

## ESTUDO DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS E DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE SPIRULINA

### RESUMO

A *Spirulina (Arthrospira Platensis)* é uma cianobactéria, de cor verde-azul, que vem despertando o interesse de muitos pesquisadores e da indústria de alimentos ao redor do mundo por possuir alto valor nutricional, em particular por seu elevado teor de proteínas e ácidos graxos essenciais. Neste trabalho foram analisadas quanto ao perfil de ácidos graxos e de compostos orgânicos voláteis oito amostras comerciais de pó de Spirulina. Os pós de spirulina apresentaram concentração média de ácidos graxos poli-insaturados de 23,052%. O perfil de compostos orgânicos voláteis permitiu identificar 190 compostos, sendo majoritariamente Álcoois, Hidrocarbonetos e Cetonas. Com este estudo foi possível caracterizar pós de spirulina comercial, quanto ao perfil de ácidos graxos e perfil de compostos orgânicos voláteis fornecendo importantes dados para a indústria de alimentos que deseje utilizar a spirulina como ingrediente alimentar.

### INTRODUÇÃO

A *Spirulina (Arthrospira platensis)* é uma microalga, com grande potencial para cultivo no Brasil, que apresenta em sua composição proteínas, ácidos graxos poli-insaturados, vitaminas, minerais, carboidratos, pigmentos e compostos de elevado potencial antioxidante. O uso de spirulina para fins alimentares se dá, principalmente, sob forma de pó. Esses pós podem ser consumidos como suplementos alimentares ou utilizados como ingredientes. O uso de Spirulina desidratada como ingrediente para alimentos possui algumas limitações, especialmente correlacionadas à estabilidade de alguns componentes de interesse durante o processo produtivo e ao armazenamento e as suas propriedades sensoriais (1,2). O flavor das algas em geral e da Spirulina em particular é um aspecto pouco estudados na literatura. Milovanović (3), Bao (4), Nader (5) e Moran (6) estudaram o perfil de compostos voláteis e encontraram que os principais compostos são formados pela classe dos hidrocarbonetos, devido ao metabolismo dos ácidos graxos presentes na Spirulina. Para promover o uso da spirulina como ingrediente é necessário aprofundar o estudo das propriedades físico-químicas dos produtos oferecidos no mercado em particular quanto ao perfil de ácidos graxos e dos compostos voláteis.

### OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar oito amostras comerciais de pós de Spirulina, produzidos no Brasil e no exterior, quanto ao perfil de ácidos graxos e ao perfil de compostos orgânicos voláteis.

### RESULTADO E DISCUSSÃO

#### 1. Identificação das amostras

Foram adquiridas amostras de biomassa de Spirulina comerciais, nacionais e internacionais (Figura 1).

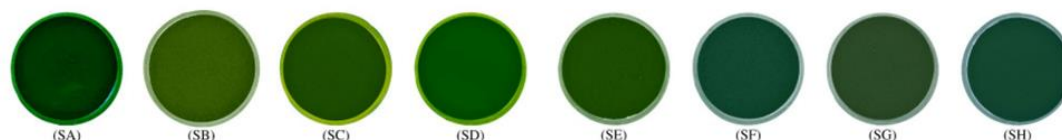


Figura 1- Imagens das amostras comerciais de Spirulina. SA, SB, SD, e SF produzidas no Brasil, SC e SH produzidas nos Estados Unidos e as designadas SE e SG da China.

## 2. Perfil de ácidos graxos

Os ácidos graxos são importantes para o balanço energético, biossíntese de membranas, e outras funções especializadas e, dependendo de seu perfil, podem estar correlacionados com o surgimento de algumas doenças crônicas (7). Os ácidos linoleicos e linolênicos são considerados essenciais para os seres humanos. Nas microalgas esses ácidos graxos representam a maior fração lipídica entre os polinsaturados (PUFA). Em certas espécies, os PUFAs compõem entre 25 e 60% dos lipídios totais (8). Na Tabela 1 estão apresentados os perfis de ácidos graxos das Spirulinas comerciais analisadas neste estudo. O perfil foi determinado por cromatografia gasosa.

Tabela 1 - Perfil de Ácidos Graxos de amostras comerciais de Spirulina em pó.

Ácidos Graxos	Concentração (%) <sup>*</sup>							
	SA	SB	SC	SD	SE	SF	SG	SH
<b>C12:0</b>	Láurico	0,714	-	-	-	-	-	0,608
<b>C13:0</b>	Tridecanóico	0,359	-	-	-	-	-	0,623
<b>C14:0</b>	Mirístico	0,192	0,324	0,213	0,176	0,322	0,150	0,245
<b>C16:0</b>	Palmítico	43,593	42,876	59,591	49,691	67,686	56,692	69,995
<b>C16:1</b>	Palmitoleico	4,023	4,626	3,797	4,201	4,937	4,486	4,588
<b>C17:0</b>	Heptadecanóico	0,204	0,253	0,392	0,338	0,521	0,288	0,482
<b>C17:1</b>	cis-10-Heptadecanóico	0,203	0,508	0,200	0,502	0,362	0,622	0,257
<b>C18:0</b>	Estearíco	1,376	1,080	2,452	0,911	1,319	1,096	1,820
<b>C18:1n9c</b>	Oleico ω9	3,268	9,036	3,020	2,383	2,135	4,562	1,800
<b>C18:2n6c</b>	Linoleico ω6	20,157	14,111	14,882	19,330	12,239	16,027	8,166
<b>C18:3n6</b>	Linolênico ω6	14,823	17,420	9,187	15,947	5,816	7,480	2,733
<b>C20:2</b>	Eicosadienóico	0,212	0,289	-	-	-	0,182	-
<b>C22:0</b>	Behênico	0,218	0,951	-	0,223	-	0,249	-
<b>C22:1n9</b>	Erucico ω9	-	0,544	-	-	-	-	-
<b>N.I</b>		10,660	7,986	6,264	6,300	4,665	8,146	9,748
<b>Gordura saturada</b>		46,656	45,854	62,648	51,339	69,848	58,475	72,707
<b>Gordura insaturada</b>	Mono-insaturada	7,494	5,134	3,997	4,703	5,299	9,670	6,645
	Poli-insaturada	35,192	41,400	27,089	37,660	20,190	23,689	10,899
<b>Gordura trans</b>		-	-	-	-	-	-	-
<b>N.I</b>		10,659	7,986	6,264	6,300	4,665	8,146	9,748

\*Valores não inseridos, ficaram abaixo do limite de identificação

O teor de lipídios totais das amostras foram: SA  $5,872 \pm 0,097$  g.100g<sup>-1</sup>, SB  $4,399 \pm 0,124$  g.100g<sup>-1</sup>, SC  $5,556 \pm 0,039$  g.100g<sup>-1</sup>, SD  $5,587 \pm 0,344$  g.100g<sup>-1</sup>, SE  $5,139 \pm 0,612$

$g \cdot 100g^{-1}$ , SF  $5,679 \pm 0,010 g \cdot 100g^{-1}$ , SG  $6,864 \pm 1,477 g \cdot 100g^{-1}$ , SH  $5,958 \pm 0,573 g \cdot 100g^{-1}$ . O teor médio de lipídios encontrado nas amostras foi de  $5,601 \pm 0,0691 g \cdot 100g^{-1}$ .

O teor médio de ácido palmítico foi de  $54,638\% \pm 10,544$ , ácido oleico- $\omega 9$   $3,941\% \pm 2,385$ , ácido linoleico- $\omega 6$   $15,584\% \pm 4,165$  e ácido linolênico- $\omega 6$   $10,646\% \pm 5,221$ , corroborando os resultados encontrado em outros estudos. Almeida et al. (9) encontrou em amostras de Spirulina as seguintes concentrações de ácidos graxos: ácido palmítico (44,6% - 54,1%), ácido oleico (1% - 15,5%), ácido linoleico (10,8% - 30,7%) e o ácido  $\gamma$ -linolênico (8,0% - 31,7%).

### 3. Perfil de Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis encontrados nas Spirulinas comerciais estão apresentados na Tabela 2.

Os compostos voláteis (COV) das amostras foram determinados por cromatografia gasosa acoplada com um detector de massa (GC/MS) após microextração em fase sólida (SPME). Para identificação dos COV foram selecionados os compostos com área de retenção maior que 1,000 e índice de similaridade (SI) maior que 80%.

Foi possível detectar 190 compostos voláteis distintos nas diferentes amostras de spirulinas comerciais em pó, incluindo 1 éster, 2 álcoois, 2 terpenos 1 aldeído, 3 cetonas, 2 furanos 7 hidrocarbonetos e 3 pirazinas. Destes, somente 1: Hexadecano, foi reportado para todas as amostras, onde apresentou uma média de 3,497%, sendo a amostra SC a que apresentou mais COVs (55), já a amostra SH apresentou o menor valor, com 35 COVs identificados. Nader (5) relata que a classe com maior representatividade no perfil de COVs de *A. platensis* são os hidrocarbonetos. Moran (6) descreveu a presença 111 COVs, grande parte composto por Hidrocarbonetos ramificados. Bao (4) encontrou um total de 39 COVs, sendo majoritariamente Álcoois, Hidrocarbonetos e Cetonas.

Neste estudo, foram encontrados 7 diferentes tipos de hidrocarbonetos: Tetradecano, Decano, Dodecano, Hexadecano, 8-Heptadeceno, Ciclododecano e 3-Heptadeceno, (Z)-. No entanto, os hidrocarbonetos contribuem pouco para o odor de Spirulina, devido aos seus altos limiares de odor (4). Os hidrocarbonetos ramificados, alcanos de alcenos de cadeias C15 a C17, que são detectados em diversas microalgas, originam do metabolismo de ácidos graxos (3,5,6).

É possível observar, pela Tabela 2, que foram identificados dois álcoois: 1-Octen-3-ol e 1-Hexanol, estando de acordo com o relatado na literatura. Moran (6) descreveu a presença de 1-hexanol, 2-hexen-1-ol, (Z)- e ciclohexanol,2,4-dimetil-, como os principais álcoois em *Arthrospira platensis*. Esses compostos conferem a spirulina um odor terroso, verde, oleoso, fúngico, gramíneo e gorduroso. Alguns álcoois e cetonas têm odores mentolados ou amadeirados e baixo odor limiares, tais como 1-hexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, 2,2,6-trimetilciclohexanona e 3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona, que são supostamente fontes potentes de odor fresco de Spirulina (4).

Pela análise de compostos orgânicos voláteis, detectou-se 3 pirazinas: Pirazina, tetrametil- Pirazina, trimetil- Pirazina, 3-etil-2,5-dimetil-. A presença de pirazinas nesta microalga é um importante grupo dos compostos de sabor, intensifica o sabor estranho da Spirulina (4,10).

Na classe dos terpenos, foi possível identificar 2 compostos: D-limoneno e trans-beta-ionona, com destaque para beta-ionona, relatada na literatura, por ser caracterizados por baixos limiares de odor, mas característico por possuir aroma de algas marinhas, sendo assim, os terpenos contribuem com odor cítrico e floral (5,10).

Tabela 2 - Teores relativos dos principais compostos voláteis (SI  $\geq$  80) em amostras Spirulinas comerciais em pó.

Composto	Conteúdo Relativo (%) em cada amostra									Odor
	SA	SB	SC	SD	SE	SF	SG	SH		
<b>Ester</b>	Ácido acético, éster hexílico	NI	NI	NI	NI	NI	1,176	NI	NI	Doce
<b>Álcool</b>	1-Octen-3-ol	0,957	NI	NI	1,239	1,408	1,005	NI	1,534	Cogumelo, terroso, mofado
	1-Hexanol	NI	0,552	NI	0,602	NI	NI	0,583	0,745	Verde, frutado, oleoso
<b>Terpenos</b>	D-Limoneno	NI	NI	1,152	NI	NI	NI	NI	NI	Cítrico
	trans-.beta.-Ionone	NI	NI	NI	3,379	3,829	NI	3,29	NI	Violeta, flor, framboesa
<b>Aldeído</b>	1-Ciclohexeno-1-carboxaldeído, 2,6,6-trimetil-	1,884	2,244	NI	2,443	2,768	NI	2,378	3,026	Tropical, doce, verde, trufado
<b>Cetonas</b>	Isoforona	NI	1,527	NI	NI	NI	1,347	1,616	2,055	Cânfora, hortelã, pimenta
	Ciclohexanona, 2,2,6-trimetil-	1,169	1,397	NI	1,516	1,719	NI	1,478	1,88	Tabaco, doce, mel
	3-Buten-2-ona, 4-(2,6,6-trimetil-1-ciclo-hexen-1-il)-	2,606	3,103	2,589	NI	NI	2,742	NI	4,185	Amadeirado, seco, violeta, frutado
<b>Furanos</b>	2(4H)-Benzofuranona, 5,6,7,7a-tetra-hidro-4,4,7a-trimetil-	2,678	NI	2,661	3,473	NI	2,821	3,381	4,3	Almiscoado, cumarina, alcaçuz
	2(4H)-Benzofuranona, 5,6,7,7a-tetra-hidro-4,4,7a-trimetil-, (R)-	NI	NI	NI	NI	3,934	NI	NI	NI	Almiscoado, cumarina, alcaçuz
<b>Hidrocarbonetos</b>	Tetradecano	2,644	2,9	2,626	NI	NI	2,781	3,337	4,244	Alcano
	Decano	NI	1,249	NI	NI	NI	NI	NI	NI	Alcano
	Dodecano	NI	2,195	NI	2,388	NI	NI	NI	NI	Alcano
	Hexadecano	2,835	3,375	2,816	3,675	4,164	2,981	3,578	4,551	Alcano
	8-Heptadeceno	3,022	3,599	NI	3,919	NI	3,18	3,815	4,853	Alcano
	Ciclodeceno	3	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	Alcano
<b>Pirazinas</b>	3-Heptadeceno, (Z)-	NI	NI	NI	NI	4,44	NI	NI	NI	Alcano
	Pirazina, tetrametil-	NI	NI	NI	NI	NI	1,472	NI	NI	Café mofado e fermentado
	Pirazina, trimetil-	NI	NI	NI	NI	NI	1,089	NI	NI	Batata cozida
<b>Diversos</b>	Pirazina, 3-etil-2,5-dimetil-	1,372	NI	NI	1,781	NI	1,444	1,734	NI	Terroso, amendoim, torrado, cacau
	Metilamina, N,N-dimetil-	NI	NI	NI	NI	NI	NI	0,152	NI	Peixe
	Ciclopentasiloxano, decametil-	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	2,766	
<b>Total de Compostos</b>		50	42	55	44	37	49	41	35	

## CONCLUSÃO

As Spirulinas comerciais tiveram um perfil de compostos voláteis coerentes com a literatura com destaque nos hidrocarbonetos, em especial o composto 3-Heptadeceno, (Z), originado, principalmente, do metabolismo dos ácidos graxos da Spirulina e 1-hexanol, responsável pelo odor fresco desta microalga. Além disso, foi possível identificar a presença de compostos que geram off-flavors, como alguns álcoois.

Pelo perfil de ácidos graxos foi possível diferenças substanciais entre Spirulinas de diferentes origens, em particular quanto ao teor de PUFA, com destaque para ácido linoléico- $\omega$ 6, ácido linolênico- $\omega$ 6 e ácido oléico- $\omega$ 9. Além disso, foram identificados elevados teores de ácidos graxos saturados, destacando-se o ácido palmítico. A Spirulina confirmou ser uma ótima fonte ácidos graxos polinsaturados e caracterização do perfil de COV fornecerá importantes informações para seu uso como ingrediente.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. LAFARGA, T., FERNÁNDEZ-SEVILLA, J. M., GONZÁLEZ-LÓPEZ, C., & ACIÉN-FERNÁNDEZ, F. G. Spirulina for the food and functional food industries. **Food Research International**, 109356, 2020.
2. DA SILVA, S. C., FERNANDES, I. P., BARROS, L., FERNANDES, Â., ALVES, M. J., CALHELHA, R. C., ... & FERREIRA, I. C. Spray-dried Spirulina platensis as an effective ingredient to improve yogurt formulations: Testing different encapsulating solutions. **Journal of Functional Foods**, 60, 103427, 2019.
3. MILOVANOVIĆ, I.; MISĂN, A.; SIMEUNOVIĆ, J.; KOVĂC, D.; JAMBREC, D.; MANDIĆ, A. Determination of volatile organic compounds in selected strains of cyanobacteria. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.
4. BAO, J.; ZHANG, X.; ZHENG, J.; REN, D.; LU, J. Mixed fermentation of Spirulina platensis with Lactobacillus plantarum and Bacillus subtilis by random-centroid optimization. **Food Chemistry**, v. 264, p. 64–72, out. 2018.
5. NADER, C. **Efeito de diferentes condições de cultivo na produção de compostos orgânicos voláteis pelas microalgas Arthrospira platensis e Chlorella sp.** 2020. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2020.
6. MORAN, L.; BOU, G.; ALDAI, N.; CIARDI, M.; MORILLAS-ESPAÑA, A.; SÁNCHEZ-ZURANO, A.; BARRON, L. J. R.; LAFARGA, T. Characterisation of the volatile profile of microalgae and cyanobacteria using solid-phase microextraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022.
7. MOREIRA, N. X.; CURI, R.; MANCINI-FILHO, J. Ácidos graxos: uma revisão. **Revista da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição**, v. 24, p. 105–123, dez. 2002.
8. VAZ, B.S.; MOREIRA, J. B.; DE MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Microalgae as a new source of bioactive compounds in food supplements. **Current Opinion in Food Science**, v. 7, p. 73-77, fev. 2016.
9. ALMEIDA, L. M. R., DA SILVA CRUZ, L. F., MACHADO, B. A. S., NUNES, I. L., COSTA, J. A. V., DE SOUZA FERREIRA, E., ... & DE SOUZA, C. O. Effect of the addition of Spirulina sp. biomass on the development and characterization of functional food. **Algal Research**, 58, 102387, 2021.
10. SAHIN, B.; HOSOGLU, M. I.; GUNESER, O.; KARAGUL-YUCEER, Y. Fermented Spirulina products with Saccharomyces and non- Saccharomyces yeasts: Special reference to their microbial, physico-chemical and sensory characterizations. **Food Bioscience**, v. 47, p. 101-691, jun. 2022.