



Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais

Lorena O. Felipe e Juliano L. Bicas

Esse artigo tem por objetivo abordar a importância dos terpenos (alcenos naturais) na química dos compostos de aromas. Embora os terpenos não se tratem especialmente de uma função química, essa classe de compostos abrange as principais funções (álcoois, hidrocarbonetos, fenóis, *etc.*), de forma que a maioria dos membros desse grupo apresentam uma estrutura que se enquadra na chamada “regra do isopreno”. Tais compostos estão presentes em diversos óleos essenciais, o que os torna importantes para o aroma de muitos produtos naturais. Nesse contexto, as principais vias de produção dos compostos de aroma (síntese química, extração direto da natureza e via biotecnológica) serão apresentadas e exemplificadas. Em resumo, este artigo abordará os aspectos da interdisciplinaridade entre a biologia e a química, particularmente no que se refere à produção seletiva de compostos de aroma (principalmente terpenos) por via biotecnológica.

► terpenos, aromas, isomerismo ◀

Recebido em 01/02/2016, aceito em 01/05/2016

Terpenos: compostos majoritários de óleos essenciais

Os óleos essenciais são empregados e explorados há cerca de 3.500 anos pela humanidade (Scott, 2005). Com ampla utilização, principalmente na perfumaria e cosméticos, tais substâncias encontram também significativa aplicabilidade na indústria alimentícia por contribuir no reforço ou na melhora da qualidade sensorial dos alimentos (Ravindra & Kulkarni, 2015). O Brasil, considerado como um dos 17 países megadiversos do planeta, apresenta uma extensa diversidade florística (Scarano *et al.*, 2012). Dessa forma, essa riqueza fornece uma abundante extração de óleos essenciais obtidos da flora nativa – como, por exemplo, o óleo essencial de andiroba, cajá, copaíba, cupuaçu e pau-rosa - largamente utilizados na medicina popular (Maia & Andrade, 2009).

De forma geral, os óleos essenciais são constituídos majoritariamente por terpenos ou seus derivados (Tabela 1). Tais substâncias constituem-se como um extenso grupo de moléculas orgânicas produzidas como metabólitos secundários - principalmente em plantas - para evitar injúrias promovidas por agentes externos (Correia *et al.*, 2008; Viegas Júnior, 2003). Dessa forma, os terpenos apresentam reconhecida atividade antimicrobiana (De Martino *et al.*, 2015; Lutfi & Roque, 2014). Além das plantas, esses compostos também

podem ser produzidos por animais e micro-organismos, como fungos e bactérias (Dvora & Koffas, 2013).

Terpenos: “regra” do isopreno e a influência da isomeria óptica

Quimicamente, os terpenos podem ser definidos como “alcenos naturais”, isto é, apresentam uma dupla ligação carbono-carbono sendo caracterizado como um hidrocarboneto insaturado (Mc Murry, 2011). Por outro lado, se um terpeno contém oxigênio, o mesmo é denominado de terpenoide, podendo apresentar diferentes funções químicas, entre as quais: ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis ou epóxidos terpênicos (Figura 1).

Apesar de apresentarem diferenças estruturais entre si, todos os terpenos/terpenoides são basicamente estruturados em blocos de cinco carbonos – unidades de isopreno (C_5H_8) – normalmente, ligadas entre si pela ordem “cabeça-a-cauda” (ligação 1-4) (Figura 2), o que caracteriza a chamada “regra do isopreno” (Lommi & Croteau, 2014; Eschenmoser & Arigoni, 2005). Os chamados “terpenos irregulares” são aqueles com ligações diferentes, como por exemplo, o β -caroteno, que apresenta uma ligação “cauda-a-cauda” (ligação 4-4) (Figura 2). Terpenos cíclicos, como o limoneno (Figura 2), também podem apresentar outras ligações

Tabela 1: Principais constituintes de alguns óleos essenciais.

Óleo essencial	Principais constituintes
"Arnica-da-Serra"	Sesquiterpenos (AR-diidoturmerona, AR-curcumeno, AR-turmerol, bisabolol, cadinol, cariofileno, nerolidol, <i>orto</i> acetoxi bisabolol, sesquicineol).
Bergamota	Ésteres de álcoois monoterpênicos (linalil acetato, neril acetato, geranil acetato); monoterpênicos (limoneno, β -pineno, γ -terpineno); monoterpênicos (linalol, geraniol, geranial, neral).
Casca de laranja	Monoterpenos (limoneno, mirceno); sesquiterpenos (β -sinensal, α -sinensal), sesquiterpeno (valenceno); monoterpênicos (decanal, linalol, neral, geranial, citronelal), outros compostos (octanal).
Copaíba	Sesquiterpeno: β -cariofileno.
Cravo	Sesquiterpenos (α -humuleno, cariofileno); compostos fenólicos (eugenol, eugenil acetato).
Folha de <i>curry</i> indiano	Sesquiterpenos (β -cariofileno, β -gurjuneno, α -selineno).
Gengibre	Sesquiterpenos (zingibereno, AR-curcumeno, β -sesquifelandreno, bisaboleno); monoterpênicos (canfeno, β -felandreno), monoterpênicos (1,8-cineol)
Hortelã pimenta	Monoterpênicos (isomentona, (-)-mentol, (-)-mentona, 1,8-cineol, mentofurano); monoterpênicos (limoneno), álcoois (octan-3-ol, oct-1-en-3-ol).
Limão	Monoterpenos (limoneno, β -pineno, γ -terpineno); monoterpênicos (geranial, neral, citronelal, linalol); outros compostos (neril acetato, geranil acetato, nonanal).
Pimenta	Monoterpênicos (sabineno).
Pinus	Monoterpenos (pinenos, car-3-eno, limoneno, mirceno).
Terebintina	Monoterpenos (α -pineno, canfenos)
Toranja	Monoterpenos (limoneno, mirceno), monoterpênicos (decanal, linalol, citronelol, neral, geranial); sesquiterpeno (nootkatona, β -sinensal); outro composto (octanal).

Adaptado de: Margetts (2005); Baser & Demirci (2007), Pavarini e Lopes (2016).

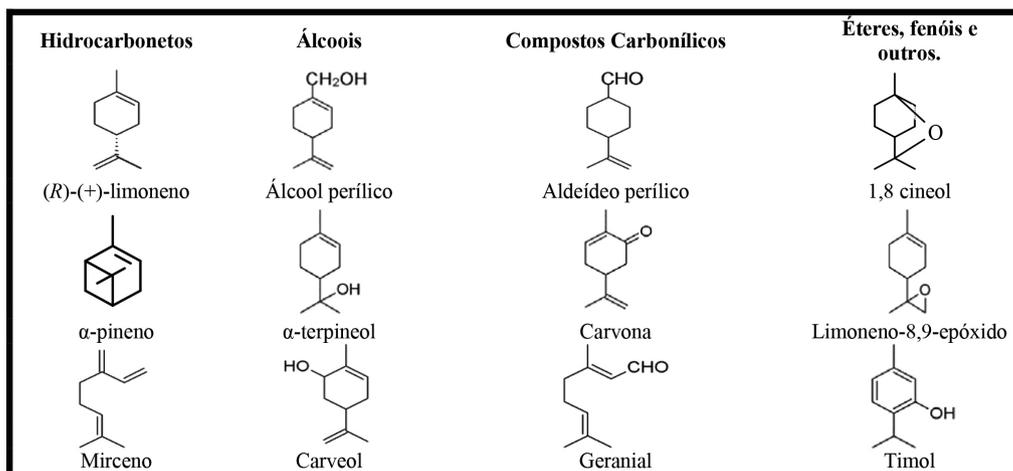


Figura 1: Diferentes funções químicas atribuídas a monoterpênicos e monoterpênicos.

("ligações cruzadas"). Esta derivação da estrutura química em unidades de cinco carbonos, comum aos terpenos, é resultado da sua origem bioquímica, já que todos os seus carbonos são provenientes do isopentenil pirofosfato (IPP) ou de seu isômero dimetilalil pirofosfato (DMAPP). Esses últimos, por meio de duas rotas metabólicas distintas – via do mevalonato e via do 1-desoxilulose 5-fosfato (DXP) – originam os diferentes terpenos (Figura 3) (Kitaoka *et al.*, 2015).

Dessa forma, os terpenos podem ser classificados de acordo com a quantidade de resíduos de isopreno que sua estrutura possui (Tabela 2) (Krivoruchko & Nielsen, 2014; Hanson, 2012; Hill & Connolly, 2012; Fraga, 2011; Dewick, 2002). Além desta classificação, os terpenos podem ser

sub-classificados em termos do grau de ciclização da molécula, ou seja, como acíclicos (moléculas abertas), monocíclicos ou bicíclicos (Figura 4) (Dewick, 2002).

Os monoterpênicos e sesquiterpenos, com estruturas terpenicas de menor massa molecular, apresentam volatilidade acentuada. Essa última característica, por sua vez, apresenta grande importância para o aroma dos produtos naturais, particularmente de frutas cítricas, ervas aromáticas, especiarias e condimentos (vide exemplos na Tabela 1) (Farkas & Mohácsi-Farkas, 2014).

Por outro lado, moléculas de tamanho superior aos sesquiterpenos, devido ao tamanho da cadeia, praticamente não contribuem com o aroma, embora o catabolismo de

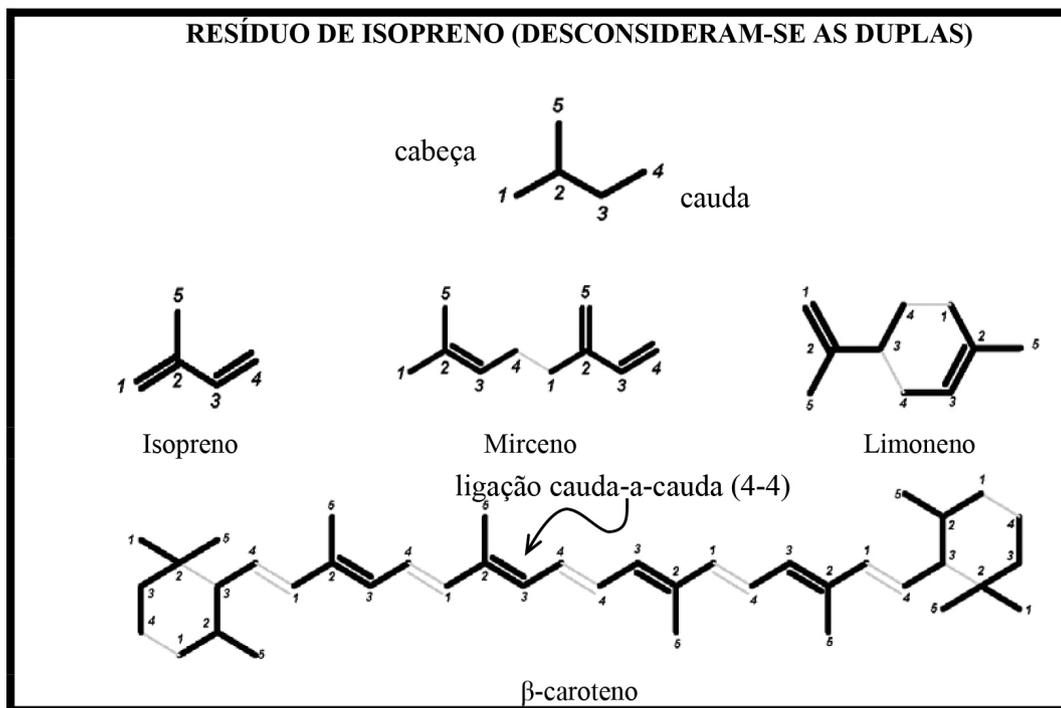


Figura 2: Estrutura química de alguns terpenos com os resíduos de isopreno em destaque, exemplificando a “regra do isopreno”.

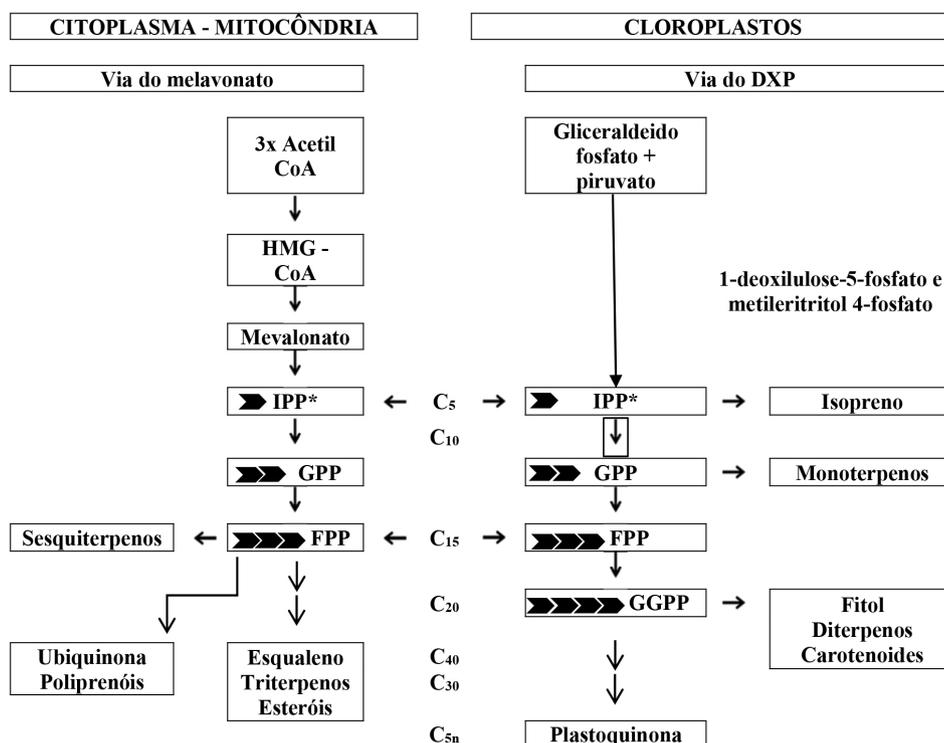


Figura 3: Representação esquemática das duas rotas metabólicas referente à síntese de terpenos/terpenoides: via do mevalonato e via do 1-desoxilulose-5-fosfato (DXP). Adaptado de: Baser & Demirci (2007). *IPP ou DMAPP. IPP: isopentenil pirofosfato; DMAPP: dimetilalil pirofosfato. GPP: geranyl pirofosfato; FPP: farnesil pirofosfato

tetraterpenos (C₄₀) possa fornecer norisoprenoides de 10 e 13 carbonos de importante contribuição para o aroma de alguns produtos de origem vegetal (Mendes-Pinto, 2009).

A despeito da baixa volatilidade dos di-, tri- e tetraterpenos, é válido ressaltar a importância dessas moléculas. Em se tratando das duas primeiras classes (di- e triterpenos),

a mesma é tida como um dos componentes principais de oleorresinas - uma secreção constituída basicamente de óleo essencial e resina - obtida de diferentes tipos de plantas. A importância desse tipo de produto está atrelada à extensa aplicabilidade em inúmeras atividades industriais - fixador de perfumes, solvente ou matéria-prima para a produção de

Tabela 2: Classificação dos terpenos baseada na quantidade de unidades de isopreno, com os respectivos exemplos.

Classificação	Bloco de isopreno	Quantidade de carbono	Exemplo
Hemiterpenos	1	5	Isopreno (monômero empregado na fabricação de borracha), prenol (odor frutado e utilizado na fabricação de perfumes) e ácido isovalérico (aroma característico de “queijo velho/chulé”).
Monoterpenos	2	10	Limoneno (aroma característico de fruta cítrica) e α -terpineol (aroma característico floral/pinho).
Sesquiterpenos	3	15	Farneseno (“diesel da cana”), nootkatona (aroma característico de toranja) e bisabolol (essência de camomila).
Diterpenos	4	20	Esteviosídeo (produção de adoçante natural a base de stevia) e sclareol (proveniente da sálvia - <i>Salvia sclarea</i>)
Triterpenos	6	30	Esqualeno (encontrado no óleo de fígado de tubarão)
Tetraterpenos	8	40	Carotenoides como o β -caroteno (pigmento da cenoura) e a zeaxantina (pigmento predominante em vegetais amarelos).
Politerpenos	>8	>40	Látex (borracha natural)

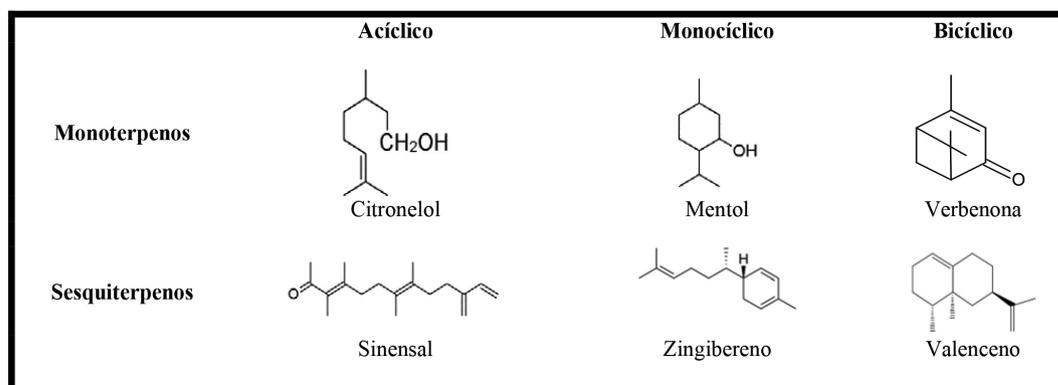


Figura 4: Exemplos de monoterpenos e sesquiterpenos: acíclico, monocíclico e bicíclico.

tintas, graxas e ceras - e no dia-a-dia das pessoas, através da medicina popular (Hartmann, 2007).

No que diz respeito aos tetraterpenos ou carotenoides, esses compostos são pigmentos de ampla distribuição na natureza, responsável por conferir a coloração de diferentes plantas, vegetais e alimentos (Tabela 3). O espectro de cores vai do amarelo ao vermelho. Existe uma extensa variedade de tetraterpenos descritos, sendo os mesmos divididos em carotenos (terpenos) e xantofilas (terpenoides) (Figura 5). Dentre as funções de ampla importância desempenhada por essa classe de terpenos na natureza estão: (i) são considerados pigmentos acessórios da fotossíntese em plantas, apresentando absorção máxima na faixa do ultravioleta e do azul; (ii) em tecidos animais, alguns deles são precursores

da vitamina A; (iii) determinados carotenoides apresentam expressiva atividade antioxidante (Yuan *et al.*, 2015).

Outro ponto bastante interessante acerca da química dos terpenos e dos compostos de aroma centra-se na isomeria dessas moléculas, em que isômeros ópticos podem conferir nota aromática completamente diferente uma da outra, como bem evidenciado nos exemplos apresentados na Figura 6 (Souza *et al.*, 2013). De forma análoga, diferenças químicas sutis, como isomerismo óptico, apresentam forte influência em outras propriedades biológicas, como, por exemplo, as propriedades farmacológicas. A talidomida é um exemplo clássico que comumente ilustra esse fato. Inicialmente comercializada na década de 1950 como uma mistura racêmica de seus enantiômeros, o referido fármaco foi amplamente

Tabela 3: Exemplos de carotenoides que conferem pigmentação natural a alimentos.

Carotenoide	Fórmula molecular	Coloração	Alimento que confere cor
Astaxantina	$C_{40}H_{52}O_4$	Vermelho	Camarão, caranguejo, lagosta, salmão.
Luteína	$C_{40}H_{56}O_2$	Amarelo-laranja	Gema de ovo, pêssego, abobrinha.
Licopeno	$C_{40}H_{56}$	Vermelho	Tomate, goiaba.

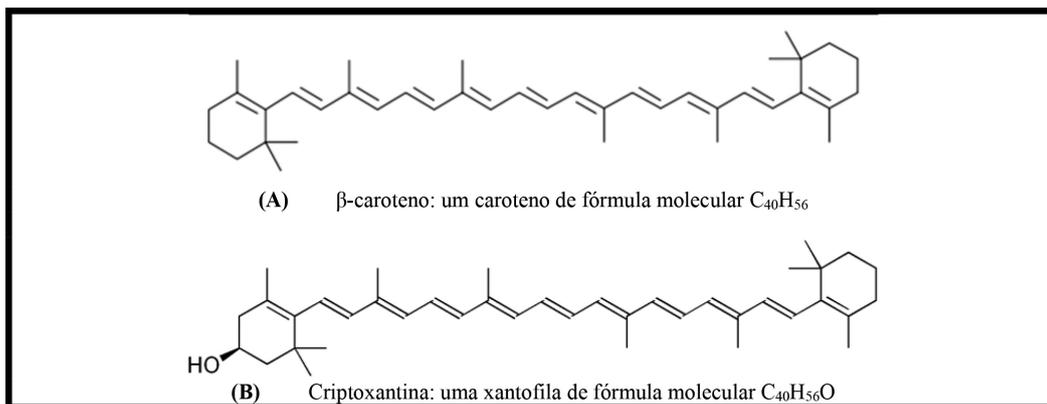


Figura 5: Exemplos de carotenoides precursores da vitamina A: (A) β -caroteno e (B) criptoxantina.

empregado no tratamento sintomático de náuseas em gestantes. Anos mais tarde, a tragédia traçada pela talidomida ficou popularmente conhecida como “bebês da talidomida”, tendo sido relatados milhares de casos ao redor do mundo de má-formação congênita. Isso porque o enantiômero *S* do referido fármaco apresentava propriedade teratogênica, enquanto seu *R* enantiômero era responsável pelos seus efeitos farmacológicos desejáveis (Lima *et al.*, 2001).

Dessa forma, torna-se evidente a relação entre a forma estrutural das moléculas e suas propriedades biológicas (Strub *et al.*, 2014), exemplificando assim a importância do conhecimento das propriedades enantioméricas de diferentes compostos.

Aromas: uma infinita possibilidade de combinação

Os cinco sentidos humanos são tradicionalmente descritos

pelo tato, visão, audição, paladar e olfato (Bensmaia & Manfredi, 2012; Daly *et al.*, 2012; Doty, 2012; Feher, 2012a, 2012b), sendo este último responsável pela identificação do odor e do aroma.

O odor é a resposta de compostos voláteis na via orthonasal após cheirar um alimento (Moon *et al.*, 2014; Secundo *et al.*, 2014). Por outro lado, o aroma constitui-se como a percepção de voláteis na via retronasal a partir da cavidade bucal quando o alimento está no interior da boca.

Assim, considerando que a percepção de sabor é a resposta integrada de substâncias voláteis aliadas às não voláteis, atribuídas ao gosto (amargo, ácido, doce, salgado, umami) e demais sensações (adstringência, pungência, refrescância), os compostos de aroma são determinantes para o estabelecimento de uma extensa quantidade de sabores de diferentes alimentos (Manley, 2011). Tal fato pode ser constatado pela

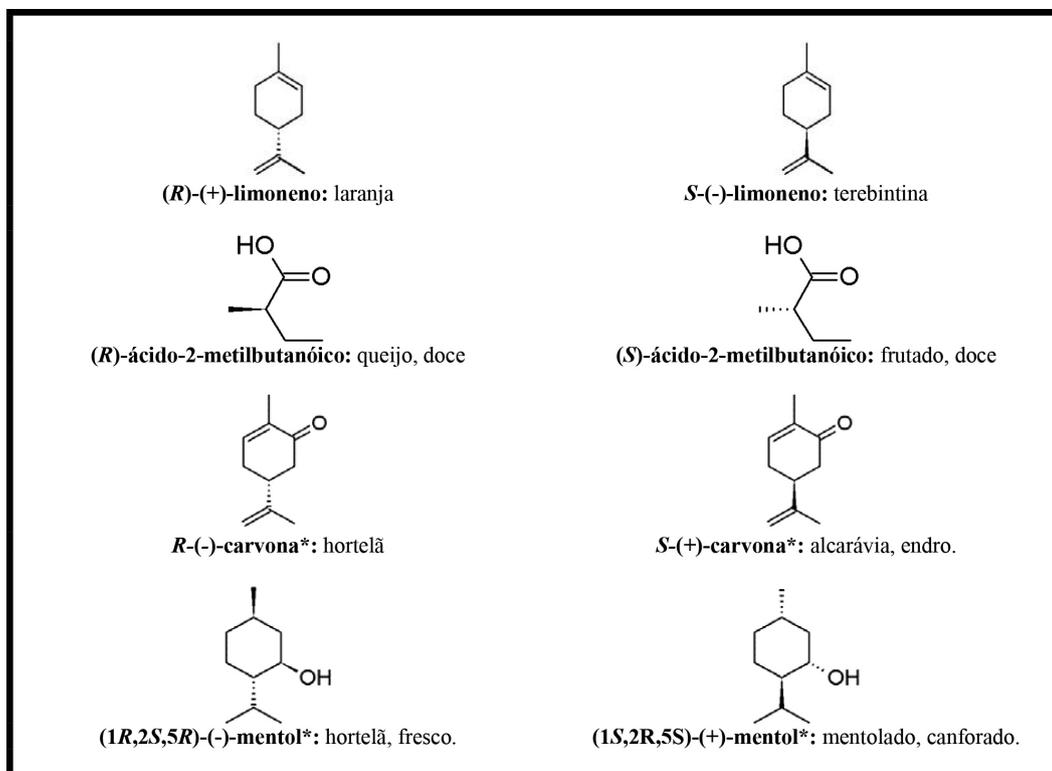


Figura 6: Impacto do isomerismo óptico na percepção de diferentes compostos de aroma (*compostos marcados com asterisco são monoterpênicos). Adaptado de: Baser & Demirci (2007).

virtual “ausência” de percepção de sabor na presença de congestão nasal, a qual prejudica a identificação do sabor dos alimentos (Cardello & Wise, 2008). Contudo, apesar da importância dos aromas nos atributos sensoriais de diferentes produtos, é importante destacar que esses compostos voláteis não conferem nenhuma função nutricional ou vitamínica aos mesmos (Baines, 2007).

Desse modo, os aromas são bastante complexos e constituem-se de uma família bastante extensa de voláteis. Apresentam como características gerais: (i) moléculas iguais ou menores a 300 Daltons; (ii) demonstram caráter hidrofóbico e baixa polaridade (Jackson, 2002), (iii) além de serem capazes de ativar os receptores olfativos. Ao mesmo tempo, mostram-se potentes, apresentando um limiar de detecção sensorial (*threshold*) da ordem de ppm (mg L^{-1} ou mg kg^{-1}), ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$ ou $\mu\text{g kg}^{-1}$) e até ppt (ng L^{-1} ou ng kg^{-1}) (Jeleń *et al.*, 2012; Siegmund, 2015). Outro ponto também bastante interessante acerca do limiar de detecção está diretamente relacionado à matriz (Tabela 4) e a estrutura da molécula, de forma que mesmo isômeros podem apresentar diferenças. No último caso, por exemplo, o *threshold* da (4*S*)-(+)-carvona (aroma de alcarávia) é de 600 ppb enquanto que da (4*R*)-(-)-carvona (aroma de hortelã) é de 43 ppb (Margetts, 2005).

Tabela 4: Influência da matriz no *threshold* de alguns compostos de aroma (Belitz *et al.*, 2009).

Composto de aroma	Matriz	
	Água (ppm)	Cerveja (ppm)
<i>n</i> -butanol	0,5	200
3-metilbutanol	0,25	70
dimetilsulfeto	0,00033	0,05
(<i>E</i>)-2-nonenal	0,00008	0,00011

A complexidade dos compostos de aromas é reforçada pelo fato de que a concentração (Tabela 5) ou a combinação de compostos voláteis são capazes de produzir aromas característicos completamente diferentes. Assim, considerando que já foram descritos mais de 11.000 compostos voláteis em alimentos (VCF *Online*) - muitos deles importantes compostos de aroma - é possível perceber que a combinação de diferentes voláteis individuais pode conferir uma quantidade quase infinita de notas aromáticas (Siegmund, 2015).

Café, vinho e cerveja são produtos que ilustram

Tabela 5: Percepção aromática dependente da concentração para o 2-*trans*-nonenal.

Concentração de 2- <i>trans</i> -nonenal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Percepção aromática
0,2	Plástico
0,4 - 2	Madeira
8-40	Óleo
≈ 1000	Pepino

claramente a inesgotável possibilidade dessas combinações. Isso porque o aroma característico de cada um desses produtos está relacionado à interação simultânea de centenas de compostos voláteis já identificados para cada um desses produtos, o que caracteriza o aroma de tais produtos como “complexos” (Sunarharum *et al.*, 2014; Praet *et al.*, 2012; Webb & Muller, 1972). Em contrapartida, alguns produtos apresentam uma única molécula, denominada “composto de impacto”, cujo aroma remete à identidade da matriz, conforme os exemplos apresentados na Tabela 6 (Jackson, 2002).

Aromas: métodos de obtenção

As vias de obtenção de aromas são basicamente três: (i) extração da natureza; (ii) síntese química ou (iii) via biotecnológica (Molina *et al.*, 2015) (Figura 7).

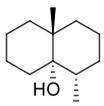
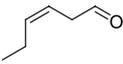
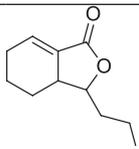
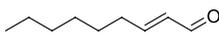
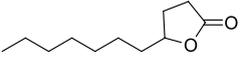
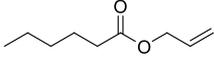
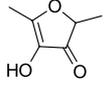
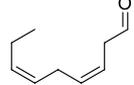
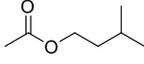
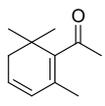
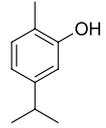
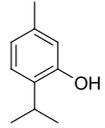
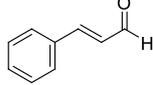
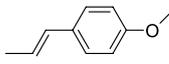
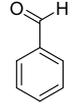
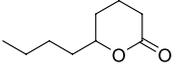
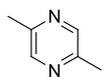
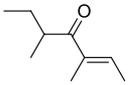
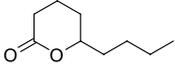
A extração de compostos de aromas diretamente da natureza apresenta como características marcantes o baixo rendimento de produto, o alto custo, além de demonstrarem forte dependência de fatores sazonais, climáticos e políticos. Além disso, em função da atividade de extração, pode implicar em problemas ecológicos (Zhou *et al.*, 2014). A extração da essência de baunilha, contendo vanilina como composto de impacto, ilustra bem esse cenário. Isso porque, para a produção de 1 kg de essência de baunilha, estima-se que sejam necessários cerca de 500 kg de favas da orquídea *Vanilla planifolia* (Gallage & Møller, 2015) (Figura 8).

A rota de produção química (vide exemplo para a vanilina na Figura 9), apesar de apresentar rendimento satisfatório, apresenta como desvantagem principal a reduzida regio-seletividade, produzindo misturas racêmicas que alteram substancialmente a percepção do aroma desejado para determinado produto (vide Figura 6). Além disso, quando aromas sintéticos são utilizados, os mesmos só podem ser descritos como “aroma artificial” ou “aroma idêntico ao natural”, diminuindo o apelo mercadológico dos produtos aos quais eles são adicionados (Akacha & Gargouri, 2014).

Em se tratando da via biotecnológica, a obtenção de aroma é feita a partir da utilização de enzimas isoladas, culturas de células ou micro-organismos (vide exemplo na Figura 10), que podem ser usados como culturas em crescimento, células imobilizadas, células em repouso (*resting cells*) ou em sistemas multifásicos (fase aquosa contendo biocatalisador e fase orgânica contendo substratos/produtos). Os produtos obtidos por esse método podem ser rotulados como “naturais” e em geral apresentam maior pureza enantiomérica em função da capacidade enantiosseletiva apresentada por sistemas biológicos (Waché & Dijon, 2013; Pacheco & Damasio, 2010). Esta ferramenta também é considerada mais ambientalmente amigável (Felipe *et al.*, 2017).

Tais processos biotecnológicos podem ocorrer por dois modos distintos: (i) síntese *de novo* e (ii) biotransformação (Marriott, 2012). A síntese *de novo*, termo originário do Latim, significa síntese “do zero”, “do início”. Essa rota de obtenção apresenta um produto final constituído comumente

Tabela 6: Exemplos de compostos de impacto de alguns alimentos.

Vegetais				
				
dimetilsulfeto (repolho)	geosmina (beterraba)	(Z)-3-hexenal (tomate fresco)	Sedanolídeo (aipo)	(E)-2-nonenal (pepino)
Frutas				
				
γ -undelactona (pêssego)	alil caproato (abacaxi)	furaneol (morango)	(Z,Z)-3,6-nona- dienal (melan- cia)	iso-amil acetato (banana)
Ervas, especiarias e temperos				
				
safranal (açafraão)	carvacrol (orégano)	timol (tomilho)	<i>trans</i> -cinal- deído (canela)	anetol (anis)
Oleaginosas				
				
benzaldeído (amêndoas)	γ -nonalactona (coco)	2,5-Dimetil-pirazina (amen- doim)	5-Metil-2-hep- ten-4-ona (avelã)	δ -decalactona (coco)

Adaptado de: McGorin, 2002.

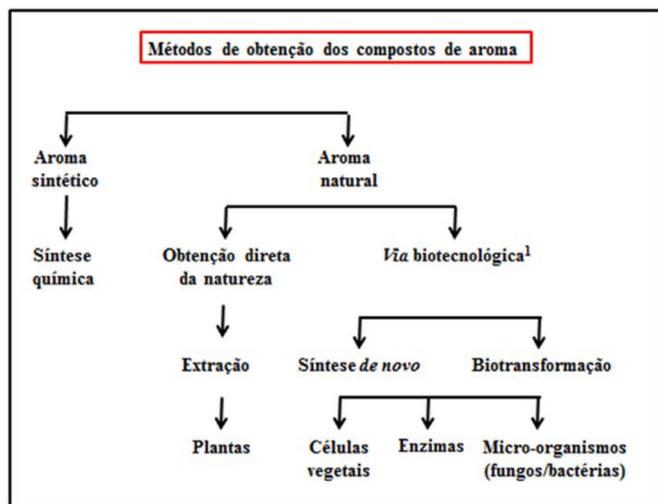


Figura 7: Métodos de obtenção dos compostos de aroma. ¹É natural, desde que o precursor também o seja.

de vários compostos de aroma, obtidos por vias metabólicas complexas, a partir de meio de cultura simples e sem a adição especial de substratos ao meio (Gallage & Møller, 2015). Entretanto, a produção biotecnológica de aromas por esse método costuma ser prejudicada em função da reduzida concentração de produto obtida ($< 100 \text{ mg L}^{-1}$), bem como

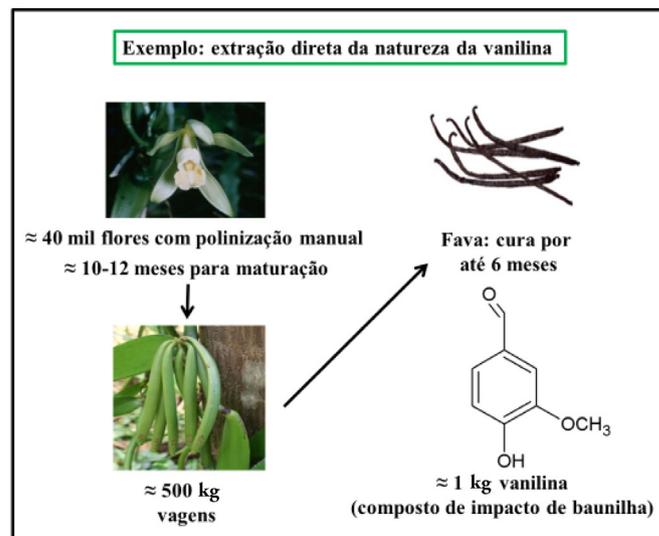
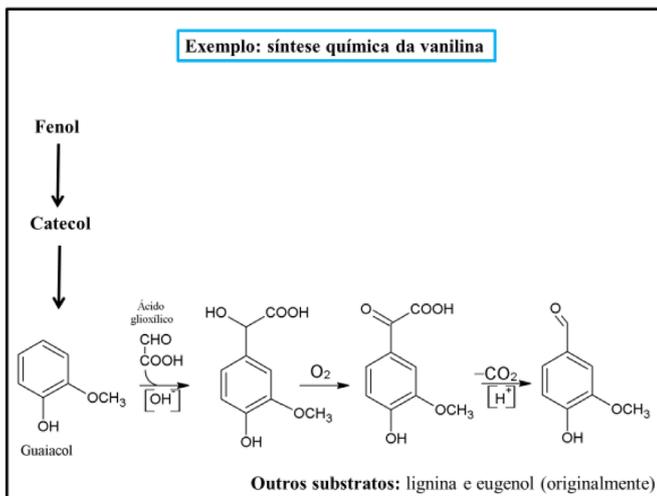


Figura 8: Método de obtenção da vanilina por extração direta da natureza. Adaptado de: Gallage & Møller, 2015; Rao & Ravishankar, 2000. **FONTE DAS IMAGENS:** Wikimedia Commons.

pelas dificuldades enfrentadas no processo de purificação considerando a complexidade da amostra.

Por outro lado, os processos de biotransformação são caracterizados pela adição de precursores ou intermediários



Fonte: Rao e Ravishankar (2000).

Figura 9: Uma das rotas de obtenção por síntese química da vanilina (Rao & Ravishankar, 2000).

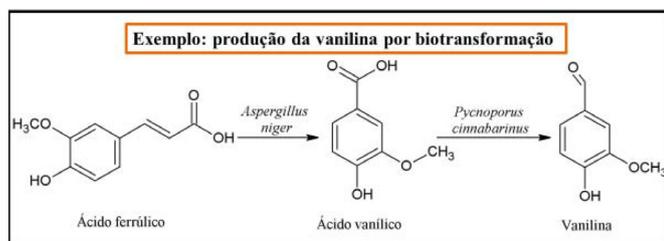


Figura 10: Uma das rotas de obtenção por via biotecnológica da vanilina: biotransformação (Paterson, 2010).

aos substratos de cultivos para a biossíntese de um determinado composto de aroma (Hegazy *et al.*, 2015). Atualmente, em função das características desse processo anteriormente destacada, a biotransformação tem sido amplamente descrita na literatura científica como um método bastante versátil e promissor para a obtenção de inúmeros insumos de alto valor agregado, como compostos de aromas e fármacos (Cao *et al.*, 2015). No primeiro caso, a biotransformação de terpenos destaca-se como uma importante estratégia para a obtenção de aromas naturais (Molina *et al.*, 2013).

Contudo, a obtenção de bioaromas por via biotecnológica é diretamente afetada por fatores reacionais, como a composição e a característica do meio de cultivo, a concentração do substrato e os parâmetros de processo (temperatura, agitação e aeração). Assim, apesar dos avanços recentes nesta área, alguns desafios ainda devem ser solucionados, principalmente no que diz respeito à biotransformação de terpenos, sendo os mais significativos: (i) acentuada volatilidade do substrato e do produto; (ii) importante grau de toxicidade do micro-organismo pela adição de substratos precursores e (iii) inviabilização da produção em função do reduzido rendimento de produto. Dessa forma, estudos

Considerando o tema aqui abordado foi possível vislumbrar que alcenos naturais, como os terpenos e terpenoides, apresentam relevante importância na química dos aromas. Esses últimos, apesar de não apresentarem função nutritivo-vitamina, são imprescindíveis para a determinação do sabor dos alimentos.

mais direcionados devem ser desenvolvidos de forma a tornar possível o escalonamento da produção biotecnológica de terpenos em compostos voláteis de relevante interesse industrial (Molina *et al.*, 2013).

Considerados os desafios anteriormente mencionados, frente aos bioprocessos empregados na produção de bioaromas, a engenharia genética tem se mostrado uma ferramenta de inegável importância. De fato, apesar de ser um instrumento que requer inúmeros estudos experimentais e domínio para “engenheirar” o metabolismo de determinados micro-organismos de interesse, a manipulação genética tem contribuído de forma significativa nesse campo científico e, possivelmente, irá adquirir cada vez mais espaço em função das possibilidades abertas pela mesma (Otte & Hauer, 2015; Cho *et al.*, 2014).

Portanto, as rotas de produção de aromas por via biotecnológica abrem precedentes para inúmeros estudos científicos, apresentando assim, um cenário bastante otimista para a obtenção de patentes e novos processos tecnológicos (Elman & Zhang, 2014; Ferguson & Kaundinya, 2014; Wu & Huanng, 2014).

Aplicação do tema no ensino de química

Diante do exposto, é possível inferir que o professor poderá utilizar do conteúdo aqui abordado para trabalhar de maneira contextualizada com os alunos sobre as seguintes temáticas: (i) Química orgânica: apesar de os terpenos não se tratarem diretamente de uma função química, essa classe agrega as principais funções da química orgânica (hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, ácidos, éteres); (ii) Isomerismo óptico: diferenças químicas bastante sutis (enantiômeros) podem apresentar propriedades biológicas (ex.: aroma, potencial farmacológico) muito distintas; (iii) Levantar argumentos, mostrando que a

Biologia pode auxiliar no ensino da Química: considerando que os sistemas biológicos atuam de forma seletiva para os diferentes enantiômeros e que os processos químicos dificilmente conseguem discernir estes isômeros, processos microbiológicos têm sido utilizados na síntese de diversos compostos de interesse, como fármacos e aromas; (iv) Regra do isopreno e

“blocos químicos de construção”: relacionar a estrutura dos terpenos à regra do isopreno e, com isso, explicar de forma lúdica como a natureza pode construir moléculas mais complexas a partir de “blocos de construção” simples, de forma análoga a brincadeiras de crianças, como no caso dos blocos de montar do tipo LEGO®.

Considerações finais

Considerando o tema aqui abordado foi possível vislumbrar que alcenos naturais, como os terpenos e terpenoides,

apresentam relevante importância na química dos aromas. Esses últimos, apesar de não apresentarem função nutritivo-vitáminica, são imprescindíveis para a determinação do sabor dos alimentos. Por fim, foram apresentados os principais métodos de obtenção de aroma, dado pela síntese química e produção biotecnológica. Em se tratando da produção a partir de catalisadores biológicos, apesar dos desafios inerentes, essa área da pesquisa tem se desenvolvido continuamente com claras perspectivas futuras.

Referências

AKACHA, N. B.; GARGOURI, M., 2014. Microbial and enzymatic technologies used for the production of natural aroma compounds: Synthesis, recovery modeling, and bioprocesses. *Food and Bioproducts Processing*, v. 94, p. 675–706, 2015.

BAINES, D., 2007. Flavouring substances: from chemistry and carriers to legislation. *Modifying Flavour in Food*. Elsevier, 2007. p. 11-41.

BAŞER, K.H.C.; DEMIRCI, F. Chemistry of Essential Oils. In: BERGER, R.G. (ed.). *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Springer Science & Business Media, 2007. Ch. 4, p. 75-76.

BAŞER, K.H.C.; DEMIRCI, F. Chemistry of Essential Oils. In: BERGER, R.G. (ed.). *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Springer Science & Business Media, 2007. Ch. 4, p.47.

BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. *Food Chemistry*. 4th revised and extended Edition, 2009.

BENSMAIA, S., MANFREDI, L. In: RAMACHANDRAN, V.S. (ed). 2° Ed. The sense of touch. *Encyclopedia of Human Behavior*. Londres: Elsevier, 2012. v. 3.

CAO, H., CHEN, X., JASSBI, A.R., XIAO, J. Microbial biotransformation of bioactive flavonoids. *Biotechnology Advances*, v. 33, n° 1, p. 214–223, 2015.

CARDELLO, A. V., WISE, P.M. Taste, smell and chemesthesis in product experience. In: SCHIFFERSTEIN, H. N. J.; HEKKERT, P. (ed.). *Product Experience*. Elsevier, 2015. Chap. 4, p. 91-131.

CHO, C., CHOI, S.Y., LUO, Z.W., LEE, S.Y., 2014. Recent advances in microbial production of fuels and chemicals using tools and strategies of systems metabolic engineering. *Biotechnology Advances*, v. 33, n° 7, p. 1455-1466, 2015.

CORREIA, S. J.; DAVID, J. M.; DA SILVA, E. P.; DAVID, J. P.; LOPES, L. M. X.; GUEDES, L. M. S. Flavonóides, norisoprenóides e outros terpenos das Folhas de *Tapirira guianensis*. *Química Nova*. v. 31, n° 8, p. 2056-2059, 2008.

DALY, B.P., DALY, M.P., MINNITI, N., DALY, J.M. In: RAMACHANDRAN, V.S. (ed). 2° Ed. Sense of taste (Effect on behavior). *Encyclopedia of Human Behavior*. Londres: Elsevier, 2012. v. 3.

DE MARTINO, L.; NAZZARO, F.; MANCINI, E.; DE FEO, V. In: PREEDY, V. R.; WATSON, R. R.. (ed). 1° Ed. Essential oils from Mediterranean Aromatic Plants. *The Mediterranean Diet: An Evidence-Based Approach*. Londres: Elsevier, 2014. Chap. 58, p. 649-661.

DEWICK, P.M. The biosynthesis of C5-C25 terpenoid compounds. *Nat. Prod. Rep.* v. 19, n° 2, p. 181–222, 2002.

Lorena de Oliveira Felipe (lorenaob@gmail.com) Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Mestre em Ciências, com área de concentração em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável. Ambas as formações pela Universidade Federal de São João delRei - Campus Alto Paraopeba. Ouro Branco, MG – BR. **Juliano Lemos Bicas** (bicas@unicamp.br) Bacharel em Engenharia de Alimentos (Unicamp), doutor em Ciência de Alimentos, com área de concentração em Bioquímica de Alimentos (Unicamp) e pós-doutorado pela Universidade de Wageningen (Holanda). Atualmente é professor do Departamento de Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp. Campinas, SP – BR.

DOTY, R.L. In: RAMACHANDRAN, V.S. (ed). 2° Ed. Sense of smell. *Encyclopedia of Human Behavior*. Londres: Elsevier, 2012. v. 3.

DVORA, H., KOFFAS, M.A.G. In: McNeil, B.; Archer, D.; Giavasis, I.; Harvey, L.. (ed). 1° Ed. Microbial production of flavonoids and terpenoids. *Microbial Production of Food Ingredients, Enzymes and Nutraceuticals*. Cambridge: Elsevier, 2013. Chap. 10, p. 234-261.

ELMAN, G.J., ZHANG, J.Z. In: SHIMASAKI, C. (ed). 1° Ed. Intellectual property protection strategies for biotechnology innovations. *Biotechnology Entrepreneurship: Starting, Managing, and Leading Biotech Companies*. Oxford: Elsevier, 2014. Chap. 15, p. 227-255.

ESCHENMOSER, A., ARIGONI, D. Revisited after 50 Years: The “Stereochemical Interpretation of the Biogenetic Isoprene Rule for the Triterpenes.” *Helvetica Chimica Acta*. v. 88, n° 12, p. 3011–3050, 2005.

FARKAS, J., MOHÁCSI-FARKAS, C. In: MOTAJERMI, Y. (ed). 1° Ed. Safety of foods and beverages: spices and seasonings. *Encyclopedia of Food Safety*. Volume 3: Foods, Materials, Technologies and Risks. Elsevier, 2014. p. 324-330.

FEHER, J.a. 1° Ed. Hearing. *Quantitative Human Physiology: An Introduction*. Elsevier, 2014. Unit 4, Chap. 4.7, p. 370-385.

FEHER, J.b. 1° Ed. Vision. *Quantitative Human Physiology: An Introduction*. Elsevier, 2014. Unit 4, Chap. 4.8, p. 386-400.

FELIPE, L. O.; OLIVEIRA, A. M.; BICAS, J. L. Bioaromas – Perspectives for sustainable development. *Trends in Food Science & Technology*. v. 62, p. 141-153, 2017.

FERGUSON, S.M., KAUNDINYA, U.S. In: SHIMASAKI, C. (ed). 1° Ed. Licensing the Technology: Biotechnology Commercialization Strategies Using University and Federal Labs. *Biotechnology Entrepreneurship: Starting, Managing, and Leading Biotech Companies*. Oxford: Elsevier, 2014. Chap. 14, p. 185-205.

FRAGA, B.M., 2011. Natural sesquiterpenoids. *Natural Products Reports*. v. 29, n° 11, p. 1334-1366, 2012.

GALLAGE, N.J., MØLLER, B.L. Vanillin–Bioconversion and Bioengineering of the Most Popular Plant Flavor and Its De Novo Biosynthesis in the Vanilla Orchid. *Molecular Plant*. v. 8, n° 1, p. 40–57, 2015.

HANSON, J.R. Diterpenoids of terrestrial origin. *Natural Products Reports*. v. 30, n° 10, p. 1346-1356, 2013.

HARTMANN, T. From waste products to ecochemicals: fifty years research of plant secondary metabolism. *Phytochemistry*. v. 68, n° 22-24, p. 2831-2846, 2007.

HEGAZY, M.-E.F., MOHAMED, T.A., ELSHAMY, A.I., MOHAMED, A.-E.-H.H., MAHALEL, U.A., REDA, E.H., SHAHEEN, A.M., TAWFIK, W.A., SHAHAT, A.A., SHAMS,

K.A., ABDEL-AZIM, N.S., HAMMOUDA, F.M. Microbial biotransformation as a tool for drug development based on natural products from mevalonic acid pathway: A review. *Journal of Advanced Research*. v. 6, n° 1, p. 17-33, 2015.

HILL, R.A., CONNOLLY, J.D. Triterpenoids. *Natural Products Reports*. v. 29, n° 7, p. 780-818, 2012.

JACKSON, R.S. 1° Ed. Olfactory Sensations. *Wine Tasting: A Professional Handbook*. Elsevier, 2002. Chap. 3, p. 39-78.

JELENÍ, H.H., MAJCHER, M., DZIADAS, M. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. *Analytica Chimica Acta*. v. 738, p. 13-26, 2012.

KITAOKA, N., LU, X., YANG, B., PETERS, R. J. The Application of Synthetic Biology to Elucidation of Plant Mono-, Sesqui-, and Diterpenoid Metabolism. *Molecular Plant*. v. 8, n° 1, p. 6-16, 2015.

KRIVORUCHKO, A., NIELSEN, J. Production of natural products through metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae*. *Current Opinion in Biotechnology*. v. 35, p. 7-15, 2015.

LIMA, L. M.; FRAGA, C. A. M.; BARREIRO, E. J. O Renascimento de um Fármaco: talidomida. *Química Nova*. v. 24, n° 5, p. 683-688, 2001.

LOOMIS, W. D.; CROTEAU, R. In: STUMPF, P. K. (ed). Biochemistry of Terpenoids. *Lipids: Structure and Function: The Biochemistry of Plants*. Elsevier, 2014. Volume 4, Chap. 13, p. 364-410.

LUTFI, M.; ROQUE, N. F. Histórias de Eugênicas. *Química Nova na Escola*. v. 36, n° 4, p. 252-260, 2014.

MAIA, J. G.; ANDRADE, E. H. Database of the Amazon aromatic plants and their essential oils. *Química Nova*. v. 32, n° 3, p. 595-622, 2009.

MANLEY, D. 4° Ed. Flavours, spices and flavour enhancers as biscuit ingredients. *Manley's Technology of Biscuits, Crackers and Cookies, Manley's Technology of Biscuits, Crackers and Cookies*. Elsevier, 2011. Chap. 17, p. 216-222.

MARGETTS, J. Aroma Chemicals V: Natural Aroma Chemicals. In: ROWE, D. (ed.). 1° Ed. *Chemistry and Technology of Flavours and Fragrances*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2005. Ch. 8, p. 175.

MARRIOTT, R. In: BAINES, D.; SEAL, R. (ed). 1° Ed. Natural flavourings from green chemistry for foods and beverages. *Natural Food Additives, Ingredients and Flavourings*. Elsevier, 2012. Chap. 12, p. 260-276.

MCGORRIN, R. J. Character Impact Compounds: Flavors and Off-Flavors in Foods. Disponível em: < <https://www.coursero.com/file/8544541/ImpactCompound/>>. Acessado em: 24. Jan. 2016.

MCMURRY, J. 7° Ed. *Química Orgânica - Combo*. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 1344 p.

MENDES-PINTO, M.M. Carotenoid breakdown products the—norisoprenoids—in wine aroma. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. v. 483, n° 2, p. 236-245, 2009.

MOLINA, G., BUTION, M.L., BICAS, J.L., DOLDER, M.A.H., PASTORE, G.M. Comparative study of the bioconversion process using R-(+)- and S-(-)-limonene as substrates for *Fusarium oxysporum* 152B. *Food Chemistry*. v. 174, p. 606-613, 2015.

MOLINA, G.; BICAS, J. L.; MORAES, E. A.; MARÓSTICA JR., M.; PASTORE, G. M. In: TUOHY, M. G. (ed). 1° Ed. Recent Developments and Industrial Perspectives in the Microbial Production of Bioflavors. *Applications of Microbial Engineering*. CRC Press, 2013. Chap. 5, p. 122-157.

MOON, C., JUN YOO, S., SOO HAN, H. In: AMINOFF, M. J.; DAROFF, R. B. (ed). 2° Ed. Smell. *Encyclopedia of the Neurological Sciences*. Elsevier, 2014. p. 216-220.

OTTE, K.B., HAUER, B. Enzyme engineering in the context of novel pathways and products. *Current Opinion in Biotechnology*. v. 35, p. 16-22, 2015.

PACHECO, S. M. V.; DAMASIO, F. Vanilina: Origem, Propriedades e Produção. *Química Nova na Escola*. v. 32, n° 4, p. 215-219, 2010.

PATERSON, D. Vanilla: natural or not? In: *Chemistry Education in New Zealand*, 2010. Disponível em: <http://nzic.org.nz/chemed-nz/issue-archive/ChemEdNZ_Jan10_Paterson1.pdf>. Acessado em: 14. Jan. 2016.

PAVARINI, D. P.; LOPES, N. P. A Ecologia Química e a Biossíntese dos Terpenos Voláteis das “Arnicas-da-Serra” (*Lychnophora* spp.). *Revista Virtual de Química*. v. 8, n° 1, p. 242-261, 2016.

PRAET, T., VAN OPSTAELE, F., JASKULA-GOIRIS, B., AERTS, G., DE COOMAN, L. Biotransformations of hop-derived aroma compounds by *Saccharomyces cerevisiae* upon fermentation. *Cerevisia*. v. 36, n° 4, p. 125-136, 2012.

RAO, S. R.; RAVISHANKAR, G. A. Vanilla flavour: production by conventional and biotechnological routes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. v. 80, n° 3, p. 289-304, 2000.

RAVINDRA, N.S., KULKARNI, R.N. Essential oil yield and quality in rose-scented geranium: Variation among clones and plant parts. *Scientia Horticulturae*. v. 184, p. 31-35, 2015.

SCARANO, F.; GUIMARÃES, A.; DA SILVA, J. M. Lead by example. *Nature*. v. 486, p. 25-26, 2012.

SCOTT, R.P.W. In: WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE, C. (ed). 2° Ed. Essential Oils. *Encyclopedia of Analytical Science*. Elsevier, 2005. p. 554-561.

SECUNDO, L., SNITZ, K., SOBEL, N.. The perceptual logic of smell. *Current Opinion in Neurobiology*. v. 25, p. 107-115, 2014.

SIEGMUND, B. In: PARKER, J. K.; ELMORE, J. S.; METHVEN, L. (ed). Biogenesis of aroma compounds: flavour formation in fruits and vegetables. *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages*. Elsevier, 2015. Chap. 7, p. 127-149.

SOUZA, F.V.M., DA ROCHA, M.B., DE SOUZA, D.P., MARÇAL, R.M. (-)-Carvone: antispasmodic effect and mode of action. *Fitoterapia*. v. 85, p. 20-24, 2013.

STRUB, D.J., BALCERZAK, L., NIEWIADOMSKA, M., KULA, J., SIKORA, M., GIBKA, J., LOCHYŃSKI, S. Stereochemistry of terpene derivatives. Part 8: synthesis of novel terpenoids from (1S,4R)- and (1R,4S)-fenchone and their comparative odour characteristics. *Tetrahedron: Asymmetry*. v. 25, n° 13-14, p. 1038-1045, 2014.

SUNARHARUM, W.B., WILLIAMS, D.J., SMYTH, H.E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. *Food Research International*. v. 62, p. 315-325, 2014.

VCF Online. Disponível em: < <http://www.vcf-online.nl/VcfHome.cfm>>. Acessado em: 24. Jan. 2016.

VIEGAS JÚNIOR, C. Terpenos com atividade inseticida: uma alternativa para o controle químico de insetos. *Química Nova*. v. 26, n° 3, p. 390-400, 2003.

WACHÉ, Y., DIJON, A. In: MCNEIL, B.; ARCHER, D.; GIAVASIS, I.; HARVEY, L. (ed). Microbial production of food flavours. *Microbial Production of Food Ingredients, Enzymes and Nutraceuticals*. Elsevier, 2013. Chap. 8, p. 175-193.

WEBB, A.D., MULLER, C.J. Volatile Aroma Components of Wines and Other Fermented Beverages. *Advances in Applied Microbiology*. v. 15, p. 75–146, 1972.

Wikimedia Commons. Disponível em: < <https://commons.wikimedia.org/>>. Acessado em: 24. Jan. 2016.

WU, C.-W., HUANG, K.-H. Global entrepreneurship and innovation in management. *Journal of Business Research*. v. 68,

n° 4, p. 743–747, 2015.

YUAN, H., ZHANG, J., NAGESWARAN, D., Li, L. Carotenoid metabolism and regulation in horticultural crops. *Nature Review: Horticulture Research*. v. 2, 11 p., 2015.

ZHOU, J., DU, G., CHEN, J. Novel fermentation processes for manufacturing plant natural products. *Current Opinion in Biotechnology*. v. 25, p. 17-23, 2014.

Abstract: *Terpenes, aromas and the chemistry of natural compounds.* This article aims to address the importance of terpenes (natural alkenes) in the chemistry of aroma compounds. Although the terpenes are not a chemical function, this class of compounds includes the main functions (alcohols, hydrocarbons, phenols, etc.) so that the members of that group have a chemical structure following the “isoprene rule”. Such compounds are present in many essential oils, which makes them important to the aroma of many natural products. In this sense, the main routes for the production of aroma compounds (chemical synthesis, direct extraction from nature and biotechnology) will be disclosed and exemplified. In summary, this article discusses the interdisciplinary aspects between biology and chemistry, especially with regard to the selective production of aroma compounds (mainly terpenes) by biotechnology.

Keywords: terpenes, aromas, isomerism.