	2,7	1,8	2,5	2,4	2,2	2,4	1,0	1,5	0,1
sabineno	975	33,6	36,4	40,6	37,7	34,1	35,2	31,6	30,2	20,0	32,1	0,7
$\beta$ -pineno	978	2,3	2,5	3,0	2,7	3,3	2,8	2,7	3,2	1,8	2,3	0,2
mirreno	990	2,8	2,8	2,2	2,9	2,7	3,0	2,3	2,4	1,7	2,2	0,1
$\alpha$ -felandreno	1003	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1		0,2	0,1	
$\delta$ -3-careno	1010	6,9	6,8	7,2	7,8		6,0			4,5	4,6	
$\alpha$ -terpineno	1016	0,7	0,4	0,4	0,4	0,5	1,1	0,9	0,5	0,8	0,4	0,1
p-cimeno	1025	1,4	2,3	3,3	1,5	4,2	1,9	2,2	2,5	0,6	1,5	0,1
limoneno	1029	2,8	3,7	3,9	3,7	1,7	3,2	1,8	4,5	5,2	3,8	0,1
1,8-cineol	1032											
(Z)- $\beta$ -ocimeno	1038	0,1	0,1		0,2	0,1	0,3	0,1		0,2	0,1	
óxido de rosa	1044						0,1					
(E)- $\beta$ -ocimeno	1048	3,2	2,4	1,1	3,5	2,3	2,8	1,3	0,9	3,6	3,4	0,2
$\gamma$ -terpineno	1059	1,5	1,1	1,0	1,0	1,5		2,1	1,6	1,6	1,0	0,1
<i>trans</i> -hidrato de sabineno	1067	1,2	1,4	2,7	1,9	4,2	1,5	1,2	2,0	1,2	0,9	0,7
óxido de linalol	1072	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1		0,1	0,1

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. clementina* e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>										
		BGC 18	BGC 19	BGC 20	BGC 21	BGC 23	BGC 24	BGC 25	BGC 26	BGC 29	BGC 30	BGC 31
β-elemeno	1386		0,4			0,4		0,2		0,1		3,8
( <i>E</i> )-β-cariofileno	1412	0,3	0,4	0,4	0,9	0,8	0,4	0,4	0,4	1,3	0,4	1,9
α-humuleno	1454	0,2	0,3		0,3			0,2		0,6	0,3	
β-chamigreno	1479											0,3
biciclogermacreno	1496		0,3			0,1		0,2				4,0
α-farneseno	1503	0,1			0,1						0,2	0,1
β-bisaboleno	1507										0,1	0,1
δ-cadineno	1517				0,1				0,1	0,3	0,1	0,1
elemol	1544		0,1	0,4		0,2	0,1	0,1	0,1	0,2		0,2
germacreno B	1559	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3
nerolidol	1569											0,1
espatulenol	1574	0,3	0,6	1,0	0,5	1,0	0,6	0,7	3,1	3,7	1,7	0,9
óxido de cariofileno	1580	0,2	1,0	5,3	0,9	1,5	1,2	1,2	1,8	1,1	0,6	0,1
epóxido de humuleno II	1599		0,1	0,4		0,2	0,1	0,3	0,2	0,2		0,3
α-cadinol	1640					0,3		0,3				
β-sinensal	1708					0,2		0,5				
α-sinensal	1758					0,2		0,2				
<b>total</b>		<b>92,2</b>	<b>89,7</b>	<b>93,3</b>	<b>93,2</b>	<b>89,9</b>	<b>86,5</b>	<b>93,3</b>	<b>85,3</b>	<b>90,4</b>	<b>93,9</b>	<b>86,4</b>

<sup>1</sup> Índice de Retenção Linear (Kovats)

<sup>2</sup> Acessos: BGC 018 (tangerineira 'Clementina'), BGC 019 (tangerineira 'Clementina' Comum), BGC 020 (tangerineira 'Clementina de Nules'), BGC 021 (tangerineira 'Clementina de Nules Iniasel 22'), BGC 023 (tangerineira 'Clementina Pearl'), BGC 024 (tangerineira 'Clementina Pi 539186/CRC 399'), BGC 029 (híbrido tangerineira-tangelo 'Page'), BGC 031 (tangelo 'Robinson'), BGC 025 (tangerineira 'Clementina' x Tangerineira 'Honey'), BGC 026 (híbrido tangerineira 'Pearl') e BGC 030 (tangelo 'Nova').

Os principais componentes encontrados nos acessos avaliados do BAG Citros foram sabineno (40,6 - 0,7%), linalol (69,1 - 5,1%), terpinen-4-ol (11,9 - 1,3%),  $\delta$ -3-careno (7,8 - 0%), limoneno (5,2 - 0,1%),  $\beta$ -pineno (3,3 - 0,2%), mirceno (3 - 0,1%), (*E*)- $\beta$ -ocimeno (3,6 - 0,2%), p-cimeno (4,2 - 0,1%),  $\alpha$ -pineno (2,7 - 0,1%), *trans*-hidrato de sabineno (4,2 - 0,7%), óxido de cariofileno (2,3 - 0,1%), espatulenol (3,7 - 0,3), citronelol (9,8 - 0%),  $\gamma$ -terpineno (2,1 - 0%) e terpinoleno (1,7-0,1%) (Tabela 2, Figura 1). Dugo et al. (2011), numa extensa revisão sobre óleos essenciais de *petitgrain* em tangerineira Clementina, observaram que os dois compostos com maior teor, sabineno e linalol, foram também encontrados em outros trabalhos com esta espécie. Tomi *et al.* (2008) também encontrou entre os principais constituintes de Clementina o sabineno (45,4%), linalol (21,3%), (*Z*)- $\beta$ -ocimene (5,2%) e terpinen-4-ol (3%). No trabalho de Lota et al. (2001) foi observado sabineno e linalol (33,2 - 49,8% e 16,6 - 24,7%, respectivamente), coincidindo e confirmando os compostos encontrados em maiores concentrações nos acessos de clementina avaliados neste trabalho. Entre os acessos estudados o BGC 29 (Híbrido Tangerineira-Tangelo 'Page') apresentou a maior diversidade de constituintes (42) e 29 apresentou níveis de sabineno (20%) e linalol (27,2%). O acesso BGC 020 (tangerineira 'Clementina de Nules') apresentou a menor diversidade com 33 componentes químicos e teve o sabineno como componente com maior porcentagem (40,6%). Os teores dos compostos majoritários (linalol e sabineno) encontrados no BAG Citros foram superiores aos encontrados na literatura, podendo representar uma fonte destes constituintes. Uma avaliação olfativa especializada dos acessos apresentados é fundamental para identificar aqueles com melhor perfil olfativo.

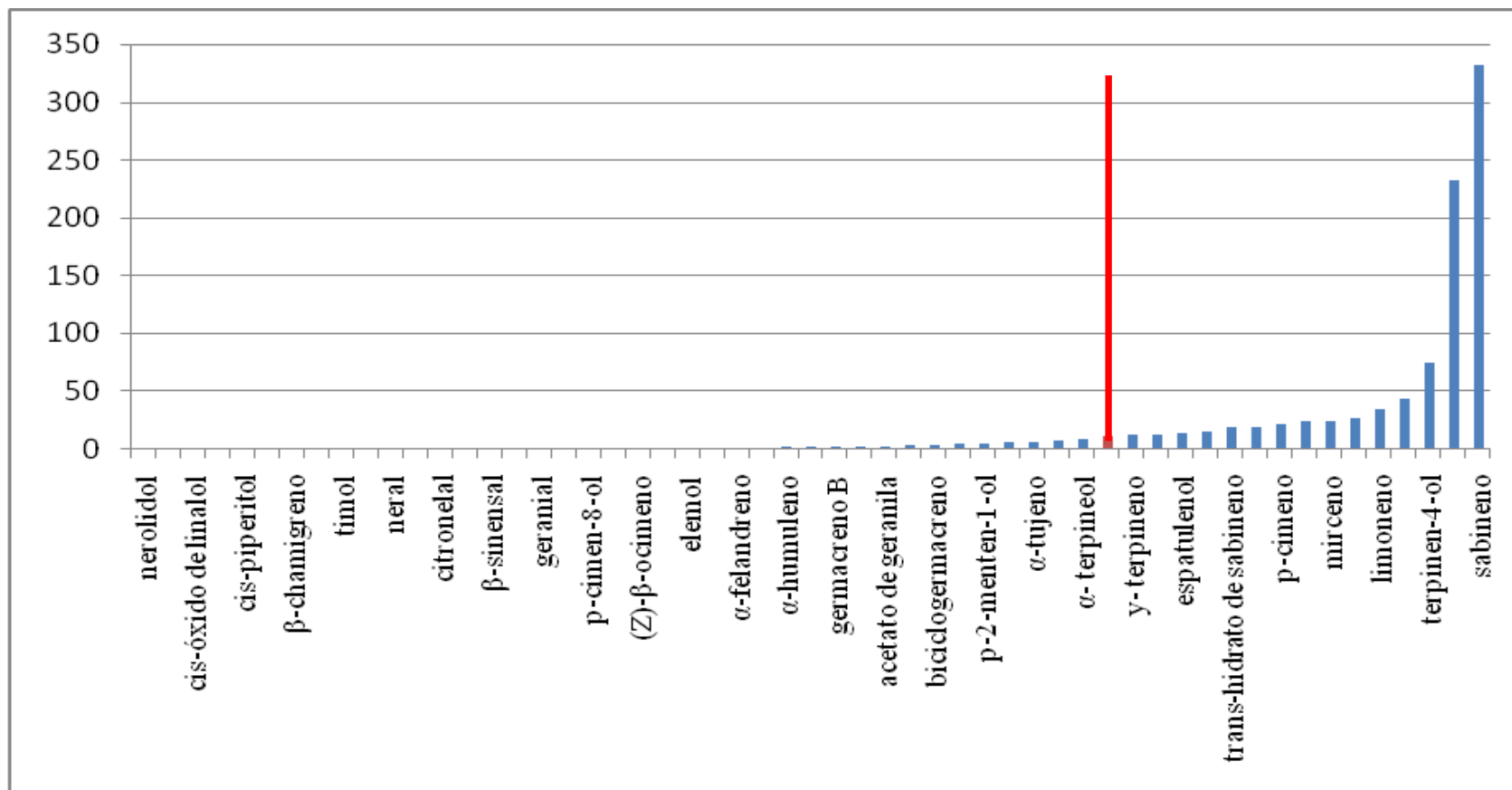


Figura 1. Soma dos valores de cada constituinte químico do óleo essencial dos acessos de *Citrus clementina* hort.ex. Tanaka e híbridos do Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA. A linha vertical representa a separação dos compostos com somatório superior a 10, para Análise de Componentes Principais.

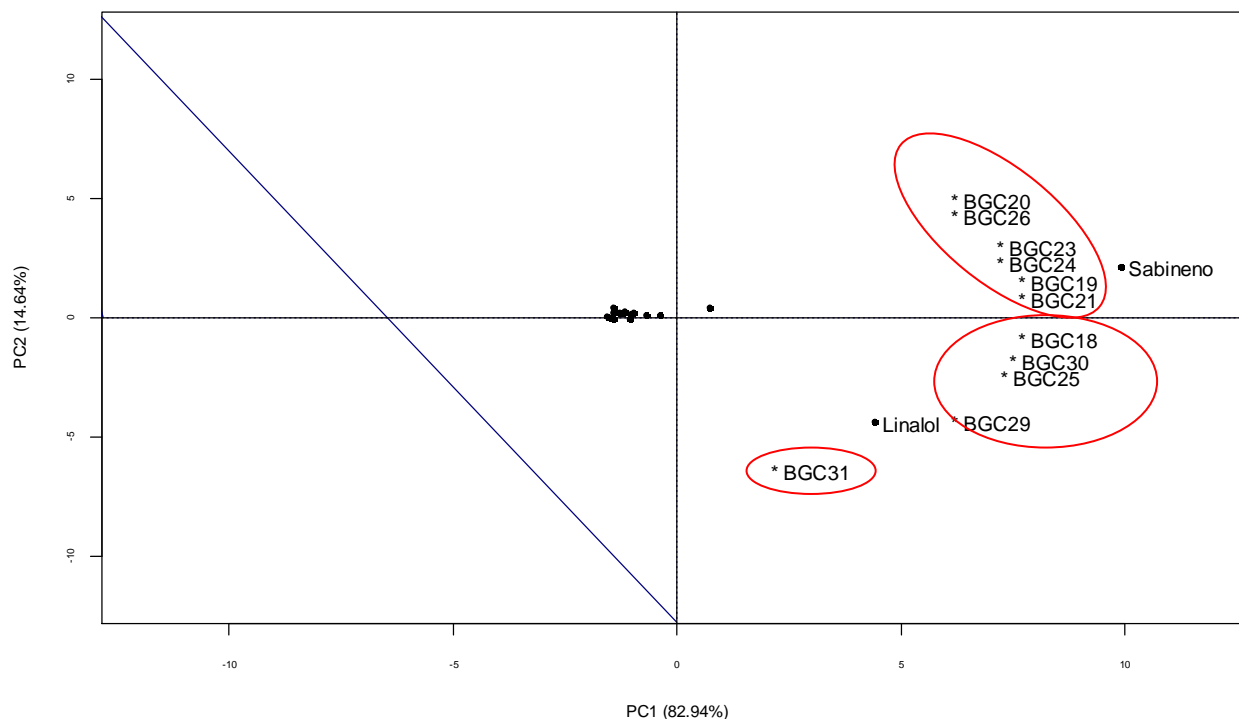


Figura 2. Análise dos Componentes Principais dos constituintes químicos dos óleos essenciais de folhas de acessos de *C. clementina* hort. ex. Tanaka e híbridos presentes no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA.

\*Acessos: BGC 018 (tangerineira 'Clementina'), BGC 019 (tangerineira 'Clementina' Comum), BGC 020 (tangerineira 'Clementina de Nules'), BGC021 (tangerineira 'Clementina de Nules Iniasel 22'), BGC 023 (tangerineira 'Clementina Pearl'), BGC 024 (tangerineira 'Clementina Pi 539186/CRC 399'), BGC 029 (híbrido tangerineira-tangelo 'Page'), BGC 031 (tangelo 'Robinson'), BGC 025 (tangerineira 'Clementina' x tangerineira 'Honey'), BGC 026 (híbrido tangerineira 'Pearl') e BGC030 (tangelo 'Nova').

Na Figura 1, que apresenta o somatório dos percentuais de cada constituinte observa-se que os elementos de maior participação desse grupo são o sabineno (332,1) e o linalol (232,5), seguidos por terpinen-4-ol (74,6),  $\delta$ -3-careno (43,8), limoneno (34,6),  $\beta$ -pineno (26,7), mirceno (25,2), (*E*)- $\beta$ -ocimeno (24,7), p-cimeno (21,4),  $\alpha$ -pineno (20,1), *trans*-hidrato de sabineno (18,8), óxido de cariofileno (14,9), espatulenol (14,1), citronelol (13,3),  $\gamma$ -terpineno (12,6) e terpinoleno (10,6).

Os rendimentos para os constituintes químicos majoritários (estimados, em gramas de cada composto por quilograma de matéria seca), o acesso BGC 018 (Tangerineira 'Clementina') destacou-se com a maior quantidade de sabineno (2,22 g<sub>sabineno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>), de linalol (1,46 g<sub>linalol</sub>/kg<sub>folha seca</sub>), do  $\delta$ -3-careno (0,45 g <sub>$\delta$ -3-careno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>) e  $\beta$ -pineno (0,16 g <sub>$\beta$ -pineno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>). No caso do terpinen-4-ol o maior rendimento foi do acesso BGC 25 (Tangerineira Clementina x Tangerineira Honey) com 0,45 g<sub>terpinen-4-ol</sub>/kg<sub>folha seca</sub>; e para o limoneno, o acesso com maior rendimento foi BGC 30 (Tangelo Nova) com 0,22 g<sub>limoneno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>. Os acessos BGC 018 e 025 são de grande potencial para a produção dos compostos que tiveram maior rendimento, já que esses são diferentes dos encontrados majoritariamente nos óleos de cascas de frutos cítricos.

Lota *et al.* (2001) analisou o óleo essencial de folhas de sete variedades de tangerineira clementina e 96,8% dos compostos identificados correspondem aos mesmos compostos deste trabalho. Os compostos que aparecem nos dois trabalhos para todas as amostras foram:  $\alpha$ -tujeno,  $\alpha$ -pineno, sabineno,  $\beta$ -pineno, mirceno,  $\alpha$ -terpineno, limoneno, (*E*)- $\beta$ -ocimeno, *trans*-hidrato de sabineno, terpinoleno, linalol, p-2-menten-1-ol, terpinen-4-ol e  $\alpha$ -terpineol. Isto indica que a tangerineiras *C. clementina* e híbridos apresenta um perfil químico dos óleos essenciais em suas folhas bastante homogêneo entre as amostras estudadas e os trabalhos da literatura. No trabalho de Tomi *et al.* (2008) a semelhança entre os compostos observados é de cerca de 80%, e os de maior participação são sabineno, linalol, (*E*)- $\beta$ -ocimene e terpinen-4-ol, com teores muito próximos. Esta semelhança permite supor que estes acessos apresentam potencial para vir a ser usados como fonte de OE de folhas de *C. clementina*.

Tabela 3. Peso dos constituintes químicos do óleo essencial com soma maior que 10, na separação dos Componentes Principais.

<b>Compostos</b>	<b>PC1</b>	<b>PC2</b>
terpinoleno	-1,5496982	0,049865739
$\gamma$ -terpineno	-1,4828209	0,005529217
citronelol	-1,4161852	0,407520735
espatulenol	-1,4349377	-0,05683799
óxido de cariofileno	-1,4102199	0,232617731
<i>trans</i> -hidrato de sabineno	-1,268168	0,193032748
$\alpha$ -pineno	-1,2078006	0,19466738
p-cimeno	-1,1619284	0,269946605
( <i>E</i> )- $\beta$ -ocimeno	-1,0439257	-0,06263691
mirceno	-1,029218	0,153765035
$\beta$ -pineno	-0,9720363	0,201857627
limoneno	-0,6912358	0,093511941
$\delta$ -3-careno	-0,379949	0,120014507
terpinen-4-ol	0,7269888	0,426278024
linalol	4,4231965	-4,35744662
sabineno	9,8979386	2,128314226



A soma da porcentagem dos constituintes identificados nos acessos de Citros variou de 332,1 a 0,10, sendo que aqueles com valores inferiores 10 foram desconsiderados da Análise de Componentes Principais (ACP), pois não alteravam a discriminação observada (Fig. 1). A ACP foi baseada em 16 constituintes que demonstraram maior expressão para discriminar os acessos (Tabela 3). A ACP possibilitou uma separação dos acessos no primeiro eixo (PC1), que foi responsável por 82,94% da variação existente, onde predominaram como constituintes discriminantes o sabineno e o linalol. Os dois extremos separados foram o acesso BGC 31 (Tangelo Robinson) por sua grande quantidade de linalol (69,1%) e baixo teor de sabineno (0,7%) e o acesso BGC 20 (tangerineira ‘Clementina de Nules’), com alto teor de sabineno (40,6%) e baixa quantidade de linalol (5,8%).

Podem-se dividir quimicamente os acessos de Clementina e híbridos em 3 tipos químicos (Figura 2), sendo o primeiro tipo composto pelo acesso BGC 031 (tangelo ‘Robinson’) com muito linalol e pouco sabineno; o segundo grupo de tipo químico com os acessos BGC 18 (tangerineira ‘Clementina’), BGC 25 (tangerineira ‘Clementina’ x tangerineira ‘Honey’), BGC 29 (híbrido tangerineira-tangelo ‘Page’), BGC 30 (tangelo ‘Nova’). O terceiro foi composto pelos acessos BGC 19 (tangerineira ‘Clementina’ Comum), BGC 20 (tangerineira ‘Clementina de Nules’), BGC 21 (tangerineira ‘Clementina de Nules Iniasel 22’), BGC 23 (tangerineira Clementina ‘Pearl’), BGC 24 (tangerineira ‘Clementina Pi 539186/CRC 399’), BGC 26 (híbrido tangerineira ‘Pearl’) com praticamente a mesma porcentagem de sabineno diferindo quanto ao teor de linalol, pois o segundo grupo tem valores intermediários e o terceiro apresenta os menores teores de linalol. O terceiro grupo é basicamente composto de ‘Clementinas’ e apresenta apenas um híbrido. Dando um indicativo químico de semelhanças entre o perfil químico dos híbridos e das tangerineira ‘Clementinas’.

#### **6.4. CONCLUSÕES**

Os rendimentos do óleo essencial observados nos acessos de tangerineira ‘Clementina’ e híbridos foram similares aos encontrados na literatura e apresentaram uma grande diversidade de constituintes;

Os acessos estudados apresentaram um perfil químico muito homogêneo e similar ao da literatura. No entanto, observou-se uma grande variação na porcentagem relativa dos constituintes majoritários entre os acessos.

Os componentes sabineno e linalol foram os constituintes em maior concentração. A Análise de Componentes Principais permitiu a separação dos acessos em três grupos ou tipos químicos, cujos principais componentes foram o sabineno e linalol.

O acesso BGC 18 (tangerineira ‘Clementina’) mostrou melhor rendimento na quantidade de óleo essencial e de  $\beta$ -pineno,  $\delta$ -3-careno, linalol e sabineno.

## 6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectrometry. New York: Allured Publishing, 2007, 804p.

ALMEIDA, O. A. Informações meteorológicas do CNP. Documentos, 34. Embrapa. Cruz das Almas. 35 p. 1999.

BIGHETTI, E. J; HIRUMA-LIMA, C.A, GRACIOSO, J. S; BRITO, A. R. Antiinflammatory and antinociceptive effects in rodents of the essential oil of Croton cajucara Benth. Journal of Pharmacy and Pharmacology. 51(12): 1447-53, 1999.

BUDAVARI, S. O’NEIL, M. J.; SMITH, A.; HECHELMAN, P. E.; KINNEARY, J. F. The Merck index: an encyclopedia of chemical, drugs, and biologicals. 12 ed. Whitehouse Station: Merck, 1996. 1741 p.

CITRUS PAGES. Mandarins. Disponível em: <<http://users.kymp.net/citruspages/mandarinhybrids.html#reshni>>. Acesso: 27 ago. 2012.

CHOI, H. S. Funcional propriedades. IN: SAWAMURA, M. (Ed). Citrus essential oils: flavor and fragrance. New Jersey: WILEY, p. 229-296, 2010.

CPACT - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro de Pesquisa Agropecuária de Clima Temperado 'Page': híbrido entre tangerina e pomelo de meia-estação. Disponível em: <[http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/folder/PAGE\\_HIBRIDO\\_ENTRE\\_TANGERINA\\_II.pdf](http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/folder/PAGE_HIBRIDO_ENTRE_TANGERINA_II.pdf)>. Acesso: 27 abril 2013.

DOMINGUES, E. T.; SOUZA, V. C.; SAKURAGUI, C. M.; POMPEU JÚNIOR, J.; PIO, R. M.; TEÓFILO SOBRINHO, J.; SOUZA, J. P. Caracterização morfológica de tangerinas do Banco Ativo de Germoplasma de Citros do Centro de Citricultura Sylvio Moreira/IAC. Science Agriculture, Piracicaba – SP, v. 56, n. 1, 1999.

DUGO, G.; COTRONEO, A.; BANACCORSI, I. Composition of Petitgrain oils. IN: DUGO, G; MONDELLO, L. (Eds). Citrus Oils: composition, advanced analytical techniques, contaminantes, and biological activity. London: CRC Press, 2011. 253-331.

GALINDO, M. P. Uma alternativa de representacion simultanea: HJ-Biplot. *Questiio*, v.101, 3-23 p., 1986.

GRIN - Germplasm Resources Information Network. CITRUS. Disponível em: <<http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?10714>>. Acesso: 13 maio 2013.

GUENTHER, E. The Essential Oils. New York: Van Nostrand-Reinhold, v. 3, 1967.

HODGSON, R.W. Horticultural varieties of citrus. In: REUTHER, W. et al. The citrus industry. Berkeley: University of California, 1967. v.1, p.431-591.

KOLLER, O. C. Citricultura: laranja, limão e tangerina. Porto Alegre: Rigel, 1994. P. 446.

LOTA, M-L; DE ROCCA SERRA, D.; TOMI, F; CASANOVA, J. Chemical variability of peel and leaf essential oils of mandarins from Citrus reticulate Blanco. *Biochemical Systematics and Ecology* 28 (2000) 61-78.

LOTA, M-L; SERRA, D. de R; TOMI, F; CASANOVA, J. Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins. *Biochemical Systematics and Ecology* 29 (2001) 77-104.

MIOZZO, A. K.; KOLLER, O. C.; SCHWARZ, S. F. Efeito da poda de ramos e do raleio manual de frutos sobre a produção de tangerineiras ‘Montenegrina’. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Cruz das Almas – BA, v. 14, n. 2, p. 59-63, 1992.

NARUSUYE, K.; KAWAI, F; MATSUZAKI, K; MIYACHI, E. Linalool suppresses voltage-gated currents in sensory neurons and cerebellar Purkinje cells. *Journal of Neural Transmission*. 112(2): 193-203, 2005.

OIGAMAN, S. S. Química Interativa: Linalol. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <[http://qnint.sbq.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=zAYWAell1A3-ZcioRlpngA24G4bmK46i\\_TIEmYCrF3CZDVumFAfS26VudDAAjkKhG6H3Gwgs4pB-3CUcFSuqCg](http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=zAYWAell1A3-ZcioRlpngA24G4bmK46i_TIEmYCrF3CZDVumFAfS26VudDAAjkKhG6H3Gwgs4pB-3CUcFSuqCg)> Acesso em 10 abril. 2013.

PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. dos S.; SOBRINHO, A. P. da C.; SOUZA, A. da S.; SANTOS, L. C. dos; PEIXOUTO, L. S. Banco ativo de germoplasma de citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura tropical: passado, presente e futuro. Dados eletrônicos – Crus das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2007. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/655625>>. Acesso em 10 abril. 2011.

PEANA, A. T.; D'AQUILA, P. S; CHESSA, M. L; MORETTI, M. D; SERRA, G; PIPPIA, P;. Linalool produces antinociception in two experimental models of pain. *European Journal of Pharmacology*. 460 (1): 37-41, 2003.

R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0. Disponível em: <http://www.R-project.org>. Acesso: 27 ago. 2012

RIBEIRO, L. P.; SANTOS, D. M. B.; LIMA NETO, I. de A.; BARBOSA, M. F.; CUNHA, T. J. F. Levantamento detalhado dos solos, capacidade de uso e classificação de terras para irrigação da estação de Plasticultura da Universidade Federal da Bahia/Politeno em Cruz das Almas (BA). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 19, n. 1, p. 105-113, 1995.

Rossato, M; Santos, A. C. A. dos; Serafini, L. A.; Agostini, F.; Pansera, M. R.; Wasum, R.; Barbieri, R. L. Evaluation of the essential oil of *Aloysia sellowii* (Briquet) moldenke (Verbenaceae) from South Brazil. São Paulo: *Química Nova*, v.29, n.2, 2006. Disponível em < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000200004](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200004)> Acesso: 20 de outubro de 2012.

TOMI, F., BARZALONA, M., CASANOVA, J. LURO; . Chemical variability of the leaf oil of 113 hybrids from *Citrus clementina* (Commun) x *Citrus deliciosa* (Willow Leaf). *FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL* . 2008; 23: 152–163

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. A generalisation of retention index system including linear temperature programmed gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, v. 11, 463-471, 1963.

## 6. CAPÍTULO II

### Caracterização química do óleo essencial de folhas de tangerineiras Clementina (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka) e seus híbridos

#### Resumo

As tangerineiras conhecidas como Clementinas (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka) são híbridos naturais, muito importantes e possuem uma menor necessidade de calor total para maturação dos frutos. Este grupo possui vários híbridos, e entre eles temos o *C. clementina* x (*C. nobilis* Andrews x *C. deliciosa* Ten.), *C. clementina* x (*C. paradisi* Macfad. x *C. deliciosa* Ten.) e os tangelos [*C. clementina* x (*C. tangerina* Tanaka x *C. paradisi* Macfad.), (*C. clementina* x *C. reticulata* Blanco) x *C. paradisi*]. O Banco Ativo de Germoplasma Citros da Embrapa contém cerca de 800 acessos, entre eles acessos de Clementinas e híbridos que podem representar uma importante fonte de prospecção de novos aromas e usos. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o óleo essencial em folhas de onze acessos de tangerineira ‘Clementina’ do BAG Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, no Município de Cruz das Almas, BA. Os óleos essenciais foram obtidos a partir das folhas por hidrodestilação em aparelho de Clevenger e analisados por cromatografia gasosa (CG- FID) e espectrometria de massa (CG – MS) utilizando para a identificação, ambos os espectros de massa e de índice de retenção comparados com a literatura. Foi feito a Análise de Componentes Principais utilizando o método de fatorização *HJ-simetric*, de forma a medir o inter-relacionamento entre os acessos e os constituintes. Os acessos avaliados apresentaram teor de óleo essencial variando entre 0,66% (BCG018 – tangerineira clementina) a 0,12%, sendo observados 56 constituintes químicos, que totalizaram entre 86% a 94,3%. Os valores máximos dos principais componentes encontrados nos acessos avaliados do BAG Citros foram sabineno (40,6%), linalol (69,1%), terpinen-4-ol (11,9%), citronelol (9,8%),  $\delta$ -3-careno (7,8%), limoneno (5,2%), p-cimeno e *trans*-hidrato de sabineno (4,2%), espatulenol (3,7%), (*E*)- $\beta$ -ocimeno (3,6%),  $\beta$ -pineno (3,3%), mirceno (3%),  $\alpha$ -pineno (2,7%), óxido de cariofileno (2,3%),  $\gamma$ -terpineno (2,1%) e terpinoleno (1,7%). A soma da porcentagem dos constituintes identificados nos acessos de Citros variou de 332,1 a 0,10, sendo somente aqueles com valores superiores a 10 foram considerados para a Análise de Componentes Principais (ACP). A ACP foi baseada em 16 constituintes que

possibilitaram uma separação dos acessos no primeiro eixo (PC1), responsável por 82,94% da variação existente, onde predominaram como constituintes discriminantes o sabineno e o linalol.

Termos para Indexação: *Citrus clementina* hort. ex Tanaka, óleos essenciais, recursos genéticos, caracterização química

Termos para Indexação: citros, perfil químico, recursos genéticos.

**Title: Chemical characterization of essential oil from leaves of Clementine mandarin (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka) and their hybrids**

### **Abstract**

The mandarin, known as Clementine (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka.) are very important natural hybrids and have a low heat requirement for full maturation. This group have various hybrids, and among them we have *C. clementina* x (*C. nobilis* Andrews x *C. deliciosa* Ten.), *C. clementina* x (*C. paradisi* Macfad. x *C. deliciosa* Ten.) and the tangelos [*C. clementina* x (*C. tangerina* Tanaka x *C. paradisi* Macfad.), (*C. clementina* x *C. reticulata* Blanco) x *C. paradisi* Macfad.]. The Citrus Germplasm Bank (AGB) of Embrapa contains around 800 accessions of *Citrus* species, including accessions of Clementine and hybrids that may represent an important source of prospecting for new flavors and uses. The objective of this study was to characterize the essential oil in leaves of eleven accessions of mandarin Clementina of BAG Citros, Embrapa Cassava and Fruits, in Cruz das Almas, BA. The essential oils were obtained from the leaves by hydrodistillation in a Clevenger type apparatus and analyzed by gas chromatography (GC-FID) and mass spectrometry (GC\_MS). For identification, both mass spectra and retention indices were used, and compared with literature. The principal component analysis using the method of factorization HJ-simetric was done in order to measure the inter-relationship between accessions and constituents. The accessions showed high essential oil content ranging from 0.66% (BCG018 - Clementine mandarin) to 0.12%, with 56 chemical constituents observed totalizing 86 to 94.3% of the total. Maximum values observed of the main components found in the

AGB Citros accessions were sabinene (40.6%), linalool (69.1%), terpinen-4-ol (11.9%), citronellol (9.8% ),  $\delta$ -3-carene (7.8%), limonene (5.2%), p-cymene (4.2%), trans-sabinene hydrate (4.2%), spathulenol (3.7%) (E)- $\beta$ -ocimene (3.6%),  $\beta$ -pinene (3.3%), myrcene (3%),  $\alpha$ -pinene (2.7%), caryophyllene oxide (2.3%)  $\gamma$ -terpinene (2.1%) and terpinolene (1.7%). The sum of the identified constituents percentage in all accessions ranged from 332.1 to 0.10, being considered only values higher than 10 for Principal Component Analysis (PCA). The PCA was based on 16 constituents, allowing a separation on the first axis (PC1) of 82.94% of the existing variation, and the major discriminant constituents were sabinene and linalool.

**Keywords:** citros, chemical profile, genetic resources.

## 6.1. INTRODUÇÃO

As tangerineiras conhecidas como Clementinas (*Citrus clementina* hort. ex Tanaka) são híbridos naturais, que se originaram no Norte da África, possivelmente de um cruzamento de uma tangerina comum ou do Mediterrâneo com uma laranja doce. Esta seleção foi feita pelo missionário Rodier Clementeno, em uma pequena aldeia na Argélia. Em 2002, o Instituto Nacional Francês de Pesquisa Agrícola (INRA) confirmou essa hipótese ao estudar seus cromossomos, considerando a clementina um híbrido do mandarim Mediterrâneo com uma laranja doce (CITRUS, 2012).

A variedade Clementina é uma das mais importantes e precoces tangerineiras do Mediterrâneo, normalmente sem sementes, monoembriônica (HODGSON, 1967). Seus frutos têm altura aproximada de 5,4 cm e diâmetro em torno de 5,9 cm, com peso médio de 101,5 g. A casca é brilhante, de aderência média e superfície entre lisa a rugosa, com coloração alaranjada e espessura média de 3,1 mm (DOMINGUES *et al.*, 1999).

No sul do Brasil as variedades de tangerinas mais recomendadas para copa são Clementina, Lee, Mexerica do Rio, Ponkan, Murcott e Montenegrina (a primeira precoce e a última tardia), pois tem boa aceitação no mercado e são resistentes ao frio (MIOZZO *et al.*, 1992; KOLLER, 1994). Climaticamente, as características distintivas da variedade Clementina são a sua menor necessidade de calor total para maturação dos frutos e, em regiões elevadas, o fruto da Clementina amadurece muito cedo, mas um pouco mais tarde do que os da tangerinas Satsuma (HODGSON, 1967).

Seus híbridos podem ser do cruzamento de *C. clementina* com *C. tangerina* x *C. paradisi*, *C. nobilis* x *C. deliciosa*, *C. paradisi* x *C. deliciosa*, ou *C. reticulata* x *C. paradisi*, normalmente chamados de tangelos, ou seja, um híbrido interespecífico complexo podendo ser obtido por meio de hibridação controlada (CPACT, 2013).

Os óleos essenciais (OE) são responsáveis pelo aroma dos frutos e das folhas das tangerineiras, e sua funcionalidade justifica seu valor comercial e uso industrial. Os óleos essenciais denominados como petitgrain são extraídos das folhas e frutinhos normalmente apresentam variação química associada às características do material genético, das condições geográficas e edafoclimáticas de onde são produzidas (DUGO, *et al.*, 2011).



O linalol, por exemplo, é um componente químico dos óleos essenciais cítricos usado como fixador de fragrâncias, com atividade antiinflamatória, anticoncepcional, e com efeito anestésico e ação inseticida (BUDAVARI *et al.*, 1996; BIGHETI *et al.*, 1999; PEANA *et al.*, 2004; NARUSUYE *et al.*, 2005, OIGAMAN, 2013). O sabineno também majoritário nesta espécie, apresenta ação analgésica, antiinflamatória, antifúngica, e expectorante (GUENTHER, 1967; ROSSATO *et al.*, 2006; CHOI, 2010). Na literatura ainda se conhece pouco sobre os óleos essenciais de folhas de tangerineira Clementina, sua variabilidade entre espécies e locais geográficos, não havendo nenhuma informação sobre materiais cultivados no território brasileiro. O presente trabalho visa analisar a composição química de óleos de folhas de acessos de Clementina do Banco de Germoplasma da Embrapa Mandioca e Fruticultura.

## 6.2. MATERIAL E MÉTODO

### 6.2.1 Coleta do material e extração do óleo essencial

Folhas de onze acessos de Tangerineira Clementina e híbridos (Tabela 1) foram coletadas no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, no Recôncavo Baiano na cidade de Cruz das Almas/BA, a 12°40'19" de latitude Sul e 39°06'22" de longitude W.Gr. O clima é do tipo subúmido, a altitude é de 220 metros acima do nível do mar, precipitação anual média de 1.240 mm e umidade relativa do ar anual de 80%. O solo é classificado como Latossolo Amarelo Álico Coeso, de textura argilosa e relevo plano (RIBEIRO *et al.*, 1995), a temperatura média anual é de 24,1 °C (ALMEIDA, 1999), e as coletas foram entre os meses setembro e novembro de 2011.

As folhas foram amostradas em todos os quadrantes da copa, de duas plantas por acesso, sendo posteriormente secas em estufa com ar circulante por quatro dias a 38°C. O óleo essencial (OE) foi extraído por hidrodestilação no laboratório da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, em balões de 2 L por 2 horas, sendo tratadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pesados e armazenados ao abrigo de umidade e luz, e mantidos sob refrigeração a +5°C.

O rendimento dos óleos essenciais foi expresso em percentagem (g de OE/100 g do material vegetal seco), calculado através da fórmula: ROE (%) = MOE (g) x

100/MFS (g), onde MOE = massa do óleo extraído (g) e MFS = quantidade de folhas secas utilizadas na extração (g).

O rendimento de cada composto químico por kg de folha seca, foi calculado pela fórmula:  $RC \text{ g/kg folha} = ((ROE / 100) \times 1000) \times (C/100)$ . Onde: RC = rendimento do composto em gramas por kg de folha seca; C = porcentagem relativa de cada composto químico e multiplicado por 1000 gramas (Tabela 2), obtendo um resultado de g C/kg folhas secas.

### 6.2.2 Análise cromatográfica

As análises da composição química dos óleos essenciais obtidos foram realizadas na Embrapa Agroindústria de Alimentos, em um cromatógrafo Agilent 7890A equipado com um detector de ionização por chama, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 MS (5%-fenil-95%-metilsilicone, 30 m de comprimento X 0,25 mm de diâmetro interno X 0,25 µm de espessura do filme). Utilizou-se hidrogênio como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 250°C e 280°C, respectivamente. A temperatura do forno variou de 60°C a 240°C/min, a uma taxa de 3°C/min. As amostras de óleo essencial foram diluídas em diclorometano (1% V/V), e injetou-se 1,0 µL de cada no modo com divisão de fluxo (1:20). Para a quantificação utilizou-se normalização de área (área %). Os espectros de massas foram obtidos em um sistema Agilent 5973N acoplado a um cromatógrafo Agilent 6890, empregando a mesma coluna cromatográfica, nas mesmas condições acima, exceto o gás de arraste, tendo-se utilizado hélio (1,0 mL/min). Utilizou-se ionização eletrônica a 70eV. A fonte de ionização foi mantida a 220°C, o analisador (quadrupolo) a 150°C e a linha de transferência a 260°C. A taxa de aquisição de dados foi de 3,15 varreduras/s (scans/s), na faixa de 40 a 500 Da. Os índices de retenção lineares foram calculados a partir dos tempos de retenção dos componentes dos óleos essenciais e aqueles de uma série homóloga de n-alcenos injetados na mesma coluna e com as mesmas condições de análise acima (VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963). Para a identificação dos componentes dos óleos seus espectros de massas foram comparados com dados da espectroteca *Wiley 6th edition* e também por verificação de seus índices de retenção linear com dados da literatura (ADAMS, 2007). Um componente foi considerado identificado quando tanto o espectro de massas quanto o índice de retenção foram compatíveis com valores publicados.

### 6.2.3 Análise estatística

Inicialmente, foi realizada o somatório de cada constituinte, onde aqueles com valores superiores a 10 foram considerado para Análise de Componentes Principais utilizando o método de fatorização *HJ-simetric*. Galindo (1986), de forma a medir o inter-relacionamento entre os acessos e os constituintes. O programa R, de domínio público, foi utilizado para desenvolver as análises estatísticas (R Development Core Team, 2012).

Tabela 1. Relação de acessos de tangerineiras, denominação e procedência das folhas colhidas para extração do óleo essencial no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA

Nome científico <sup>1</sup>	Acesso	Denominação <sup>2</sup>	Procedência
<i>Citrus clementina</i> hort. ex Tanaka			
	BGC 018	Tangerineira 'Clementina'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC 019	Tangerineira 'Clementina' comum	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC 020	Tangerineira 'Clementina de Nules'	Embrapa/CPACT, RS, Brasil
	BGC021	Tangerineira 'Clementina de Nules Iniasel 22'	Instituto Valenciano de Investigaciones Agrárias, Valência, Espanha
	BGC 023	Tangerineira 'Clementina Pearl'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC 024	Tangerineira 'Clementina Pi 539186/CRC 399'	Instituto Valenciano de Investigaciones Agrárias, Valência, Espanha
<i>Citrus clementina</i> x ( <i>Citrus tangerina</i> Tanaka x <i>Citrus paradisi</i> Macfad.)			
	BGC 029	Híbrido tangerineira-Tangelo 'Pag'e	USDA, Califórnia, EUA
	BGC 031	Tangelo 'Robinson'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
<i>Citrus clementina</i> x ( <i>Citrus nobilis</i> Andrews x <i>Citrus deliciosa</i> Ten.)			
	BGC 025	Tangerineira 'Clementina' x Tangerineira 'Honey'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
<i>Citrus clementina</i> x ( <i>Citrus paradisi</i> Macfad.x <i>Citrus deliciosa</i> Ten.)			
	BGC 026	Híbrido tangerineira 'Pearl'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
<i>(Citrus clementina</i> x <i>Citrus reticulata</i> Blanco) x <i>Citrus paradisi</i> Macfad.			
	BGC030	Tangelo 'Nova'	Universidade da Flórida, Flórida, EUA

<sup>1</sup> Nome científico de acordo com GRIN (2013)

<sup>2</sup> Denominação conforme citado em PASSOS *et al* (2007).

### 6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os acessos avaliados apresentaram teor de óleo essencial variando entre 0,66% (BCG018 – tangerineira ‘clementina’) a 0,12% (BCG031 – tangelo ‘Robinson’) (Tabela 2). Destacaram-se também com teores considerados elevados os acessos BGC (tangelo ‘Nova’) com 056%, BGC 019 com 0,54% (tangerineira ‘clementina’ comum) e BGC 025 (Híbrido Tangerineira-Tangelo ‘Page’) com 0,47% (Tabela 2). Os valores obtidos ficaram mais próximos dos valores encontrados por Lota *et al.* (2000; 2001), que avaliando o rendimento do óleo essencial de diversos citros extraído por hidrodestilação de folhas frescas encontrou teores variando entre 0,05 e 0,60%. Os acessos encontrados no BAG Citros podem ser viáveis comercialmente considerando os teores de OE encontrados e a possibilidade de produção em grande escala. Avaliações mais detalhadas quanto à época de produção também podem ser realizadas para incrementar ainda mais os teores obtidos.

A Tabela 2 apresenta os percentuais dos constituintes químicos do óleo essencial de cada acesso estudado, onde se observou 55 constituintes, que totalizaram entre 86 a 94,3% da composição total. Tomi *et al.* (2008), encontraram no óleo essencial extraído por hidrodestilação de folhas de *C. clementina* 35 compostos representando 98% do total. Lota *et al.* (2001) observaram nas suas amostras de óleos essenciais de folhas de clementinas coletadas na Coleção da “Station de Recherches Agronomiques” na França obtiveram 45 compostos identificados num total do óleo de 96,1 a 99,8% do total. No trabalho de Huang *et al.* (2000), citado por Dugo *et al.* (2011), foram encontrados 47 compostos químicos. Observou-se que os óleos essenciais avaliados e extraídos de plantas do BAG Citros obtiveram uma maior diversidade de compostos químicos, o que pode representar uma diferença no perfil olfativo destes materiais.

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *Citrus unshiu* Marcow., *C. tangerina* Tanaka, *C. nobilis* Andrews, *C. nobilis* x *C. deliciosa* Ten., *C. oleocarpa* hort. ex. Tanaka e *C. temple* hort. ex. Yu. Tanaka x *C. sinensis* (L.) Osbeck. , do Banco de Germoplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

% Óleo essencial	Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>										
			0,14 BGC	0,16 BGC	0,12 BGC	0,25 BGC	0,36 BGC	0,13 BGC	0,53 BGC	0,22 BGC	0,13 BGC	0,41 BGC	0,44 BGC
			594	595	596	135	137	584	585	587	588	139	592
	$\alpha$ -tujeno	928	0,3	1,1	0,1	1,0	0,8	0,3	0,7	0,8	0,9	0,5	0,6
	$\alpha$ -pineno	936	1,3	2,9	0,4	2,3	2,6	0,9	1,7	2,5	2,1	1,6	2,1
	sabineno	976	0,7	1,0	0,5	46,2	49,0	0,2	36,2	60,9	0,4	32,3	30,6
	$\beta$ -pineno	978	4,8	8,7	1,9	3,7	3,6	1,1	2,5		2,6	2,4	2,8
	mirceno	990	0,4	0,9	0,4	2,8	3,5	0,3	2,7	2,5	0,9	2,1	2,5
	$\alpha$ -felandreno	1003				0,2	0,1		0,1	0,1		0,1	0,1
	$\delta$ -3-careno	1010				0,2			5,4				
	$\alpha$ -terpineno	1016		0,2		1,3	1,4	0,1	0,3	0,1		0,9	0,2
	p-cimeno	1026	22,4	28,3	18,7	1,2	1,0	3,1	2,9	2,5	5,8	0,8	4,2
	limoneno	1029	1,5	3,2	1,8	2,8	2,5	0,8	2,8	2,3	9,4	1,5	2,1
	1,8-cineol	1032	0,2	0,1	0,2	0,2							
	(Z)- $\beta$ -ocimeno	1038		0,1		0,3	0,1	0,1	0,1			0,3	0,2
	fenilacetaldeído	1044	0,1			0,1							
	(E)- $\beta$ -ocimeno	1048	0,1	1,4	0,5	3,2	2,2	1,1	2,1	0,2	0,4	4,9	2,2
	$\gamma$ -terpineno	1059	0,3	13,5	4,1	2,3	2,7	0,4	0,8	0,2	21,4	2,0	1,8
	<i>cis</i> -hidrato de sabineno	1067	0,2	0,2	1,1	1,6	1,3	0,2	2,5	2,4	0,9	2,9	1,9
	<i>cis</i> -óxido de linalol	1072	0,5	0,2		0,1	0,1	0,3	0,2	0,1		0,2	0,2

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *Citrus unshiu* Marcow., *C. tangerina* Tanaka, *C. nobilis* Andrews, *C. nobilis* x *C. deliciosa* Ten., *C. oleocarpa* hort. ex. Tanaka e *C. temple* hort. ex. Yu. Tanaka x *C. sinensis* (L.) Osbeck., do Banco de Germoplasma de Citros (BCG) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>										
		BGC 594	BGC 595	BGC 596	BGC 135	BGC 137	BGC 584	BGC 585	BGC 587	BGC 588	BGC 139	BGC 592
<i>trans</i> -óxido de linalol	1077				0,1							
terpinoleno	1087	0,8	2,4	1,3	0,7	0,8	1,5	1,0	0,1	1,0	1,7	1,0
linalol	1099	2,1	5,0	2,5	2,0	14,1	17,9	14,9	3,1	4,8	23,7	27,2
p-2-menten-1-ol	1120	0,3	0,1	0,2	0,6	0,5		0,6	0,2		0,4	0,5
1-terpineol	1137	0,3	0,2		0,4	0,3		0,4			0,3	0,3
<i>cis</i> - $\beta$ -terpineol	1145	0,4	0,4	0,3	0,1			0,1	0,4			
citronelal	1154				0,1			0,3	0,2			
terpinen-4-ol	1176	0,5	0,7	0,7	6,7	7,7	0,5	8,4			6,1	6,6
p-cimen-8-ol	1183	0,6	0,3	0,7	0,2	0,1	0,3	0,5	0,5	1,3	0,1	0,2
$\alpha$ -terpineol	1187	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3	1,3	0,5	1,2	0,5	1,3
<i>trans</i> -piperitol	1202	0,1	0,1			0,2		0,3	0,2		0,1	0,1
<i>cis</i> -piperitol	1205				0,2		0,4				0,1	0,1
citronelol	1225				0,1			0,2			0,1	
timil-metil éter	1233	0,2			0,1		12,8	0,6			2,0	
neral	1240								0,2			
geranial	1250	0,1						0,3	0,4			0,1
geraniol	1256										0,1	
acetato de nerila	1268							0,1	0,3			
timol	1289	0,1	0,3	0,2	0,2		9,4	0,2			0,3	
acetato de geranila	1381	0,3	0,2	0,2	0,1			0,3				
$\beta$ -elemeno	1387	5,0	4,0	4,6	1,2		0,8				0,1	

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *Citrus unshiu* Marcow., *C. tangerina* Tanaka, *C. nobilis* Andrews, *C. nobilis* x *C. deliciosa* Ten., *C. oleocarpa* hort. ex. Tanaka e *C. temple* hort. ex. Yu. Tanaka x *C. sinensis* (L.) Osbeck. , do Banco de Germoplasma de Citros (BCG) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>										
		BGC 594	BGC 595	BGC 596	BGC 135	BGC 137	BGC 584	BGC 585	BGC 587	BGC 588	BGC 139	BGC 592
<i>N</i> -metil-antranilato de metila	1401		0,1							33,1		
( <i>E</i> )- $\beta$ -cariofileno	1412		1,1	0,8	0,7	0,8	1,5	0,4	1,0	7,1	0,3	1,6
$\alpha$ -humuleno	1447	0,2	0,6	0,6	0,3	0,1	0,6	0,1		0,9	0,1	0,3
$\beta$ -chamigreno	1474						0,9		0,5		0,2	
biciclogermacreno	1487	0,5	0,3	0,5	0,1		2,8		0,3	0,8	0,8	1,9
$\alpha$ -farneseno	1503		0,7	0,2	0,3	0,6	0,1				0,1	
$\beta$ -bisaboleno	1507	0,2	0,1	0,4			0,4				0,1	0,2
$\delta$ -cadineno	1516	0,1	0,2	0,2			0,6				0,1	0,2
elemol	1549						4,2	0,1			0,7	
germacreno B	1560	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,5	0,2			0,2	0,3
nerolidol	1569	2,6	0,9	4,3	0,1		11,5	1,0		0,7	2,2	2,3
espatulenol	1575	8,3	2,8	9,4	2,0	1,3	2,2	1,4	0,2	1,8	0,5	0,8
óxido de cariofileno	1580	0,1		0,2			0,2					
epóxido de humuleno II	1599	2,5	1,0	3,1	0,5	0,1	0,6	0,1			0,1	
$\alpha$ -cadinol	1639	0,2	0,1	0,4			0,3					0,1
$\beta$ -sinensal	1707	1,7	0,9	2,6	0,3		0,5				0,1	
$\alpha$ -sinensal	1760	0,4					0,4					
<b>Total:</b>		<b>60,9</b>	<b>84,9</b>	<b>63,9</b>	<b>87,1</b>	<b>97,9</b>	<b>79,6</b>	<b>93,8</b>	<b>82,7</b>	<b>97,5</b>	<b>93,6</b>	<b>96,6</b>

<sup>1</sup> Índice de Retenção Linear (Kovats)

<sup>2</sup> Acessos: BGC594 ('Citrus Unshiu Pi 600646'), BGC595 (tangerineira 'Satsuma'), BGC596 (Tangerineira 'Satsuma Silver Hill'), BGC584 (tangerineira 'Dancy'), BGC585 (tangerineira 'Dancy CRC'), BGC587 (tangerineira 'Dancy Hi'), BGC588 (tangerineira 'Mency'), BGC135 (tangerineira 'King'), BGC137 (tangerineira 'Encore'), BGC139 (tangerineira 'Tim Kat'), BGC592, (tangerineira 'Ellendale').



Os principais componentes encontrados nos acessos avaliados do BAG Citros foram sabineno (40,6 - 0,7%), linalol (69,1 - 5,1%), terpinen-4-ol (11,9 - 1,3%),  $\delta$ -3-careno (7,8 - 0%), limoneno (5,2 - 0,1%),  $\beta$ -pineno (3,3 - 0,2%), mirceno (3 - 0,1%), (*E*)- $\beta$ -ocimeno (3,6 - 0,2%), p-cimeno (4,2 - 0,1%),  $\alpha$ -pineno (2,7 - 0,1%), *trans*-hidrato de sabineno (4,2 - 0,7%), óxido de cariofileno (2,3 - 0,1%), espatulenol (3,7 - 0,3), citronelol (9,8 - 0%),  $\gamma$ -terpineno (2,1 - 0%) e terpinoleno (1,7-0,1%) (Tabela 2, Figura 1). Dugo et al. (2011), numa extensa revisão sobre óleos essenciais de *petitgrain* em tangerineira Clementina, observaram que os dois compostos com maior teor, sabineno e linalol, foram também encontrados em outros trabalhos com esta espécie. Tomi *et al.* (2008) também encontrou entre os principais constituintes de Clementina o sabineno (45,4%), linalol (21,3%), (*Z*)- $\beta$ -ocimene (5,2%) e terpinen-4-ol (3%). No trabalho de Lota et al. (2001) foi observado sabineno e linalol (33,2 - 49,8% e 16,6 - 24,7%, respectivamente), coincidindo e confirmando os compostos encontrados em maiores concentrações nos acessos de clementina avaliados neste trabalho. Entre os acessos estudados o BGC 29 (Híbrido Tangerineira-Tangelo 'Page') apresentou a maior diversidade de constituintes (42) e 29 apresentou níveis de sabineno (20%) e linalol (27,2%). O acesso BGC 020 (tangerineira 'Clementina de Nules') apresentou a menor diversidade com 33 componentes químicos e teve o sabineno como componente com maior porcentagem (40,6%). Os teores dos compostos majoritários (linalol e sabineno) encontrados no BAG Citros foram superiores aos encontrados na literatura, podendo representar uma fonte destes constituintes. Uma avaliação olfativa especializada dos acessos apresentados é fundamental para identificar aqueles com melhor perfil olfativo.

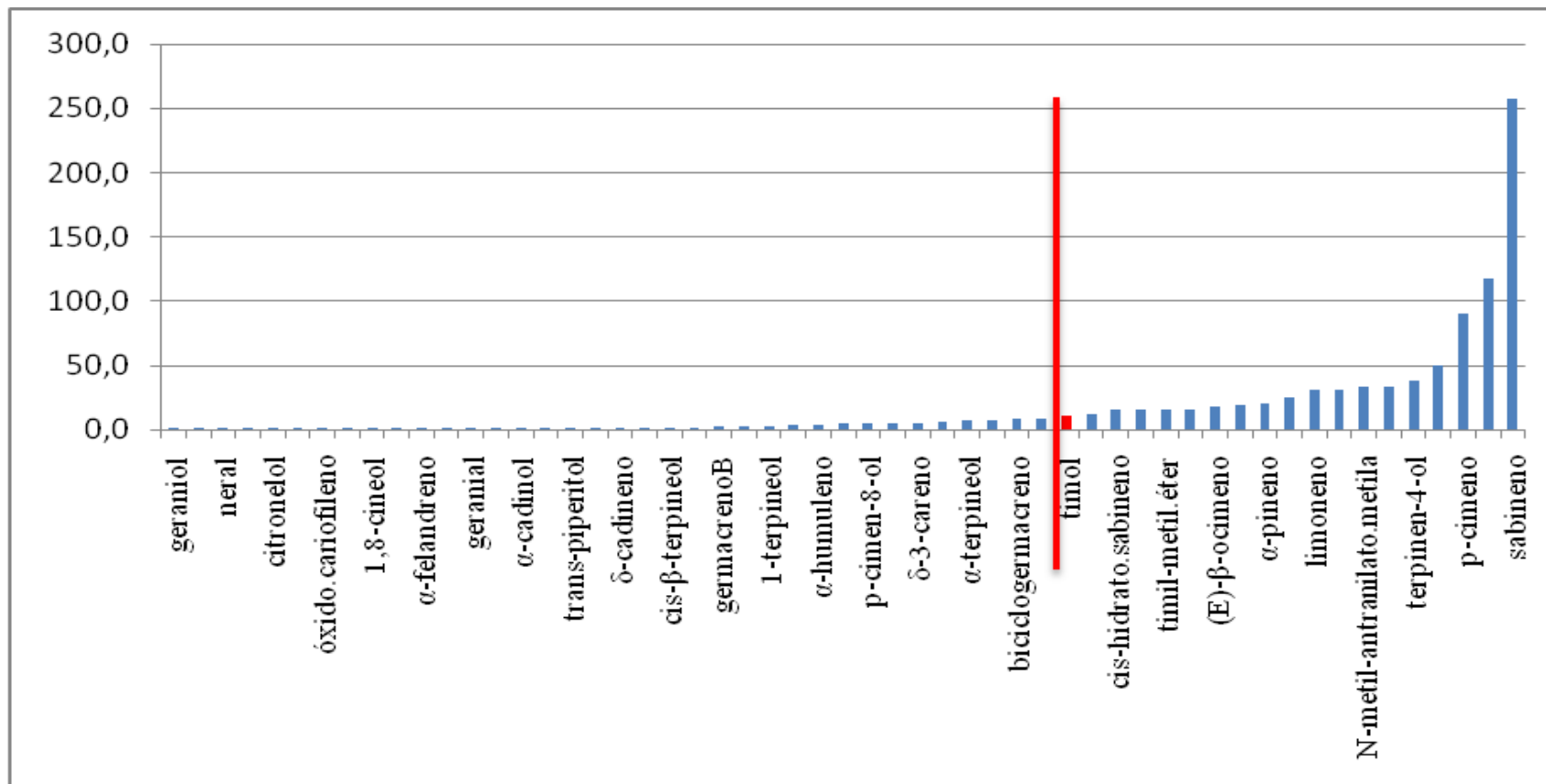


Figura 1. Soma dos valores de cada constituinte químico do óleo essencial dos acessos de *Citrus unshiu* Marcow., *C. tangerina* Tanaka, *C. nobilis* Andrews, *C. nobilis* x *C. deliciosa* Ten., *C. oleocarpa* hort. ex. Tanaka e *C. temple* hort. ex. Yu. Tanaka x *C. sinensis* (L.) Osbeck. do Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA. A linha vertical representa a separação dos compostos com somatório superior a 10, para Análise de Componentes Principais.

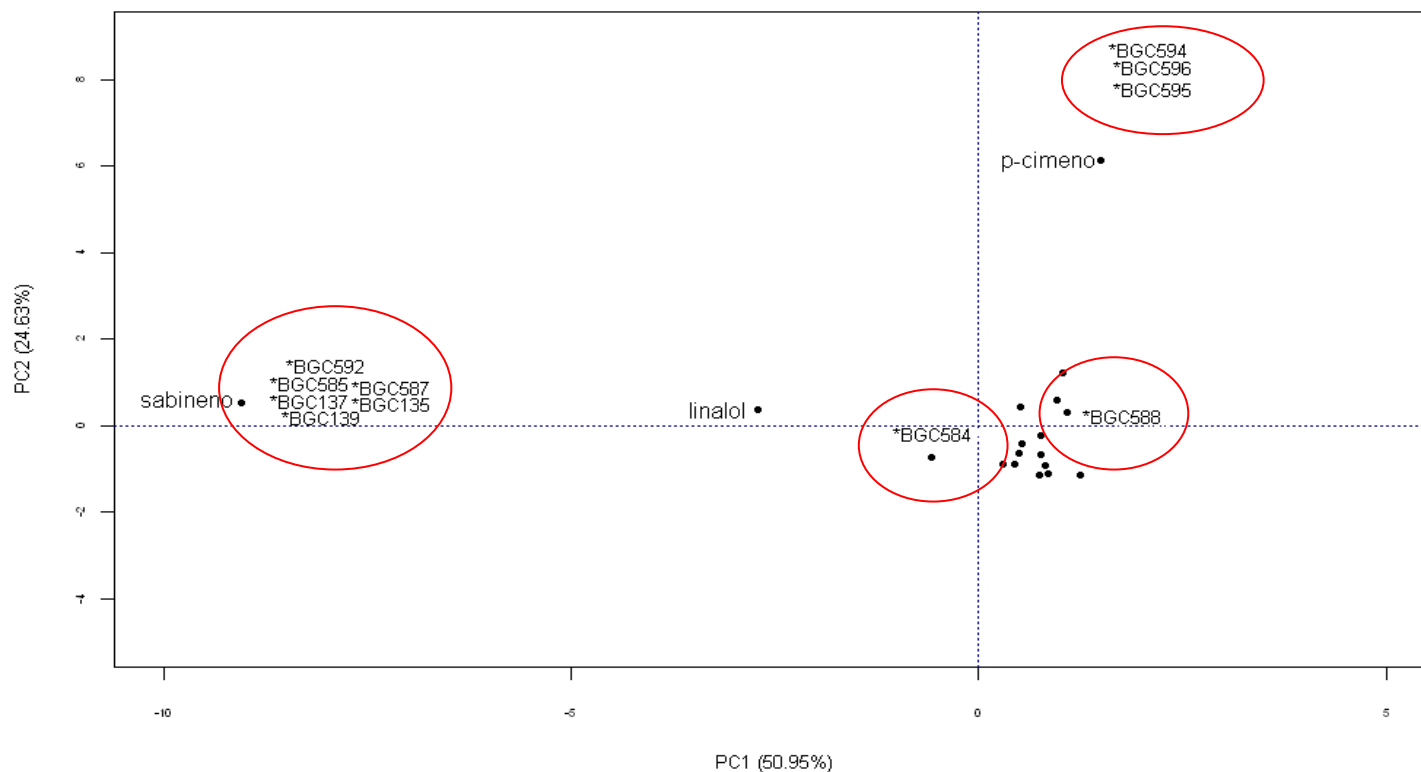


Figura 2. Análise dos Componentes Principais dos constituintes químicos dos óleos essenciais de folhas de acessos *Citrus unshiu* Marcow., *C. tangerina* Tanaka, *C. nobilis* Andrews, *C. nobilis* x *C. deliciosa* Ten., *C. oleocarpa* hort. ex. Tanaka e *C. temple* hort. ex. Yu. Tanaka x *C. sinensis* (L.) Osbeck. do Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

\*Acessos: BGC594 (*C. Unshiu* Pi 600646'), BGC595 (tangerineira 'Satsuma'), BGC596 (tangerineira 'Satsuma Silver Hill'), BGC584 (tangerineira 'Dancy'), BGC585 (tangerineira 'Dancy - CRC'), BGC587 (tangerineira 'Dancy Hi'), BGC588 (tangerineira 'Mency'), BGC135 (tangerineira 'King'), BGC137 (tangerineira 'Encore'), BGC139 (tangerineira 'Tim Kat'), BGC592 (tangerineira 'Ellendale').

Na Figura 1, que apresenta o somatório dos percentuais de cada constituinte observa-se que os elementos de maior participação desse grupo são o sabineno (332,1) e o linalol (232,5), seguidos por terpinen-4-ol (74,6),  $\delta$ -3-careno (43,8), limoneno (34,6),  $\beta$ -pineno (26,7), mirceno (25,2), (*E*)- $\beta$ -ocimeno (24,7), p-cimeno (21,4),  $\alpha$ -pineno (20,1), *trans*-hidrato de sabineno (18,8), óxido de cariofileno (14,9), espatulenol (14,1), citronelol (13,3),  $\gamma$ -terpineno (12,6) e terpinoleno (10,6).

Os rendimentos para os constituintes químicos majoritários (estimados, em gramas de cada composto por quilograma de matéria seca), o acesso BGC 018 (Tangerineira 'Clementina') destacou-se com a maior quantidade de sabineno (2,22 g<sub>sabineno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>), de linalol (1,46 g<sub>linalol</sub>/kg<sub>folha seca</sub>), do  $\delta$ -3-careno (0,45 g <sub>$\delta$ -3-careno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>) e  $\beta$ -pineno (0,16 g <sub>$\beta$ -pineno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>). No caso do terpinen-4-ol o maior rendimento foi do acesso BGC 25 (Tangerineira Clementina x Tangerineira Honey) com 0,45 g<sub>terpinen-4-ol</sub>/kg<sub>folha seca</sub>; e para o limoneno, o acesso com maior rendimento foi BGC 30 (Tangelo Nova) com 0,22 g<sub>limoneno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>. Os acessos BGC 018 e 025 são de grande potencial para a produção dos compostos que tiveram maior rendimento, já que esses são diferentes dos encontrados majoritariamente nos óleos de cascas de frutos cítricos.

Lota *et al.* (2001) analisou o óleo essencial de folhas de sete variedades de tangerineira clementina e 96,8% dos compostos identificados correspondem aos mesmos compostos deste trabalho. Os compostos que aparecem nos dois trabalhos para todas as amostras foram:  $\alpha$ -tujeno,  $\alpha$ -pineno, sabineno,  $\beta$ -pineno, mirceno,  $\alpha$ -terpineno, limoneno, (*E*)- $\beta$ -ocimeno, *trans*-hidrato de sabineno, terpinoleno, linalol, p-2-menten-1-ol, terpinen-4-ol e  $\alpha$ -terpineol. Isto indica que a tangerineiras *C. clementina* e híbridos apresenta um perfil químico dos óleos essenciais em suas folhas bastante homogêneo entre as amostras estudadas e os trabalhos da literatura. No trabalho de Tomi *et al.* (2008) a semelhança entre os compostos observados é de cerca de 80%, e os de maior participação são sabineno, linalol, (*E*)- $\beta$ -ocimene e terpinen-4-ol, com teores muito próximos. Esta semelhança permite supor que estes acessos apresentam potencial para vir a ser usados como fonte de OE de folhas de *C. clementina*.

Tabela 3. Peso dos constituintes químicos do óleo essencial com soma maior que 10, na separação dos Componentes Principais.

<b>Compostos</b>	<b>PC1</b>	<b>PC2</b>
terpinoleno	-1,5496982	0,049865739
$\gamma$ -terpineno	-1,4828209	0,005529217
citronelol	-1,4161852	0,407520735
espatulenol	-1,4349377	-0,05683799
óxido de cariofileno	-1,4102199	0,232617731
<i>trans</i> -hidrato de sabineno	-1,268168	0,193032748
$\alpha$ -pineno	-1,2078006	0,19466738
p-cimeno	-1,1619284	0,269946605
( <i>E</i> )- $\beta$ -ocimeno	-1,0439257	-0,06263691
mirceno	-1,029218	0,153765035
$\beta$ -pineno	-0,9720363	0,201857627
limoneno	-0,6912358	0,093511941
$\delta$ -3-careno	-0,379949	0,120014507
terpinen-4-ol	0,7269888	0,426278024
linalol	4,4231965	-4,35744662
sabineno	9,8979386	2,128314226

A soma da porcentagem dos constituintes identificados nos acessos de Citros variou de 332,1 a 0,10, sendo que aqueles com valores inferiores 10 foram desconsiderados da Análise de Componentes Principais (ACP), pois não alteravam a discriminação observada (Fig. 1). A ACP foi baseada em 16 constituintes que demonstraram maior expressão para discriminar os acessos (Tabela 3). A ACP possibilitou uma separação dos acessos no primeiro eixo (PC1), que foi responsável por 82,94% da variação existente, onde predominaram como constituintes discriminantes o sabineno e o linalol. Os dois extremos separados foram o acesso BGC 31 (Tangelo Robinson) por sua grande quantidade de linalol (69,1%) e baixo teor de sabineno (0,7%) e o acesso BGC 20 (tangerineira ‘Clementina de Nules’), com alto teor de sabineno (40,6%) e baixa quantidade de linalol (5,8%).

Podem-se dividir quimicamente os acessos de Clementina e híbridos em 3 tipos químicos (Figura 2), sendo o primeiro tipo composto pelo acesso BGC 031 (tangelo ‘Robinson’) com muito linalol e pouco sabineno; o segundo grupo de tipo químico com os acessos BGC 18 (tangerineira ‘Clementina’), BGC 25 (tangerineira ‘Clementina’ x tangerineira ‘Honey’), BGC 29 (híbrido tangerineira-tangelo ‘Page’), BGC 30 (tangelo ‘Nova’). O terceiro foi composto pelos acessos BGC 19 (tangerineira ‘Clementina’ Comum), BGC 20 (tangerineira ‘Clementina de Nules’), BGC 21 (tangerineira ‘Clementina de Nules Iniasel 22’), BGC 23 (tangerineira Clementina ‘Pearl’), BGC 24 (tangerineira ‘Clementina Pi 539186/CRC 399’), BGC 26 (híbrido tangerineira ‘Pearl’) com praticamente a mesma porcentagem de sabineno diferindo quanto ao teor de linalol, pois o segundo grupo tem valores intermediários e o terceiro apresenta os menores teores de linalol. O terceiro grupo é basicamente composto de ‘Clementinas’ e apresenta apenas um híbrido. Dando um indicativo químico de semelhanças entre o perfil químico dos híbridos e das tangerineira ‘Clementinas’.

#### **6.4. CONCLUSÕES**

Os rendimentos do óleo essencial observados nos acessos de tangerineira ‘Clementina’ e híbridos foram similares aos encontrados na literatura e apresentaram uma grande diversidade de constituintes;

Os acessos estudados apresentaram um perfil químico muito homogêneo e similar ao da literatura. No entanto, observou-se uma grande variação na porcentagem relativa dos constituintes majoritários entre os acessos.

Os componentes sabineno e linalol foram os constituintes em maior concentração. A Análise de Componentes Principais permitiu a separação dos acessos em três grupos ou tipos químicos, cujos principais componentes foram o sabineno e linalol.

O acesso BGC 18 (tangerineira ‘Clementina’) mostrou melhor rendimento na quantidade de óleo essencial e de  $\beta$ -pineno,  $\delta$ -3-careno, linalol e sabineno.

## 6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectrometry. New York: Allured Publishing, 2007, 804p.

ALMEIDA, O. A. Informações meteorológicas do CNP. Documentos, 34. Embrapa. Cruz das Almas. 35 p. 1999.

BIGHETTI, E. J; HIRUMA-LIMA, C.A, GRACIOSO, J. S; BRITO, A. R. Antiinflammatory and antinociceptive effects in rodents of the essential oil of Croton cajucara Benth. Journal of Pharmacy and Pharmacology. 51(12): 1447-53, 1999.

BUDAVARI, S. O’NEIL, M. J.; SMITH, A.; HECHELMAN, P. E.; KINNEARY, J. F. The Merck index: an encyclopedia of chemical, drugs, and biologicals. 12 ed. Whitehouse Station: Merck, 1996. 1741 p.

CITRUS PAGES. Mandarins. Disponível em: <<http://users.kymp.net/citruspages/mandarinhybrids.html#reshni>>. Acesso: 27 ago. 2012.

CHOI, H. S. Funcional propriedades. IN: SAWAMURA, M. (Ed). Citrus essential oils: flavor and fragrance. New Jersey: WILEY, p. 229-296, 2010.

CPACT - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro de Pesquisa Agropecuária de Clima Temperado 'Page': híbrido entre tangerina e pomelo de meia-estação. Disponível em: <[http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/folder/PAGE\\_HIBRIDO\\_ENTRE\\_TANGERINA\\_II.pdf](http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/folder/PAGE_HIBRIDO_ENTRE_TANGERINA_II.pdf)>. Acesso: 27 abril 2013.

DOMINGUES, E. T.; SOUZA, V. C.; SAKURAGUI, C. M.; POMPEU JÚNIOR, J.; PIO, R. M.; TEÓFILO SOBRINHO, J.; SOUZA, J. P. Caracterização morfológica de tangerinas do Banco Ativo de Germoplasma de Citros do Centro de Citricultura Sylvio Moreira/IAC. Science Agriculture, Piracicaba – SP, v. 56, n. 1, 1999.

DUGO, G.; COTRONEO, A.; BANACCORSI, I. Composition of Petitgrain oils. IN: DUGO, G; MONDELLO, L. (Eds). Citrus Oils: composition, advanced analytical techniques, contaminantes, and biological activity. London: CRC Press, 2011. 253-331.

GALINDO, M. P. Uma alternativa de representacion simultanea: HJ-Biplot. *Questiio*, v.101, 3-23 p., 1986.

GRIN - Germplasm Resources Information Network. CITRUS. Disponível em: <<http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?10714>>. Acesso: 13 maio 2013.

GUENTHER, E. The Essential Oils. New York: Van Nostrand-Reinhold, v. 3, 1967.

HODGSON, R.W. Horticultural varieties of citrus. In: REUTHER, W. et al. The citrus industry. Berkeley: University of California, 1967. v.1, p.431-591.

KOLLER, O. C. Citricultura: laranja, limão e tangerina. Porto Alegre: Rigel, 1994. P. 446.

LOTA, M-L; DE ROCCA SERRA, D.; TOMI, F; CASANOVA, J. Chemical variability of peel and leaf essential oils of mandarins from Citrus reticulate Blanco. *Biochemical Systematics and Ecology* 28 (2000) 61-78.

LOTA, M-L; SERRA, D. de R; TOMI, F; CASANOVA, J. Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins. *Biochemical Systematics and Ecology* 29 (2001) 77-104.

MIOZZO, A. K.; KOLLER, O. C.; SCHWARZ, S. F. Efeito da poda de ramos e do raleio manual de frutos sobre a produção de tangerineiras ‘Montenegrina’. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Cruz das Almas – BA, v. 14, n. 2, p. 59-63, 1992.

NARUSUYE, K.; KAWAI, F; MATSUZAKI, K; MIYACHI, E. Linalool suppresses voltage-gated currents in sensory neurons and cerebellar Purkinje cells. *Journal of Neural Transmission*. 112(2): 193-203, 2005.

OIGAMAN, S. S. Química Interativa: Linalol. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <[http://qnint.sbq.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=zAYWAell1A3-ZcioRlpngA24G4bmK46i\\_TIEmYCrF3CZDVumFAfS26VudDAAjkKhG6H3Gwgs4pB-3CUcFSuqCg](http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=zAYWAell1A3-ZcioRlpngA24G4bmK46i_TIEmYCrF3CZDVumFAfS26VudDAAjkKhG6H3Gwgs4pB-3CUcFSuqCg)> Acesso em 10 abril. 2013.

PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. dos S.; SOBRINHO, A. P. da C.; SOUZA, A. da S.; SANTOS, L. C. dos; PEIXOUTO, L. S. Banco ativo de germoplasma de citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura tropical: passado, presente e futuro. Dados eletrônicos – Crus das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2007. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/655625>>. Acesso em 10 abril. 2011.



PEANA, A. T.; D'AQUILA, P. S; CHESSA, M. L; MORETTI, M. D; SERRA, G; PIPPIA, P;. Linalool produces antinociception in two experimental models of pain. *European Journal of Pharmacology*. 460 (1): 37-41, 2003.

R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0. Disponível em: <http://www.R-project.org>. Acesso: 27 ago. 2012

RIBEIRO, L. P.; SANTOS, D. M. B.; LIMA NETO, I. de A.; BARBOSA, M. F.; CUNHA, T. J. F. Levantamento detalhado dos solos, capacidade de uso e classificação de terras para irrigação da estação de Plasticultura da Universidade Federal da Bahia/Politeno em Cruz das Almas (BA). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 19, n. 1, p. 105-113, 1995.

Rossato, M; Santos, A. C. A. dos; Serafini, L. A.; Agostini, F.; Pansera, M. R.; Wasum, R.; Barbieri, R. L. Evaluation of the essential oil of *Aloysia sellowii* (Briquet) moldenke (Verbenaceae) from South Brazil. São Paulo: *Química Nova*, v.29, n.2, 2006. Disponível em < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000200004](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200004)> Acesso: 20 de outubro de 2012.

TOMI, F., BARZALONA, M., CASANOVA, J. LURO; . Chemical variability of the leaf oil of 113 hybrids from *Citrus clementina* (Commun) x *Citrus deliciosa* (Willow Leaf). *FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL* . 2008; 23: 152–163

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. A generalisation of retention index system including linear temperature programmed gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, v. 11, 463-471, 1963.

## 8. CAPÍTULO IV

### Caracterização química do óleo essencial de folhas de tangerineiras *Citrus reticulata* Blanco e híbridos

#### Resumo

A espécie *Citrus reticulata* Blanco é originária da Índia e devido suas boas qualidades, se espalhou rapidamente pelo mundo, sendo no Brasil a tangerineira com maior expressão na produção. Os óleos essenciais cítricos são importante sub-produto desta cultura, porém a maioria dos estudos se concentram no óleo essencial da casca, enquanto que para os constituintes dos óleos essenciais das folhas há uma escassez de informações. O óleo essencial de folhas, comumente chamado de petitgrain, tem potencial para enriquecer o sabor e aroma de diversos produtos industriais. O objetivo deste estudo foi analisar a composição química dos óleos de folhas de acessos *C. reticulata* e seus híbridos do Banco de Germoplasma da Embrapa Mandioca e Fruticultura. Os óleos essenciais foram obtidos a partir das folhas por hidrodestilação em aparelho de Clevenger e analisados por cromatografia gasosa (CG- FID) e espectrometria de massa (CG – MS) utilizando para a identificação, ambos os espectros de massa e de índice de retenção comparados com a literatura. Foi feita a Análise de Componentes Principais utilizando o método de fatorização *HJ-simetric*, de forma a medir o inter-relacionamento entre os acessos e os constituintes. O óleo essencial das folhas dos acessos avaliados variou entre 0,9% (BGC 227 - tangerineira Sanguine) a 0,01% (BGC 208 - tangerineira 600603). Setenta e dois constituintes foram identificados totalizando entre 97,8 a 61,4% da composição total. Os valores máximos dos principais componentes encontrados foram (E)-beta-cariofileno (70,3%), sabineno (52%), linalol (47,9%), nerolidol (31,7%),  $\gamma$ -terpineno (30,7%), p-cimeno (28,7%), espatulenol (22,5%), limoneno (16,3%) e terpinen-4-ol (9,7%). A soma da porcentagem dos constituintes identificados nos acessos estudados variou de 603,5 a 0,1, sendo que aqueles com valores inferiores a 100 foram desconsiderados na Análise de Componentes Principais (ACP), pois não alteravam a discriminação. A ACP foi baseada em 9 constituintes que demonstraram maior expressão para discriminar os acessos (Tabela 3). A ACP possibilitou uma separação dos acessos no primeiro eixo (PC1), que foi responsável por 40,66% da variação existente, onde PC1 tem o linalol e sabineno,

separados dos demais componentes. No PC2 que foi responsável por 21,6% da variação existentes onde se tem o (E)-beta-cariofileno, p-cimeno, limoneno, terpinen-4-ol, gama-terpineno, spatulenol e nerolidol, separando os acessos.

Termos para Indexação: recursos genéticos, germoplasma, *Citrus*.

**Title: Chemical characterization of essential oil from leaves of *Citrus reticulata* Blanco mandarins and hybrids**

**Abstract**

The tangerine *Citrus reticulata* Blanco is native to India and because of its good qualities, has spread rapidly around the world. In Brazil is the mandarin with higher expression in the production. The citrus essential oils are important by-product of this culture, being mostly focused on the peel essential oil, while the constituents of the leaves are less exploited. The essential oil of leaves, commonly called petitgrain, has the potential to enrich the flavor and aroma of various industrial products. The aim of this study was to analyze the chemical composition of the leaf essential oils of *C. reticulata* accessions and hybrids of the Germplasm Bank of Embrapa Cassava and Fruits. The essential oils were obtained from the leaves by hydrodistillation in a Clevenger type apparatus and analyzed by gas chromatography (GC-FID) and mass spectrometry (GC\_MS). For identification, both mass spectra and retention indices were used, and compared with literature. The principal component analysis using the method of factorization HJ-simetric was done in order to measure the inter-relationship between accessions and constituents. The essential oil from leaves of accessions ranged from 0.9% (BGC 227 - Sanguine mandarin) to 0.01% (BGC 208 - mandarin 600603). Seventy two components were identified from 97.8 to 61.4% of the total composition. The maximum values of the major components were found (E)-beta-caryophyllene (70.3%), sabinene (52%), linalool (47.9%), nerolidol (31.7%),  $\gamma$ -terpinene (30, 7%), p-cymene (28.7%) spathulenol (22.5%), limonene (16.3%) and terpinen-4-ol (9.7%).

The sum of the percentage of constituents identified in all accessions ranged from 603.5 to 0.1, and those with values less than 100 were disregarded for Principal Component Analysis (PCA), since they did not affect discrimination.

The PCA was based on 9 constituents showed higher expression which allowed a separation of accessions on the first axis (PC1), accounted for 40.66% of the existing

variation. Linalool and sabinene were the major component for this axis. For the second component (PC2), which accounted for 21.6% of the variation, (E)-beta-caryophyllene, p-cymene, limonene, terpinen-4-ol, gamma-terpinene, nerolidol and spatulenol were the major constituents separating the accessions.

Index Terms: genetic resources, germplasm, *Citrus*.

## 8.1. INTRODUÇÃO

A tangerineira *Citrus reticulata* Blanco é originada da Índia e devido suas boas qualidades, se espalhou rapidamente através do Oriente. Introduzida na Europa por volta de 1805 e nos Estados Unidos aproximadamente em 1892. É conhecida por muitos nomes, como Poncã, Ponkan, Formosa, Batangas, Nagpur Suntara ou Santra, entre outros. Árvore de porte médio, folhas lanceoladas, boa produtividade e com desbaste adequado e nutrição equilibrada tem forte tendência a eliminar alternância de produção. Características principais são frutos achatados, casca de cor forte alaranjada, vesícula de óleo saliente e textura frouxa. Seus frutos são destinados essencialmente para consumo ao natural, no mercado interno. A maturação dos frutos de tangerineira Ponkan é de meia-estação de maio a julho e os principais porta-enxertos utilizados são limão Cravo (*C. limonia* Osbeck), tângelo Orlando (*C. reticulata* x *C. paradisi* Macf.), tangerineira Sunki (*C. sunki* (Hayata) hort. ex Tan., tangerineira Cleópatra (*C. reshni* hort. ex Tan.) e o *Poncirus trifoliata* (L.) Raf. (HODGSON , 1967; FIGUEIREDO *et al.*, 1991; CITRUS, 2012; CITRUS ID, 2012; GRIN, 2013). Seja por cruzamento natural ou artificial, os híbridos são *C. reticulata* x *C. paradisi* Macfad. (tângelo) *C. reticulata* x *C. sinensis* (L.) Osbeck (tangor) e (*C. reticulata* x *C. sinensis* (L.) Osbeck) x *C. tangerina* Tanaka (KOLLER, 1994; PASSOS *et al.*, 2007; CPACT, 2013).

No Brasil, a produtividade da tangerineira Ponkan (*C. reticulata*) tem mostrado a tendência do que está acontecendo no panorama das áreas de plantio de citros, que refletiu nos valores de produção tangerinas do estado de São Paulo, dados mostram o decréscimo na produção que era em 2007 de 128.142 toneladas e 2011 foi de 59.646 toneladas de frutos de tangerineira Ponkan. O mesmo padrão de mercado se reflete com a tangor Murcote (*C. reticulata* x *C. sinensis* (L.) Osbeck) e dados da produção em São Paulo, a produção que em 2007 era de 36.459 toneladas e 2011 foi de 4.530 toneladas de frutos (AGRIANUAL, 2012).

Os óleos essenciais cítricos são mais importante sub-produtos normalmente obtidos a partir do cascas, e são largamente utilizados numa ampla variedade de áreas, desde indústrias de alimentos e bebidas, como também para produtos de cosméticos, farmacêuticos e de uso para composição de fragrâncias (SAWAMURA, 2010). A composição química dos óleos essenciais de citrinos tem sido extensivamente estudada e diferentes padrões de composição devido as espécies/cultivares, origem, clima,

estação, estágio de maturação, de extração e de análise (HOSNI *et al.*, 2013). A maioria dos estudos se concentraram em óleo essencial da casca, enquanto os constituintes dos óleos voláteis de folhas não têm recebido muita atenção. Os poucos dados publicados sobre óleos voláteis de folhas revelou a presença de sabinene, linalol, (E) - b-ocimeno e tepinen-4-ol como o principal componente de *C. reticulata* (Lota *et al.*, 2000). Vários estudos também revelaram grande diversidade de polimorfismo químico em constituintes dos óleos essenciais. Portanto, a avaliação global do óleo essencial das cultivares é caracterizadas para a seleção de espécies/cultivares em programas de melhoramento genético (HOSNI *et al.*, 2010).

Os óleos de *petitgrain* são extraídos das folhas e frutinhos por hidrodestilação e normalmente a variação química está associada às características das plantas, variedades, e condições geográficas e edafoclimáticas (SAWAMURA, 2010; DUGO *et al.*, 2011). O linalol por exemplo é um componente químico aromático largamente usado como fixador de fragrâncias, com atividade antiinflamatória, anticonceptiva, efeito anestésico e ação inseticida (BUDAVARI *et al.*, 1996; BIGHETI, *et al.*, 1999; PEANA *et al.*, 2003; NARUSUYE *et al.*, 2005, OIGAMAN, 2013), e o sabineno tem ação analgésica, antiinflamatória, antifúngica, e expectorante (GUENTHER, 1967; ROSSATO *et al.*, 2006; CHOI, 2010). A escassez de informações sobre a composição do óleo essencial de folhas, e por outro lado, o fato desse óleo essencial ter potencial para enriquecer o sabor e aroma, e para se estender o conhecimento sobre os constituintes voláteis (HOSNI *et al.*, 2010), justificam o objetivo deste estudo, que foi analisar a composição química dos óleos de folhas de acessos de *C. reticulata* e seus híbridos do Banco de Germoplasma da Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical.

## **8.2. MATERIAL E MÉTODO**

### **8.2.1 Coleta e extração do material**

Folhas dos acessos de Tangerineira *C. reticulata* e híbridos (Tabela 1) foram coletadas no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, no Recôncavo Baiano na cidade de Cruz das Almas/BA, a 12°40'19" de latitude Sul e 39°06'22" de longitude W.Gr. O clima é do tipo subúmido, a altitude é de 220 metros acima do nível do mar, precipitação anual média de 1.240 mm e umidade relativa do ar anual de 80%. O solo é classificado como Latossolo Amarelo Álico Coeso, de textura argilosa e relevo plano (RIBEIRO *et al.*, 1995), a temperatura média anual é de 24,1 °C (ALMEIDA, 1999), e as coletas foram entre os meses setembro e novembro de 2011.

As folhas foram amostradas em todos os quadrantes da copa, de duas plantas por acesso, sendo posteriormente secas em estufa com ar circulante por quatro dias a 38°C. O óleo essencial (OE) foi extraído por hidrodestilação no laboratório da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, em balões de 2 L por 2 horas, sendo tratadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pesados e armazenados ao abrigo de umidade e luz, e mantidos sob refrigeração a +5°C.

O rendimento dos óleos essenciais foi expresso em percentagem (g de OE/100 g do material vegetal seco), calculado através da fórmula: ROE (%) = MOE (g) x 100/MFS (g), onde MOE = massa do óleo extraído (g) e MFS = quantidade de folhas secas utilizadas na extração (g).

O rendimento de cada composto químico por kg de folha seca, foi calculado pela fórmula: RC g/kg folha = ((ROE /100) x 1000) x (C/100). Onde: RC = rendimento do composto em gramas por kg de folha seca; C = percentagem relativa de cada composto químico e multiplicado por 1000 gramas (Tabela 2), obtendo um resultado de g C/kg folhas secas.

### 8.2.2 Análise cromatográfica

As análises da composição química dos óleos essenciais obtidos foram realizadas na Embrapa Agroindústria de Alimentos, em um cromatógrafo Agilent 7890A equipado com um detector de ionização por chama, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 MS (5%-fenil-95%-metilsilicone, 30 m de comprimento X 0,25 mm de diâmetro interno X 0,25 µm de espessura do filme). Utilizou-se hidrogênio como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 250°C e 280°C, respectivamente. A temperatura do forno variou de 60°C a 240°C/min, a uma taxa de 3°C/min. As amostras de óleo essencial foram diluídas em diclorometano (1% V/V), e injetou-se 1,0 µL de cada no modo com divisão de fluxo (1:20). Para a quantificação utilizou-se normalização de área (área %). Os espectros de massas foram obtidos em um sistema Agilent 5973N acoplado a um cromatógrafo Agilent 6890, empregando a mesma coluna cromatográfica, nas mesmas condições acima, exceto o gás de arraste, tendo-se utilizado hélio (1,0 mL/min). Utilizou-se ionização eletrônica a 70eV. A fonte de ionização foi mantida a 220°C, o analisador (quadrupolo) a 150°C e a linha de transferência a 260°C. A taxa de aquisição de dados foi de 3,15 varreduras/s (scans/s), na faixa de 40 a 500 Da. Os índices de retenção lineares foram calculados a partir dos tempos de retenção dos

componentes dos óleos essenciais e aqueles de uma série homóloga de n-alcenos injetados na mesma coluna e com as mesmas condições de análise acima (VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963). Para a identificação dos componentes dos óleos seus espectros de massas foram comparados com dados da espectroteca Wiley 6th edition e também por verificação de seus índices de retenção linear com dados da literatura (ADAMS, 2007). Um componente foi considerado identificado tanto quanto o espectro de massas quanto o índice de retenção foram compatíveis com valores publicados.

### 8.2.3 Análise estatística

Inicialmente, foi realizado o somatório de cada constituinte, onde aqueles com valores superiores a 100 foram considerados para Análise de Componentes Principais utilizando o método de fatorização *HJ-simetric*. Galindo (1986), de forma a medir o inter-relacionamento entre os acessos e os constituintes. O programa R, de domínio público, foi utilizado para desenvolver as análises estatísticas (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2012).



Tabela 1. Relação de acessos de tangerineiras, denominação e procedência das folhas colhidas para extração do óleo essencial no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA

Nome científico <sup>1</sup>	Acesso	Denominação <sup>2</sup>	Procedência
<i>Citrus reticulata</i> Blanco			
	BGC204	Tangerineira 'África do Sul'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC205	Tangerineira 'Avana'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC206	Tangerineira 'Batangas'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC207	Tangerineira ' <i>C. reticulata</i> Pi 539531'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC208	Tangerineira ' <i>C. reticulata</i> Pi 600603'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC209	Tangerineira ' <i>C. reticulata</i> Pi 600654'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC210	Tangerineira ' <i>C. reticulata</i> Pi 600655'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC214	Tangerineira 'Cravo'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC217	Tangerineira 'de Umbigo'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC218	Tangerineira F.R. (Clementina)	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC219	Tangerineira 'Fortune Iniasel 80'	Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias, Valência, Espanha
	BGC220	Tangerineira 'Hung Kat'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC221	Tangerineira 'King'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC224	Tangerineira 'Oneco'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC225	Tangerineira 'Ponkan'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC226	Tangerineira 'Richards Especial'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC227	Tangerineira 'Sanguine'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC229	Tangerineira 'Szinkon Sra 595'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA

Continuação...

Tabela 1. Relação de acessos de tangerineiras, denominação e procedência das folhas colhidas para extração do óleo essencial no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA

Nome científico <sup>1</sup>	Acesso	Denominação <sup>2</sup>	Procedência
<i>Citrus reticulata</i>	Blanco		
	BGC230	Tangerineira 'Span'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC231	Tangerineira 'Sun Chu Sha'	Universidade da Flórida, Flórida, EUA
	BGC233	Tangerineira 'Swatow'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC234	Tangerineira 'Tanjaroa'	Universidade Estadual do Maranhão, MA, Brasil
	BGC235	Tangerineira 'Tanjaroa 3t.S1'	Universidade Estadual do Maranhão, MA, Brasil
	BGC236	Tangerineira 'Tanjaroa 3t.S3'	Universidade Estadual do Maranhão, MA, Brasil
	BGC238	Tangerineira 'Tankan - Hi'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC239	Tangerineira 'Tankan C-1'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC241	Tangerineira 'Tankan F 13'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
<i>Citrus reticulata</i> x <i>Citrus paradisi</i>	Macfad.		
	BGC242	Tangelo CRC H	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC244	Tangelo 'Minneola'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC246	Tangelo Pi 539702	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC247	Tangelo 'Piemonte'	Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuária do Leste, Bahia, Brasil

Continuação...

Tabela 1. Relação de acessos de tangerineiras, denominação e procedência das folhas colhidas para extração do óleo essencial no Banco Ativo de

Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA

Nome científico <sup>1</sup>	Acesso	Denominação <sup>2</sup>	Procedência
<i>Citrus reticulata</i> x <i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck			
	BGC248	Tangor 'Dweet'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC249	Tangor H-56	Universidade da Flórida, Flórida, EUA
	BGC251	Tangor 'Israel'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC252	Tangor 'Murcott'	Centro de Citricultura Silvio Moreira, SP, Brasil
	BGC253	Tangor 'Murcott' CNPMF	Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuária do Leste, Bahia, Brasil
	BGC254	Tangor 'Murcott Iniasel 371'	Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias, Valência, Espanha
	BGC255	Tangor 'Ortanique'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
	BGC256	Tangor 'Ortanique Cn Gigante'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA
<i>(Citrus reticulata</i> x <i>Citrus sinensis</i> x <i>Citrus tangerina</i> Tanaka			
	BGC257	Híbrido tangerineira 'King' x tangerineira 'Dancy'	Universidade da Califórnia, Riverside, EUA

<sup>1</sup> Nome científico de acordo com GRIN (2013).

<sup>2</sup> Denominação conforme citado em PASSOS *et al* (2007).

### 8.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo essencial das folhas dos acessos avaliados variaram entre 0,9% (BGC 227 - Tangerineira Sanguine) a 0,01% (BGC 208 - Tangerineira 600603) (Tabela 1). Destacaram-se também os acessos BGC235 (Tangerineira Tanjaroa 3t.S1) com 0,61% e BGC209 (Tangerineira *C. reticulata* Pi 600654) com 0,54%. O teor da maioria esta dentro da faixa de rendimento encontrado por Lota et al. (2000), que avaliando folhas frescas de *C. reticulata* e híbridos obteve óleo essencial também por hidrodestilação e os rendimentos variaram entre 0,10 e 0,45%. No trabalho de Hosni et al.(2013), foram encontrados em *C. reticulata* 0,41%, concluiu de modo geral, que o teor de óleo nas folhas de citrinos parece pouco influenciada pelo genótipo, origem, estação, os factores ambientais e os métodos de análise, entre outros. Os trabalhos em relação a *C. reticulata* vem confirmando essa baixa variação do rendimento.

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

% Óleo essencial	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>												
		0,19	0,05	0,16	0,1	0,01	0,54	0,09	0,1	0,1	0,1	0,12	0,22	0,33
Constituintes químicos		BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC
		204	205	206	207	208	209	210	214	217	218	219	220	221
alfa-tujeno	928	0,5	0,1	0,5	0,2		0,7	0,1	0,1		0,1	0,3	0,8	0,6
alfa-pineno	936	1,7	0,2	1,7	0,2		2,0	0,5	0,5		0,7	0,8	2,0	2,0
canfeno	948				0,1							0,1	0,1	
sabineno	975	19,5	0,1	20,3	0,1	0,1	41,5	14,2	5,8	0,0	3,3	9,9	27,2	52,0
beta-pineno	977	6,8	0,1	2,0	2,2		3,3	1,1	0,8		7,4	1,0	2,5	4,3
mirceno	990	1,4		1,3			2,1	1,7	0,2	0,2	0,5	0,5	2,2	3,1
alfa-felandreno	1003											0,1	0,3	0,1
delta-3- careno	1010	0,1						1,1					0,1	
alfa-terpineno	1017	0,8		0,4			0,1				0,1	0,1	0,5	1,3
p-cimeno	1025	1,4	0,1	1,6	0,1	0,1	1,9		0,2		0,5	1,3	3,5	0,4
limoneno	1029	6,4	0,2	1,1	0,3		4,0		0,3	15,2	12,7	0,6	1,5	2,6
1.8-cineol	1032	1,5									0,8			0,4
(Z)-β-ocimeno	1038	0,2		0,1	0,6			0,6		0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
óxido de rosa	1044												0,1	
(E)-β-ocimeno	1048	1,9		1,6			1,1		0,2	1,4	0,2	0,2	2,9	4,4
gama-terpineno	1058	1,7	0,3	0,9			0,7	3,2	0,1	0,1	0,3	0,1	2,6	2,5
trans hidrato de sabineno	1067	1,5		2,0	0,2	0,1	1,5		3,5	0,2	0,6	1,1	0,2	1,2

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>												
		BGC 204	BGC 205	BGC 206	BGC 207	BGC 208	BGC 209	BGC 210	BGC 214	BGC 217	BGC 218	BGC 219	BGC 220	BGC 221
óxido de linalol	1072	0,2		0,1	4,8				0,2		0,0	0,2	0,1	
cis-óxido de linalol	1077													
terpinoleno	1087	0,9	0,1	0,8	5,6		0,3	0,3	0,5		0,2	0,6	0,9	0,6
cis-hidrato de sabineno	1096	0,7		0,8			0,7	1,5	1,5		0,3		1,0	0,5
linalol	1098	14,8	0,3	9,6	43,7	0,9	4,8	10,1	32,5	1,3	3,2	21,7	9,9	9,1
p-2-menten-1-ol	1120	0,4		0,4	0,2		0,3	0,5	0,7	0,3	0,3	0,4	0,7	0,4
cis-óxido de limoneno	1134									0,3	0,2		0,1	
1-terpineol	1138	0,3		0,3	0,9		0,2		0,4	0,2	0,6	0,3	0,5	0,2
trans-óxido de limoneno	1139							0,6						
trans-pinocarveol	1144	0,1		0,2			0,3	0,3			0,1	0,2	0,2	
citronelal	1155	1,0					11,0	0,1		0,1	1,9	0,2	0,1	
sabinona	1165										0,1			
cis-óxido de linalol	1168				0,9									
trans-óxido de linalol	1173				0,9						0,1	0,1	0,1	
terpinen-4-ol	1175	5,6	0,1	4,8	0,2	0,3	4,9	4,9	6,9	0,3	2,2	3,8	9,7	6,3
p-cimen-8-ol	1182	0,3		0,4		0,2	0,2	0,6	0,4		0,2	0,5	0,7	
alfa-terpineol	1197									0,3	0,1			
mirtenol	1200											0,1	0,1	
cis-piperitol	1205	0,1		0,1				0,2		0,1		0,1	0,1	
citronelol	1226	0,4		0,1			5,2	0,3			2,7	0,4	0,2	
timil-metil-éter	1233	1,8		2,1						0,1	0,3	0,1	0,2	
nerol	1245							0,1		0,1				
neral	1248	0,1		0,1										
geraniol	1256	0,1			0,1						0,0			
geranial	1274									0,7	0,1			
timol	1289	0,6	2,2	0,3		8,9		0,8		0,1	0,8	0,3	0,1	

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>												
		BGC 204	BGC 205	BGC 206	BGC 207	BGC 208	BGC 209	BGC 210	BGC 214	BGC 217	BGC 218	BGC 219	BGC 220	BGC 221
alfa-cubebeno	1336	0,1	0,1	0,2							0,1			
acetato de citronelila	1356				4,0		1,2	0,2			0,3	0,1		
acetato de nerila	1363						1,9			0,1	0,1	0,2		
acetato de geranila	1387	0,3	0,1	0,6	0,8	0,2		0,1	3,8		0,7	4,1		1,7
beta-elemeno	1392				1,0									
N-metil-antranilato de metila	1400					0,8		0,2			0,5	0,4		
(E)-beta-cariofileno	1412	1,2	70,3	0,9		2,4	0,4	1,3	1,9	60,3	9,3	1,9	1,3	0,6
alfa-humuleno	1447	0,3		0,4		0,5		0,3	1,2		1,1	1,3	0,4	
(E)-beta-farneseno	1454	0,3	0,1	1,0	0,1	1,1	0,5	0,3			0,5	0,1		0,5
gama-muuroleno	1479		0,1			0,1			0,4		0,3	0,5	0,1	
beta-selineno	1481	0,1	0,4	0,2		0,2		0,4	0,4	0,5	0,2	0,2	0,2	
alfa-selineno	1487						0,3	0,1	1,0			0,6	0,1	
biciclogermacreno	1489	0,7	0,6	0,9		4,6	0,2	0,2		0,8	0,7		0,2	
alfa-muuroleno	1496	0,2	0,1	0,3		0,3			3,0		0,7	2,1	0,3	0,9
(E,E)-alfa-farneseno	1503	0,2	0,1	0,2		0,3	0,1				3,3		0,0	0,6
gama-cadineno	1507	0,1		0,3		0,7		0,3			0,2	0,1	0,1	
delta-cadineno	1517	0,2	0,1	0,4		1,3	0,1	0,3		0,1	0,5	0,1	0,1	
alfa-calacoreno	1545		0,1		0,8	0,7		1,4		0,2	1,2	0,9		
elemol	1549	0,8	0,1	1,6		0,5		0,1			0,8	0,1	1,9	
germacreno B	1560	0,4	0,1	0,7	0,4	0,7	0,1	0,5			0,5	0,4	0,2	0,2
nerolidol	1569	6,4	1,2	11,6	0,2	31,7	1,0	16,2	8,7	1,6	0,1	0,6	1,6	
espatulenol	1575	2,8	3,7	4,2	8,8	11,1	0,4	18,5		2,7	2,3	9,9	2,6	0,3
óxido de cariofileno	1599	0,6	0,3	1,0	2,3	1,7		1,4	1,9	0,2	1,1	2,9	0,5	
epóxido de humuleno II	1608					0,1					0,2	0,1		
iso-espatulenol	1630	0,5	0,2	1,0		3,2	0,1	0,6	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	
alfa-cardinol	1634	0,5	0,3	1,1		2,3	0,1	0,9	0,3	0,1	0,5	0,4	0,2	
alfa-muurolol	1637	0,1		0,2					0,5			0,6		
alfa-cadinol	1646	0,6	0,2	1,2		2,5	0,1	0,6	1,3	0,1	0,5	0,9	0,4	0,2
β-sinensal	1708	0,4		0,7							0,1	1,4	0,4	
α-sinensal	1758	0,2		0,4							0,1		0,3	
Totais		89,8	81,9	82,7	79,9	77,4	93,5	87,0	79,6	87,8	66,6	74,8	82,5	97,3

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

% Óleo essencial	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>													
		0,15	0,35	0,1	0,9	0,4	0,25	0,4	0,12	0,22	0,61	0,06	0,31	0,06	0,4
Constituintes químicos		BGC 224	BGC 225	BGC 226	BGC 227	BGC 229	BGC 230	BGC 231	BGC 233	BGC 234	BGC 235	BGC 236	BGC 238	BGC 239	BGC 241
alfa-tujeno	928	0,5	0,6	0,1	0,2	2,2	0,7	0,8	0,3	1,9			1,4		
alfa-pineno	936	1,0	2,5	0,5	0,6	5,3	2,1	2,4	1,0	4,3			3,9	0,0	0,2
canfeno	948						0,3			0,2					
sabineno	975	18,5	45,8	0,4	0,1	0,5	29,7	29,8	20,8	0,5	1,1		0,4	0,0	0,1
beta-pineno	977	1,5	3,3	0,7	0,7	6,0	2,5	3,1	1,7	4,2	0,1		4,2		
mirreno	990	0,6	2,8	0,2	0,2	1,1	2,3	2,0	1,4	1,2	0,2		1,6	0,1	0,5
alfa-felandreno	1003						0,2			0,2			0,2		0,1
delta-3- careno	1010			0,9						0,2			7,1	0,3	3,1
alfa-terpineno	1017	0,1	0,2			0,5	0,4		0,2	0,6			0,1		
p-cimeno	1025	1,1	2,0	1,7	3,4	28,7	2,7	4,3	1,8	22,4	0,4		20,1	0,1	0,8
limoneno	1029	0,7	1,9	0,9	0,6	4,1	1,6	1,7	1,1	3,7	0,2		3,4	3,4	9,3
1.8-cineol	1032														
(Z)-β-ocimeno	1038		0,2		0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3			0,2	0,1	0,2
óxido de rosa	1044														
(E)-β-ocimeno	1048		3,2	0,4	0,5	2,0	2,2	0,7	1,7	2,8			4,0	0,4	
gama-terpineno	1058	0,3	0,8	0,3	0,2	30,7	0,9	0,3	0,5	24,8	0,1		16,8		
trans hidrato de sabineno	1067	3,4	1,8	0,3	0,1	0,2	2,0	2,8	1,8	0,2	0,8		0,3	0,1	0,3
oxido de linalol	1072	0,3	0,1	0,1	0,3		0,3	0,4	0,1				0,5	0,1	2,0
cis-oxido de linalol	1077	0,1					0,2								



Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>													
		BGC 224	BGC 225	BGC 226	BGC 227	BGC 229	BGC 230	BGC 231	BGC 233	BGC 234	BGC 235	BGC 236	BGC 238	BGC 239	BGC 241
terpinoleno	1087	0,5	0,7	0,7	0,6	1,7	0,9	1,0	0,5	1,5	0,1		1,7	0,2	3,7
cis-hidrato de sabineno	1096	0,6	0,6				0,7	1,0	0,7		0,6				
linalol	1098	6,1	12,3	23,1	30,7	3,1	17,5	24,9	22,1	1,6	3,5		17,9	19,3	47,9
p-2-menten-1-ol	1120	0,5	0,3	0,1			0,7	0,5	0,4		0,2			0,1	
cis-óxido de limoneno	1134			0,1									0,1	0,1	0,8
1- terpineol	1138	0,4	0,2				0,5	0,3	0,3		0,2		0,1		0,3
trans-óxido de limoneno	1139														
trans-pinocarveol	1144	0,2				0,1	0,2	0,1					0,5		
citronelal	1155			0,1									1,3		0,3
sabinona	1165												0,2		
cis-óxido de linalol	1168														0,2
trans-óxido de linalol	1173	0,2		0,1	0,1										0,3
terpinen-4-ol	1175	1,5	3,4	0,7	0,5	0,2	6,5	6,3	5,0	0,2	2,9		0,6	0,2	0,6
p-cimen-8-ol	1182	0,7	0,3	0,3	0,2	0,2	0,6	0,4	0,3	0,2	0,4		0,2	0,1	0,7
alfa-terpineol	1197														
mirtenol	1200													0,1	
cis-piperitol	1205	0,1	0,1	0,3	0,2		0,5	0,1	0,2					0,3	0,1
citronelol	1226		0,1	0,4			0,2				0,4		1,7	0,5	0,8
timil-metil-éter	1233	1,9	1,6	0,3	0,3		1,4	3,5	2,6		0,2		0,2	0,1	
nerol	1245														
neral	1248							0,1	0,1						0,4
geraniol	1256														
geranial	1274			0,2	0,1					0,2					
timol	1289	0,3	0,2			0,2	0,3	0,2	0,5	0,2	11,1	18,0	0,1	4,7	0,3
alfa-cubebeno	1336			0,3					0,2	0,3				0,1	0,5

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>													
		BGC 224	BGC 225	BGC 226	BGC 227	BGC 229	BGC 230	BGC 231	BGC 233	BGC 234	BGC 235	BGC 236	BGC 238	BGC 239	BGC 241
acetato de citronelila	1356	0,3											0,2	0,1	1,6
acetato de nerila	1363												1,5	0,3	1,2
acetato de geranila	1387	0,3	0,2	0,7	0,1		0,3		0,7	2,8	0,3			0,3	1,4
beta-elemeno	1392														0,3
N-metil-antranilato de metila	1400			0,5	1,7			0,1	0,2	2,0	1,1	2,0		0,2	0,2
(E)-beta-cariofileno	1412	0,1	0,2	2,5	5,5	1,8	0,3	0,7	1,0	1,6	5,9		0,9	4,7	
alfa-humuleno	1447	0,2	0,1	0,7	0,7	0,2	0,2	0,2	0,4	0,8	0,9		0,1	0,8	
(E)-beta-farneseno	1454	0,3	0,4	0,2			0,4		1,0	0,5	3,5	1,0		1,0	
gama-muuroleno	1479			0,1						0,3	0,2			0,1	
beta-selineno	1481	0,2		0,2	0,2		0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,8		0,3	
alfa-selineno	1487	0,2			0,1	0,5				0,5	0,5				
biciclogermacreno	1489		0,3	1,5					0,9		0,4			1,9	
alfa-muuroleno	1496		0,1	0,7			0,1		0,3	2,0	0,2			0,2	
(E,E)-alfa-farneseno	1503		0,1	0,2	0,5	0,2	0,1		0,2		0,6		0,1	0,2	
gama-cadineno	1507	0,3		0,4	0,2				0,3		0,6			0,3	
delta-cadineno	1517		0,2	0,6	0,4	0,1	0,2	0,1	0,4	0,3	1,7		0,1	0,7	
alfa-calacoreno	1545	0,6				0,3									
elemol	1549	0,2	0,7	3,6			0,7			2,5	1,1	2,0		1,2	
germacreno B	1560	0,6	0,3	0,4	0,8	0,1	0,3	0,3	2,3	0,1	1,1	2,6	0,2	1,0	0,2
nerolidol	1569	16,4	3,3	8,7	3,2	3,9	3,7	4,3	8,3	0,5	11,0	18,7	0,8	12,4	3,4
espatulenol	1575	7,8	0,9	2,9	6,6	2,6	1,1	2,9	3,0	1,0	15,9	22,5	2,3	10,1	3,2
óxido de cariofileno	1599	1,5	0,2	0,6	0,6	0,2	0,3	0,4	0,7	0,4	1,4	2,1	0,2	0,9	0,3
epóxido de humuleno II	1608	0,2		0,1							0,2				
iso-espatulenol	1630	0,2	0,4	1,1	0,4	0,2	0,9	0,4	0,8	0,1	1,3	2,3		1,1	
alfa-cardinol	1634	0,7	0,3	0,9	0,4	0,3		0,4	0,7	0,2	1,9	2,9		1,6	0,2
alfa-muurolol	1637								0,2	0,1	0,4			0,4	
alfa-cadinol	1646	0,9	0,3	1,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,7	0,5	1,3			1,5	0,3
β-sinensal	1708		0,3	0,6			0,2		0,3	0,4	0,4	1,6		2,6	
α-sinensal	1758			0,4					0,1					0,1	
Totais		72,2	93,1	61,7	61,4	97,8	87,6	97,4	88,3	88,4	75,0	76,3	95,2	74,5	85,7

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

		Acessos <sup>2</sup>												
% Óleo essencial		0,32	0,06	0,04	0,25	0,09	0,14	0,24	0,23	0,32	0,07	0,31	0,09	0,35
Constituintes químicos		BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC	BGC
IRL <sup>1</sup>		242	244	246	247	248	249	251	252	253	254	255	256	257
alfa-tujeno	928	0,9			0,2		0,1	0,8	0,5	0,9	0,3	0,4	0,2	0,6
alfa-pineno	936	3,6	0,1	0,4	0,8	0,3	0,5	2,5	1,7	2,0	0,5	1,4	0,7	2,3
canfeno	948								0,1	0,3				0,1
sabineno	975	0,9	1,2	4,3	19,6	0,1	0,5	0,2	43,3	38,8	9,4	30,2	10,9	36,1
beta-pineno	977	2,5	0,1	0,6	1,7	1,3	0,8	2,6	3,6	4,2	1,1		1,1	2,9
mirceno	990	1,1	0,1	0,2	1,0	0,2	0,5	0,6	2,3	2,6	0,5	0,6	0,5	1,8
alfa-felandreno	1003	0,6							0,1	0,3	0,1			0,1
delta-3- careno	1010				1,5					0,1	0,8		1,4	
alfa-terpineno	1017						0,1	0,1	0,2	0,4	0,8			0,1
p-cimeno	1025	19,9	0,1	0,2	1,8	6,5	3,6	9,3	1,7	2,7	1,4	2,6	0,6	2,7
limoneno	1029	16,3	0,1	0,3	1,2	1,0	13,6	1,7	1,6	1,8	1,0		1,4	1,2
1.8-cineol	1032													
(Z)-β-ocimeno	1038	0,2				0,1	0,4	0,2	0,2	0,4				
óxido de rosa	1044													
(E)-β-ocimeno	1048	3,8	0,1	0,1	0,2	0,9	0,6	2,7	2,5	2,5			0,1	0,5
gama-terpineno	1058	7,4		0,1		1,2	13,1	1,5	0,5	0,8	1,0		0,1	0,2
trans hidrato de sabineno	1067	0,1	0,8	1,4	1,1	0,2	0,3	0,1	1,9	1,8	2,3	1,6	3,8	8,7
oxido de linalol	1072	0,9			0,2	0,3		0,6	0,1	0,3	0,6	0,9		0,3

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>													
		BGC 242	BGC 244	BGC 246	BGC 247	BGC 248	BGC 249	BGC 251	BGC 252	BGC 253	BGC 254	BGC 255	BGC 256	BGC 257	
cis-óxido de linalol	1077									0,2					
terpinoleno	1087	0,8	0,1	0,1	0,4	1,3	0,5	2,4	0,3	0,7	1,0	1,3	0,1	1,0	
cis-hidrato de sabineno	1096		0,2	0,4					0,8	0,8	1,1		0,8	1,5	
linalol	1098	6,6	3,5	3,7	47,5	19,5	0,8	33,1	19,7	14,7	24,7	26,4	1,1	10,4	
p-2-menten-1-ol	1120	0,1	0,1	0,1	0,4				0,5	0,7	0,6	0,3	0,3	0,6	
cis-óxido de limoneno	1134										0,1		0,2		
1-terpineol	1138		0,1		0,2	0,2			0,3	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3	
trans-óxido de limoneno	1139			0,2											
trans-pinocarveol	1144	0,2		0,1		0,3		0,1			0,1		0,2	0,2	
citronelal	1155	0,9		0,1	0,4	4,1					0,4	0,6	0,1		
sabinona	1165	0,1													
cis-óxido de linalol	1168	0,1													
trans-óxido de linalol	1173					0,1		0,2			0,3			0,2	
terpinen-4-ol	1175	0,3	1,2	1,1	4,5	0,3	1,3	0,4	5,4	7,0	4,5	1,9	2,5	6,1	
p-cimen-8-ol	1182	0,9	0,3	0,2	0,3	0,6		0,4	0,3	0,3	0,9	0,4	0,7	1,0	
alfa-terpineol	1197	0,1													
mirtenol	1200													0,1	
cis-piperitol	1205	0,2				0,2		0,3	0,2	0,2			0,2	0,1	
citronelol	1226	0,5	0,1	0,3	0,2	5,7					0,3		0,6		
timil-metil-éter	1233					0,5		0,4		0,1					
nerol	1245					0,1									
neral	1248										0,1		0,1		
geraniol	1256					0,1									
geranial	1274														
timol	1289		0,3	1,4		0,4		17,7			0,2	0,4			

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>													
		BGC 242	BGC 244	BGC 246	BGC 247	BGC 248	BGC 249	BGC 251	BGC 252	BGC 253	BGC 254	BGC 255	BGC 256	BGC 257	
alfa-cubebeno	1336	0,2									0,2			0,1	
acetato de citronelila	1356	0,1			0,4	1,1				0,1	0,9	1,2	0,2		
acetato de nerila	1363	0,7		0,1	0,1						0,4		1,4		
acetato de geranila	1387	0,3	5,5	0,1	2,3	0,2	5,6		1,8	1,2	3,1	4,9	4,8	0,4	
beta-elemeno	1392										0,3				
N-metil-antranilato de metila	1400		0,2	0,2		4,8	1,3	0,1					0,3		
(E)-beta-cariofileno	1412	0,8	2,9	4,7	0,6	0,5	15,9	3,0	0,6	0,4	0,3		1,1	0,8	
alfa-humuleno	1447	0,2	2,0	0,8		0,2	2,8	0,4	0,4	0,3	0,5	0,3	1,2	0,3	
(E)-beta-farneseno	1454	2,3	1,0	2,5		0,5	1,8		0,4	0,3	0,6		0,8		
gama-muuroleno	1479		0,6		0,2		0,7				0,3	0,3	0,4		
beta-selineno	1481		0,3	0,3		0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,3		0,2	0,1	
alfa-selineno	1487	0,3		1,3	0,2	0,2	0,7				0,3		0,4		
biciclogermacreno	1489		2,0												
alfa-muuroleno	1496		4,9	0,1	0,8		4,3		0,8	0,5			1,6	0,2	
(E,E)-alfa-farneseno	1503		0,1	0,2				0,5	0,2	0,1					
gama-cadineno	1507		0,3	0,4		0,3									
delta-cadineno	1517	1,3	0,4	0,9		0,3	0,5	0,2							
alfa-calacoreno	1545		0,9	1,2			0,3				0,5		1,2		
elemol	1549	0,1	0,2	0,5		0,3	0,1				0,1		0,1	0,9	
germacreno B	1560	1,5	0,5	0,6	0,3	0,6	0,6	0,6	0,3	0,3	0,5	0,2	0,3	0,2	
nerolidol	1569	6,7	15,0	22,5	1,5	12,1	0,8	3,4	0,3	0,1	0,7		1,6	1,5	
espatulenol	1575	2,7	11,2	16,5	1,3	3,5	4,0	7,1	1,4	0,9	4,2	8,5	13,4	3,5	
óxido de cariofileno	1599	0,5	3,6	1,3	0,5	0,6	0,5	0,7	0,5	0,4	1,7	2,1	4,4	0,5	
epóxido de humuleno II	1608		0,2										0,2		
iso-espatulenol	1630		0,9	1,0	0,1	0,4		0,6						0,1	

Tabela 2. Porcentagem relativa dos constituintes químicos do óleo essencial em folhas de acessos de *C. reticulata* Blanco e híbridos, do Banco Ativo de Germplasma de Citros (BAG Citros) da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA.

Constituintes químicos	IRL <sup>1</sup>	Acessos <sup>2</sup>													
		BGC 242	BGC 244	BGC 246	BGC 247	BGC 248	BGC 249	BGC 251	BGC 252	BGC 253	BGC 254	BGC 255	BGC 256	BGC 257	
alfa-cardinol	1634	1,2	0,6	1,1	0,3	0,8	1,7				0,2		0,3	0,2	
alfa-muurolol	1637	0,3	0,4	0,2		0,2	0,3				0,2		0,5		
alfa-cadinol	1646	1,5	5,6	1,1	0,5	0,9		0,3	0,4	0,3	1,4	0,7	3,4	0,5	
β-sinensal	1708		1,5	0,2		0,3	0,2							0,7	
α-sinensal	1758													0,4	
Totais		89,8	69,1	73,1	92,4	73,6	79,1	95,1	94,8	90,3	71,6	87,6	65,9	89,8	

<sup>1</sup> Índice de Retenção Linear (Kovats)

\*Acessos: BGC204 (tangerineira 'África do Sul'), BGC205 (tangerineira 'Avana'), BGC206 (tangerineira 'Batangas'), BGC207 (tangerineira Pi 539531), BGC208 (tangerineira Pi 600603), BGC209 (tangerineira Pi 600654), BGC210 (tangerineira Pi 600655), BGC214 (tangerineira 'Cravo'), BGC217 (tangerineira 'de Umbigo'), BGC218 (tangerineira F.R.), BGC219 (tangerineira 'Fortune Iniasel 80'), BGC220 (tangerineira 'Hung Kat'), BGC221 (tangerineira 'King'), BGC224 (tangerineira 'Oneco'), BGC225 (tangerineira 'Ponkan'), BGC226 (tangerineira 'Richards Especial'), BGC227 (tangerineira 'Sanguine'), BGC229 (tangerineira 'Szinkon Sra 595'), BGC230 (tangerineira 'Span'), BGC231 (tangerineira 'Sun Chu Sha'), BGC233 (tangerineira 'Swatow'), BGC234 (tangerineira 'Tanjaroa'), BGC235 (tangerineira 'Tanjaroa 3t.S1'), BGC236 (tangerineira 'Tanjaroa 3t.S3'), BGC238 (tangerineira 'Tankan - Hi'), BGC239 (tangerineira 'Tankan C-1'), BGC241 (tangerineira 'Tankan F 13'), BGC242 (tangelo CRC H), BGC244 (tangelo 'Minneola'), BGC246 (tangelo Pi 539702), BGC247 (tangelo 'Piemonte'), BGC248 (tangor 'Dweet'), BGC249 (tangor H-56), BGC251 (tangor 'Israel'), BGC252 (tangor 'Murcott'), BGC253 (tangor 'Murcott' CNPMF), BGC254 (tangor 'Murcott' Iniasel 371), BGC255 (tangor 'Ortanique'), BGC256 (tangor 'Ortanique Cn Gigante'), BGC257 (híbrido tangerineira 'King' x tangerineira 'Dancy').

A Tabela 2 apresenta os percentuais dos constituintes químicos do óleo essencial de cada acesso estudado, onde se observou um total de 72 constituintes, que totalizaram entre 97,8% a 61,4% da composição total do óleo essencial. Lota *et al.*, (2000) encontrou no óleo extraído de folhas de *C. reticulata* e híbridos 63 compostos identificados responsáveis por 99,6 - 97% do óleo essencial identificado. No trabalho de Hosni *et al.*(2013), foram encontrados 21 componentes, e os compostos identificados para *C. reticulata* constitui 97,2% da área total integrada GC do pico. Observou-se que o óleo essencial extraído dos acessos do BAG – Citros obteve maior diversidade dos compostos químicos, podendo resultar um potencial maior para uso industrial.

Os principais componentes encontrados nos acessos avaliados do BAG foram linalol (47,9 – 0%), sabineno (52 – 0%), nerolidol (31,7 - 0), espatulenol (22,5 – 0%), (E)-beta-cariofileno (70,3 – 0%), p-cimeno (28,7 – 0%), limoneno (16,3 – 0%), terpinen-4-ol (9,7 – 0%) e  $\gamma$ -terpineno (30,7 – 0%) (Tabela 2, Figura 1). Observou-se uma grande variabilidade na presença de  $\gamma$ -terpineno (61,3% - 0,2), sabinene (59,4% - 0,2), metil-N-methylantranilate (58,0% - tr), linalol (54,3% - 0,2), limoneno (44,3% - 1,5), p-cimeno (20,4% - tr), (E)-b-ocimeno (13,7% - 0,6), b-pineno (10,7% - 0,1) e terpinen-4-ol (10,6% - 0,1) que foram encontradas em *C. reticulata* e híbridos por Lota *et al.* (2000). Hosni *et al.*(2013), avaliou apenas *C. reticulata* e encontrou entre os componentes principais linalol (73%), acetato de linalil (10,9%), terpinen-4-ol (4,9%), isoboneol (3,5%) e  $\alpha$ -pineno (1,1). Mostrando que os principais componentes químicos estão de acordo com a literatura.

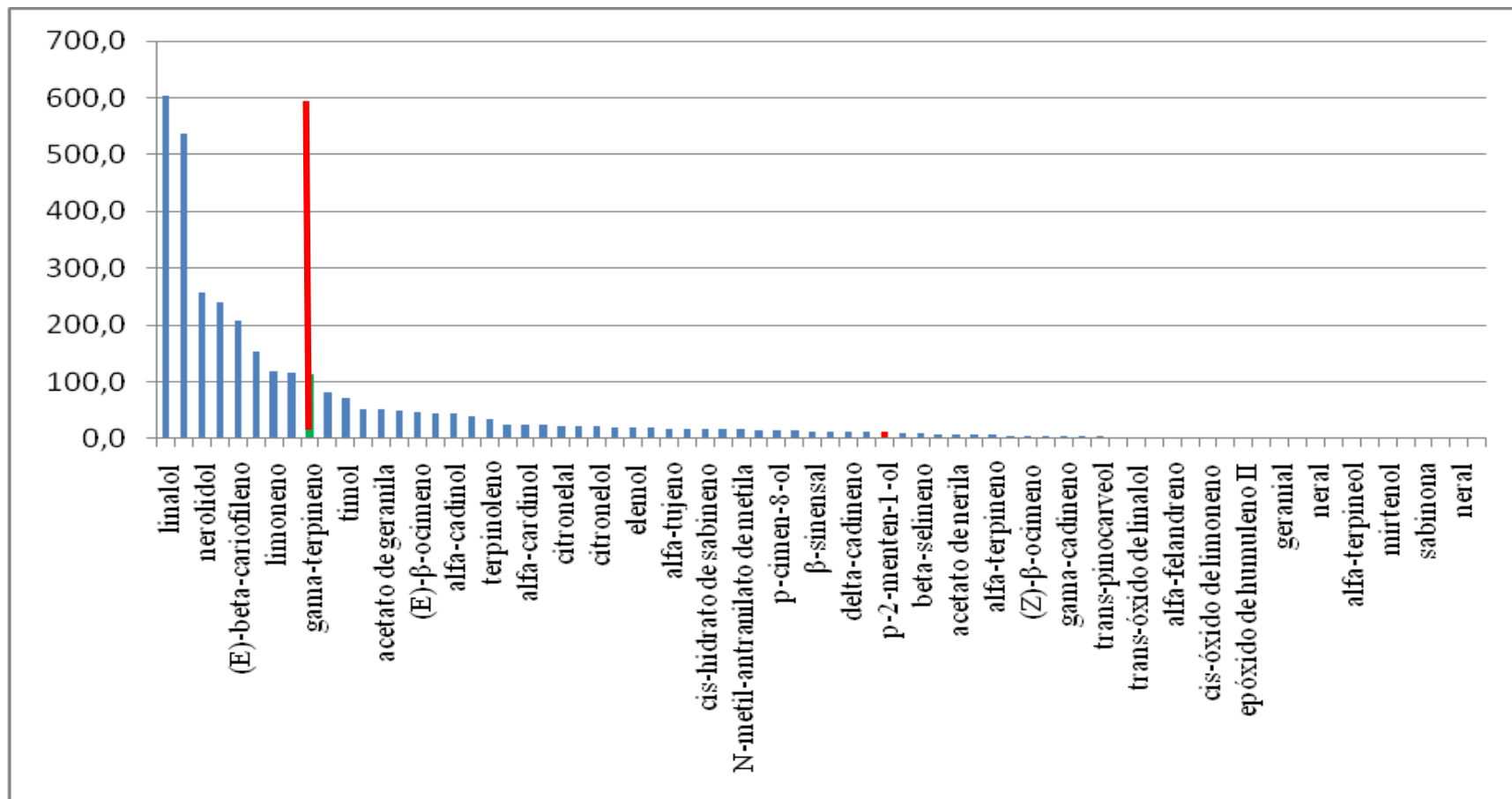


Figura 1. Soma dos valores de cada constituinte químico do óleo essencial dos acessos de *Citrus reticulata* Blanco e híbridos do Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, BA. A linha vertical representa a separação dos compostos com somatório superior a 100, para Análise de Componentes Principais



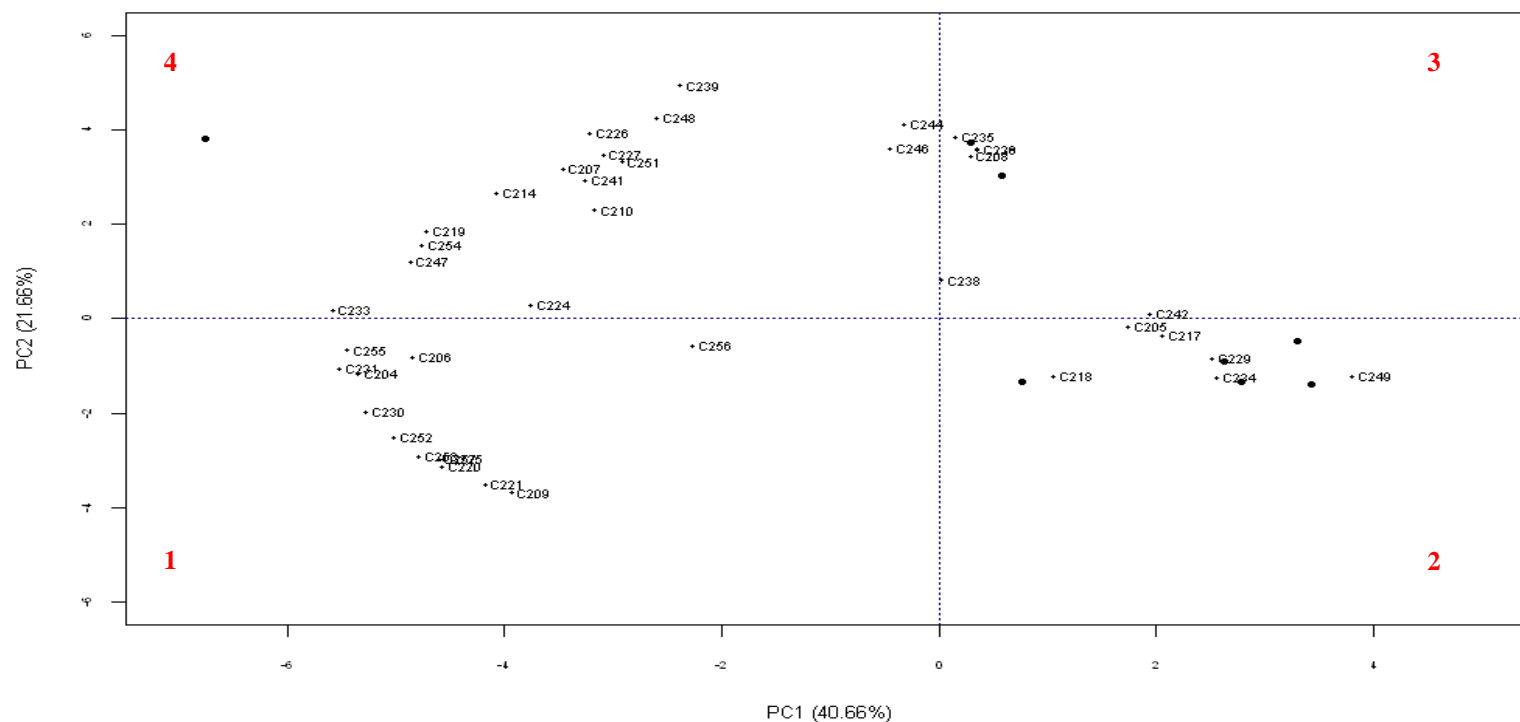


Figura 2. Análise dos Componentes Principais dos constituintes químicos dos óleos essenciais de folhas de acessos relacionados às tangerineiras *Citrus reticulata* Blanco e seus híbridos, presentes no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz Das Almas, BA.

\*Acessos: BGC204 (tangerineira ‘África do Sul’), BGC205 (tangerineira ‘Avana’), BGC206 (tangerineira ‘Batangas’), BGC207 (tangerineira Pi 539531), BGC208 (tangerineira Pi 600603), BGC209 (tangerineira Pi 600654), BGC210 (tangerineira Pi 600655), BGC214 (tangerineira ‘Cravo’), BGC217 (tangerineira ‘de Umbigo’), BGC218 (tangerineira F.R.), BGC219 (tangerineira ‘Fortune Iniasel 80’), BGC220 (tangerineira ‘Hung Kat’), BGC221 (tangerineira ‘King’), BGC224 (tangerineira ‘Oneco’), BGC225 (tangerineira ‘Ponkan’), BGC226 (tangerineira ‘Richards Especial’), BGC227 (tangerineira ‘Sanguine’), BGC229 (tangerineira ‘Szinkon Sra 595’), BGC230 (tangerineira ‘Span’), BGC231 (tangerineira ‘Sun Chu Sha’), BGC233 (tangerineira ‘Swatow’), BGC234 (tangerineira ‘Tanjaroa’), BGC235 (tangerineira ‘Tanjaroa 3t.S1’), BGC236 (tangerineira ‘Tanjaroa 3t.S3’), BGC238 (tangerineira ‘Tankan – Hi’), BGC239 (tangerineira ‘Tankan C-1’), BGC241 (tangerineira ‘Tankan F 13’), BGC242 (tangelo CRC H), BGC244 (tangelo ‘Minneola’), BGC246 (tangelo Pi 539702), BGC247 (tangelo ‘Piemonte’), BGC248 (tangor ‘Dweet’), BGC249 (tangor H-56), BGC251 (tangor ‘Israel’), BGC252 (tangor ‘Murcott’), BGC253 (tangor ‘Murcott’ CNPMF), BGC254 (tangor ‘Murcott’ Iniasel 371), BGC255 (tangor ‘Ortanique’), BGC256 (tangor ‘Ortanique Cn Gigante’), BGC257 (híbrido tangerineira ‘King’x tangerineira ‘Dancy’).

Na Figura 1, que apresenta o somatório dos percentuais de cada constituinte, observou-se que os elementos de maior participação desse grupo são linalol (603,5), sabineno (537,4), nerolidol (245,5), espatulenol (228,1), (E)-beta-cariofileno (208,9), p-cimeno (153,4), limoneno (119,1), terpinen-4-ol (115,1) e gama-terpineno (114). Os acessos que se destacaram por produzirem maiores rendimentos dos compostos químicos (Figura 1), em porcentagem relativa do óleo essencial foram os acessos BGC 227 (Tangerineira Sanguine com 2,76 g<sub>linalol</sub>/kg<sub>folha seca</sub>), BGC 209 (Tangerineira Pi 600654 com 2,24 g<sub>sabineno</sub>/kg<sub>folha seca</sub> e 0,27 g<sub>terpinen-4-ol</sub>/kg<sub>folha seca</sub>), BGC 235 (Tangerineira Tanjaroa 3t.S 0,67 com g<sub>nerolidol</sub>/kg<sub>folha seca</sub> e 0,97 g<sub>espatulenol</sub>/kg<sub>folha seca</sub>), BGC 217 (Tangerineira de Umbigo com 0,6 g<sub>(E)-beta-cariofileno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>), BGC 229 (Tangerineira Sizinkom Sra 595 com 1,15 g<sub>p-cimeno</sub>/kg<sub>folha seca</sub> e 1,23 g<sub>gama-terpineno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>) e BGC 242 (Tangeleiro CRC H com 0,52 g<sub>limoneno</sub>/kg<sub>folha seca</sub>) o único que é híbrido. A maioria dos compostos majoritários ficaram restritos a *C. reticulata*.

A soma da porcentagem dos constituintes identificados nos acessos estudados variou de 603,5 a 0,1, sendo que aqueles com valores inferiores a 100 foram desconsiderados na Análise de Componentes Principais (ACP), pois não alteravam a discriminação observada (Figura 1). A ACP foi baseada em 9 constituintes que demonstraram maior expressão para discriminar os acessos (Tabela 3). A ACP possibilitou uma separação dos acessos no primeiro eixo (PC1), que foi responsável por 40,66% da variação existente, onde PC1 tem o linalol e sabineno, separados dos demais componentes. No PC2 que foi responsável por 21,66% da variação existentes onde se tem o (E)-beta-cariofileno, p-cimeno, limoneno, terpinen-4-ol, gama-terpineno, spatulenol e nerolidol, separando os acessos.

Pode-se dividir Figura 1, em quatro quadrantes onde se tem o primeiro grupo [BGC 204, 206, 209, 220, 221, 224, 225, 230, 231 (*C. reticulata*), BGC 252, 253, 255, 256 (*C. reticulata* x *C. sinensis*) e BGC 257 (*C. reticulata* x *C. sinensis* x *C. tangerineira*)] com a característica do perfil químico de alto teores de sabineno e valores intermediário a baixos de linalol. No segundo grupo [BGC 205, 217, 218 (*C. reticulata*) e BGC 249 (*C. reticulata* x *C. sinensis*)], onde a característica do perfil químico são valores baixos de sabineno e linalol, e maiores teores de (E)-beta-cariofileno, p-cimeno, limoneno, terpinen-4-ol e gama-terpineno. O terceiro grupo [BGC 208, 229 235, 236, 238 (*C. reticulata*) e BGC 242 (*C. reticulata* x *C. paradisi*)] com a característica do perfil químico dos maiores teores no constituintes nerolidol e espatulenol. O quarto grupo [BGC 207, 210, 214, 219, 226, 227, 233, 239, 241 (*C.*

*reticulata*), BGC 244, 246, 247 (*C. reticulata* x *C. paradisi*), BGC 251 e 254 (*C. reticulata* x *C. sinensis*)] com a característica do perfil químico de alto teores de linalol e valores intermediário a baixo de sabineno.

Tabela 3. Peso dos constituintes químicos do óleo essencial com soma maior que 100, na separação dos Componentes Principais.

<b>Compostos</b>	<b>PC1</b>	<b>PC2</b>
linalol	-6,7476337	3,8273748
sabineno	-7,0376326	-5,1628197
nerolidol	0,2974937	3,7433613
espatulenol	0,5859844	3,0317049
(E)-beta-cariofileno	3,3056069	-0,4643995
p-cimeno	2,6308151	-0,9149045
limoneno	2,7800358	-1,3275837
terpinen-4-ol	0,7628125	-1,348707
gama-terpineno	3,4225179	-1,3840266

No trabalho de Lota *et al.* (2000), avaliando espécies de *C. reticulata* e híbridos observaram existência de três grupos principais distinguidos com relação ao conteúdo de sabineno, linalol,  $\gamma$ -terpineno e metil-N-metilantranilate. E no trabalho de Hosni *et al.*(2013), o principal composto foi linalol. Na avaliação dos acessos do BAG Citros, o primeiro e o quarto grupo apresentam principais componentes citados na literatura (linalol e sabineno). Os outros dois quadrantes (2º e 3º) diferindo que se encontra na literatura, mostrando a grande diversidade de compostos.

#### **8.4. CONCLUSÃO**

O rendimento do óleo essencial dos acessos de *C. reticulata* foi maior que o observado na literatura;

O óleo essencial das folhas das amostras dos acessos de *C. reticulata* e híbridos estudados apresenta uma grande diversidade de constituintes;

Os acessos tem um perfil químico relativamente homogêneo, mais diferem nas porcentagens relativas. Confirmando em parte o que está descrito na literatura;

Os componentes linalol e sabineno foram os constituintes em maior concentração. A Análise de Componentes Principais permitiu separar os acessos em quatro grupos. Com perfis químicos distintos em relação aos majoritários.

#### **8.5. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA**

ADAMS, R. P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectrometry. New York: Allured Publishing, 2007, 804p.

AGRIANUAL 2012, 2012 Anuário Estatístico da Agricultura Brasileira. FNP Consultoria e Comércio, São Paulo, Brasil. p. 255-268, 2012.

ALMEIDA, O. A. Informações meteorológicas do CNP. Documentos, 34. Embrapa. Cruz das Almas. 35 p. 1999.

BIGHETTI, E.J; HIRUMA-LIMA, C.A, GRACIOSO, J.S; BRITO, A.R. Antiinflammatory and antinociceptive effects in rodents of the essential oil of Croton cajucara Benth. Journal of Pharmacy and Pharmacology. 51(12): 1447-53, 1999.

BUDAVARI, S. O'NEIL, M. J.; SMITH, A.; HECHELMAN, P. E.; KINNEARY, J. F. The Merck index: an encyclopedia of chemical, drugs, and biologicals. 12 ed. Whitehouse Station: Merck, 1996. 1741 p.

CITRUS ID. Cultivar or Taxon. Disponível em: <<http://idtools.org/id/citrus/citrusid/factsheet.php?name=USDA+6-15-150>>. Acesso: 27 ago. 2012.

CITRUS PAGES. Mandarins. Disponível em: <[http://users.kymp.net/citruspages/mandarin\\_hybrids.html#freshni](http://users.kymp.net/citruspages/mandarin_hybrids.html#freshni)>. Acesso: 27 ago. 2012.

CHOI, H. S. Funcional propriedades. IN: SAWAMURA, M. (Ed). Citrus essential oils: flavor and fragrance. New Jersey: WILEY, p. 229-296, 2010.

CPACT - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro de Pesquisa Agropecuária de Clima Temperado 'Page': híbrido entre tangerina e pomelo de meia-estação. Disponível em: <[http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/folder/PAGE\\_HIBRIDO\\_ENTRE\\_TANGERINA\\_II.pdf](http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/folder/PAGE_HIBRIDO_ENTRE_TANGERINA_II.pdf)>. Acesso: 27 abril 2013.

DUGO, G.; COTRONEO, A.; BANACCORSI, I. Composition of Petitgrain oils. IN: DUGO, G; MONDELLO, L. (Eds). Citrus Oils: composition, advanced analytical techniques, contaminants, and biological activity. London: CRC Press, 2011. 253-331.

FIGUEIREDO, J. O. Variedades de copa de valor comercial. In: RODRIGUEZ, O.; VIÉGAS, F.; POMPEU JUNIOR, J.; AMARO, A. A.; Citricultura brasileira. Campina: Fundação Cargill. 1991. p. 228-264.

GALINDO, M. P. Uma alternativa de representacion simultanea: HJ-Biplot. *Questiio*, v.101, 3-23 p., 1986.

GRIN - Germplasm Resources Information Network. CITRUS. Disponível em: <<http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?10714>>. Acesso: 13 maio 2013.

GUENTHER, E. The Essential Oils. New York: Van Nostrand-Reinhold, v. 3, 1967.

HODGSON, R.W. Horticultural varieties of citrus. In: REUTHER, W. et al. The citrus industry. Berkeley: University of California, 1967. v.1, p.431-591.

Hosni, K.; Zahed, N.; Chrif, R.; Abid, I; Medfei, W.; Kallel, M.; Brahim, N. B.; Sebei, H. Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence. *Food Chemistry*. V.123, p. 1098–1104, 2010.

Hosni, K.; Hassen, I; Rabet, Y. M.; Sebei, H.; Casabianca, H. Genetic relationships between some Tunisian Citrus species based on their leaf volatile oil constituents. *Biochemical Systematics and Ecology*. v. 50. p. 65–71, 2013.

KOLLER, O. C. Citricultura: laranja, limão e tangerina. Porto Alegre: Rigel, 1994. P. 446.

LOTA, M-L; DE ROCCA SERRA, D.; TOMI, F; CASANOVA, J. Chemical variability of peel and leaf essential oils of mandarins from *Citrus reticulata* Blanco. *Biochemical Systematics and Ecology* 28 (2000) 61-78

NARUSUYE, K.; KAWAI, F; MATSUZAKI, K; MIYACHI, E. Linalool suppresses voltage-gated currents in sensory neurons and cerebellar Purkinje cells. *Journal of Neural Transmission*. 112(2): 193-203, 2005.

OIGAMAN, S. S. Química Interativa: Linalol. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <[http://qnint.sbq.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=zAYWAell1A3-ZcioRlpngA24G4bmK46i\\_TIEmYCrF3CZDVumFAfS26VudDAAjkKhG6H3Gwgs4pB-3CUcFSuqCg](http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=zAYWAell1A3-ZcioRlpngA24G4bmK46i_TIEmYCrF3CZDVumFAfS26VudDAAjkKhG6H3Gwgs4pB-3CUcFSuqCg)> Acesso em 10 abril. 2013.

PASSOS, O. S.; SOARES FILHO, W. dos S.; SOBRINHO, A. P. da C.; SOUZA, A. da S.; SANTOS, L. C. dos; PEIXOUTO, L. S. Banco ativo de germoplasma de citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura tropical: passado, presente e futuro. Dados eletrônicos – Crus das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura tropica, 2007. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/655625>>. Acesso em 10 abril. 2011.

PEANA, A.T.; D'AQUILA, P.S; CHESSA, M.L; MORETTI, M.D; SERRA, G; PIPPIA, P;. Linalool produces antinociception in two experimental models of pain. *European Journal of Pharmacology*. 460 (1): 37-41, 2003.

R Core Team (2012). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0. Disponível em: <http://www.R-project.org>. Acesso: 27 ago. 2012.

RIBEIRO, L. P.; SANTOS, D. M. B.; LIMA NETO, I. de A.; BARBOSA, M. F.; CUNHA, T. J. F. Levantamento detalhado dos solos, capacidade de uso e classificação de terras para irrigação da estação de Plasticultura da Universidade Federal da Bahia/Politeno em Cruz das Almas (BA). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 19, n. 1, p. 105-113, 1995.

Rossato, M; Santos, A. C. A. dos; Serafini, L. A.; Agostini, F.; Pansera, M. R.; Wasum, R.; Barbieri, R. L. Evaluation of the essential oil of *Aloysia sellowii* (Briquet) moldenke (Verbenaceae) from South Brazil. São Paulo: *Química Nova*, v.29, n.2, 2006. Disponível em < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000200004](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200004)> Acesso: 20 de outubro de 2012.

SAWAMURA, M. Introduction and overview. IN: SAWAMURA, M. (Ed). *Citrus essential oils: flavor and fragrance*. New Jersey: WILEY, 2010. 1-36.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. A generalisation of retention index system including linear temperature programmed gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, v. 11, 463-471, 1963.

## 9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A indústria de óleos essenciais cítricos é muito explorada, devido à sua gama de usos, sendo, no entanto, um subproduto da indústria de suco de laranja. Os mercados de OE de folhas (*petitgrain*) ainda representam uma pequena participação comercial, sendo um nicho de mercado ainda a ser explorado. O estudo de acessos do BAG Citros mostrou que há um potencial a ser explorado, não somente pela variabilidade da composição, mas também pela quantidade de compostos que diferem do óleo essencial da casca cítrica, que é basicamente composto por limoneno.

Os acessos de citros estudados apresentaram um bom rendimento de óleo essencial quando comparados com a literatura, além de manifestarem uma diversidade maior na composição química. O dois componentes que se destacaram foram o sabineno e linanol, além de outros compostos tais como nerolidol,  $\gamma$ -terpineno, (E)-beta-cariofileno, por exemplo, que também podem ter interesse para as indústrias de fármacos e principalmente de aroma.

Este trabalho abre uma gama de opções para novos estudos, tanto para a seleção de espécies para cruzamento a partir de materiais de interesses industriais, como para estudos mais detalhados no perfil aromático e olfativo dos materiais mais promissores. É uma primeira caracterização química realizada no Banco Ativo de Germoplasma de Citros da Embrapa Mandioca e Fruticultura, visando agregar valor ao material genético existente.

A maioria dos acessos que se destacaram pertence às espécies e híbridos de *C. sunki* (BGC 562, BGC 568, BGC 566, BGC 562), *C. reshni* (BGC 188/189) e *C. reticulata* (BGC 227), pois obtiveram altos rendimentos de OE e dos compostos majoritários em maior concentração. Outras espécies também se destacaram como *C. clementina* (BGC 018), com altos teores também de linalol e sabineno, e *C. tangerina* (BGC588), com a presença de N-metil-antranilato de metila. Esses materiais podem vir ser usados em cruzamentos, caso seja de interesse para a indústria. Na cultura dos citros há uma facilidade no cruzamento entre espécies, com alta tecnologia de produção, e plantios em larga escala, podendo agregar valor a mais um produto nesse mercado enorme que compõe a produção de citros.