



**307 UFC CATIVO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
Escola de Licenciatura e Pedagogia

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

**Frutas tropicais do Nordeste Brasileiro:  
estudo fitoquímico, potencial antioxidante e  
composição mineral**

**Tese de Doutorado**

**Maria Mozarina Beserra Almeida**

**Fortaleza – Ceará  
2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

**Frutas tropicais do Nordeste Brasileiro:  
estudo fitoquímico, potencial antioxidante e  
composição mineral**

**Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação  
em Química Orgânica, como requisito para a obtenção do Grau de Doutor  
em Química Orgânica.**

**Aluna: Maria Mozarina Beserra Almeida**

**Orientadora: Profa. Dra. Telma Leda Gomes de Lemos  
Co-orientadora: Profa. Dra. Ângela Martha Campos Arriaga**

**Fortaleza – Ceará  
2008**

BCT U F C C A T I V O

A 95701  
R 13918501  
547  
A449f

A449f Almeida, Maria Mozarina Beserra  
Frutas tropicais do Nordeste Brasileiro [manuscrito] : estudo fitoquímico, potencial antioxidante e composição mineral / Maria Mozarina Beserra Almeida  
231 f. : il. color. ; enc.

Orientadora: Telma Leda Gomes de Lemos  
Co-orientadora: Ângela Martha Campos Arriaga  
Área de concentração: Química Orgânica  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008

1. Triterpenos 2. Fenólicos 3. Vitamina C I. Lemos, Telma Leda Gomes de (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Curso de Química Orgânica III. Título

CDD 547

Esta Tese foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Orgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

---

Maria Mozarina Beserra Almeida

TESE APROVADA EM: 04/07/2008

EXAMINADORES:

---

Profª. Dra. Telma Leda Gomes de Lemos (orientadora)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Profª. Dra. Mary Anne Sousa Lima  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof. Dr. Manoel Andrade Neto  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Profª. Dra. Selene Maia de Moraes  
Universidade Estadual do Ceará - UECE

---

Prof. Dr. Raimundo Braz Filho  
Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, proteção e presença real em minha vida, pela oportunidade de enxergar outra face da grandeza da Sua obra e pela abertura de um novo caminho.

Ao meu marido Roberto José F. de Castro, pela dedicação incansável, pela paciência gigantesca, pelo apoio e amor incondicionais; e, ainda, por colaborar de forma tão intensa e valiosa na confecção e apresentação dessa Tese.

Aos meus filhos Vitor Roberto de A. Castro e Ana Lídia de A. Castro, os maiores presentes recebidos de Deus, e à minha mãe, Carmozina B. Almeida, pelo tempo que deixei de lhes dedicar.

Em especial à Profa. Dra. Telma Leda Gomes de Lemos, exemplo de dedicação e trabalho, não só pela constante orientação, mas pela competência, coragem, amizade e confiança em mim depositada.

À Universidade Federal do Ceará, através do Depto. de Química Analítica e Físico-Química, pela concessão do afastamento das minhas atividades acadêmicas, sem o qual seria impossível a realização deste estudo. Nesse sentido agradeço a todos os professores desse Depto., pelo apoio e compreensão, em especial aos amigos Maria de Fátima G. Lopes, Antonio Carlos Magalhães, Simone da Silveira S. Borges e Maria Goretti de V. Silva.

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, enquanto diretor do Centro de Ciências da UFC, pelo empenho e compromisso na manutenção do meu afastamento das atividades docentes dessa Universidade.

Ao Prof. Dr. Raimundo Braz-Filho (UENF-RJ), exemplo de competência e humildade, pela colaboração na elucidação estrutural de várias substâncias.

À Profa. Dra. Ângela Martha C. Arriaga, pelo incentivo, ensinamentos, confiança, amizade e apoio irrestrito, sempre que necessário.

Aos Profs. Mary Anne S. Lima, Marcos Carlos de Mattos e Maria da Conceição F. de Oliveira, pelos ensinamentos, carinho e atenção.

Aos demais professores do Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica, por todos os conhecimentos transmitidos, seriedade e dedicação, especialmente aos Profs. Otilia D. L. Pessoa, Francisco José Q. Monte, Manoel Andrade Neto, Gilvandete M. P. Santiago, Ronaldo F. do Nascimento e Maria Goretti de V. Silva.

À amiga Profa. Dra. Regina Célia M. de Paula, pelo incentivo, afeto, atenção, disponibilização do equipamento de GPC e valiosa colaboração na elucidação estrutural do polímero isolado. Também ao Dr. João Batista A. da Silva Júnior, pelo empenho na realização da análise de GPC.

Aos amigos colaboradores do Depto. de Tecnologia de Alimentos da UFC:

Prof. Dr. Geraldo Arraes Maia – obrigada pela acolhida, competência, disponibilidade e importante contribuição em uma etapa desse trabalho.

Dr. Paulo Henrique M. Sousa – obrigada pelo empenho, competência e colaboração irrestrita, imprescindíveis, nas análises de atividade antioxidante e composição mineral.

Giovana M. Prado – obrigada pela dedicação, responsabilidade e apoio na realização das análises de antocianinas, fenólicos e ácido ascórbico.

Aos amigos Maria Luciana Fonseca, Elder S. Ferro e ao Prof. Dr. Carlos Emanuel C. Magalhães (UECE), pelo apoio incondicional e importante auxílio na análise dos minerais.

Ao Leonardo C. Tavares, pela agradável convivência, enquanto aluno de Iniciação Científica, e por sua disponibilidade e ajuda no isolamento de muitas substâncias.

Ao Prof. Dr. Edilberto da R. Silveira, pela obtenção dos espectros de RMN e, em especial, ao Glauber S. Bezerra, à Luciana L. Machado e ao Aluísio M. da Fonseca, pela realização dos experimentos com esse equipamento.

Ao João Sammy N. de Souza, Francisco Artur e Silva Filho, João Carlos C. Assunção e Luciana M. Bertini, pela dedicação na obtenção dos espectros de massas e infravermelho.

Aos meus grandes amigos de Pós-Graduação pelos alegres momentos partilhados, em especial a:

Allana Kellen L. dos Santos – sua amizade e carinho foi uma das minhas principais forças!!!

Fátima M. Nunes – seu apoio foi fundamental, e sua amizade, afeto e escuta, imprescindíveis!!

Glauber S. Bezerra – suas risadas descontraídas, disponibilidade em ajudar sempre e amizade sincera foram muito valiosas!!

Luciana L. Machado – sua presteza e colaboração em tudo que era solicitado ajudaram muito a tornar mais leve o grande desafio!!!

João Sammy N. de Souza – valeram as horas em sua companhia, muitas vezes nos finais de semana, fazendo plaquinhas e colunas!!!

Aos colegas do curso, pelos bons momentos, apoio e companheirismo: Irineu Albuquerque, Luciana Bertini, Ayla Bizerra, Hélcio dos Santos, Maria da Conceição Lobo, Délcio Dias, Aluísio da Fonseca, João Carlos Assunção, Jefferson Lima, Bartolomeu Barros Filho, Jackson Vasconcelos, Francisco Artur e Silva Filho, Cristiane Pinto, Antônia Pimenta, Renata Mendonça, Rose Jane Albuquerque, Grazielle Malcher, Mônica Araújo, Gizelle Vieira, Leopoldina Veras, Leonardo Alves, Noberto Bezerra, Rivelino Cavalcante, Walber Henrique Ribeiro, Davina Camelo, Henrique Luciano, Tasso Gabriel Coelho, Daniel Araújo, Alexandre Praxedes, Adonay Loiola, Leônia Gonzaga e Jeanny Maciel.

Ao Prof. Edson P. Nunes, do Herbário Prisco Bezerra da UFC, e Francisca S. Cavalcanti, pela identificação botânica das espécies estudadas.

Aos funcionários Raimunda Cassiano de Moraes (Mundinha), Laurilane Bandeira (Lana), Célia de Sena e Paulo R. de Andrade (Sr. Paulo) pela colaboração constante.

Ao bibliotecário Hamilton Tabosa, da Biblioteca de Ciências e Tecnologia da UFC, pela prontidão e agilidade na correção das referências bibliográficas.

Aos casais amigos da Equipe de Nossa Senhora: Ivanda e Edglê Vitoriano, Silvia e Junior Araruna, Delanie e Augusto Andrade, Socorro e Márcio Ribeiro da Cunha e ao Padre José Antero Floriano, pelo incentivo, apoio e escuta em todos os momentos dessa caminhada.

Aos órgãos financiadores, CNPq, CAPES e FUNCAP.

## RESUMO

O Brasil tem grande importância no mercado de frutas, porém há escassez de dados acerca da composição das frutas tropicais brasileiras, principalmente daquelas produzidas no Nordeste. Este trabalho descreve o estudo do conteúdo mineral e do potencial antioxidante de onze frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro: *Ananas comosus* (L.) Merr. (abacaxi), *Annona muricata* L. (graviola), *Annona squamosa* L. (ata, pinha), *Artocarpus integrifolia* L. (jaca), *Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth. (murici), *Carica papaya* L. (mamão), *Hancornia speciosa* Gomes (mangaba), *Manilkara zapota* (L.) P. Royen (sapoti), *Spondias purpurea* L. (serigüela), *Spondias tuberosa* Arruda Câmara (umbu) e *Tamarindus indica* L. (tamarindo). As espécies *M. zapota*, *S. tuberosa* e *B. crassifolia* foram selecionadas também para realização de investigação fitoquímica, enfocando o isolamento e a caracterização de metabólitos especiais, bem como a análise do perfil de ácidos graxos. Da polpa fresca dos frutos de *M. zapota*, foram isolados: triterpenos (3-*O*-acetil- $\alpha$ -amirina e 3-*O*-acetil- $\beta$ -amirina, 3-*O*-acetil-lupeol, 3-*O*-hexanoil- $\alpha$ -amirina e 3-*O*-hexanoil- $\beta$ -amirina, 3 $\beta$ -hidroxiurs-12-eno e 3 $\beta$ -hidroxiolean-12-eno), carboidrato (D-glicose), ciclitol (*proto*-quercitol) e um polímero [poli(1,4-*trans*-isopreno)]. De *S. tuberosa*, foram obtidos os seguintes constituintes: um esteróide ( $\beta$ -sitosterol), um carboidrato (D-glicose) e uma mistura de ácidos graxos (ácidos hexadecanóico e heneicosenóico). Os metabólitos especiais isolados de *B. crassifolia* foram: uma mistura binária de triterpenos (ácido 3 $\beta$ -hidroxiurs-12-en-28-óico e ácido 3 $\beta$ -hidroxiolean-12-en-28-óico) e um flavonóide (3,5,7,3',4'-pentaidroxiflavona). O estudo da composição dos ácidos graxos contidos nas polpas de *S. tuberosa* e *B. crassifolia* revelou a presença de constituintes majoritários semelhantes: ácido palmítico e oléico. Já na polpa de *M. zapota*, os principais compostos identificados foram os ácidos palmítico, esteárico e oléico. A investigação da porção lipídica contida nas sementes indicou ser o ácido oléico a substância majoritária em *M. zapota* e *S. tuberosa*, enquanto em *B. crassifolia* destacou-se o ácido linoléico como o principal constituinte. A avaliação da atividade antioxidante e suas correlações com os conteúdos de fenólicos, ácido ascórbico e antocianinas foi realizada *in vitro*, usando os sistemas DPPH e ABTS. Os resultados revelaram que, de modo geral, o consumo de frutas tropicais do Nordeste do Brasil pode ser benéfico à saúde, por proporcionar suprimento de antioxidantes naturais, principalmente no caso da mangaba (*Hancornia speciosa*) e do murici (*Byrsonima crassifolia*). O conteúdo de fenólicos mostrou correlação

positiva com a capacidade antioxidante investigada. Entretanto não foi observada esta correlação em relação aos teores de vitamina C e antocianinas. Paralelamente, determinaram-se macro e microminerais das onze frutas tropicais estudadas. Os minerais Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Se e Ni foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica, Na e K por fotometria de chama e P por método colorimétrico. Os resultados indicaram que o tamarindo pode ser considerado excelente fonte de Mg, Cu e K, além de boa fonte em Ca, P, Fe e Se. Dentre os minerais avaliados nas frutas estudadas, K apresentou o maior conteúdo, seguido pelo Ca e Mg. Ata, graviola, sapoti e murici são boas fontes de dois ou mais desses minerais. Portanto, sugere-se o consumo dos frutos tropicais estudados, como auxiliares na reposição de nutrientes minerais.

Palavras-chave: Frutas tropicais. Estudo fitoquímico. Triterpenos. Ácidos graxos. Fenólicos. Vitamina C. Atividade antioxidante. Minerais.



## ABSTRACT

Brazil has great importance in the fruits market, however, data about the composition of Brazilian tropical fruits, mainly of those produced on Northeast, is scarce. This work reports the investigation of mineral content and antioxidant potential of eleven tropical fruits cultivated in the Northeast of Brazil: *Ananas comosus* (L.) Merr. (pineapple), *Annona muricata* L. (soursop), *Annona squamosa* L. (sweetsop), *Artocarpus integrifolia* L. (jackfruit), *Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth. (murici), *Carica papaya* L. (papaya), *Hancornia speciosa* Gomes (mangaba), *Manilkara zapota* (L.) P. Royen (sapodilla), *Spondias purpurea* L. (ciruela), *Spondias tuberosa* Arruda Camara (umbu) and *Tamarindus indica* L. (tamarind). The species *M. zapota*, *S. tuberosa* and *B. crassifolia* were selected to conduct a phytochemical study focusing on the isolation and characterization of special metabolites, as well as the analysis of the profile of fatty acids. The following substances were isolated from the fresh pulp of *M. zapota*: triterpenes (3-*O*-acetyl- $\alpha$ -amyrin and 3-*O*-acetyl- $\beta$ -amyrin, 3-*O*-acetyl-lupeol, 3-*O*-hexanoyl- $\alpha$ -amyrin and 3-*O*-hexanoyl- $\beta$ -amyrin, 3 $\beta$ -hydroxyurs-12-ene and 3 $\beta$ -hydroxyolean-12-ene), carbohydrate (D-glucose), cyclitol (*proto*-quercitol) and a polymer [poly(1,4-*trans*-isoprene)]. The constituents obtained from *S. tuberosa* were: a steroid ( $\beta$ -sitosterol), a carbohydrate (D-glucose) and a mixture of fatty acids (hexadecanoic and heneicosenoic acids). The special metabolites isolated from *B. crassifolia* were: a binary mixture of triterpenes (3 $\beta$ -hydroxyurs-12-en-28-oic acid and 3 $\beta$ -hydroxyolean-12-en-28-oic acid) and a flavonoid (3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavone). The study of the composition of fatty acids contained in the pulps of *S. tuberosa* and *B. crassifolia* revealed the presence of similar major constituents: palmitic and oleic acids. The main compounds identified in the pulp of *M. zapota* were palmitic, stearic and oleic acids. The investigation of lipids contained in seeds indicated oleic acid as the major substance in *M. zapota* and *S. tuberosa*, while in *B. crassifolia* the main detected constituent was the linoleic acid. The evaluation of antioxidant activity and its correlation with phenolics, vitamin C and anthocyanins contents was studied *in vitro*, using both antioxidant systems DPPH and ABTS. The results reveal that, overall, the consumption of tropical fruits from the Northeast of Brazil may deliver great health benefits by supplying natural antioxidants, standing out mainly the fruits mangaba (*Hancornia speciosa*) and murici (*Byrsonima crassifolia*). Phenolics content showed positive correlations with the investigated antioxidant capacity. However, this correlation was not observed when

examining vitamin C and anthocyanins contents. Additionally, the macro- and micro-minerals of the eleven tropical fruits studied were determined. The minerals Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Se and Ni were analyzed by atomic absorption spectrophotometry, Na and K by flame photometry and P by the colorimetric method. The results indicated that tamarind is a rich source of all minerals available, being excellent source of Mg, Cu and K, in addition to good source of Ca, P, Fe and Se. Among the minerals evaluated in the studied fruits, K presented the highest content, followed by Ca and Mg. Sweetsop, soursop, sapodilla and murici are good sources of two or more of these minerals. Therefore, the consumption of the studied tropical fruits is suggested as an assistant on the reposition of mineral nutrients.

**Keywords:** Tropical fruits. Phytochemical study. Triterpenes. Fatty acids. Phenolics. Vitamin C. Antioxidant activity. Minerals.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Consumo <i>per capita</i> (Kg/habitante/ano) de frutas frescas em alguns países. Fonte: IBRAF (ANUÁRIO, 2007).....	26
<b>Figura 2</b> – Pólos Frutícolas do Brasil. Fonte: Embrapa (ANUÁRIO, 2002) .....	27
<b>Figura 3</b> – Fotografias da espécie <i>Manilkara zapota</i> , em seu habitat natural, com destaque para flor e frutos .....	32
<b>Figura 4</b> – Fotografias da espécie <i>Spondias tuberosa</i> Arruda Câmara, em seu habitat natural, com destaque para folhas, inflorescência e frutos .....	35
<b>Figura 5</b> – Fotografias da espécie <i>Byrsonima crassifolia</i> , em seu habitat natural, com destaque para inflorescência e frutos.....	38
<b>Figura 6</b> – Ocorrência das classes de substâncias isoladas nos últimos 30 anos no gênero <i>Manilkara</i> (Achras) .....	62
<b>Figura 7</b> – Ocorrência das classes de substâncias isoladas nos últimos 30 anos no gênero <i>Spondias</i> .....	62
<b>Figura 8</b> – Ocorrência das classes de substâncias isoladas nos últimos 30 anos no gênero <i>Byrsonima</i> .....	63
<b>Figura 9</b> – Número de publicações relativas aos gêneros estudados por intervalos de 5 anos (1977-2006).....	64
<b>Figura 10</b> – Estrutura do 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) (132).....	67
<b>Figura 11</b> – Estrutura do [2,2'-azino-bis (ácido 3-etil-benzotiazolino-6-sulfonato)] (ABTS) (133).....	67
<b>Figura 12</b> – Estrutura dos padrões Trolox e ácido ascórbico .....	67
<b>Figura 13</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de SA-1.....	73
<b>Figura 14</b> – Espectro de RMN <sup>1</sup> H (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de SA-1 .....	73
<b>Figura 15</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C-BB (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de SA-1.....	74
<b>Figura 16</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de SA-1 .....	74
<b>Figura 17</b> – Mapa de correlação heteronuclear <sup>1</sup> H – <sup>13</sup> C a uma ligação – HMQC (CDCl <sub>3</sub> ) de SA-1.....	75
<b>Figura 18</b> – Mapa de correlação heteronuclear <sup>1</sup> H – <sup>13</sup> C a longa distância – HMBC (CDCl <sub>3</sub> ) de SA-1.....	75
<b>Figura 19</b> – Cromatograma de GPC para SA-1 isolado de <i>Manilkara zapota</i> .....	76
<b>Figura 20</b> – Gráfico de log M <i>versus</i> volume de eluição (mL) para padrões de poliestireno .....	77
<b>Figura 21</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de SA-2 .....	82
<b>Figura 22</b> – Espectro de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de SA-2 .....	82
<b>Figura 23</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C-BB (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de SA-2.....	83

<b>Figura 24</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-2</b> .....	83
<b>Figura 25</b> – Expansão do espectro (15,78 – 41,76 ppm) de $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-2</b> .....	84
<b>Figura 26</b> – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de <b>SA-2</b> .....	84
<b>Figura 27</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de <b>SA-3</b> .....	89
<b>Figura 28</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-3</b> .....	89
<b>Figura 29</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-3</b> .....	90
<b>Figura 30</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-3</b> .....	90
<b>Figura 31</b> – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de <b>SA-3</b> .....	91
<b>Figura 32</b> – Representação de alguns acoplamentos a longa distância ( $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ – HMBC) de <b>SA-4</b> (135, 136) .....	93
<b>Figura 33</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de <b>SA-4</b> .....	95
<b>Figura 34</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	95
<b>Figura 35</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	96
<b>Figura 36</b> – Expansão do espectro (47,83 – 14,14 ppm) RMN $^{13}\text{C}$ -BB ° (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	96
<b>Figura 37</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	97
<b>Figura 38</b> – Expansão do espectro (59,26 – 16,97 ppm) de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	97
<b>Figura 39</b> – Mapa de correlação homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H}$ – COSY ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	98
<b>Figura 40</b> – Mapa de correlação heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ a uma ligação – HMQC ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	98
<b>Figura 41</b> – Mapa de correlação heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ a uma ligação – HMQC ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	99
<b>Figura 42</b> – Mapa de correlação heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ a longa distância – HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	99
<b>Figura 43</b> – Mapa de correlação heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ a longa distância – HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	100
<b>Figura 44</b> – Mapa de correlação heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ a longa distância – HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4</b> .....	100
<b>Figura 45</b> – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de <b>SA-4</b> .....	101
<b>Figura 46</b> – Representação de alguns acoplamentos observados no mapa de correlação homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H}$ – COSY de <b>SA-5</b> .....	103
<b>Figura 47</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de <b>SA-5</b> .....	106
<b>Figura 48</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-5</b> .....	106
<b>Figura 49</b> – Expansão do espectro (3,41 – 3,89 ppm) de de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-5</b> .....	107
<b>Figura 50</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-5</b> .....	107
<b>Figura 51</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-5</b> .....	108

<b>Figura 52</b> – Mapa de correlação homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H} - \text{COSY}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-5</b> .....	108
<b>Figura 53</b> – Mapa de correlação heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ a uma ligação – <b>HMQC</b> ( $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-5</b> .....	109
<b>Figura 54</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de <b>SA-5Ac</b> .....	111
<b>Figura 55</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-5Ac</b> .....	111
<b>Figura 56</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-5Ac</b> .....	112
<b>Figura 57</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT $135^\circ$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-5Ac</b> .....	112
<b>Figura 58</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de <b>SA-6</b> .....	115
<b>Figura 59</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-6</b> .....	115
<b>Figura 60</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-6</b> .....	116
<b>Figura 61</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT $135^\circ$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-6</b> .....	116
<b>Figura 62</b> – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de <b>SA-6</b> .....	117
<b>Figura 63</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de <b>SA-7</b> .....	120
<b>Figura 64</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-7</b> .....	120
<b>Figura 65</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-7</b> .....	121
<b>Figura 66</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT $135^\circ$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-7</b> .....	121
<b>Figura 67</b> – Expansão do espectro (15,58 – 59,29 ppm) RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-7</b> .....	122
<b>Figura 68</b> – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de <b>SA-7</b> .....	122
<b>Figura 69</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de <b>CJ-1</b> .....	127
<b>Figura 70</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>CJ-1</b> .....	127
<b>Figura 71</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>CJ-1</b> .....	128
<b>Figura 72</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT $135^\circ$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>CJ-1</b> .....	128
<b>Figura 73</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de <b>CJ-2</b> .....	131
<b>Figura 74</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>CJ-2</b> .....	132
<b>Figura 75</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>CJ-2</b> .....	132
<b>Figura 76</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT $135^\circ$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>CJ-2</b> .....	133
<b>Figura 77</b> – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de <b>CJ-2</b> .....	133
<b>Figura 78</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de <b>MUR-1</b> .....	138
<b>Figura 79</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de <b>MUR-1</b> .....	138
<b>Figura 80</b> – Expansão do espectro (0,88 – 3,49 ppm) RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de <b>MUR-1</b> .....	139
<b>Figura 81</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de <b>MUR-1</b> .....	139
<b>Figura 82</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT $135^\circ$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de <b>MUR-1</b> .....	140
<b>Figura 83</b> – Expansão do espectro (16,06 – 56,65 ppm) RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT $135^\circ$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de <b>MUR-1</b> .....	140

<b>Figura 84</b> – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de <b>MUR-1</b> .....	141
<b>Figura 85</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de <b>MUR-1Ac</b> .....	144
<b>Figura 86</b> – Espectro de RMN <sup>1</sup> H (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de <b>MUR-1Ac</b> .....	144
<b>Figura 87</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C-BB (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de <b>MUR-1Ac</b> .....	145
<b>Figura 88</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de <b>MUR-1Ac</b> .....	145
<b>Figura 89</b> – Expansão do espectro (55,49 – 15,59 ppm) de RMN <sup>13</sup> C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de <b>MUR-1Ac</b> .....	146
<b>Figura 90</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de <b>MUR-2</b> .....	149
<b>Figura 91</b> – Espectro de RMN <sup>1</sup> H (500 MHz, MeOD) de <b>MUR-2</b> .....	150
<b>Figura 92</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C-BB (125 MHz, MeOD) de <b>MUR-2</b> .....	150
<b>Figura 93</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C-DEPT 135° (125 MHz, MeOD) de <b>MUR-2</b> .....	151
<b>Figura 94</b> – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de <b>MUR-2</b> .....	151
<b>Figura 95</b> – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da polpa de <i>M. zapota</i> .....	155
<b>Figura 96</b> – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da semente de <i>M. zapota</i> .....	155
<b>Figura 97</b> – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da polpa de <i>S. tuberosa</i> ...	156
<b>Figura 98</b> – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da semente de <i>S. tuberosa</i> .....	156
<b>Figura 99</b> – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da polpa de <i>B. crassifolia</i> .....	157
<b>Figura 100</b> – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da semente de <i>B. crassifolia</i> .....	157
<b>Figura 101</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido dodecanóico (láurico).....	158
<b>Figura 102</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido tetradecanóico (mirístico).....	158
<b>Figura 103</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido 9(Z)-hexadecenóico (palmitoléico) .....	158
<b>Figura 104</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido hexadecanóico (palmítico) ....	159
<b>Figura 105</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido heptadecanóico (margárico) ..	159
<b>Figura 106</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido 9(Z), 12(Z)-octadecadienóico (linoléico).....	159
<b>Figura 107</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido 9(Z)-octadecenóico (oléico) ..	160
<b>Figura 108</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido octadecanóico (esteárico) .....	160
<b>Figura 109</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido 9(Z), 12(Z)-nonadecadienóico .....	160
<b>Figura 110</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido 11(Z)-eicosenóico (gondóico).....	161
<b>Figura 111</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido eicosanóico (araquídico).....	161
<b>Figura 112</b> – Espectro de massas do éster metílico do ácido docosanóico (behêmico).....	161

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> – Estruturas dos constituintes químicos identificados nas espécies de <i>Manilkara</i> .....	44
<b>Quadro 2</b> – Estruturas dos constituintes químicos identificados nas espécies de <i>Spondias</i> .....	51
<b>Quadro 3</b> – Estruturas dos constituintes químicos identificados nas espécies de <i>Byrsonima</i> .....	58
<b>Quadro 4</b> – Propostas de fragmentações no espectrômetro de massas para <b>SA-2</b> .....	85
<b>Quadro 5</b> – Propostas de fragmentações no espectrômetro de massas para <b>SA-4</b> .....	101
<b>Quadro 6</b> – Propostas de fragmentações no espectrômetro de massas para <b>SA-7</b> .....	123
<b>Quadro 7</b> – Estruturas dos componentes da mistura binária identificada para <b>CJ-2</b> e os respectivos deslocamentos químicos de hidrogênio ( $\delta_H$ ) e carbono ( $\delta_C$ ) .....	131
<b>Quadro 8</b> – Estruturas dos constituintes químicos isolados de <i>Manilkara zapota</i> .....	210
<b>Quadro 9</b> – Estruturas dos constituintes químicos isolados de <i>Spondias tuberosa</i> .....	211
<b>Quadro 10</b> – Estruturas dos constituintes químicos isolados de <i>Byrsonima crassifolia</i> .....	211

## LISTA DE FLUXOGRAMAS

<b>Fluxograma 1</b> – Isolamento de SA-1, SA-2, SA-3 e SA-4 da polpa dos frutos de <i>Manilkara zapota</i> .....	188
<b>Fluxograma 2</b> – Isolamento de SA-5 e SA-6 do extrato etanólico da polpa dos frutos de <i>Manilkara zapota</i> .....	189
<b>Fluxograma 3</b> – Isolamento de CJ-1, CJ-2 e CJ-3 a partir do extrato acetato de etila dos frutos de <i>Spondias tuberosa</i> .....	192
<b>Fluxograma 4</b> - Isolamento de MUR-1 e MUR-2 a partir do extrato etanólico dos frutos de <i>Byrsonima crassifolia</i> .....	194
<b>Fluxograma 5</b> – Método de obtenção de óleo fixo, ácidos graxos livres e ésteres metílicos da fração lipídica das sementes ou polpa de <i>M. zapota</i> ou <i>S. tuberosa</i> ou <i>B. crassifolia</i> .....	198



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Relação das espécies de <i>Manilkara</i> investigadas e seus respectivos constituintes químicos isolados .....	41
<b>Tabela 2</b> – Relação das espécies de <i>Spondias</i> investigadas e seus respectivos constituintes químicos isolados .....	48
<b>Tabela 3</b> – Relação das espécies de <i>Byrsonima</i> investigadas e seus respectivos constituintes químicos isolados .....	54
<b>Tabela 4</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (HMQC e HMBC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-1 (69)</b> , comparados com dados registrados na literatura para poli (1,4- <i>trans</i> -isopreno) (SILVA JÚNIOR, 2007) .....	72
<b>Tabela 5</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-2 (5 e 134)</b> , comparados com dados registrados na literatura para $\alpha$ - e $\beta$ -amirina (MAHATO; KUNDU, 1994) .....	81
<b>Tabela 6</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-3 (4)</b> , comparados com dados registrados na literatura para acetato de lupeol (SILVA et al., 1998) .....	88
<b>Tabela 7</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (HMQC e HMBC, $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-4 (135, 136)</b> , comparados com dados registrados na literatura para $\alpha$ - e $\beta$ -amirina (MAHATO; KUNDU, 1994) .....	94
<b>Tabela 8</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (HMQC, $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-5 (137)</b> , comparados com dados registrados na literatura para <i>proto</i> -quercitol (MACHADO; LOPES, 2005) .....	105
<b>Tabela 9</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ ) de <b>SA-6 (18a, 18b)</b> , comparados com dados registrados na literatura para $\alpha$ - e $\beta$ -D-glicose (WANG; FALKE; CHAN, 1986; POUCHERT; BEHNKE, 1993; ROSLUND et al., 2008) .....	114
<b>Tabela 10</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>SA-7 (33 e 34)</b> , comparados com dados registrados na literatura para $\alpha$ - e $\beta$ -amirina (MAHATO; KUNDU, 1994) .....	119
<b>Tabela 11</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>CJ-1 (9)</b> , comparados com dados registrados na literatura para $\beta$ -sitosterol (ALMEIDA, 2003) .....	126
<b>Tabela 12</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de <b>MUR-1 (8 e 89)</b> , comparados com dados registrados na literatura para ácido ursólico (ALVES et al., 2000) e ácido oleanólico (ARAÚJO, 2007) .....	137
<b>Tabela 13</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) de <b>MUR-1Ac (146 e 126)</b> , comparados com dados registrados na literatura para acetato do ácido ursólico e oleanólico (AHMAD; ATTA-UR-RAHMAN, 1994) .....	143

<b>Tabela 14</b> – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de <b>MUR-2 (97)</b> , comparados com dados registrados na literatura para quercetina (AGRAWAL, 1989).....	149
<b>Tabela 15</b> – Perfil de ácidos graxos (%) identificados no extrato hexânico da polpa e das sementes de <i>M. zapota</i> , <i>S. tuberosa</i> e <i>B. crassifolia</i> .....	154
<b>Tabela 16</b> – Atividade antioxidante dos extratos etanólicos e substâncias ativas nas frutas estudadas pelo método DPPH.....	164
<b>Tabela 17</b> – Nomes populares, científicos e famílias das espécies de frutas tropicais estudadas.....	165
<b>Tabela 18</b> – Resultados dos teores de Ácido ascórbico (AA), Antocianinas Totais (AT) e Fenólicos Totais (FT) das frutas tropicais estudadas <sup>a</sup> .....	168
<b>Tabela 19</b> – Resultados de atividade antioxidante em TEAC e VCEAC (usando ABTS e DPPH) das frutas tropicais estudadas <sup>a</sup> .....	169
<b>Tabela 20</b> – Coeficientes de correlação de Pearson entre os diferentes parâmetros de capacidade antioxidante (expressos em TEAC, usando ABTS e DPPH) e os conteúdos de ácido ascórbico, fenólicos e antocianinas, das frutas tropicais estudadas.....	172
<b>Tabela 21</b> – Teores de macrominerais em frutas tropicais do Nordeste Brasileiro e dados da literatura (USDA, 2007; LETERME et al., 2006).....	174
<b>Tabela 22</b> – Teores de microminerais em frutas tropicais do Nordeste Brasileiro e dados da literatura (USDA, 2007; LETERME et al., 2006).....	175
<b>Tabela 23</b> – Valores de Ingestão Diária Recomendada (IDR) de minerais (mg/dia ou $\mu\text{g}/\text{dia}$ ) para adultos e contribuição mineral para IDR (%) em relação a 100 g de frutas tropicais do Nordeste Brasileiro.....	176
<b>Tabela 24</b> – Correlação linear (r) entre concentrações de elementos nas frutas tropicais do Nordeste Brasileiro e nível de significância de correlação de acordo com análise de Pearson.....	178
<b>Tabela 25</b> – Relação das espécies estudadas com nº da exsicata, local e período da coleta.....	180
<b>Tabela 26</b> – Dados referentes à obtenção dos extratos hexânicos (óleos), umidade e rendimento da polpa e semente de <i>M. zapota</i> (sapoti), <i>S. tuberosa</i> (umbu) e <i>B. crassifolia</i> (murici).....	197
<b>Tabela 27</b> – Dados da quantidade de material utilizado para saponificação e da quantidade de ácidos graxos livres (g) e ésteres metílicos (g) obtidos das porções lipídicas de <i>M. zapota</i> (sapoti), <i>S. tuberosa</i> (umbu) e <i>B. crassifolia</i> (murici).....	199
<b>Tabela 28</b> – Condições operacionais utilizadas para a determinação de minerais em frutos tropicais estudados.....	206

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\delta$	Deslocamento químico em ppm
ABTS	[2,2'-azino-bis (ácido 3-etil-benzotiazolino-6-sulfonato)]
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	Butil-hidroxi-tolueno
CC	Cromatografia em Coluna
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CENAUREMN	Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
CGL-EM	Cromatografia Gás-Líquido acoplada a Espectrômetro de Massas
<b>CJ-1</b>	Sustância 1 isolada de <i>Spondias tuberosa</i> (umbu)
<b>CJ-2</b>	Sustância 2 isolada de <i>Spondias tuberosa</i> (umbu)
<b>CJ-3</b>	Sustância 3 isolada de <i>Spondias tuberosa</i> (umbu)
COSY	<i>CORrelation SpectroscopY</i>
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DPPH	2,2-difenil-1-picril-hidrazil
EAAC	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama
EAAFG	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
EAG	Equivalente de Ácido Gálico
EAM	Espectrofotometria de Absorção Molecular
EM	Espectrometria de Massas
FC	Fotometria de Chama
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
GP	Galato de Propila
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Correlation</i>
I.E	Impacto Eletrônico
IBRAF	Instituto Brasileiro de Frutas
IDR	Ingestão Diária Recomendada
IV	Infravermelho
M	Massa molar
<i>m/z</i>	Relação massa/carga
MAPA	Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento
<b>MUR-2</b>	Sustância 2 isolada de <i>Byrsonima crassifolia</i> (murici)
<b>MUR-1Ac</b>	Derivado acetilado da substância <b>MUR-1</b>

OMS	Organização Mundial de Saúde
r	Coefficiente de Correlação de Pearson
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN <sup>13</sup> C-BB	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 – <i>Broad Band</i>
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1
SA-1	Sustância 1 isolada de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti)
SA-2	Sustância 2 isolada de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti)
SA-3	Sustância 3 isolada de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti)
SA-4	Sustância 4 isolada de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti)
SA-5	Sustância 5 isolada de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti)
SA-5Ac	Derivado acetilado da substância SA-5
SA-6	Sustância 6 isolada de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti)
SA-7	Sustância 7 isolada de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti)
TBHQ	<i>Ter</i> -butil-hidroxi-quinona
TEAC	<i>Trolox Equivalent Antioxidant Capacity</i> (Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox)
TR	Tempo de Retenção
Trolox	Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
VCEAC	<i>Vitamin C equivalent antioxidant capacity</i> (Capacidade Antioxidante Equivalente à Vitamina C)

## SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE QUADROS

LISTA DE FLUXOGRAMAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 INTRODUÇÃO .....	25
2 CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS .....	30
2.1 Considerações botânicas sobre a família Sapotaceae, o gênero <i>Manilkara</i> e a espécie <i>Manilkara zapota</i> (L.) P. Royen.....	30
2.2 Considerações botânicas sobre a família Anacardiaceae, o gênero <i>Spondias</i> e a espécie <i>Spondias tuberosa</i> Arruda Câmara .....	33
2.3 Considerações botânicas sobre a família Malpighiaceae, o gênero <i>Byrsonima</i> e a espécie <i>Byrsonima crassifolia</i> .....	36
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	40
3.1 Constituintes químicos identificados nas espécies de <i>Manilkara</i> , <i>Spondias</i> e <i>Byrsonima</i> .....	40
3.2 Antioxidantes em frutas.....	65
3.3 Macro e microminerais presentes em frutas.....	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
4.1 Elucidações estruturais dos constituintes fixos de <i>Manilkara zapota</i> (L.) P. Royen, <i>Spondias tuberosa</i> Arruda Câmara e <i>Byrsonima crassifolia</i> (L.) Kunth .....	71
4.1.1 Constituintes químicos isolados dos frutos de <i>Manilkara zapota</i> (L.) P. Royen (sapoti) .....	71
4.1.1.1 Identificação estrutural de SA-1 (69).....	71
4.1.1.2 Identificação estrutural de SA-2 (5 e 134) .....	78
4.1.1.3 Identificação estrutural de SA-3 (4).....	86
4.1.1.4 Identificação estrutural de SA-4 (135 e 136) .....	91
4.1.1.5 Identificação estrutural de SA-5 (137).....	102
4.1.1.6 Identificação estrutural de SA-5Ac (138) .....	109
4.1.1.7 Identificação estrutural de SA-6 (18a, 18b).....	113
4.1.1.8 Identificação estrutural de SA-7 (33 e 34) .....	117
4.1.2 Constituintes químicos isolados dos frutos de <i>Spondias tuberosa</i> Arruda Câmara (umbu).....	124

4.1.2.1	Identificação estrutural de <b>CJ-1 (9)</b> .....	124
4.1.2.2	Identificação estrutural de <b>CJ-2 (56 e 145)</b> .....	129
4.1.2.3	Identificação estrutural de <b>CJ-3 (18a e 18b)</b> .....	134
4.1.3	Constituintes químicos isolados dos frutos de <i>Byrsonima crassifolia</i> (murici).....	135
4.1.3.1	Identificação estrutural de <b>MUR-1 (8 e 89)</b> .....	135
4.1.3.2	Identificação estrutural de <b>MUR-1Ac (146 e 126)</b> .....	141
4.1.3.3	Identificação estrutural de <b>MUR-2 (97)</b> .....	146
<b>4.2</b>	<b>Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais <i>Manilkara zapota</i> (sapoti), <i>Spondias tuberosa</i> (umbu) e <i>Byrsonima crassifolia</i> (murici)</b> .....	<b>152</b>
<b>4.3</b>	<b>Atividade antioxidante dos extratos e substâncias isoladas dos frutos de <i>Manilkara zapota</i>, <i>Spondias tuberosa</i> e <i>Byrsonima crassifolia</i></b> .....	<b>163</b>
<b>4.4</b>	<b>Propriedades antioxidantes de frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro</b>	<b>165</b>
4.4.1	Determinação dos teores de Fenólicos Totais (FT), Antocianinas Totais (AT) e Ácido Ascórbico (AA).....	167
4.4.2	Determinação dos teores de zinco e selênio.....	168
4.4.3	Atividade antioxidante, usando os métodos ABTS e DPPH, e suas correlações com os conteúdos de fenólicos, vitamina C e antocianinas .....	169
<b>4.5</b>	<b>Composição mineral das frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro</b> .....	<b>173</b>
<b>5</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>180</b>
<b>5.1</b>	<b>Coleta e identificação do material botânico</b> .....	<b>180</b>
<b>5.2</b>	<b>Métodos Cromatográficos</b> .....	<b>181</b>
5.2.1	Cromatografia de Adsorção em Coluna (CC).....	181
5.2.2	Cromatografia de Camada Delgada (CCD) .....	181
5.2.3	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	181
<b>5.3</b>	<b>Métodos Físicos</b> .....	<b>183</b>
5.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (IV) .....	183
5.3.2	Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H) e de Carbono-13 (RMN <sup>13</sup> C) .....	183
5.3.3	Espectrometria de Massas (EM) .....	184
5.3.4	Pontos de Fusão .....	184
<b>5.4</b>	<b>Isolamento dos constituintes químicos fixos dos frutos de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti)</b> .....	<b>185</b>
5.4.1	Obtenção dos extratos éter de petróleo, acetato de etila e isolamento de <b>SA-1</b> .....	185
5.4.2	Tratamento cromatográfico dos extratos éter de petróleo e acetato de etila: isolamento de <b>SA-2, SA-3 e SA-4</b> .....	185
5.4.3	Obtenção do extrato etanólico e isolamento de <b>SA-5 e SA-6</b> .....	186
5.4.4	Tratamento cromatográfico dos insaponificáveis da fração hexânica e isolamento do constituinte químico <b>SA-7</b> .....	187

<b>5.5</b>	<b>Isolamento dos constituintes químicos fixos dos frutos de <i>Spondias tuberosa</i> (umbu)</b> .....	190
5.5.1	Obtenção do extrato acetato de etila e isolamento de <b>CJ-1, CJ-2 e CJ-3</b> .....	190
<b>5.6</b>	<b>Isolamento dos constituintes químicos fixos dos frutos de <i>Byrsonima crassifolia</i> (murici)</b> .....	193
5.6.1	Obtenção do extrato etanólico e isolamento de <b>MUR-1 e MUR-2</b> .....	193
<b>5.7</b>	<b>Preparação de derivados</b> .....	195
5.7.1	Reação de acetilação de <b>SA-5</b> .....	195
5.7.2	Reação de acetilação de <b>MUR-1</b> .....	195
<b>5.8</b>	<b>Caracterização da composição química dos óleos fixos das polpas e das sementes de <i>Manilkara zapota</i> (sapoti), <i>Spondias tuberosa</i> (umbu) e <i>Byrsonima crassifolia</i> (murici)</b> .....	196
5.8.1	Obtenção dos ácidos graxos livres das polpas e das sementes de sapoti, umbu e murici .....	196
5.8.2	Obtenção dos ésteres metílicos das polpas e das sementes de sapoti, umbu e murici	197
<b>5.9</b>	<b>Atividade antioxidante dos extratos e substâncias isoladas dos frutos de <i>Byrsonima crassifolia</i>, <i>Manilkara zapota</i> e <i>Spondias tuberosa</i></b> .....	200
<b>5.10</b>	<b>Propriedades antioxidantes de frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro</b>	201
5.10.1	Preparação das amostras .....	201
5.10.2	Determinação da atividade antioxidante usando os métodos do ABTS e DPPH .....	201
5.10.3	Determinação dos Fenólicos Totais (FT).....	202
5.10.4	Determinação de Antocianinas Totais (AT) .....	203
5.10.5	Determinação de Ácido Ascórbico (AA).....	203
5.10.6	Determinação do conteúdo de Zn e Se.....	204
5.10.7	Análises estatísticas.....	204
<b>5.11</b>	<b>Avaliação de macro e microminerais nas frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro</b> .....	205
5.11.1	Tratamento das amostras.....	205
5.11.2	Determinações dos teores dos elementos minerais .....	205
5.11.3	Análises estatísticas.....	206
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	208
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	213
	<b>ANEXOS</b> .....	228

# Capítulo 1



# Introdução



100  
100  
100  
100

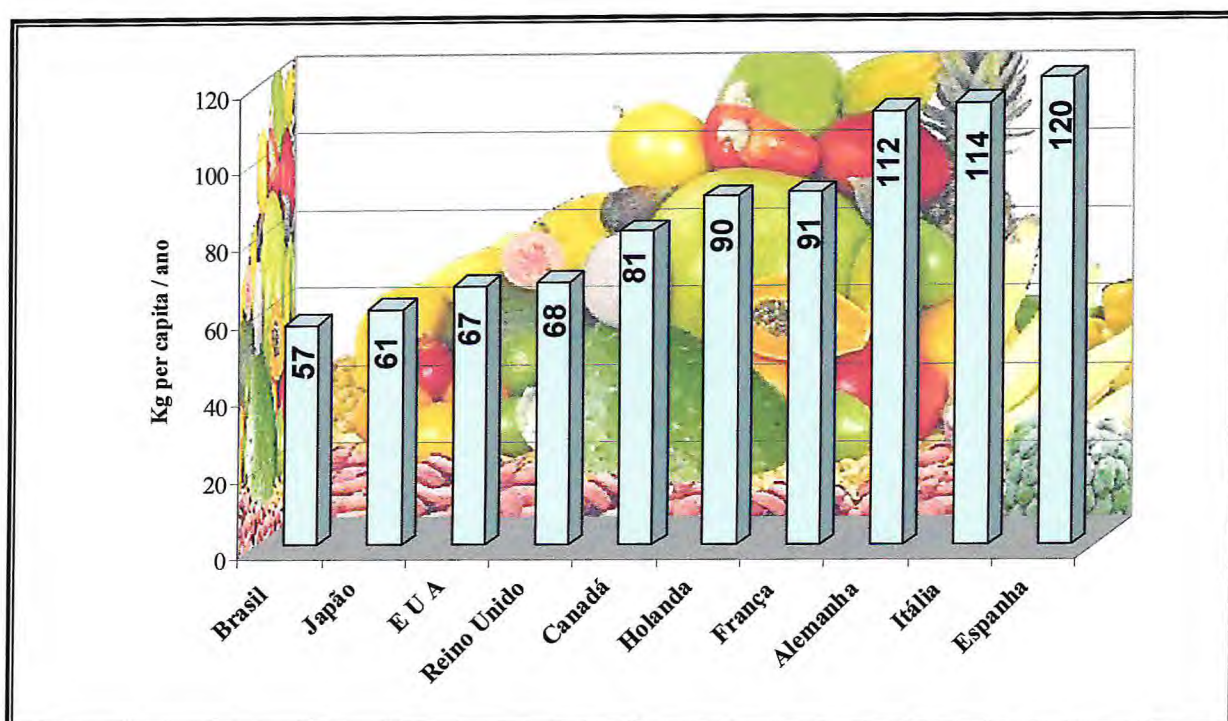


## 1 INTRODUÇÃO

Muitos problemas atuais de saúde estão relacionados aos padrões dietéticos assumidos pelos indivíduos. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a má nutrição — que inclui não apenas a subnutrição, mas também as deficiências específicas — e o excesso de ingestão de alimentos persistem em todos os países. Dados da OMS indicam que, enquanto 800 milhões de pessoas não chegam a cobrir suas necessidades básicas de energia e proteína, outro contingente de 600 milhões sofre com as conseqüências de uma alimentação inadequada. Portanto, a deficiência nutricional é uma das maiores preocupações para muitos países em desenvolvimento, necessitando atenção do ponto de vista da saúde pública. Estudos estabelecem que a ingestão regular de frutas e verduras diminui o risco de doenças cardiovasculares, câncer, diabetes e hipertensão (RIMM, 2002; LETERME et al., 2006). As frutas são consideradas fontes de vitaminas, carboidratos, carotenóides, substâncias fenólicas e minerais. Vários desses compostos, como carotenóides, vitamina C e E, flavonóides e alguns minerais, são conhecidos por prevenir danos oxidativos, reduzindo a produção de radicais livres e, por conseqüência, exercendo ação protetora contra a evolução de processos degenerativos que conduzem às doenças e ao envelhecimento precoce (MAHATTANATAWEE et al., 2006; MAIA; SOUSA; LIMA, 2007).

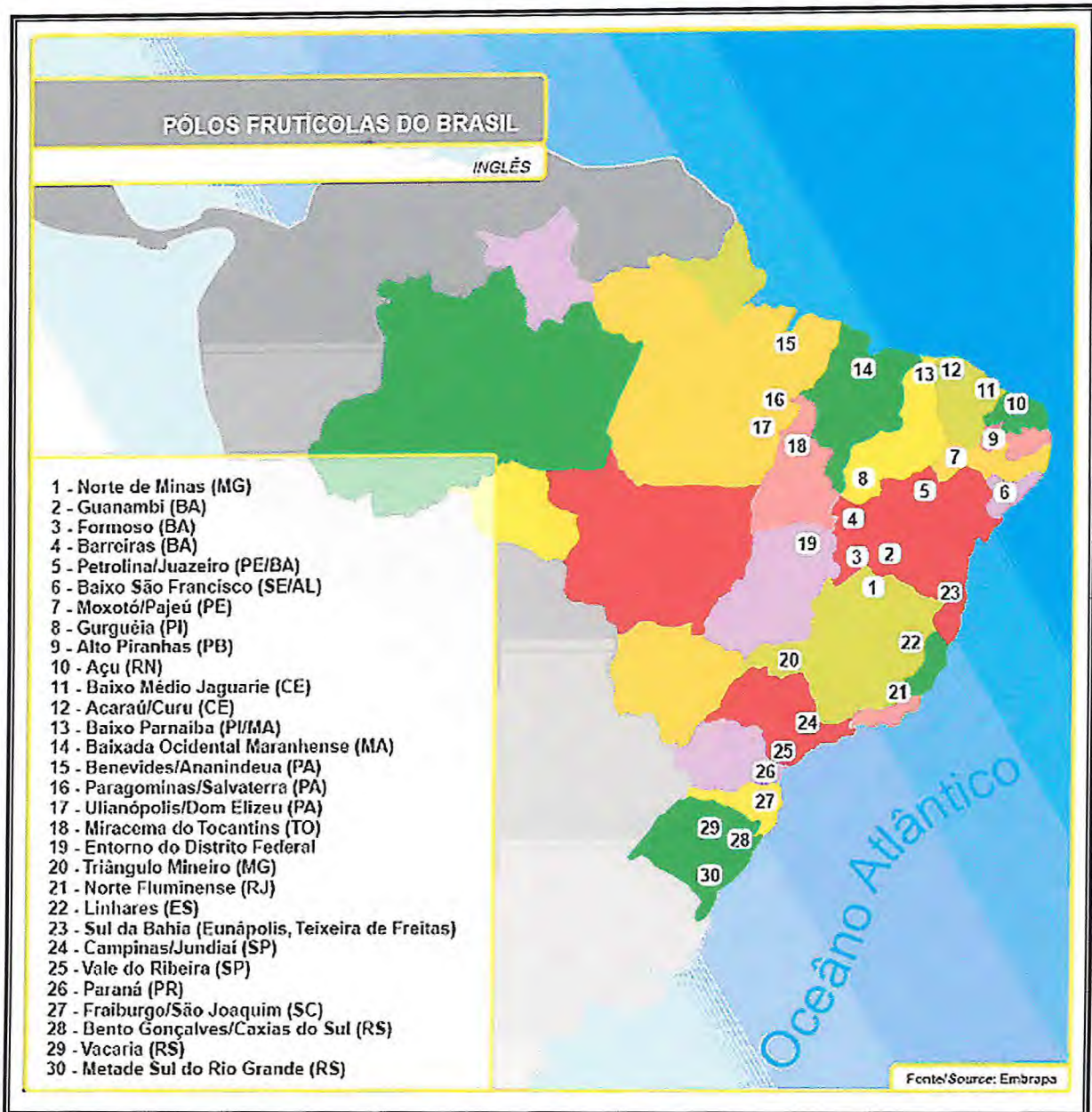
Vários países da América Latina possuem excelentes condições climáticas para o desenvolvimento da fruticultura. O mercado mundial de frutas frescas comercializa cerca de vinte bilhões de dólares por ano, sendo 90 % de frutos de zona temperada e 10 % de origem tropical. Produzindo 41 milhões de toneladas de frutas em uma área plantada de dois milhões de hectares, o Brasil é considerado o terceiro maior produtor de frutas do mundo, sobrepondo-se a países como Estados Unidos, Itália e Espanha, ficando atrás apenas de China e Índia (KUSKOSKI et al., 2005; MAIA; SOUSA; LIMA, 2007). Deste total, apenas 2,3 % da colheita são exportados. Entretanto, quando se compara a produção frutícola brasileira com o consumo per capita de frutas frescas do Brasil e de outros países (**Figura 1**, pág. 26), conclui-se que algo precisa rapidamente ser feito para elevar esse índice. Verifica-se que o padrão de consumo dos brasileiros (57 Kg/hab/ano) está abaixo dos 85 Kg recomendados pela OMS e muito aquém do constatado em outros países, como Alemanha e Holanda, que nem são grandes produtores, pois, no primeiro, o consumo é de 112 quilos e, no segundo, de 90 Kg/hab/ano. Por outro lado, existe uma tendência de mudar esse cenário. Por exemplo, o Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF) e o Ministério de Agricultura, Pecuária e

Abastecimento (MAPA) lançaram um programa nacional para estimular o consumo interno de frutas, à semelhança do que ocorre nos Estados Unidos e na França, onde se recomenda o consumo diário de cinco porções de frutas frescas. Não se trata apenas de promover mudanças em hábitos alimentares arraigados, mas, também, de expandir o alcance desses produtos à maior parte da população (ANUÁRIO, 2007).



**Figura 1** – Consumo *per capita* (Kg/habitante/ano) de frutas frescas em alguns países. Fonte: IBRAF (ANUÁRIO, 2007)

Existem hoje no Brasil 30 pólos de fruticultura, espalhados de Norte a Sul e abrangendo mais de 50 municípios (**Figura 2**, pág. 27). Dois deles se destacam: o Pólo Assu/Mossoró, no Rio Grande do Norte, que se tornou a maior região produtora de melão do País, e o Pólo Petrolina/Juazeiro, que já conta com mais de 100 mil hectares irrigados, exportando manga, banana, coco, uva, goiaba e pinha. Outro que vem crescendo na produção de frutas para exportação é o Pólo Baixo Jaguaribe, no Ceará, que já conta com 52 mil hectares irrigados. O Pólo de São Paulo, um dos primeiros a surgir no País, hoje sofre a concorrência do Nordeste nas exportações. No entanto, ainda é o grande fornecedor do mercado interno de frutas frescas e o primeiro em volume de exportação de cítricos, incluindo o suco de laranja, tendo, também, forte presença na produção em banana, manga, goiaba, uva de mesa e outras frutas (ANUÁRIO, 2002, 2007).



**Figura 2** – Pólos Frutícolas do Brasil. Fonte: Embrapa (ANUÁRIO, 2002)

Estudos botânicos têm mostrado que existem mais de 600 tipos de frutas comestíveis nas regiões tropicais e subtropicais no mundo, mas somente 25 delas são exploradas comercialmente (MAIA; SOUSA; LIMA, 2007). Esse fato pode estar relacionado à baixa disponibilidade de algumas frutas, desconhecimento sobre os sistemas de produção e conservação, bem como a aspectos inerentes à qualidade das frutas (LETERME et al., 2006).

Há poucos estudos sobre a caracterização química das frutas tropicais, determinando desconhecimento sobre a composição química de uma grande variedade delas. À vista disto, o objetivo geral desse trabalho foi a realização de estudos fitoquímicos dos

frutos de *Manilkara zapota* (L.) P. Royen (sapoti), *Spondias tuberosa* Arruda Câmara (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth (murici), visando à separação e identificação de seus metabólitos especiais e à avaliação da atividade antioxidante dos seus extratos, bem como das substâncias deles isoladas. Objetivou-se, também, estudar a composição mineral dessas e de outras oito frutas consumidas e produzidas no Nordeste Brasileiro, determinar sua capacidade antioxidante e avaliar a correlação desta com os conteúdos de fenólicos totais, ácido ascórbico e antocianinas totais. As demais espécies selecionadas foram: *Ananas comosus* (L.) Merr. (abacaxi), *Annona muricata* L. (graviola), *Annona squamosa* L. (ata, pinha ou fruta-do-conde), *Artocarpus integrifolia* L. (jaca), *Carica papaya* L. (mamão), *Hancornia speciosa* Gomes (mangaba), *Spondias purpurea* L. (serigüela) e *Tamarindus indica* L. (tamarindo).

Os objetivos específicos do presente estudo foram:

- Realizar revisão bibliográfica sobre os constituintes químicos identificados nas espécies de *Manilkara*, *Spondias* e *Byrsonima*, bem como sobre antioxidantes e minerais presentes em frutas;
- Isolar constituintes químicos novos ou conhecidos, através de fracionamentos cromatográficos com os extratos das polpas das frutas de *Manilkara zapota*, *Spondias tuberosa* e *Byrsonima crassifolia*;
- Identificar os constituintes fixos isolados das polpas das frutas em estudo, por métodos espectrométricos, como IV, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , e EM;
- Determinar o perfil de ácidos graxos nas polpas e sementes das espécies *M. zapota*, *S. tuberosa* e *B. crassifolia*;
- Determinar a capacidade antioxidante *in vitro*, pelos métodos ABTS e DPPH, de onze frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro e comparar esses dois ensaios, além de investigar sua correlação com os conteúdos de fenólicos totais, ácido ascórbico e antocianinas totais;
- Avaliar o teor de macrominerais (Na, K, Mg, Ca, P) e microminerais (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co e Se), relacionando-os com a IDR (ingestão diária recomendada) de cada elemento, em onze espécies cultivadas no Nordeste Brasileiro.

# Capítulo 2



## Considerações Botânicas



## 2 CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS

### 2.1 Considerações botânicas sobre a família Sapotaceae, o gênero *Manilkara* e a espécie *Manilkara zapota* (L.) P. Royen

A família Sapotaceae compreende cerca de 50 gêneros e 800 espécies distribuídas nas regiões tropicais e subtropicais, sendo que 12 dos gêneros, com cerca de 103 espécies, são encontrados no Brasil (BARROSO, 1978; JOLY, 1977). Elas são representadas por árvores ou arbustos de folhas simples, alternadas e espiraladas, raramente opostas, agrupadas no ápice dos ramos. Suas flores são pequenas, de simetria radical, hermafroditas, geralmente de cores creme, amarela e esverdeada. O fruto é carnoso, às vezes com casca coriácea. Exemplos dos gêneros representativos das sapotáceas são: *Mimusops*, *Chrysophyllum*, *Pouteria*, *Englerophytum*, *Argania*, *Sideroxylon*, *Manilkara*, (JOLY, 1977; GOMES, 2007), estando incluída neste último a espécie estudada nesse trabalho, *Manilkara zapota* (L.) P. Royen.

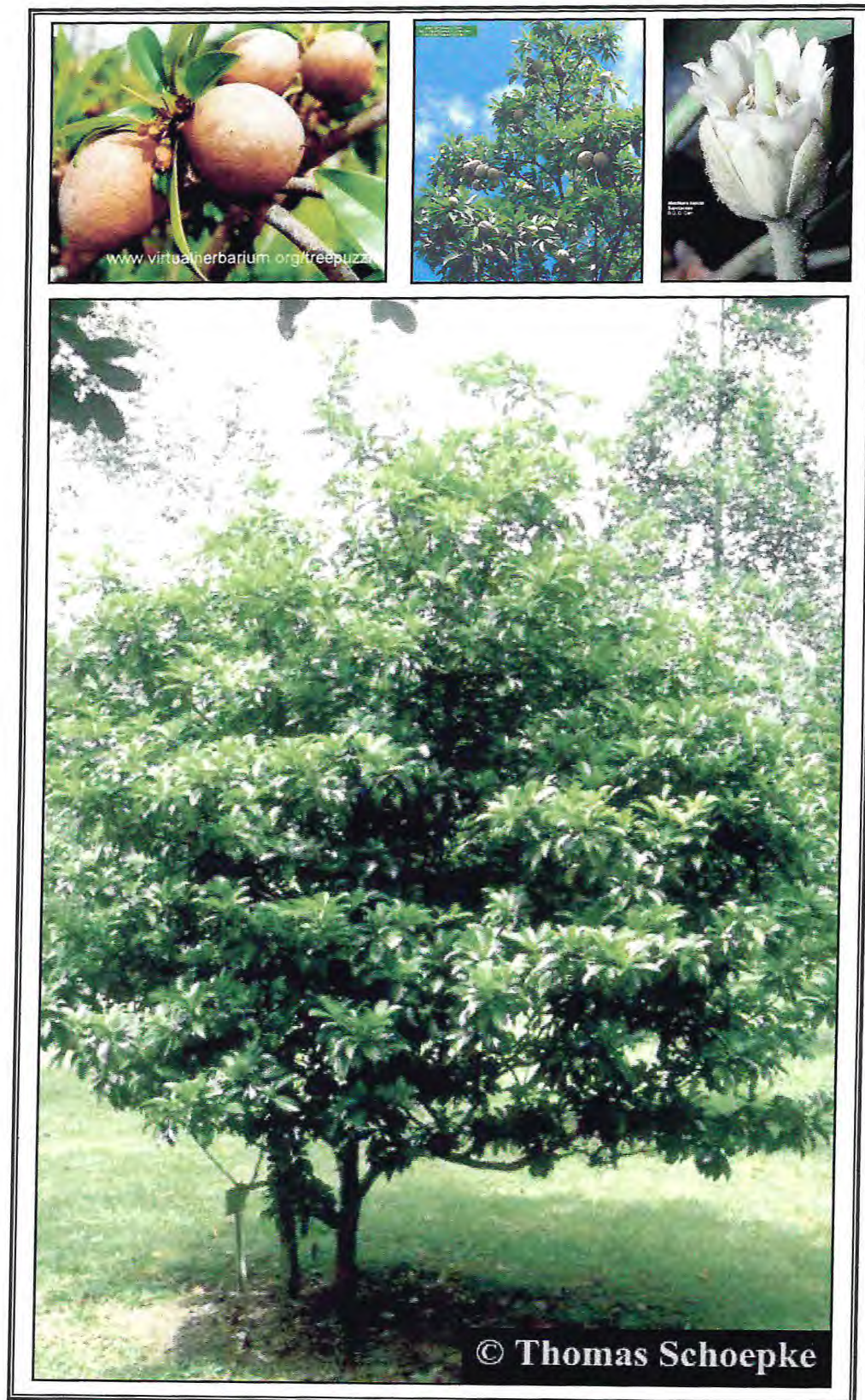
Dentre os principais usos econômicos das espécies dessa família, destacam-se o aproveitamento da madeira de alta qualidade, látex para fabricação de goma de mascar e frutos comestíveis provenientes de espécies cultivadas, tais como *Manilkara zapota* (sapoti), *Pouterie caimito* (abiu) e *Chrysophyllum cainito* ("star-apple").

Na região Neotropical encontram-se 30 espécies do gênero *Manilkara*, sendo que a maioria está localizada na Amazônia brasileira. As madeiras desse grupo são muito valiosas no mercado, por apresentarem alta densidade e uma grande resistência ao ataque de fungos apodrecedores e cupins. *Manilkara huberi* e *Manilkara bidentata*, ambas conhecidas como "maçaranduba", são muito utilizadas na construção civil, implementos agrícolas, móveis, pontes etc. (FERREIRA; GOMES, 2003). Além do uso da madeira, seu látex é comestível e consumido como substituto do leite de vaca.

A espécie *Manilkara zapota* (L.) P. Royen. (sinonímia: *Manilkara achras* (Mill.) Fosberg, *Achras sapota* L., *Achras coriacea* Lundell, *Achradelpha mammosa* (L.) O.F. Cook, *Achras zapotilla* (Jacq.) Nutt, *Sapota achras* Mill.) é nativa do sul do México e da América Central, de onde se disseminou para os trópicos americanos, Ásia e África (DONADIO et al., 1998). No Brasil, adaptou-se muito bem às condições edafoclimáticas, mais especificamente às da região Nordeste. Seu fruto é conhecido por vários nomes, conforme a região. No México é chamado de *chico* ou *chicozapote*, no Brasil, de *sapoti*, na Venezuela, de *níspero*, na Índia e alguns países asiáticos, de *ciku* ou *sapota*, nos Estados Unidos e Reino Unido, de

*sapodilla*, e em outros países de língua inglesa de *dilly*, *naseberry* ou *sapodilla plum*. A origem de alguns desses nomes é a denominação dada pelos índios nativos do México – *zapotl* ou *zapotle* (CORRÊA, 1984). O sapoti é reconhecido por seu delicioso sabor adocicado e levemente adstringente. Na maioria das vezes, é consumido *in natura*, mas também é utilizado para industrialização de sucos, sorvetes e geléias, alcançando, portanto, elevados preços nos mercados regionais (AZERÊDO et al., 2002).

O sapotizeiro é árvore frondosa que atinge até 15 m de altura, com ramos quase verticais e copa abundante, de formato oval. O fruto é uma baga redonda ou ovóide, com dimensões entre 6 a 10 cm de comprimento e 3 a 6 cm de diâmetro, envolvendo sementes pretas lustrosas (**Figura 3**, pág. 32). A espécie apresenta seiva pegajosa de aspecto leitoso, empregada na fabricação de chicletes pela indústria alimentícia mexicana. A madeira é útil em carpintaria (CORRÊA, 1984). Essa espécie tem sido utilizada também na medicina popular. A fruta é usada no tratamento de diarreia e doenças pulmonares, enquanto as folhas são utilizadas no tratamento auxiliar de tosse e resfriados e as cascas, empregadas contra disenteria (MA et al., 2003). As sementes são conhecidas por apresentarem propriedades diuréticas, sendo usadas para dissolver cálculos hepáticos e nefríticos. A pasta das sementes é utilizada contra ferroadas e picadas de animais venenosos (KULKARNI et al., 2007). Entretanto, segundo Singh, Simon e West (1984), as sementes de sapoti são tóxicas, principalmente devido ao seu conteúdo de saponinas.



**Figura 3** – Fotografias da espécie *Manilkara zapota*, em seu habitat natural, com destaque para flor e frutos



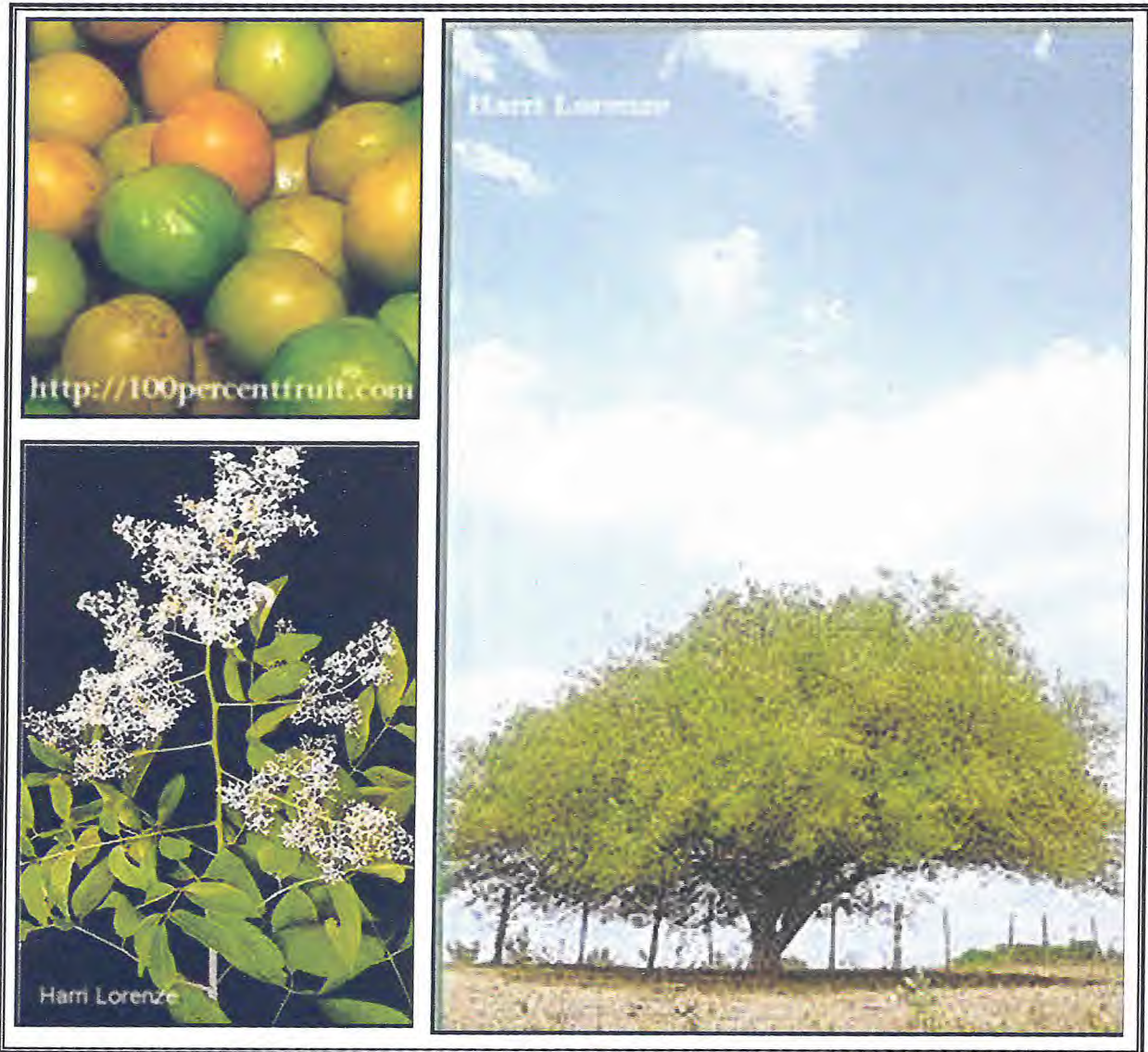
## 2.2 Considerações botânicas sobre a família Anacardiaceae, o gênero *Spondias* e a espécie *Spondias tuberosa* Arruda Câmara

Família Anacardiaceae tem distribuição pantropical, sendo constituída por cerca de 80 gêneros e 600 espécies, dos quais cerca de 13 gêneros e 68 espécies ocorrem no Brasil (BARROSO, 1991). São reconhecidas como plantas frutíferas de alto valor econômico ou por apresentarem madeira de boa qualidade. Suas espécies são árvores ou arbustos, com folhas inteiras ou compostas de disposição alternada; flores pequenas, não vistosas, brancas ou amarelo-esverdeadas, hermafroditas ou de sexo separado; fruto seco, tipo noz ou baciforme e drupáceo; podendo desenvolver-se pseudofruto. Como exemplos nativos no Brasil, destacam-se as espécies de *Anacardium*, os cajueiros que produzem o caju ou cajuí na região Amazônica, *Schinus*, *Astronium*, a conhecida aroeira de madeira duríssima e que produz reações alérgicas em pessoas suscetíveis, e *Spondias*, que apresenta considerável importância social e econômica, notadamente no Nordeste. Pertence a este último gênero a espécie estudada nesse trabalho, *Spondias tuberosa* Arruda. Na região Amazônica, conhece-se a bonita madeira designada gonçalo-alves, classificada no gênero *Astronium*, e as espécies de *Poupartia*, comumente denominadas cedro-branco. Dentre as plantas introduzidas ou de importância econômica destacam-se *Mangifera*, mangueira, que produz as saborosas mangas, originárias da Ásia; *Pistacia*, que produz o conhecido pistache dos povos árabes; *Toxicodendron*, da Ásia, do qual se extrai verniz. Muitas anacardiáceas (*Schinus*, *Rhus*, *Schinopsis*) produzem tanino, utilizado na indústria de curtumes (JOLY, 1977).

O gênero *Spondias* é composto por 18 espécies distribuídas nos neotrópicos, Ásia e Oceania. No Brasil, destacam-se as seguintes: *Spondias tuberosa* Arr. Câm. (umbuzeiro), *Spondias mombim* L. (cajazeira), *Spondias purpurea* L. (serigüeleira), *Spondias cytherea* Sonn (cajaraneira) e *Spondias tuberosa* x *Spondias mombim* (umbu-cajazeira). Essas espécies produzem frutos do tipo drupa, de boa aparência, bom valor nutritivo, aroma e sabor agradáveis, os quais são consumidos *in natura* ou processados na forma de polpa, sucos, sorvetes e outras formas de consumo. No Nordeste Brasileiro, estas espécies têm considerável importância social e econômica, fato comprovado pela crescente comercialização de seus frutos e produtos processados em mercados, supermercados e restaurantes da região (SOUZA et al., 1999; SOUZA, 2005). Isso, aliado à descoberta das propriedades antibacteriana e antivirótica (AJAO et al., 1985; CORTHOUT et al., 1991, 1992; MATOS, 1994) dos taninos elágicos encontrados no extrato dos ramos e folhas da cajazeira, tem aumentado ainda mais a exploração agroindustrial dessas plantas.

*Spondias tuberosa* (Sinonímia: *Spondias cirouella* Tuss., *Spondias tuberculata* L.) é planta originária dos chapadões semi-áridos do Nordeste Brasileiro, ocorrendo desde o Ceará até o norte de Minas Gerais (LORENZI, 1992). Conhecida popularmente como umbuzeiro ou imbuzeiro é uma árvore de pequeno porte, em torno de 4 a 7 m de altura, de tronco curto, revestido por casca lisa, de 40-60 cm de diâmetro. A copa baixa possui profusa ramificação, aparentemente desordenada. Planta xerófila tem vida longa (100 anos). Suas raízes superficiais exploram 1 metro de profundidade, possuindo um órgão - túbera ou batata - conhecido como xilopódio, que armazena água, mucilagem, glicose, tanino, amido, ácidos, entre outras substâncias. As folhas são verdes, alternadas, compostas, imparipenadas; as flores são brancas, perfumadas e melíferas. O fruto - umbu ou imbu - é uma drupa, com diâmetro médio 3,0 cm, peso entre 10-20 gramas, forma arredondada a ovalada (**Figura 4**, pág. 35) (LORENZI, 1992; EPSTEIN, 1998).

O umbuzeiro apresenta muitas utilidades econômicas, sendo seu fruto comercializado *in natura* ou em forma de polpa, podendo ser cultivado em larga escala, tanto para a alimentação humana, quanto para suplementação alimentar de animais (CAVALCANTI et al., 2000). Suas raízes e folhas também podem ser utilizadas como alimento, a água armazenada nas raízes servindo, na medicina popular, como vermífugo e antidiarréico (EPSTEIN, 1998). A madeira é empregada em obras internas, caixotaria e pasta de papel (LORENZI, 1992). Além da importância econômica, a *S. tuberosa* apresenta grande valor ecológico, fornecendo recursos florais, tais como néctar e pólen, bem como local de nidificação para algumas abelhas da tribo Meliponini (NADIA et al., 2007).



**Figura 4** – Fotografias da espécie *Spondias tuberosa* Arruda Câmara, em seu habitat natural, com destaque para folhas, inflorescência e frutos

### 2.3 Considerações botânicas sobre a família Malpighiaceae, o gênero *Byrsonima* e a espécie *Byrsonima crassifolia*

A família Malpighiaceae compreende cerca de 63 gêneros e 1100 espécies, de ampla ocorrência nas regiões tropicais (BENEZAR; PESSONI, 2006). No Brasil, estão presentes 32 gêneros e aproximadamente 300 espécies, distribuídas por várias regiões (VALLILO et al., 2007). São plantas herbáceas, arbustivas, arbóreas, ou, mais freqüentemente, trepadeiras com folhas inteiras, de disposição alterna, sem estípulas, normalmente pilosas; flores vistosas de coloração em geral amarela ou rosada, hermafroditas, cíclicas, diclamídeas e de simetria zigomorfa; fruto baciforme ou esquizocárpico, separando-se em frutículos samaróides com a semente localizada na base da sâmara (JOLY, 1977).

Como exemplos brasileiros destacam-se várias espécies de *Byrsonima*, como o popular murici do Nordeste e dos campos cerrados, bem como espécies dos gêneros *Camarea* e *Galphimia*. Dentre as trepadeiras, ocorrem nas nossas matas *Tetrapteris*, *Banisteria* e *Heteropterys* e, nas dunas de restinga, *Stigmaphyllon*, com suas extensas raízes tuberosas. Uma espécie do gênero *Malpighia* produz a conhecida cereja-das-antilhas ou acerola, importante cultura, principalmente para a Região Nordeste (JOLY, 1977).

O gênero *Byrsonima* compõe-se de aproximadamente 150 espécies, das quais várias encontram-se no Nordeste Brasileiro, sendo conhecidas pela utilização de seus frutos na alimentação, assim como pelo seu uso com fins medicinais (AGUIAR et al., 2005). Estudos farmacológicos dos extratos das folhas, raízes e troncos mostraram atividades bactericida (CÁCERES et al., 1990), fungicida (CÁCERES et al., 1993), antimicrobiano (MARTINEZ-VAZQUEZ et al., 1999), tripanomicida (BERGER et al., 1998), antiviral (LOPEZ et al., 2001) e contra úlcera e infecções cutâneas (SANNOMIYA et al., 2007).

A espécie *Byrsonima crassifolia*, conhecida popularmente como murici, muruchi, murici-do-campo ou marjoara, é encontrada em toda a Amazônia, bem como nas regiões costeiras do Norte e Nordeste do Brasil. É uma árvore pequena ou freqüentemente arbusto, de 30 cm a 2 m, com caule e ramos retorcidos, com folhas opostas, mais ou menos elípticas, ovais ou obovais, verde-escuras e luzentes por cima e cobertas por pêlo sedoso, acinzentado ou avermelhado por baixo. Suas flores são pediceladas, em forma de cachos amarelos ou avermelhados. Seu fruto é pequeno (1,5 a 2 cm de diâmetro), arredondado, apresentando, quando maduro, coloração amarela, com odor assemelhado ao de um queijo rançoso. Suas

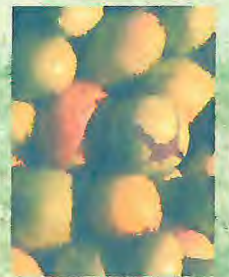
sementes, medindo aproximadamente de 0,5 a 1,2 cm de diâmetro, são de tom marrom-claro (BRAGA, 1960; CORRÊA, 1984; REZENDE e FRAGA, 2003) (**Figura 5**, pág. 38)

Os frutos do murici, consumidos principalmente na forma de sucos, sorvetes, geléias, doces e licores, apresentam sabor exótico, sendo, portanto considerado de grande potencial econômico (ALVES e FRANCO, 2003). As folhas e a casca do caule são usadas na medicina popular para o tratamento de tosses, desordens gastrintestinais, infecções cutâneas e mordedura de cobras venenosas (CORRÊA, 1984; RASTRELLI et al., 1997).



**Figura 5** – Fotografias da espécie *Byrsonima crassifolia*, em seu habitat natural, com destaque para inflorescência e frutos

# Capítulo 3



## Revisão Bibliográfica



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Constituintes químicos identificados nas espécies de *Manilkara*, *Spondias* e *Byrsonima*

A atualização bibliográfica realizada no *Chemical Abstract* (SciFinder Scholar) e nos periódicos disponíveis nos endereços eletrônicos da CAPES (<http://www.periodicos.capes.gov.br>) e Science Direct (<http://www.sciencedirect.com>), sobre os constituintes químicos identificados nos últimos 30 anos (1976 a 2007) nas espécies de *Manilkara*, *Spondias* e *Byrsonima*, resultou na **Tabela 1** (pág. 41), **Tabela 2** (pág. 48) e **Tabela 3** (pág. 54). Essas tabelas revelaram um número pequeno de substâncias isoladas nos três gêneros investigados, perfazendo um total de 69, 37 e 53 compostos para *Manilkara*, *Spondias* e *Byrsonima*, respectivamente. A representação das estruturas dos constituintes citados pode ser vista no **Quadro 1** (pág. 44), no **Quadro 2** (pág. 51) e no **Quadro 3** (pág. 58).

Com os dados das **Tabelas 1, 2 e 3**, também foi possível a construção da **Figura 6** (pág. 62), da **Figura 7** (pág. 62) e da **Figura 8** (pág. 63), que mostram os percentuais de ocorrência das classes de substâncias isoladas em cada gênero. Dentre as substâncias isoladas de *Manilkara*, destacam-se as classes dos triterpenos e aminoácidos, com 24,6 %, seguidos de sacarídeos (13,0 %), ácidos graxos (10,2 %), flavonóides (10,1 %), benzenóides (7,2 %), carotenóides (4,3 %), esteróides (3,0 %), hidrocarbonetos (1,5 %) e polímeros (1,5 %) (**Figura 6**). Constata-se, ainda, dentre os triterpenos isolados, a predominância dos esqueletos ursano e oleanano.

Para as espécies de *Spondias*, predominam outras classes de metabólitos, que são os benzenóides (24,4 %) e os carotenóides (21,6 %), seguidos dos aminoácidos e polissacarídeos (13,5 %), triterpenos e esteróides (8,1 %), taninos (5,4 %), ácidos graxos e saponinas (2,7 %) (**Figura 7**).



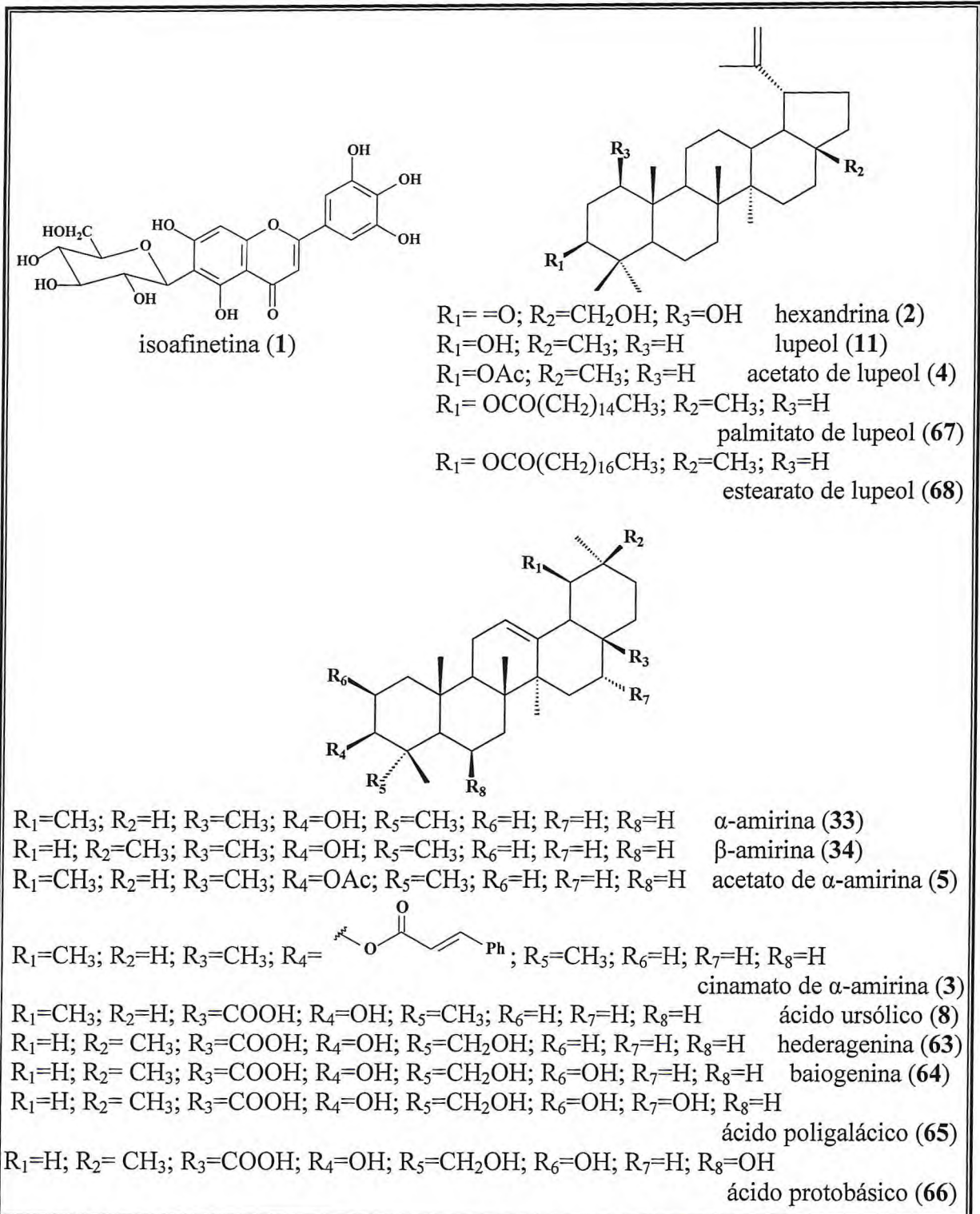
**Tabela 1** – Relação das espécies de *Manilkara* investigadas e seus respectivos constituintes químicos isolados

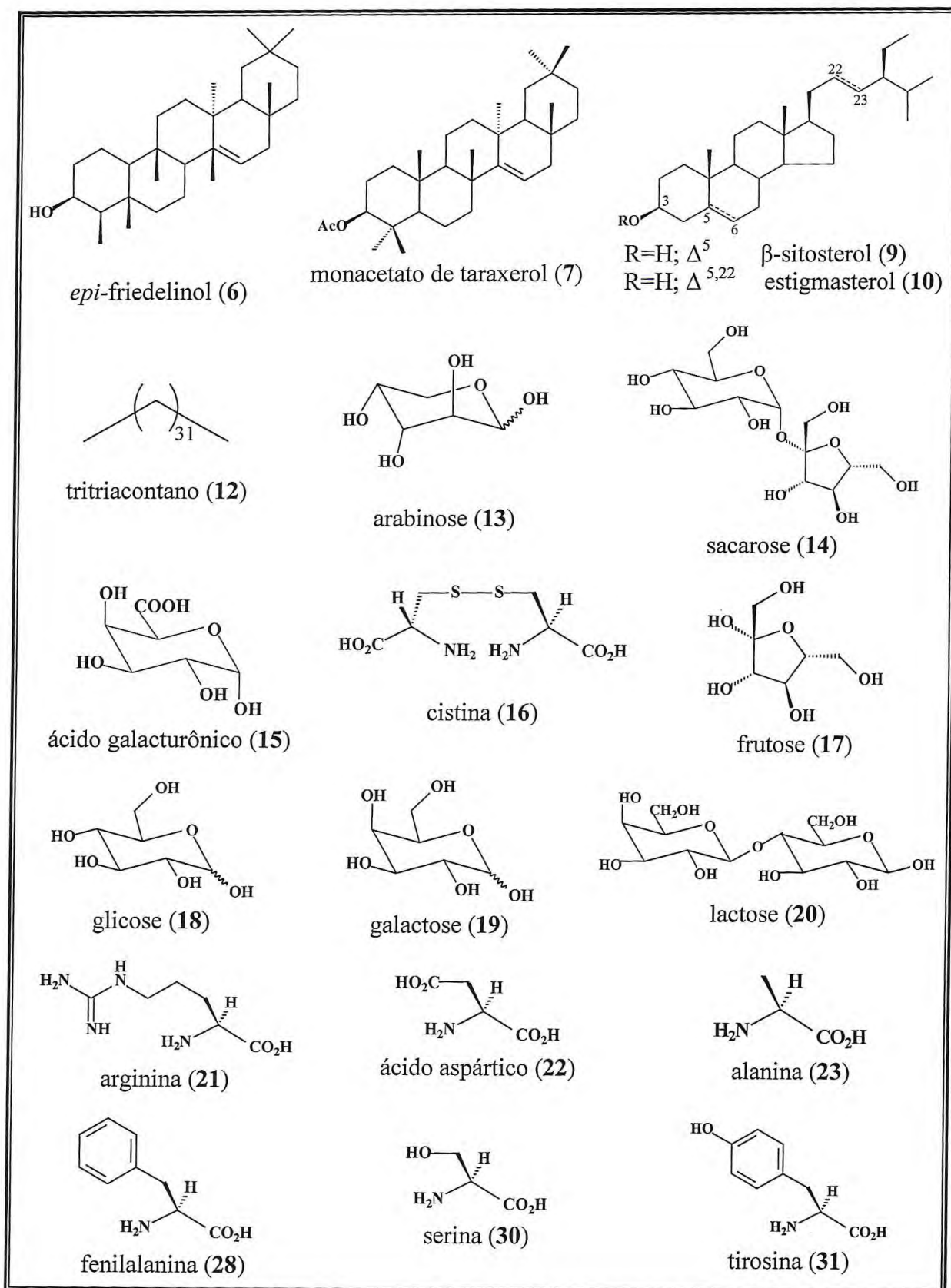
<b>Espécies</b>	<b>Parte usada</b>	<b>Constituintes Químicos</b>	<b>Referências</b>
<i>M. indica</i>	Folhas	Isoafinetina (1)	Haraguchi et al. (2003)
<i>M. hexandra</i>	Parte aérea	Hexandrina (2) Cinamato de $\alpha$ -amirina (3) Acetato de lupeol (4) Acetato de $\alpha$ -amirina (5) <i>Epi</i> -friedelinol (6) Monacetato de taraxerol (7) Ácido ursólico (8) $\beta$ -sitosterol e estigmasterol (9, 10)	Pant e Rastogi (1977) Pant e Rastogi (1977) Pant e Rastogi (1977) Pant e Rastogi (1977) Pant e Rastogi (1977) Pant e Rastogi (1977) Pant e Rastogi (1977) Pant e Rastogi (1977)
<i>M. zapota</i>	Folhas	Acetato de $\alpha$ -amirina (5) Lupeol (11) Tritriacontano (12) Arabinose (13) Sacarose (14)  Ácido galacturônico (15) Cistina (16)	Ahmed et al. (1989) Ahmed et al. (1989) Ahmed et al. (1989) Ahmed, Ifzal e Zaidi (1982) Pervez et al. (1982) Chung et al. (1997) Chaughule et al. (2002) Nguyen et al. (2003) Pervez et al. (1982) Ahmed, Ifzal e Zaidi (1983)
	Folhas, frutos	Frutose (17)  Glicose (18)  Galactose (19)  Lactose (20)  Arginina (21)  Ácido aspártico (22)	Ahmed, Ifzal e Zaidi (1982) Pervez et al. (1982) Nguyen et al. (2003) Chung et al. (1997) Chaughule et al. (2002) Ahmed, Ifzal e Zaidi (1982) Pervez et al. (1982) Nguyen et al. (2003) Chung et al. (1997) Chaughule et al. (2002) Ahmed, Ifzal e Zaidi (1982) Pervez et al. (1982) Chung et al. (1997) Ahmed, Ifzal e Zaidi (1982) Pervez et al. (1982) Pervez et al. (1982) Ahmed, Ifzal e Zaidi (1983) Pervez et al. (1982) Ahmed, Ifzal e Zaidi (1983)



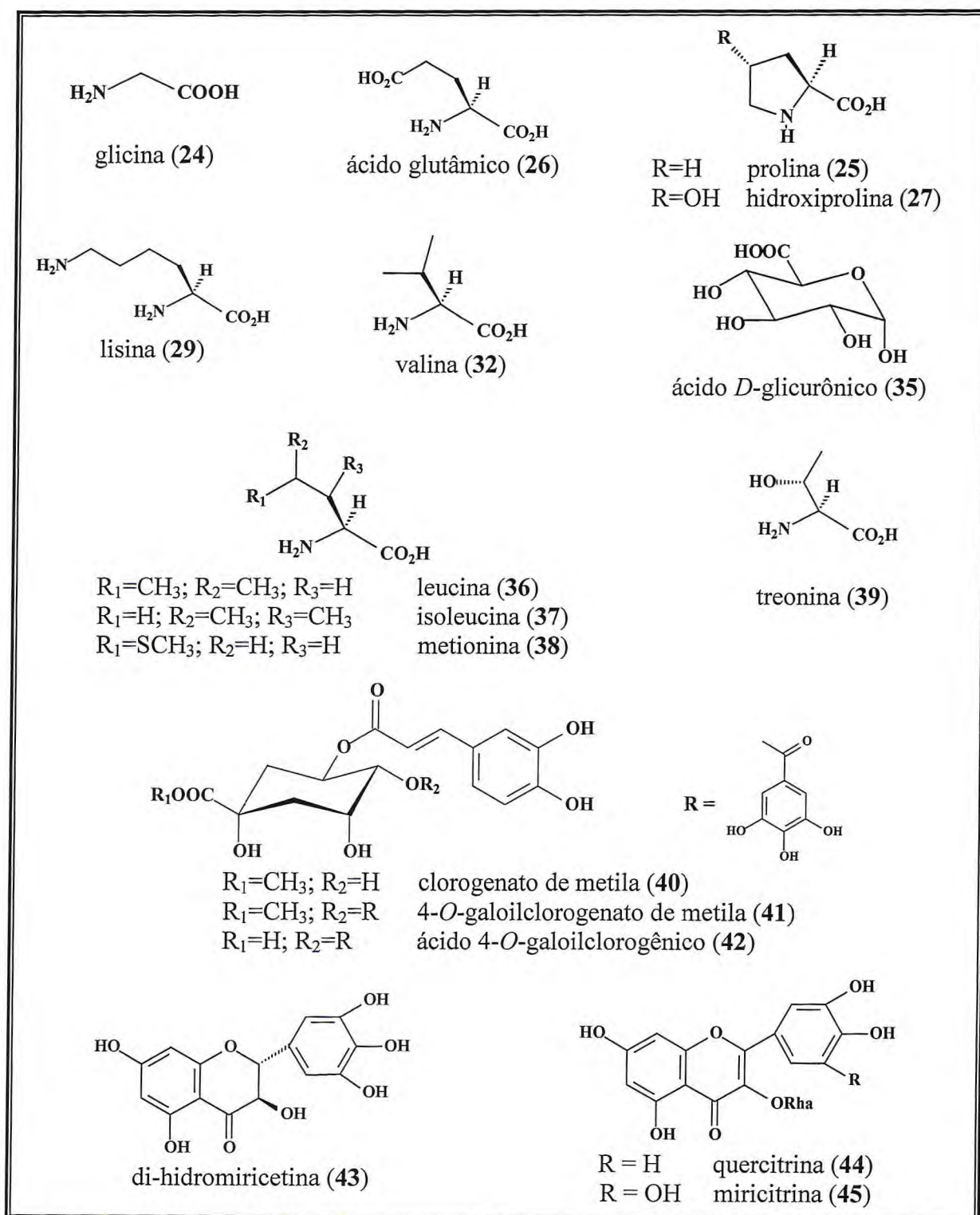
Tabela 1 – Continuação

<b>Espécies</b>	<b>Parte usada</b>	<b>Constituintes Químicos</b>	<b>Referências</b>
<i>M. zapota</i>	Frutos	Ácido gálico (49)	Ma et al. (2003)
		Ácido 5- <i>O</i> -Cafeoilquínico (50)	Pontes et al. (2002)
		$\beta$ -criptoxantina (51)	Setiawan et al. (2001)
		$\beta$ -caroteno (52)	Setiawan et al. (2001)
		Licopeno (53)	Setiawan et al. (2001)
Sementes		Ácido láurico (54)	Ahmad et al. (1995)
		Ácido mirístico (55)	Ahmad et al. (1995)
		Ácido palmítico (56)	Ahmad et al. (1995)
			Khatri et al. (1995)
		Ácido esteárico (57)	Ahmad et al. (1995)
			Khatri et al. (1995)
Tronco		Ácido oléico (58)	Ahmad et al. (1995)
			Khatri et al. (1995)
		Ácido linoléico (59)	Ahmad et al. (1995)
			Khatri et al. (1995)
Látex		Ácido linolênico (60)	Ahmad et al. (1995)
Tronco		Hederagenina (63)	Hart et al. (1973)
		Baiogenina (64)	Hart et al. (1973)
		Ácido poligalácico (65)	Hart et al. (1973)
		Ácido protobásico (66)	Hart et al. (1973)
		Acetato de lupeol (4)	Hosomi et al. (1983)
		Palmitato de lupeol (67)	Hosomi et al. (1983)
		Estearato de lupeol (68)	Hosomi et al. (1983)
Látex		Poli (1,4- <i>trans</i> -isopreno) (69)	Tanaka (1989a)
			Kishore e Pandey (1986)

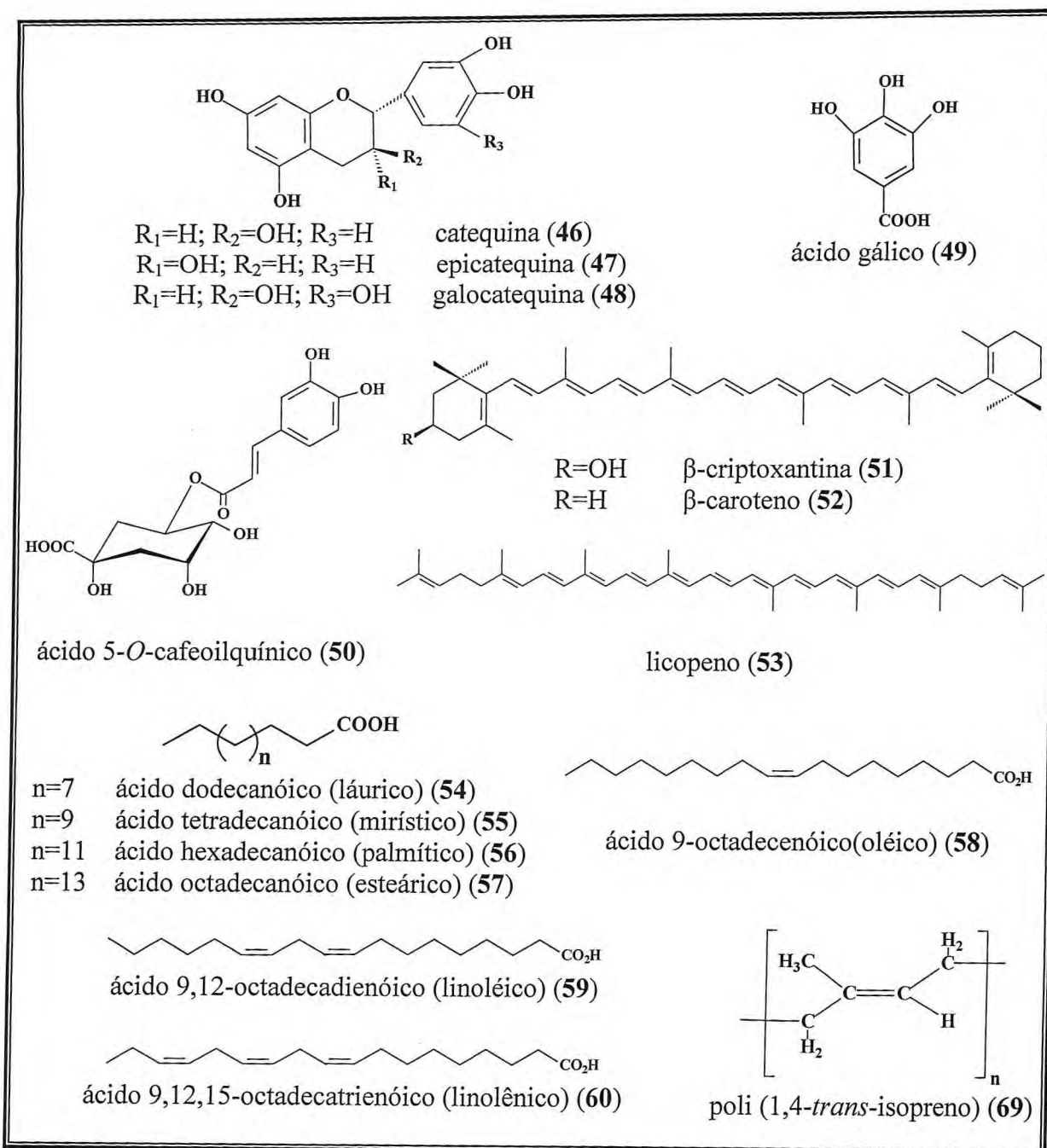
Quadro 1 – Estruturas dos constituintes químicos identificados nas espécies de *Manilkara*



Quadro 1 – Continuação



Quadro 1 – Continuação



Quadro 1 – Continuação

**Tabela 2** – Relação das espécies de *Spondias* investigadas e seus respectivos constituintes químicos isolados

Espécies	Parte usada	Constituintes Químicos	Referências
<i>S. dulcis</i>	Tronco (exudato)	Polissacarídeo: galactose, arabinose ácido galacturônico Polissacarídeo: galactose, arabinose, ácido glicurônico, mannose, ramnose	Basu (1980) Basu e Rao (1982) Martinez et al. (2003)
	Frutos	Ácido 5- <i>O</i> -cafeoilquínico (50) $\beta$ -criptoxantina (51) $\beta$ -caroteno (52) Licopeno (53)	Pontes et al. (2002) Setiawan et al. (2001) Setiawan et al. (2001) Setiawan et al. (2001)
<i>S. lutea</i>	Frutos	$\beta$ -criptoxantina (51)  $\beta$ -Caroteno (52)  Fitoeno (70) Zeinoxantina (71)  $\alpha$ -caroteno (72)  Criptoflavina (73)  Luteína (74)	Hamano e Mercadante (2001) Rodriguez-Amaya e Kimura (1989) Godoy e Rodriguez-Amaya (1994) Godoy e Rodriguez-Amaya (1994) Hamano e Mercadante (2001) Rodriguez-Amaya e Kimura (1989) Hamano e Mercadante (2001) Rodriguez-Amaya e Kimura (1989) Rodriguez-Amaya e Kimura (1989) Hamano e Mercadante (2001) Rodriguez-Amaya e Kimura (1989) Rodriguez-Amaya e Kimura (1989) Rodriguez-Amaya e Kimura (1989) Hamano e Mercadante (2001)
<i>S. mombin</i>	Folhas	Derivado do ácido anacárdico (75)	Coats et al. (1994)
	Folhas e talos	Ácido 6-(8'Z,11'Z,14'Z-heptadecatrienil)-salicílico (76) Ácido 6-(8'Z,11'Z-heptadecadienil)-salicílico (77)	Corthout et al. (1994) Corthout et al. (1994)

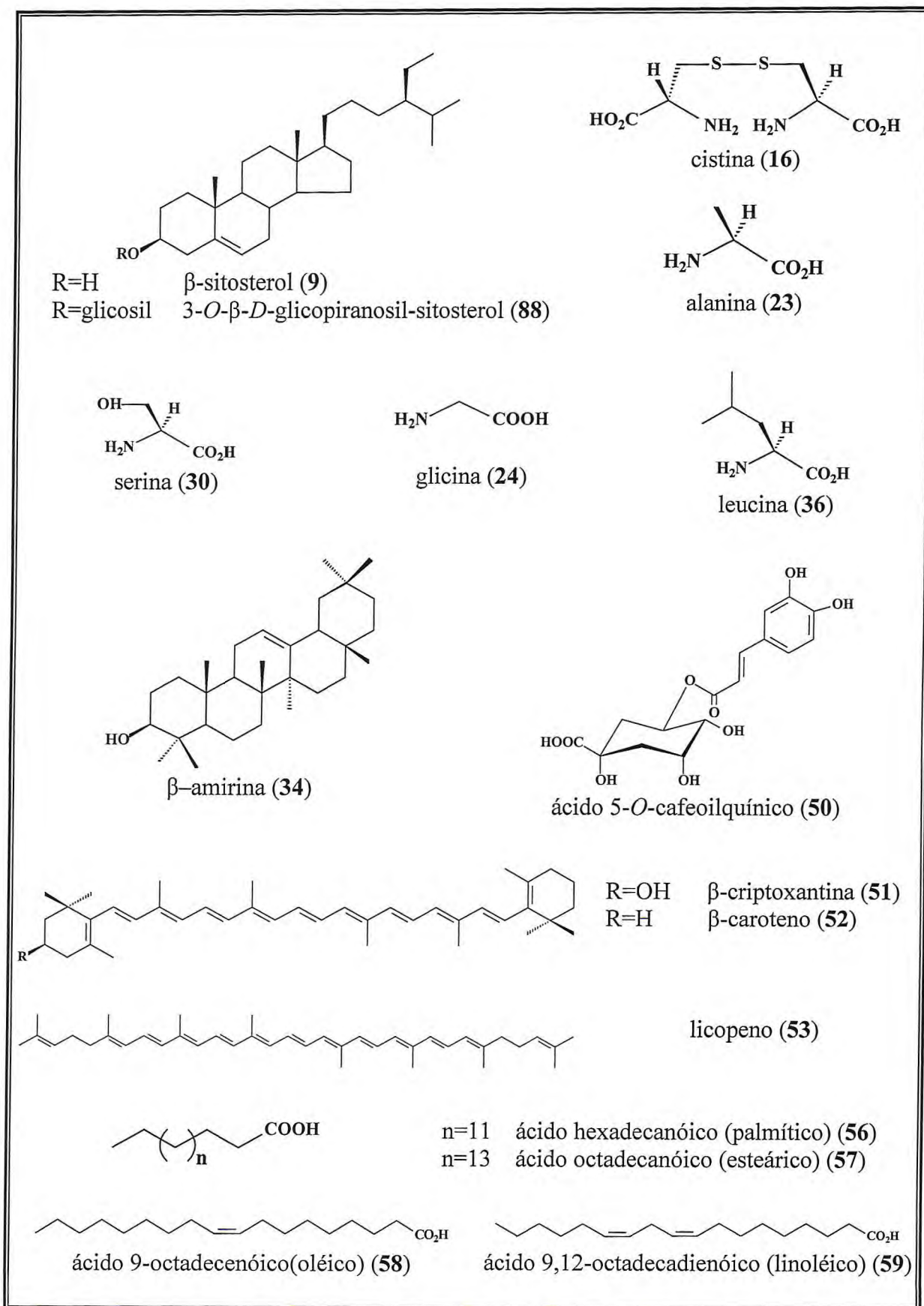


Tabela 2 – Continuação

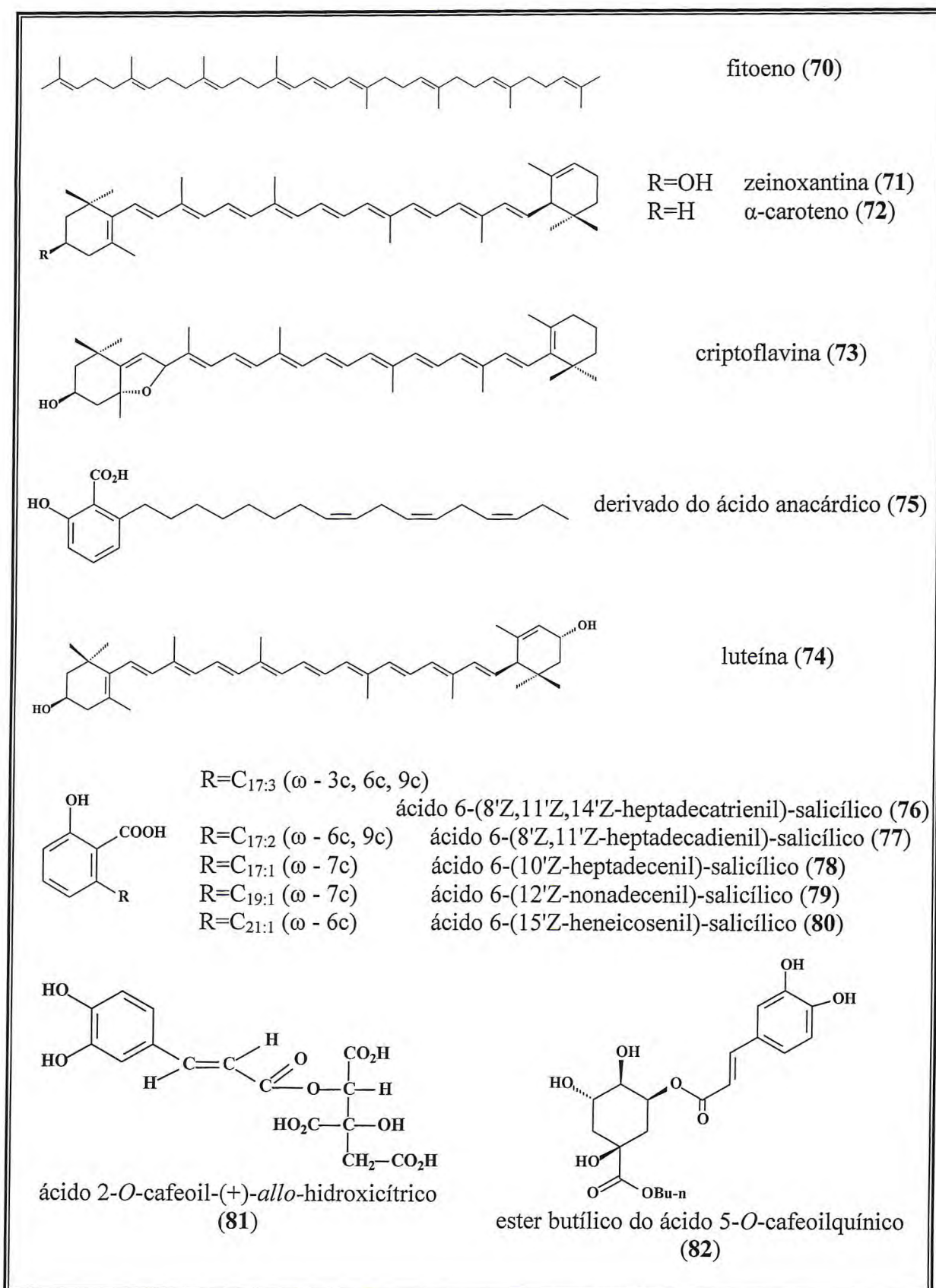
Espécies	Parte usada	Constituintes Químicos	Referências
<i>S. mombin</i>	Folhas e talos	Ácido 6-(10'Z-heptadecenil)-salicílico (78) Ácido 6-(12'Z-nonadecenil)-salicílico (79) Ácido 6-(15'Z-heneicosenil)-salicílico (80) Ácido 2-O-cafeoil-(+)-allo-hidroxicítrico (81) Ester butílico do ácido 5-O-cafeoilquínico (82) Geranina (83) Galoilgeranina (84)	Corthout et al. (1994) Corthout et al. (1994) Corthout et al. (1994) Corthout et al. (1992) Corthout et al. (1992) Corthout et al. (1991) Corthout et al. (1991)
	Tronco (exudato)	Polissacarídeo: galactose, arabinose, mannose, ramnose	de Pinto et al. (1995)
<i>S. pinnata</i>	Parte aérea	$\beta$ -sitosterol (9) 24-metileno-cicloartanona (85) Estigmast-4-en-3-ona (86) Ácido lignocérico (ácido tetracosanóico) (87) 3-O- $\beta$ -D-glicopiranosil-sitosterol (88)	Tandon e Rastogi (1976) Tandon e Rastogi (1976) Tandon e Rastogi (1976) Tandon e Rastogi (1976) Tandon e Rastogi (1976)
	Tronco (exudato)	Polissacarídeo: D-galactose, arabinose, ácido D-galacturônico $\alpha$ -caroteno (72)	Pradyot e Swapnadip (1981) Furtado et al. (2004)
<i>S. purpurea</i>	Frutos	Polissacarídeo: galactose, arabinose, mannose, ramnose $\beta$ -Caroteno (52)	de Pinto et al. (1995) Furtado et al. (2004)

**Tabela 2 – Continuação**

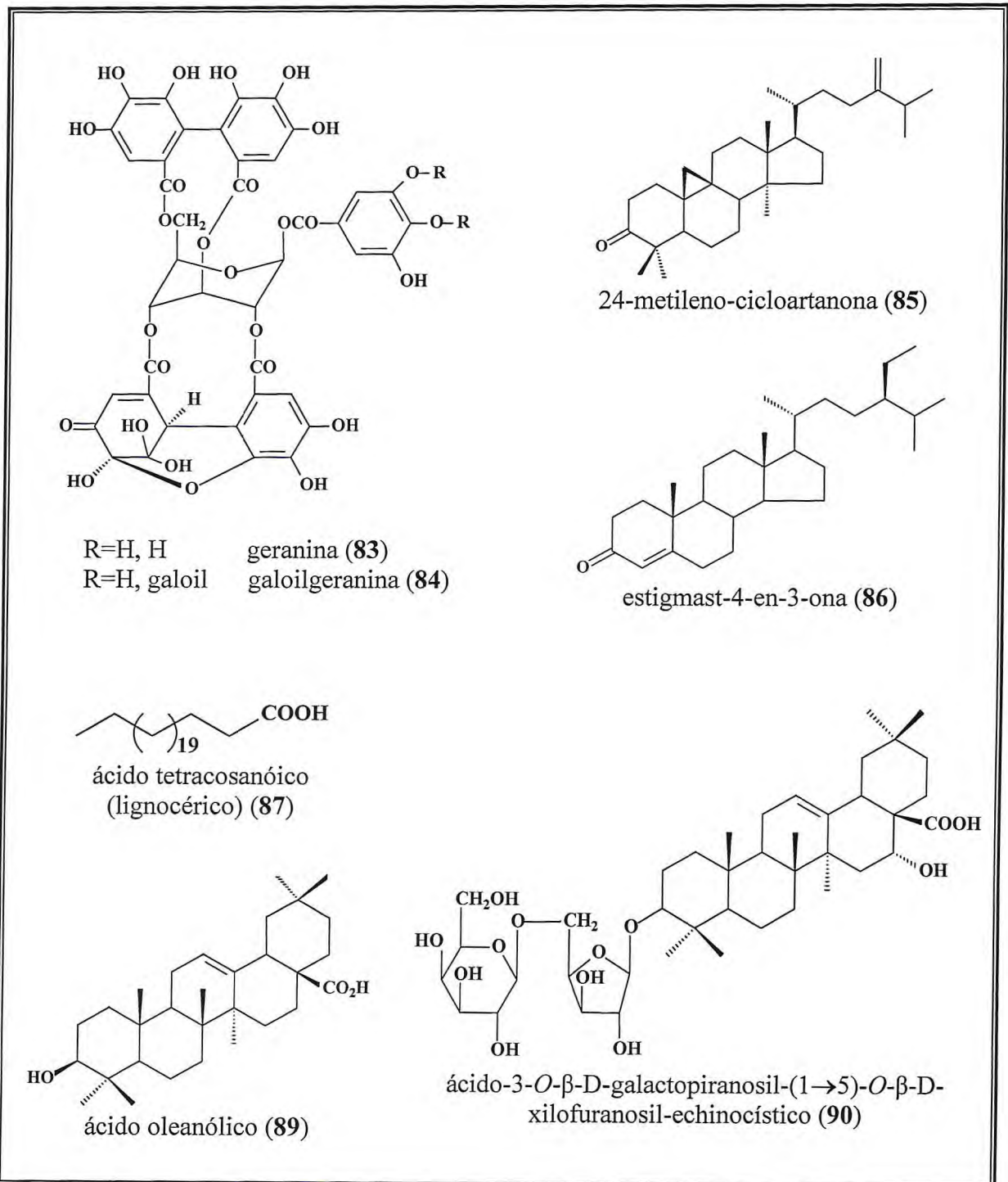
<b>Espécies</b>	<b>Parte usada</b>	<b>Constituintes Químicos</b>	<b>Referências</b>
<i>S. purpurea</i>	Tronco (exudato)	Polissacarídeo: arabinose, xilose, mannose, ramnose, ácido urônico Polissacarídeo: D-galactose, D-xilose, L-arabinose, ramnose, ácido glicurônico	de Pinto et al. (1996) Teixeira et al. (2007)
<i>S. mangifera</i>	Frutos	Cistina (16) Alanina (23) Glicina (24) Serina (30) Leucina (36) $\beta$ -amirina (34) Ácido oleanólico (89)	Saxena e Singh (1977) Saxena e Singh (1977) Saxena e Singh (1977) Saxena e Singh (1977) Saxena e Singh (1977) Singh e Saxena (1976) Singh e Saxena (1976)
	Raízes	Ácido-3-O- $\beta$ -D-galactopiranosil-(1 $\rightarrow$ 5)-O- $\beta$ -D-xilofuranosil-echinocístico (90)	Saxena e Mukharya (1997)
<i>S. Tuberosa</i>	Sementes	Ácido palmítico (56) Ácido esteárico (57) Ácido oléico (58) Ácido linoléico (59)	Borges et al. (2007)



Quadro 2 – Estruturas dos constituintes químicos identificados nas espécies de *Spondias*



Quadro 2 – Continuação



Quadro 2 – Continuação



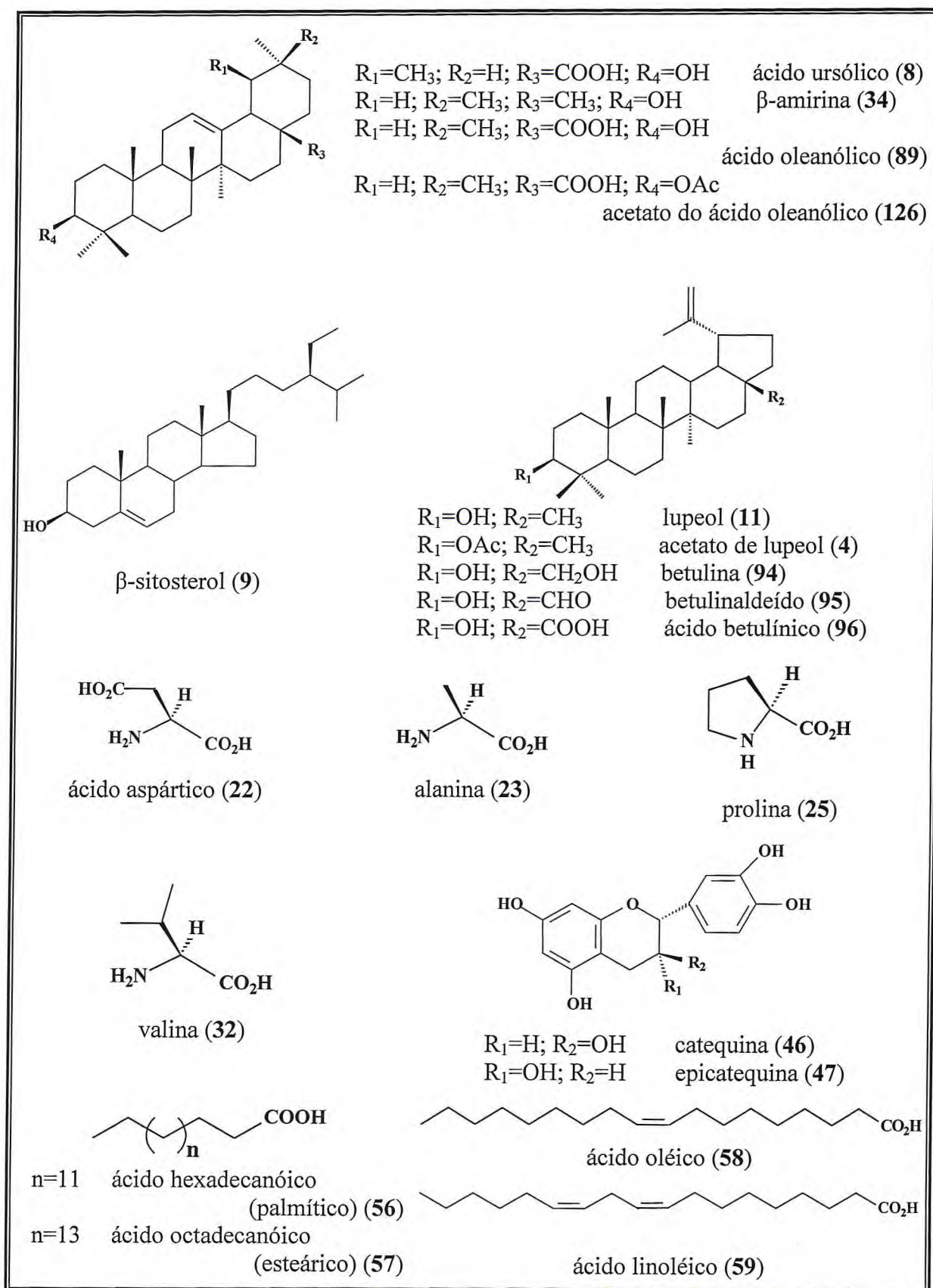


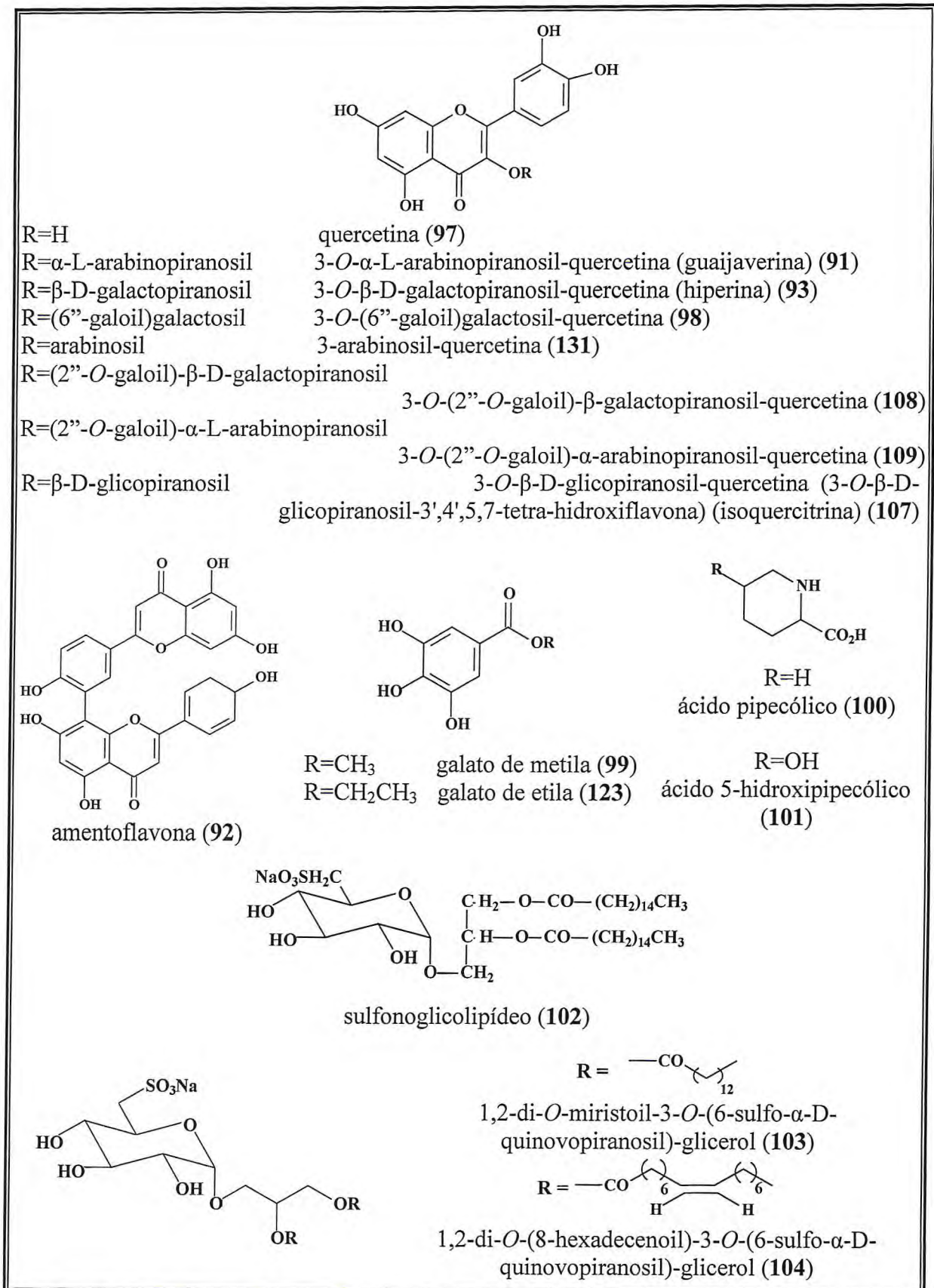
Tabela 3 – Continuação

Espécies	Parte usada	Constituintes Químicos	Referências
<i>B. microphylla</i>	Folhas	<p>Ácido oleanólico (89)</p> <p>Quercetina (97)</p> <p>Galato de metila (99)</p> <p>Palmitato, estearato e 3<math>\beta</math>-eicosanato de 24-hidroxi-urs-2-enila (110, 111, 112)</p> <p>Palmitato, estearato e 3<math>\beta</math>-eicosanato de 24-hidroxi-olean-12-enila (113, 114, 115)</p> <p>Ácido 3<math>\beta</math>,2<math>\alpha</math>-di-hidroxi-urs-12-en-28-óico (116)</p>	<p>Mendes et al. (1999)</p> <p>Mendes et al. (1999)</p> <p>Mendes et al. (1999)</p> <p>Mendes et al. (1999)</p> <p>Mendes et al. (1999)</p> <p>Mendes et al. (1999)</p>
	Tronco	<p>Lupeol (11)</p> <p><math>\beta</math>-Amirina (34)</p> <p>Ácido oleanólico (89)</p> <p>Betulina (94)</p> <p><math>\Delta^1</math>-lupenona (117)</p> <p>3-hidroxi-2-metoxi-8,8,10-trimetil-8H-antraceno-1,4,5-triona (118)</p> <p>3,7-di-hidroxi-2-metoxi-8,8,10-trimetil-7,8-di-hidro-6H-antraceno-1,4,5-triona (119)</p> <p>(2S*,10aR*)-2,8-di-hidroxi-6-metoxi-1,1,7-trimetil-2,3,10,10a-tetra-hidro-1H-fenantreno-9-ona (120)</p> <p>(2S,3S)-3'-hidroxi-4',5,7-trimetoxi-flavan-3-ol (121)</p> <p>Metil 3,5-dicloro-6-(6-hidroxi-4-metoxi-3-metoxycarbonil-2-metilfenoxi)-2-hidroxi-4-benzoato de metila (122)</p>	<p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Rocha et al. (2006)</p> <p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Aguiar et al. (2005)</p> <p>Rocha et al. (2006)</p>
<i>B. variabilis</i>	Flores	<p>3-O-<math>\beta</math>-D-glicopiranosil-3',4',5,7-tetra-hidroxi-flavona (isoquercitrina) (107)</p> <p>Galato de etila (123)</p> <p>3',4',5,7-tetra-hidroxi-flavanona (124)</p>	<p>Aragão et al. (1990)</p> <p>Aragão et al. (1990)</p> <p>Aragão et al. (1990)</p>

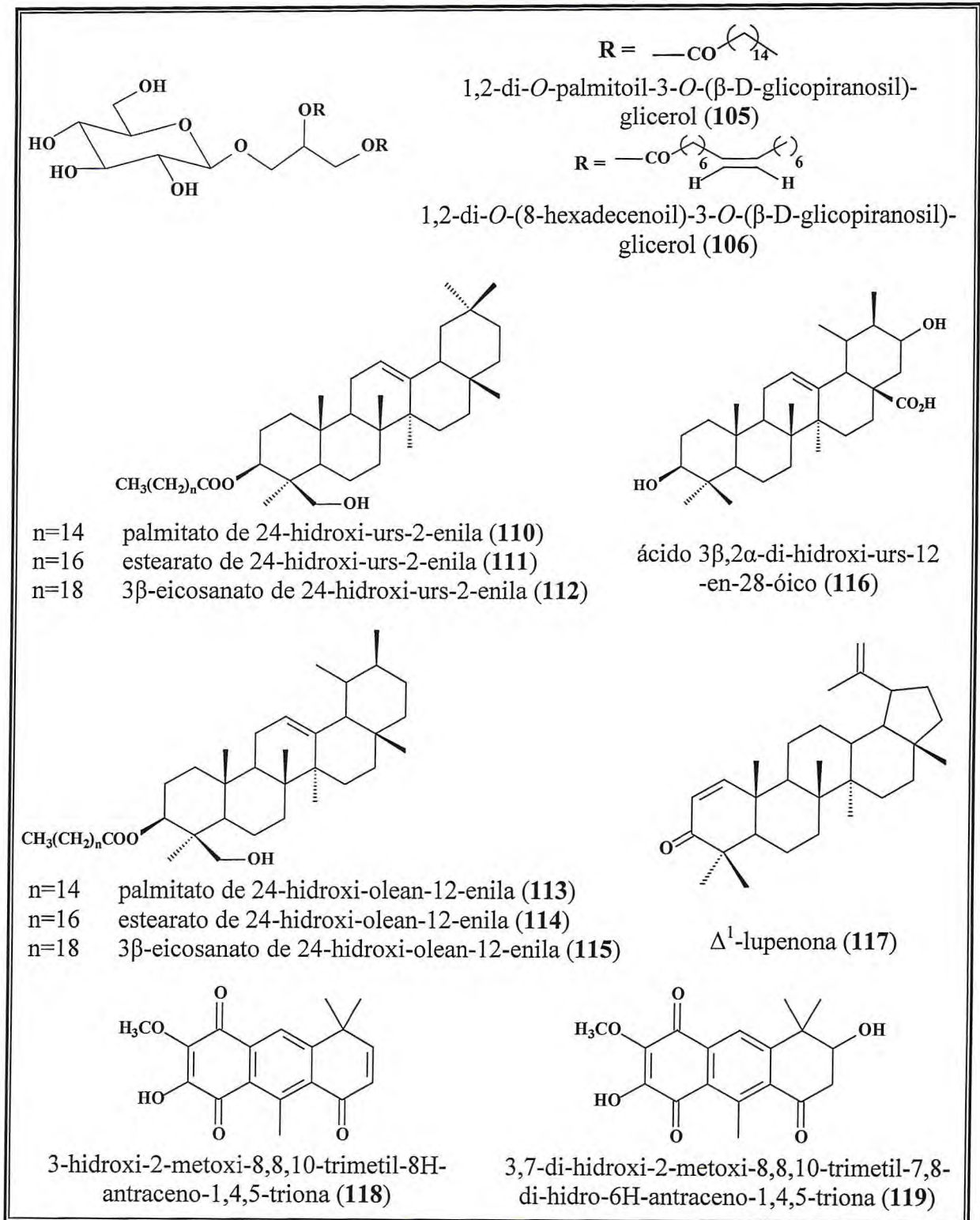




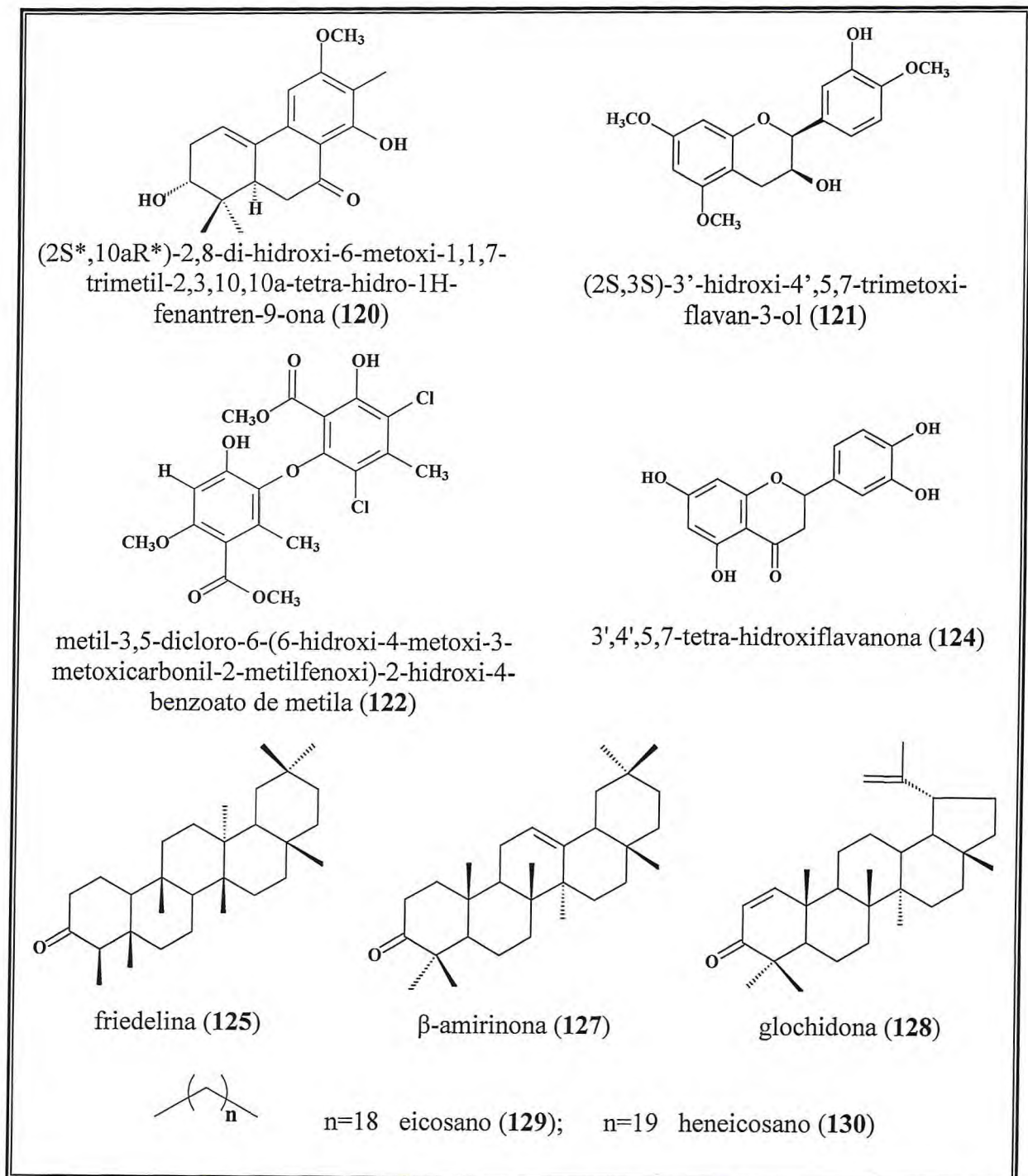
Quadro 3 – Estruturas dos constituintes químicos identificados nas espécies de *Byrsonima*



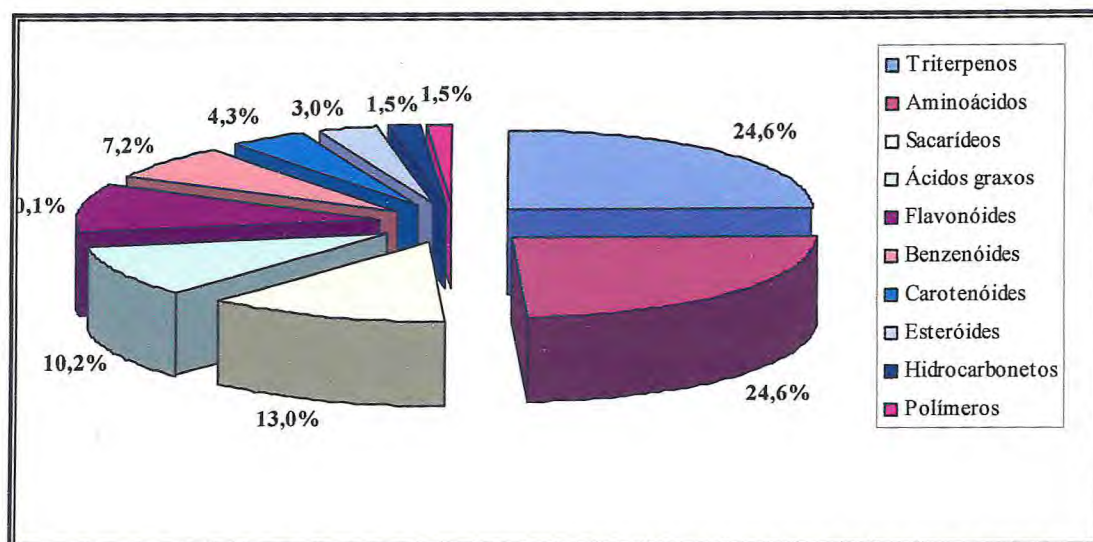
Quadro 3 – Continuação



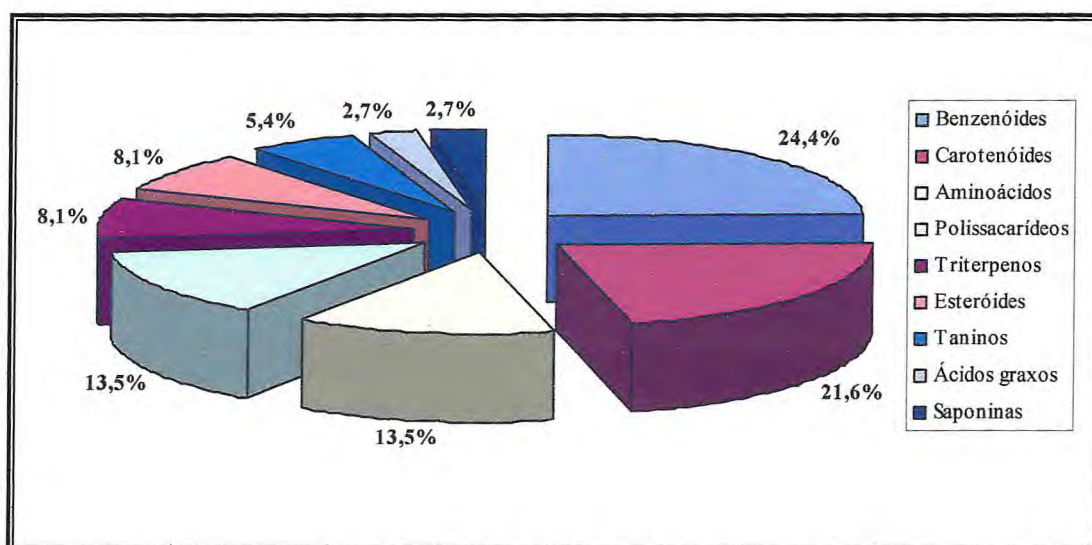
Quadro 3 – Continuação



Quadro 3 – Continuação



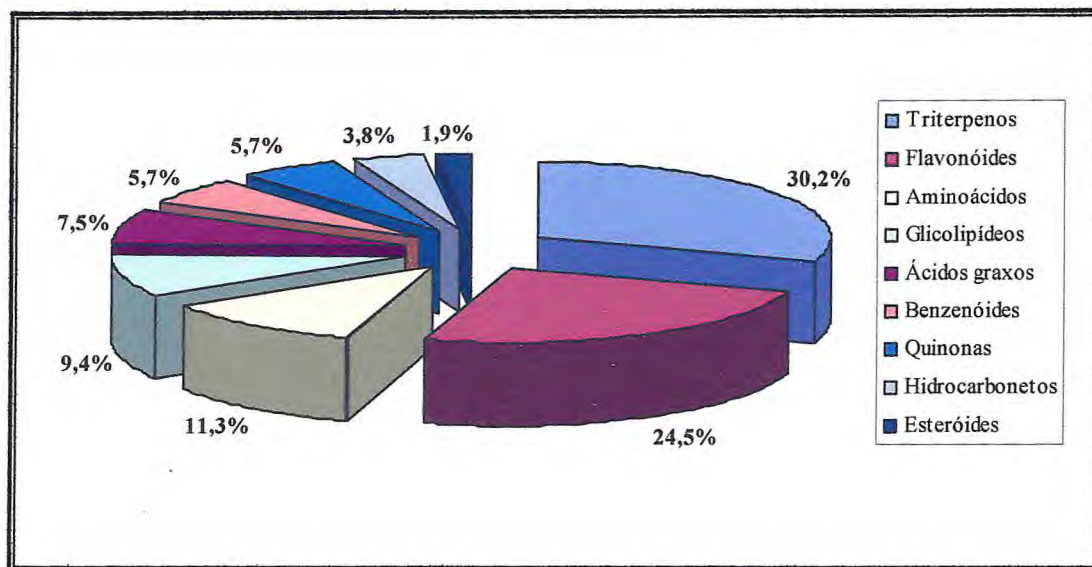
**Figura 6** – Ocorrência das classes de substâncias isoladas nos últimos 30 anos no gênero *Manilkara* (*Achras*)



**Figura 7** – Ocorrência das classes de substâncias isoladas nos últimos 30 anos no gênero *Spondias*

Com relação à *Byrsonima*, constata-se que suas espécies são ricas em triterpenos (24,5 %) e flavonóides (30,2 %). Seguem-se outras classes de compostos freqüentes no gênero: aminoácidos (11,3 %), glicolípídeos (9,4 %), ácidos graxos (7,5 %), quinonas e benzenóides (5,7 %), hidrocarbonetos (3,8 %) e esteróides (1,9 %) (**Figura 8**). Um fato importante a considerar nesse gênero é que, embora os triterpenos (predominantemente os das

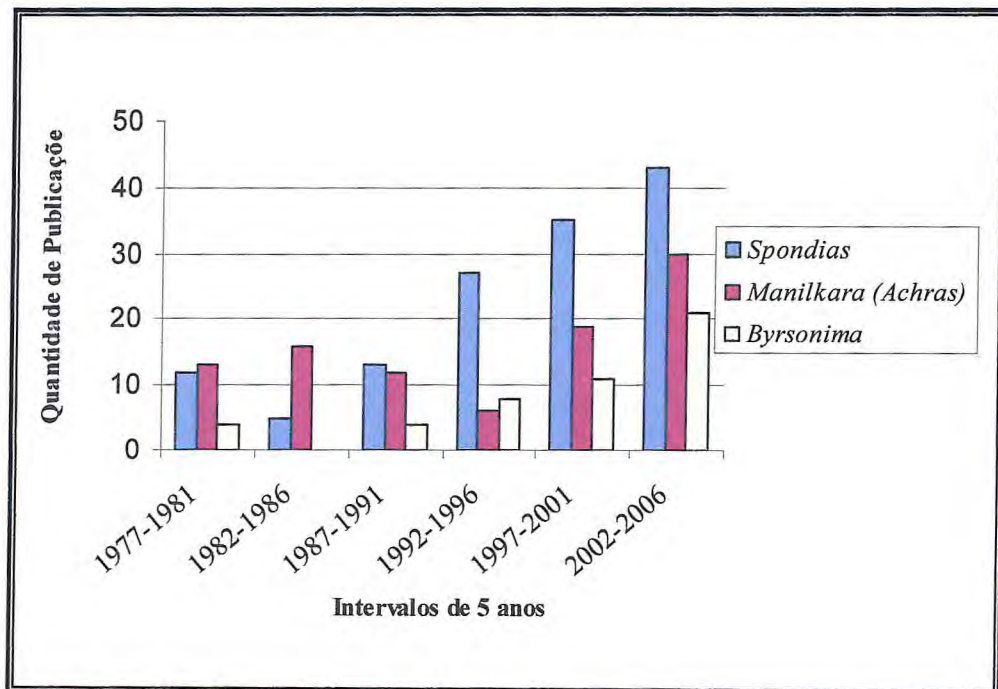
séries oleanano e lupano) sejam majoritários, o flavonóide quercetina foi isolado em todas as sete espécies estudadas.



**Figura 8** – Ocorrência das classes de substâncias isoladas nos últimos 30 anos no gênero *Byrsonima*

Conforme apresentado no capítulo anterior (Considerações Botânicas), os gêneros *Manilkara*, *Spondias* e *Byrsonima* são compostos por 30, 18 e 150 espécies, respectivamente. No entanto, dados levantados mostraram estudos fitoquímicos para somente três espécies de *Manilkara* (ou seja 10 %), seis espécies de *Spondias* (33,3 %) e sete espécies de *Byrsonima* (4,6 %), verificando-se, assim, um número muito baixo de espécies estudadas, notadamente de *Byrsonima* e *Manilkara*. Esse fato corrobora com a pesquisa bibliográfica feita no *Chemical Abstract* (SciFinder Scholar) sobre o número de publicações nos últimos 30 anos acerca de estudos químicos e farmacológicos nos gêneros investigados. A **Figura 9** (pág. 64), que demonstra em gráfico o resultado desse estudo, evidencia que, embora o número de trabalhos seja baixo, tem ocorrido um aumento significativo dessas publicações, seguindo, de modo geral, a ordem: *Spondias* > *Manilkara* > *Byrsonima*. Constatou-se que entre os anos de 1982 a 1986 não foi registrado trabalho envolvendo *Byrsonima*. Observa-se, ainda que, a partir de 1987, as pesquisas com o gênero *Spondias* cresceram consideravelmente. Acredita-se que esse fato esteja relacionado com a descoberta, em 1985, de que os extratos das folhas e dos ramos da *Spondias mombin* (cajazeira) apresentavam propriedades medicinais, no controle de bactérias gram negativas e positivas (AJAO et al., 1985), e, posteriormente (1991,

1992), ação contra o vírus da Herpes simples e Coxsackie B2, com o isolamento de taninos elágicos (CORTHOUT et al., 1991) e ésteres cafeícos (CORTHOUT et al., 1992).



**Figura 9** – Número de publicações relativas aos gêneros estudados por intervalos de 5 anos (1977-2006)



### 3.2 Antioxidantes em frutas

Os organismos vivos interagem com o meio ambiente visando manter um ambiente interno que favoreça a sobrevivência, o crescimento e a reprodução. O oxigênio molecular ( $O_2$ ) obtido da atmosfera é vital para os organismos aeróbicos, contudo a geração constante, *in vivo*, de radicais livres oxigenados, para propósitos fisiológicos, como, por exemplo, o combate a microrganismos invasores, muitas vezes acaba produzindo excesso, em condições patológicas, resultando o estresse oxidativo (MORAIS, 2007). Para proteger seus possíveis danos às moléculas biológicas, especialmente o DNA, lipídios e proteínas, todos os organismos consumidores de oxigênio têm um sistema antioxidante bem integrado, com componentes enzimáticos e não-enzimáticos. Os compostos de natureza enzimática incluem principalmente superóxido dismutase, glutatationa peroxidase e catalase. Dentre os de natureza não-enzimática estão alguns minerais (Zn, Se), vitaminas (ácido ascórbico, vitamina E, vitamina A), carotenóides e compostos fenólicos (PAPAS, 1999).

Recentemente, tem sido dada muita atenção aos antioxidantes contidos nas frutas, em decorrência de estudos epidemiológicos revelarem que alto consumo desse alimento está associado com a prevenção ou redução de doenças cardiovasculares, alguns tipos de câncer e doenças neuro-degenerativas, como o mal de Parkinson e Alzheimer (GUO et al., 2003; DI MATTEO e ESPOSITO, 2003). Essa propriedade foi atribuída aos antioxidantes naturais presentes nas frutas, como vitaminas (C e E), fenólicos, carotenóides e minerais, tais como zinco e selênio (KOURY e DONANGELO, 2003; TOPUZ et al., 2005; KUSKOSKI et al., 2005; MAHATTANATAWEE et al., 2006). Os compostos fenólicos, incluindo os flavonóides, contribuem significativamente para a atividade antioxidante total de muitas frutas e vegetais (EINBOND et al., 2004). A vitamina C é considerada um dos maiores nutrientes hidrossolúveis e antioxidantes de ocorrência natural em nossa dieta. Ela tem efeito anticarcinogênico (KIM et al., 2002) e é um potente agente redutor ( $E^\circ = -170$  mV), capaz de reduzir a maioria dos radicais livres que chegam ou são formadas nos compartimentos aquosos dos tecidos orgânicos (BARREIROS et al., 2006; CERQUEIRA et al., 2007). A vitamina E é constituída por tocoferóis e tocotrienóis, sendo o  $\alpha$ -tocoferol o mais ativo. É uma molécula lipossolúvel, encontrada no interior das membranas, agindo sinergicamente com ascorbato, e atuando no bloqueio da reação em cadeia da peroxidação lipídica, através do seqüestro do radical alquilperoxila (ROVER JUNIOR et al., 2001; CERQUEIRA et al., 2007). Os carotenóides, responsáveis pelas cores amarelas, alaranjadas ou vermelhas de frutas e

vegetais, são eficientes antioxidantes, como seqüestradores de oxigênio singlete e de radicais peroxilas (BORGUINI, 2006). O zinco tem numerosas funções biológicas e tem participação no sistema de proteção antioxidante (KOURY; DONANGELO, 2003). O selênio, elemento importante para a manutenção da saúde normal, é indicado para combater danos oxidativos ao nível celular (RAYMAN, 2000; SMRKOLJ et al., 2005). Vale enfatizar que, como as frutas são geralmente consumidas frescas, a sua capacidade antioxidante não é perdida devido a nenhum efeito adverso de calor ou oxidação durante o processamento (KALT et al., 1999).

Vários métodos têm sido desenvolvidos para medida de atividade antioxidante em produtos alimentícios (HASSIMOTTO et al., 2005; MAHATTANATAWEE et al., 2006; THAIPOONG et al., 2006; SILVA et al., 2007). Os resultados obtidos dependem da metodologia usada. Por essa razão, dois ou mais diferentes métodos são recomendados para a determinação da atividade antioxidante, quando o propósito é um screening (HASSIMOTTO et al., 2005). À vista disto, foram selecionados, no presente estudo, dois sistemas antioxidantes que envolvem a medida de desaparecimento dos radicais livres: DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) (**Figura 10**, pág. 67) e ABTS [2,2'-azino-bis (ácido 3-etil-benzotiazolino-6-sulfonato)] (**Figura 11**, pág. 67). Esses ensaios são baseados na capacidade do produto natural de seqüestrar o radical livre estável DPPH (violeta) ou ABTS (azul-esverdeado), convertendo-o em um produto menos colorido. O grau de descoloração reflete a quantidade de ABTS ou DPPH que está sendo seqüestrada e pode ser determinado espectrofotometricamente. Os ensaios usando os radicais livres DPPH ou ABTS estão entre os mais populares métodos para a determinação da capacidade antioxidante de alimentos e compostos químicos (KUSKOSKI et al., 2005; KIM et al., 2002). Como padrões utilizaram-se o Trolox (**147**) (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico) e vitamina C (ácido ascórbico) (**148**) (**Figura 12**, pág. 67).

Além de suas propriedades biológicas, os antioxidantes naturais são também de interesse nas indústrias de cosméticos, farmacológica e, especialmente, de alimentos, devido à possibilidade de serem usados em substituição aos antioxidantes sintéticos, para prevenir contra a degradação oxidativa por radicais livres. Entre os tipos sintéticos, os mais freqüentemente usados para prolongar a estabilidade de alimentos são o butil-hidroxi-anisol (BHA), o butil-hidroxi-tolueno (BHT), o *ter*-butil-hidroxi-quinona (TBHQ) e o galato de propila (GP). Estudos revelam que os antioxidantes sintéticos podem ser tóxicos (MOURE et al., 2001; CETINUS et al., 2007) e apresentam maior custo e menor eficiência que os antioxidantes naturais, apontando para a necessidade de substituição dos antioxidantes sintéticos pelos de fontes naturais, mais seguras e econômicas (MOURE et al., 2001).

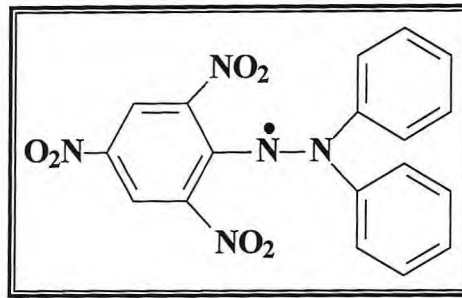


Figura 10 – Estrutura do 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) (132)

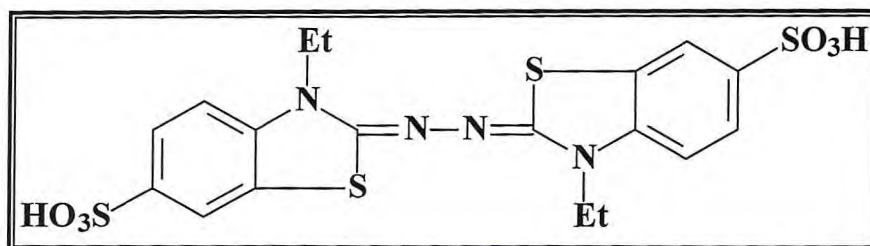


Figura 11 – Estrutura do [2,2'-azino-bis(ácido 3-etil-benzotiazolino-6-sulfonato)] (ABTS) (133)

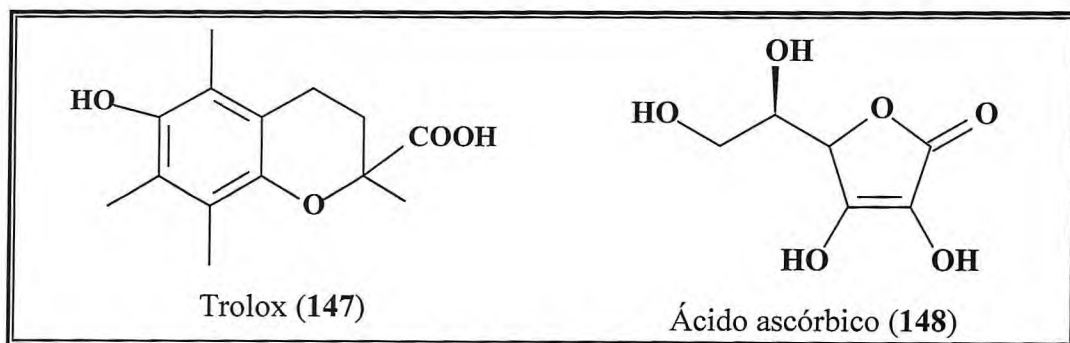


Figura 12 – Estrutura dos padrões Trolox e ácido ascórbico

### 3.3 Macro e microminerais presentes em frutas

Os minerais e vitaminas não podem ser sintetizados pelo corpo humano, mas a maioria pode ser provida pela dieta, já que o corpo requer pequenas quantidades diárias, sendo, por essa razão, denominados micronutrientes. Nos últimos tempos, deu-se uma intensificação nos estudos de micronutrientes, tanto em nações desenvolvidas como em desenvolvimento, por acreditar-se que muitos problemas de saúde se relacionam, pelo menos em parte, à insuficiência de determinados micronutrientes. Pesquisas comprovam a riqueza nutricional das frutas e verduras em constituintes como: vitaminas A e C, minerais, fibras e vários fitoquímicos (QUEIROZ et al., 2006; SMOLIN; GROSVENOR, 2007). Portanto, as hortaliças e frutas representam uma das mais importantes respostas aos desafios alimentares contemporâneos, na qual predomina a busca por dietas menos concentradas em gorduras, carboidratos, açúcares e sódio e mais rica em micronutrientes e fibras.

As frutas contêm boa variedade de minerais, dos quais cerca de 14 são considerados constituintes nutricionais essenciais: cálcio (Ca), sódio (Na), zinco (Zn), iodo (I), cobre (Cu), fósforo (P), potássio (K), enxofre (S), flúor (F), manganês (Mn), ferro (Fe), magnésio (Mg), cobalto (Co) e cloro (Cl). Dentre esses, K, Ca, Mg, P e Cl são os minerais que ocorrem em maior quantidade na maioria das frutas (FOURIE, 2001), sendo que o conteúdo mineral presente em cada fruta pode variar conforme região de origem e o tipo de solo onde estas são cultivadas.

Cada vez mais, evidências clínicas sugerem que os minerais estão envolvidos no vasto conjunto de processos bioquímicos. Assim, o potássio é o principal cátion do líquido intracelular, enquanto o sódio é o cátion predominante no líquido extracelular, os dois mantendo funções reguladoras da osmolaridade, pH e volume dos líquidos corpóreos. O magnésio participa de uma grande variedade de processos bioquímicos e fisiológicos, sendo um importante ativador de muitos sistemas enzimáticos, na transferência do fósforo, na contração muscular e na transmissão nervosa. O cálcio é importante na regulação de muitas funções do metabolismo humano. O fósforo é importante na formação do DNA, RNA, ATP e fosfolipídeos. A função primordial do cálcio, assim como a do fósforo, é a de formação dos ossos e dentes. O cálcio tem, ainda, como função importante a coagulação sanguínea. O cobalto é parte integrante da vitamina B<sub>12</sub>. O ferro é essencial para a síntese da hemoglobina. A função do níquel, componente das enzimas urease e hidrogenase, não está definida, porém animais com dietas deficientes de Ni não se desenvolvem bem (BERDANIER, 1998;

---

FRANCO, 1999). O cobre é fundamental na mobilização do ferro para a síntese da hemoglobina, além de ser componente de várias enzimas (citocromo C-oxidase, superóxido-desmutase, monoamino-oxidase etc.), sendo sua deficiência rara no homem (FRANCO, 1999; GONÇALVES et al., 2007). O manganês é importante para o metabolismo do colesterol, crescimento corpóreo e reprodução, constituindo uma parte da arginase, enzima relacionada com a formação da uréia, e da piruvato-carboxilase, enzima que se acha envolvida com a síntese da glicose (FRANCO, 1999). O selênio é um cofator de várias enzimas antioxidantes, como a glutadiona peroxidase, e é indispensável para o mecanismo de defesa celular contra os radicais livres. Sua deficiência tem-se associado freqüentemente a doenças cardíacas e a problemas nas articulações e na estrutura óssea (BARAN, 2005). O zinco desenvolve várias funções no organismo, explicadas em parte pelo papel catalítico e/ou estrutural em mais de 200 enzimas e pela sua ação na estabilização de proteínas que interagem com DNA. Tem, ainda, papel biológico essencial nos mecanismos de proteção antioxidante (KOURY e DONANGELO, 2003). Os efeitos da deficiência desse nutriente estão bem estabelecidos e podem ser severos, incluindo prejuízos no crescimento, na resposta imunológica e na reprodução, além de afetar os órgãos gustativos, a visão e o tato. Recentemente, têm sido associados, também, aos quadros de anorexia nervosa (BARAN, 2005).

# Capítulo 4



## Resultados e Discussão



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Elucidações estruturais dos constituintes fixos de *Manilkara zapota* (L.) P. Royen, *Spondias tuberosa* Arruda Câmara e *Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth

#### 4.1.1 Constituintes químicos isolados dos frutos de *Manilkara zapota* (L.) P. Royen (sapoti)

##### 4.1.1.1 Identificação estrutural de SA-1 (69)

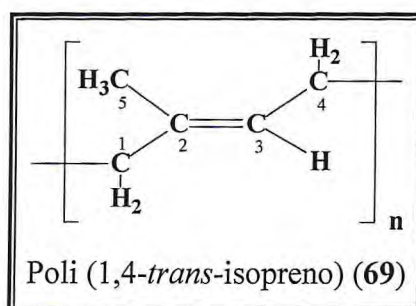
O extrato éter de petróleo da polpa do sapoti forneceu um precipitado branco, que após filtração e recristalização com acetona possibilitou o isolamento da substância codificada como SA-1, solúvel em clorofórmio e com ponto de fusão de 68,2 – 70,5 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho de SA-1 (Figura 13, pág. 73) exibiu absorções características de C–H alifático (2961 cm<sup>-1</sup>, 2917 cm<sup>-1</sup>, 2851 cm<sup>-1</sup>, 1447 cm<sup>-1</sup>, 1383 cm<sup>-1</sup>); sinal em 1662 cm<sup>-1</sup> associado à vibração de estiramento C=C, típico de sistemas olefínicos trissubstituídos; bandas em 797 cm<sup>-1</sup> e 874 cm<sup>-1</sup> referentes às vibrações de deformação angular fora do plano de =C–H, além da fraca absorção em 1096 cm<sup>-1</sup> atribuída à vibração de estiramento de C–C (ARJUNAN; SUBRAMANIAN; MOHAN, 2001; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

O espectro de RMN <sup>13</sup>C de SA-1 (Figura 15, pág. 74) registrou somente cinco linhas espectrais ( $\delta_C$  16,2; 26,9; 40,0; 124,5; 135,1 ppm). Por meio da comparação dos espectros de RMN <sup>13</sup>C-BB e RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (Figura 15 e Figura 16, pág. 74), pode-se reconhecer a presença de um carbono metínico, dois metilênicos, um metílico e um carbono não hidrogenado. As absorções em  $\delta_C$  124,5 (CH) e  $\delta_C$  135,1 (C) são compatíveis com uma ligação dupla trissubstituída, que é concordante com o sinal registrado no espectro RMN <sup>1</sup>H (Figura 14, pág. 73) em  $\delta_H$  5,13, na região de olefinas. Dois dubletos largos observados em  $\delta_H$  2,00 (2H) e 2,08 (2H) foram atribuídos aos hidrogênios dos –CH<sub>2</sub> alifáticos, e o singlete intenso em  $\delta_H$  1,61 (3H) foi correlacionado aos hidrogênios do grupo metila, característico da unidade 1,4-*trans*-isopreno (TANAKA, 1989b).

De acordo com a análise dos dados espectrais expostos acima e comparação com dados de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C registrados na literatura (TANAKA, 1989b; TANGPAKDEE et al., 1997; SILVA JÚNIOR, 2007), pode-se correlacionar os sinais de absorção no espectro de RMN <sup>1</sup>H em  $\delta_H$  1,61; 2,00; 2,08 e 5,13 aos hidrogênios 3H-5, 2H-1, 2H-4 e H-3,

respectivamente. Os sinais no espectro RMN  $^{13}\text{C}$ -BB em  $\delta_{\text{C}}$  16,2; 26,9; 40,0; 124,5 e 135,1 foram atribuídos aos carbonos  $\text{CH}_3$ -5,  $\text{CH}_2$ -4,  $\text{CH}_2$ -1,  $\text{CH}$ -3 e C-2. Com o objetivo de confirmar estas atribuições, foi realizada uma análise dos espectros bidimensionais. O mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ , obtido no experimento HMQC (Figura 17, pág. 75), mostrou as correlações entre carbono e hidrogênio a uma ligação, enquanto o mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ , obtido no experimento HMBC (Figura 18, pág. 75), apresentou essas correlações a mais de uma ligação, conforme pode ser observado na Tabela 4 (pág. 72). Portanto, do que foi apresentado anteriormente, pode-se sugerir que SA-1 corresponde ao poli (1,4-*trans*-isopreno) (69).



**Tabela 4** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (HMQC e HMBC,  $\text{CDCl}_3$ ) de SA-1 (69), comparados com dados registrados na literatura para poli (1,4-*trans*-isopreno) (SILVA JÚNIOR, 2007)

	HMQC		HMBC		Poli (1,4- <i>trans</i> -isopreno) (Lit.)	
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^{3,4}\text{J}_{\text{CH}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
<b>C</b>						
2	135,1	–	3H-5; 2H-1	2H-4	135,4	–
<b>CH</b>						
3	124,5	5,13 (sl)	2H-4	2H-1; 3H-5	124,7	5,17
<b>CH<sub>2</sub></b>						
1	40,0	2,00 (dl; J = 7,4 Hz)	–	H-3; 3H-5; 2H-4	40,2	2,04
4	26,9	2,08 (dl; J = 6,9 Hz)	H-3	2H-1	27,2	2,12
<b>CH<sub>3</sub></b>						
5	16,2	1,61 (sl)	–	2H-1; H-3	16,5	1,65



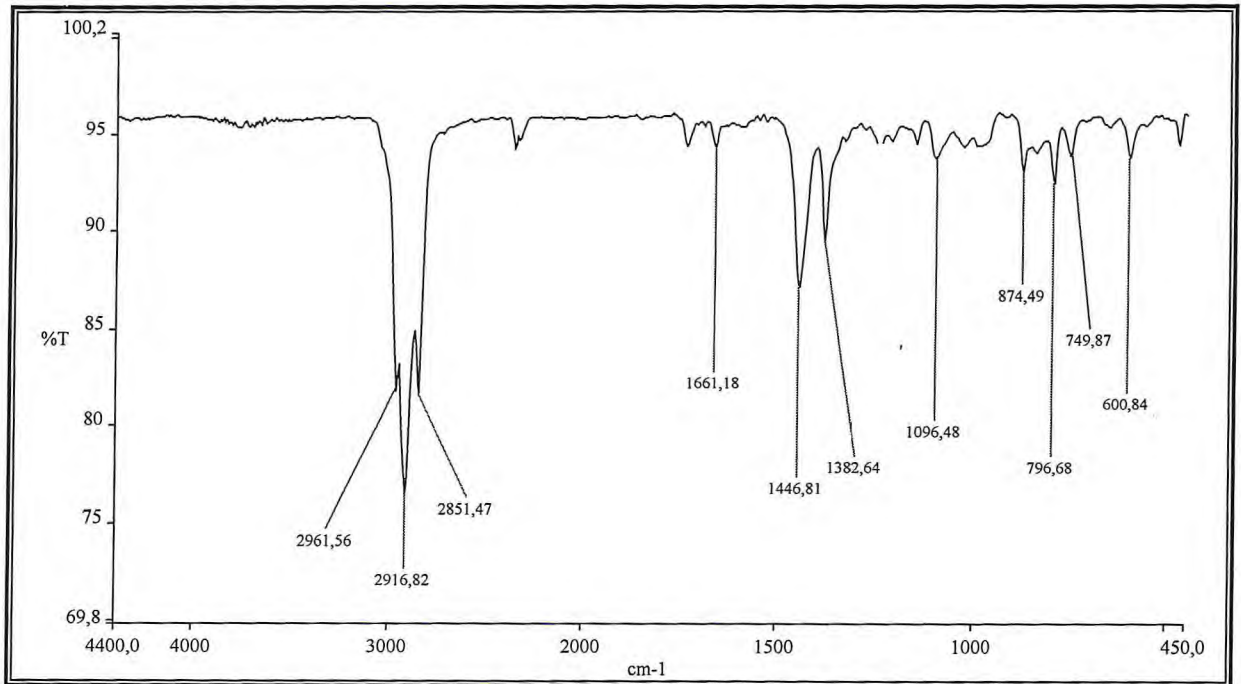


Figura 13 – Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de SA-1

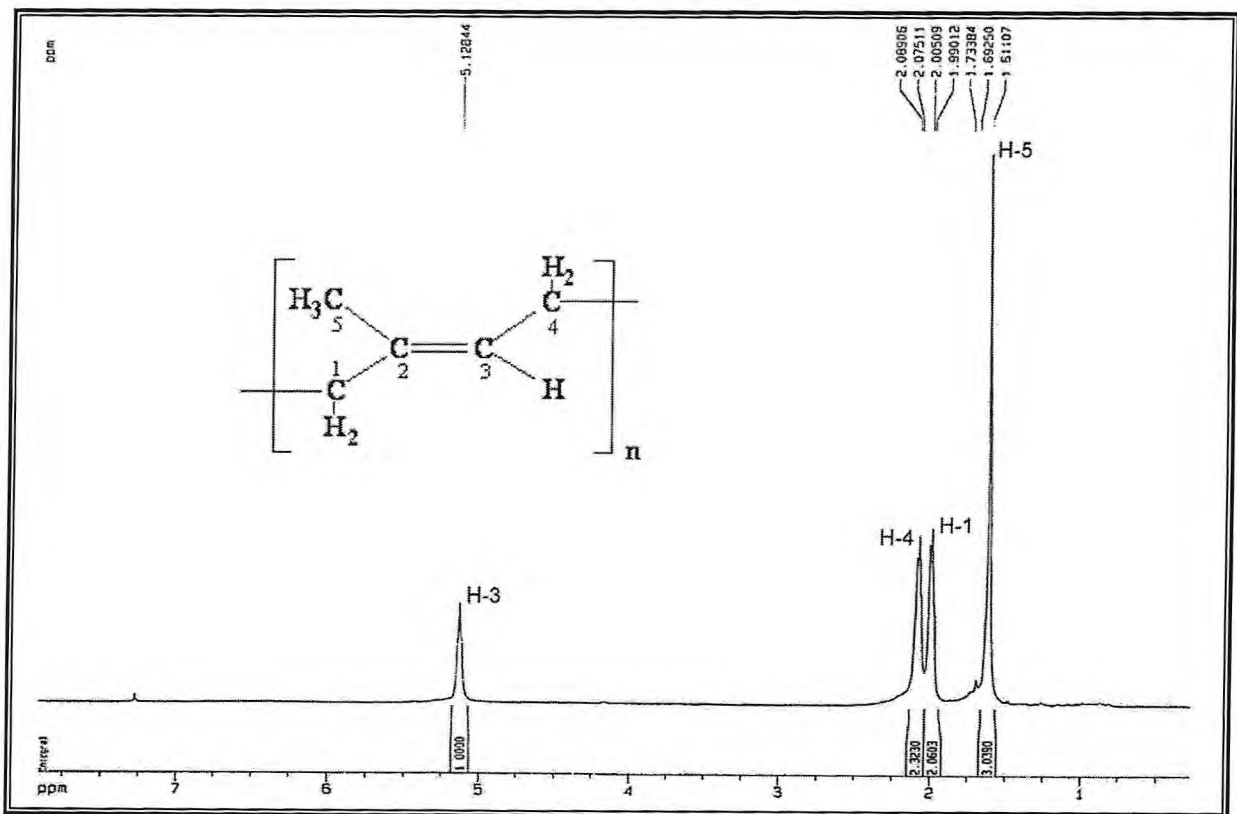


Figura 14 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-1

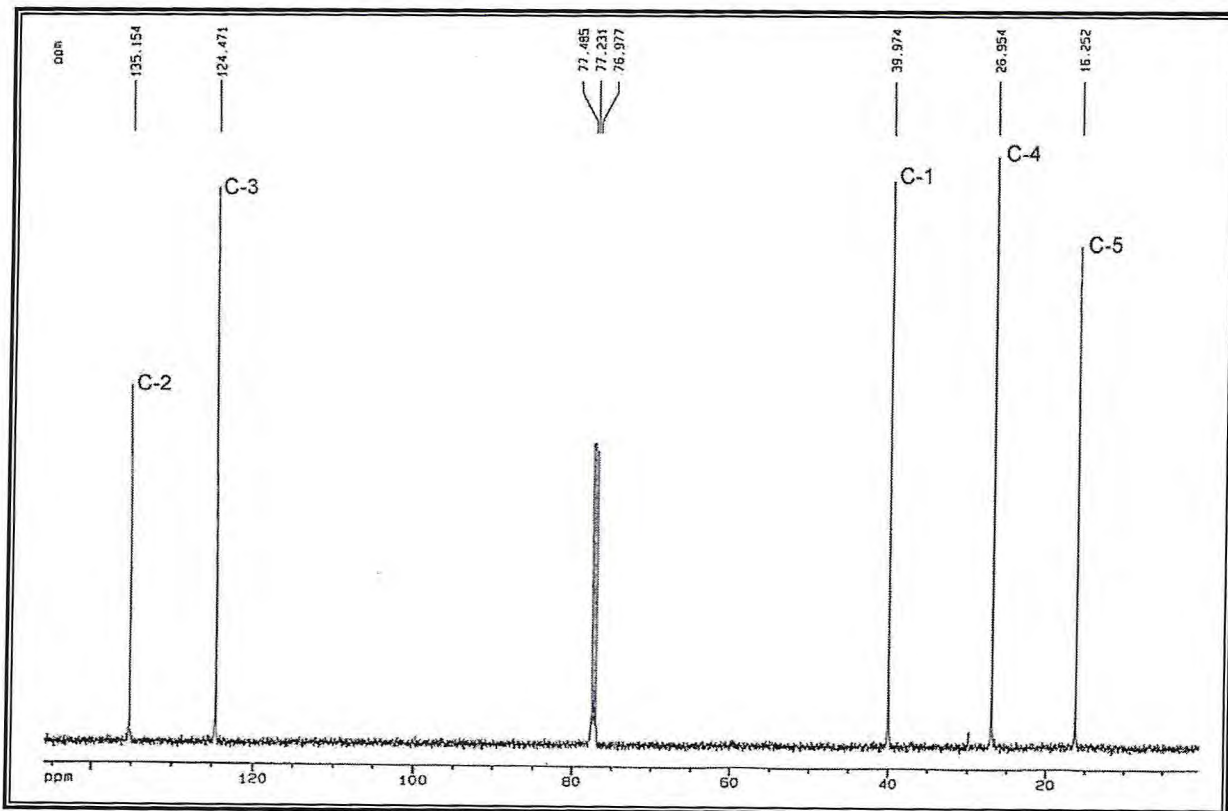


Figura 15 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-1

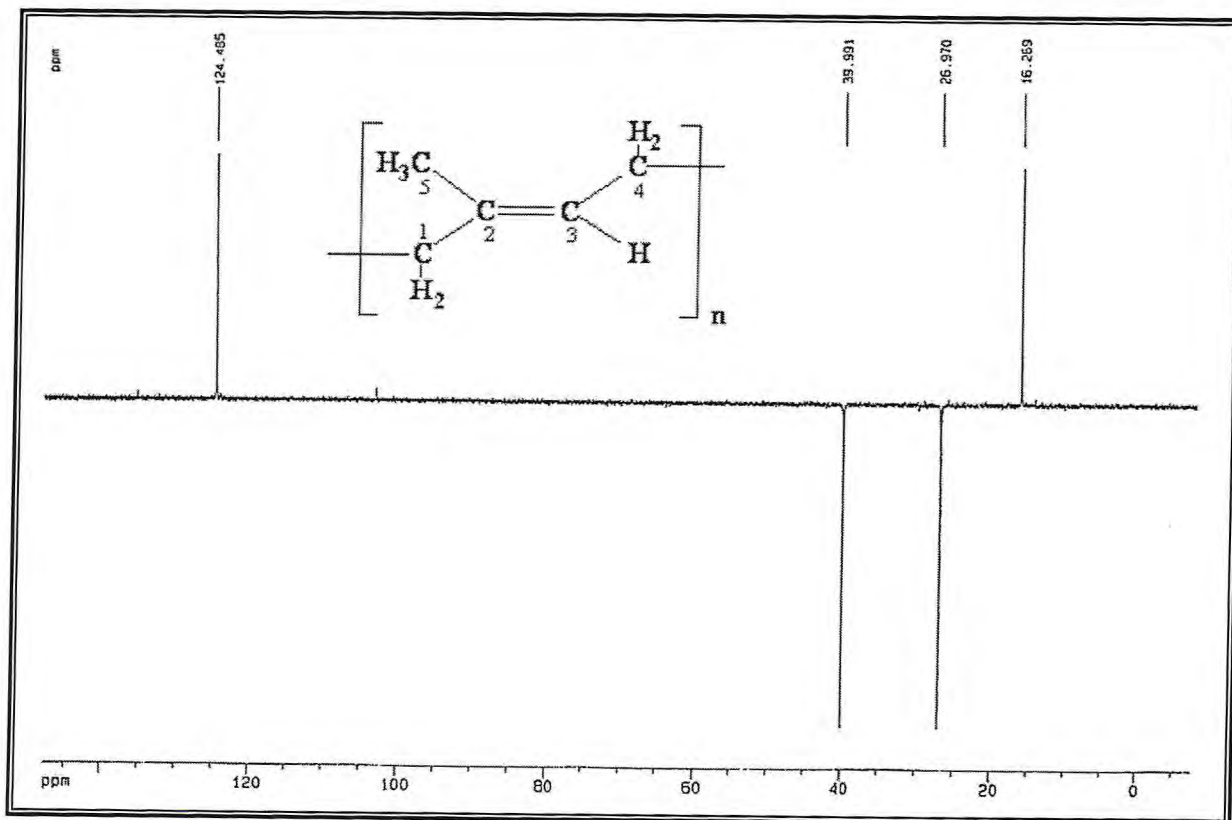


Figura 16 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-1

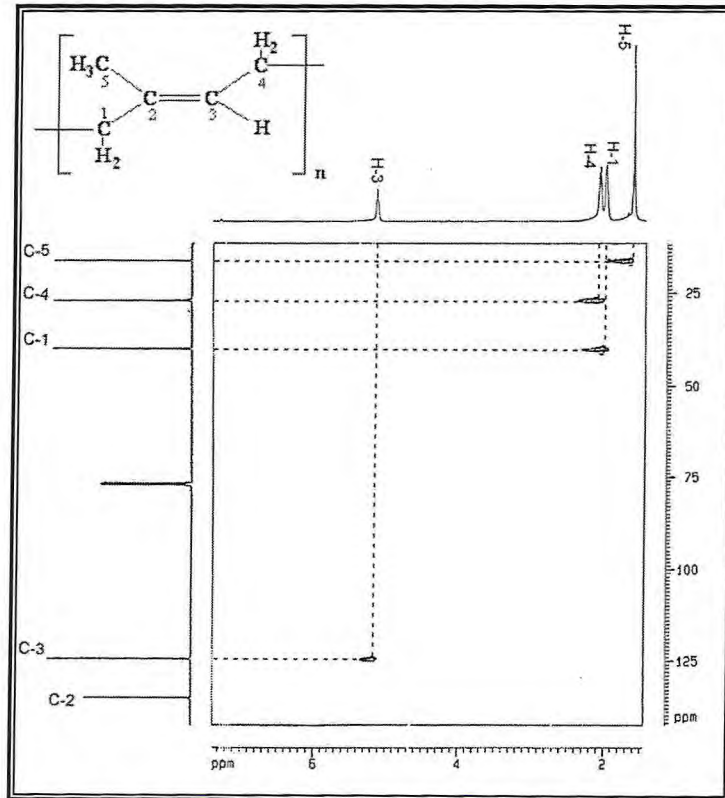


Figura 17 – Mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a uma ligação – HMQC ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-1

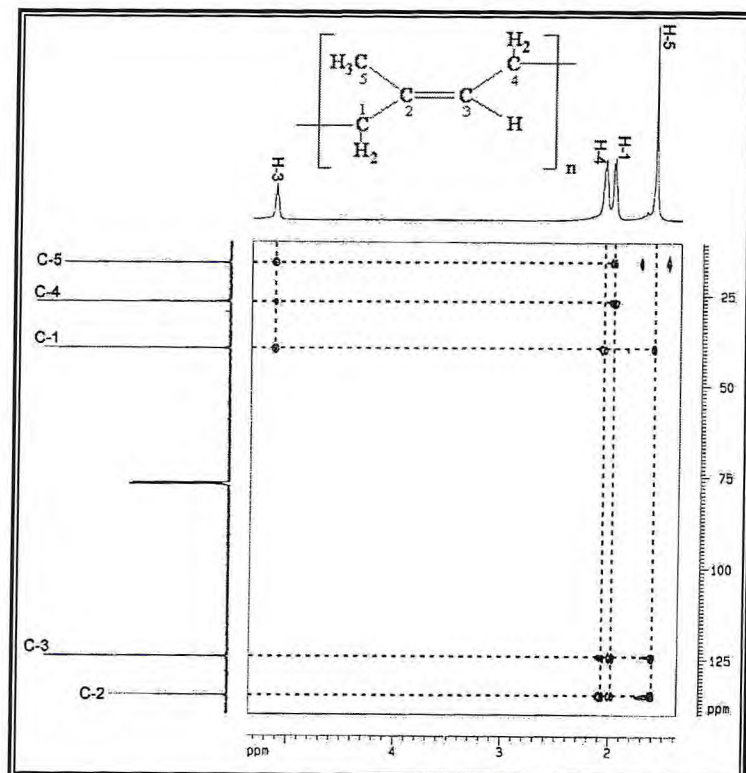
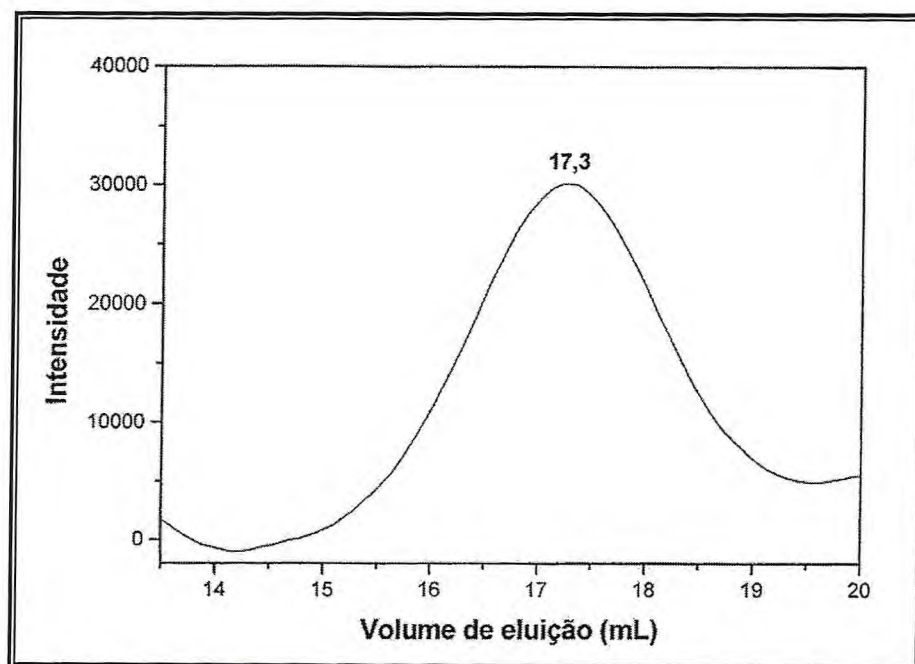


Figura 18 – Mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a longa distância – HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-1

Para a completa caracterização do polímero, foi utilizada a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), com o intuito de obter sua massa molar média. Essa técnica se baseia no princípio de exclusão por tamanho, conforme o qual a macromolécula, em solução diluída, é separada de acordo com o seu volume hidrodinâmico. As moléculas de polímeros dissolvidas são eluídas através da coluna: aquelas que apresentam alta massa molar e, conseqüentemente, grande volume hidrodinâmico, são excluídas dos poros e, desta forma, são eluídas antes, apresentando o primeiro sinal no detector. As moléculas pequenas podem se difundir nos poros do gel, de modo que são eluídas posteriormente. A fração de moléculas ou a concentração do polímero eluído é medida por um detector sensível à concentração, como índice de refração e ultravioleta. Normalmente, o dado obtido na aplicação da técnica é o volume de eluição ou tempo de retenção e, posteriormente, a transformação para massa molar é realizada através de curvas de calibração com polímeros de massa molar conhecida e de natureza similar à da macromolécula analisada (MACIEL, 2001).

O comportamento cromatográfico fornecido por GPC para poliisoprenos naturais geralmente apresenta distribuição bimodal (dois picos de distribuição molecular) ou unimodal (um pico de distribuição molecular) (TANGPAKDEE et al., 1997). Observou-se, para a amostra investigada, um comportamento unimodal, apresentando o máximo do pico em 17,3 mL, como pode ser verificado no cromatograma apresentado na **Figura 19**.



**Figura 19** – Cromatograma de GPC para SA-1 isolado de *Manilkara zapota*

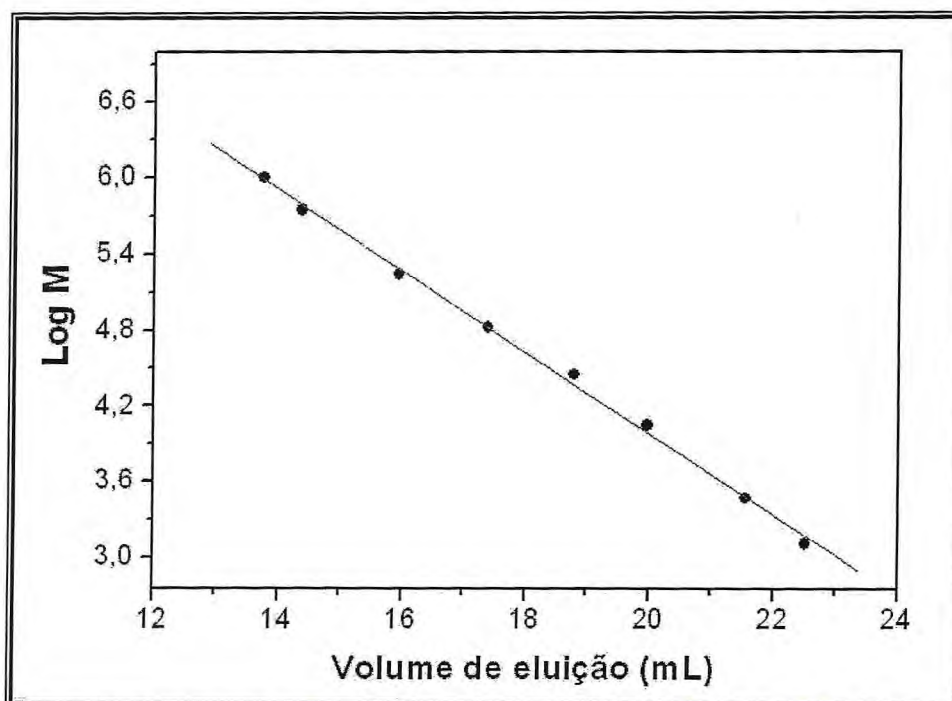
A partir da curva de calibração de poliestireno (**Figura 20** – equação 1) e do volume de eluição (17,3 mL), foi possível determinar o valor da massa molar média de SA-1:

$$\log M = -0,32 (Ve) + 10,39 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: Ve: volume de eluição

M: massa molar média do polímero

O valor de massa molar média (M) encontrada para o polímero investigado foi de  $7,1 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ , correspondendo a um grau de polimerização (n) de 1044.



**Figura 20** – Gráfico de log M versus volume de eluição (mL) para padrões de poliestireno

Comparando-se o valor de massa molar média (M) encontrada nos frutos de *M. zapota* (SA-1) com aqueles registrados na literatura ( $7 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $1,8 \times 10^4$  a  $3,3 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) característicos de poli (1,4-*trans*-isopreno) natural (TANAKA, 1989b; TANGPAKDEE et al., 1997), verifica-se que o valor encontrado no presente trabalho encontra-se na mesma ordem de grandeza que aqueles já registrados anteriormente.

Analisando-se os dados espectrométricos (RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , IV) e cromatográficos (GPC) discutidos acima, pode-se concluir que SA-1 corresponde ao poli (1,4-*trans*-isopreno). Este é o primeiro relato da presença desse polímero nos frutos de *M. zapota*, embora já tenha

tido isolado no látex dessa espécie (KISHORE; PANDEY, 1986) e seja de ocorrência comum em outras espécies vegetais.

Poliisopreno é o polímero de maior uso na indústria. De forma resumida, os poliisoprenos são usados em materiais termoplásticos, tais como telefones, revestimentos para refrigeradores, capacetes de segurança, componentes de rádio, adesivos e materiais para telhado, piso e pintura (ARJUNAN; SUBRAMANIAN; MOHAN, 2001).

#### 4.1.1.2 Identificação estrutural de SA-2 (5 e 134)

O fracionamento cromatográfico em sílica gel de parte do extrato éter de petróleo possibilitou o isolamento de um sólido branco, amorfo, solúvel em  $\text{CHCl}_3$  (item 5.4.2, pág. 185; **Fluxograma 1**, pág. 188), com faixa de fusão de 222,6 a 226,3 °C, codificado como SA-2.

O espectro de absorção na região do IV (**Figura 21**, pág. 82) apresentou banda forte de deformação axial de C=O de éster ( $\nu_{\text{C=O}}$  1735  $\text{cm}^{-1}$ ), absorções características de ligação C-H alifático ( $\nu_{\text{C-H}}$  2947  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$  1454  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta_{\text{C-H}}$  1368  $\text{cm}^{-1}$ ), além de absorção referente à deformação axial de C-O ( $\nu_{\text{C-O}}$  1245  $\text{cm}^{-1}$  e 1026  $\text{cm}^{-1}$ ) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

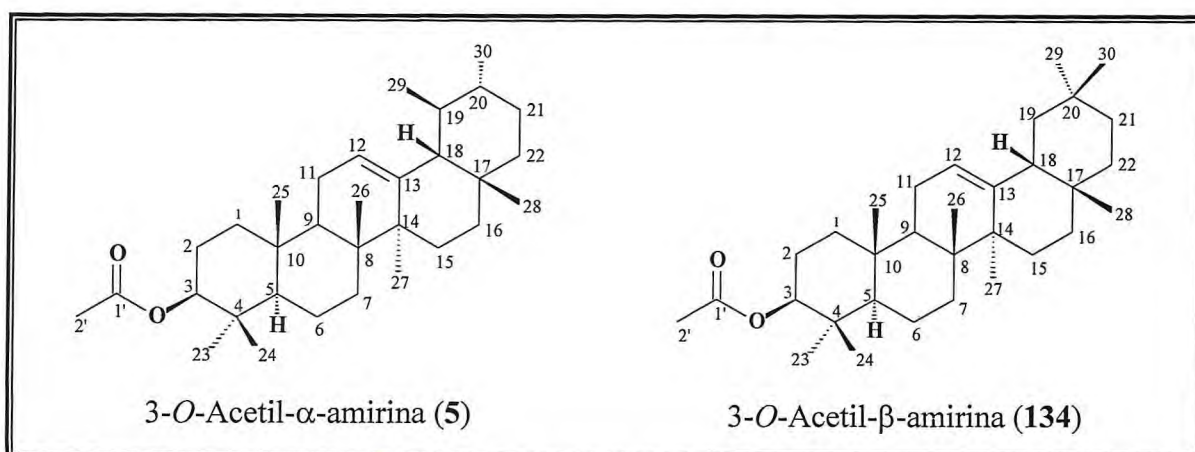
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de SA-2 (**Figura 22**, pág. 82) apresentou vários sinais na região de hidrogênios alifáticos ( $\delta_{\text{H}}$  0,79-2,05), sugerindo a presença de um esqueleto triterpênico, em confirmação com o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (**Figura 23**, pág. 83), que exibiu um elevado número de linhas espectrais na região de carbonos saturados ( $\delta_{\text{C}}$  15,9-59,3), típicos dessa classe de compostos.

Os triterpenos pertencentes às séries urs-12-eno e oleano-12-eno podem ser distinguidos principalmente pela posição dos deslocamentos químicos dos carbonos C-12 e C-13, pois na série ursano o C-12 é desprotegido em torno de 2 ppm, enquanto o C-13 é protegido em torno de 5 ppm, com relação aos C-12 e C-13 da série oleanano. Outro exemplo de diferença marcante entre essas duas séries pode ser verificado nos deslocamentos químicos correspondentes ao carbono metínico CH-18, que na série oleanano está mais protegido cerca de 11,5 ppm. Essa diferença pode ser explicada pelo efeito protetor provocado pelo grupo metila axial em C-20, que apresenta uma disposição  $\gamma$  gauche em relação ao C-18 (MAHATO; KUNDU, 1994).

Comparando-se o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB com o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT  $135^\circ$  (Figura 24, pág. 83), foram verificados sinais em  $\delta_{\text{C}}$  124,5 (CH), 139,8 (C) e 121,8 (CH), 145,4 (C), correspondentes a duas ligações duplas trissubstituídas, compatíveis com estruturas triterpênicas das séries urs-12-eno e oleano-12-eno, respectivamente. A presença dessas ligações está de acordo com o espectro de RMN  $^1\text{H}$ , que exibiu dois sinais em  $\delta_{\text{H}}$  5,13 (t,  $J = 3,5$  Hz) e 5,20 (t,  $J = 3,5$  Hz), referentes a dois hidrogênios olefinicos característicos desses compostos (AHMAD; ATTA-UR-RAHMAN, 1994).

Um singlete intenso em  $\delta_{\text{H}}$  2,05 (3H) observado em RMN  $^1\text{H}$  foi atribuído a hidrogênios de grupos metila ligados à carbonila e o sinal em  $\delta_{\text{C}}$  171,2 no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB se refere a uma carbonila de éster, sugerindo, assim, um grupamento acetoxila. Verificou-se, ainda, no espectro de carbono, um sinal espectral em  $\delta_{\text{C}}$  81,2, pertencente a carbono metínico oxigenado, e, no espectro de hidrogênio, um sinal em  $\delta_{\text{H}}$  4,52 (dd,  $J = 7,5$  e 9,2 Hz), referente ao hidrogênio carbinólico.

Com base nos dados discutidos acima e em minuciosa comparação com os deslocamentos químicos descritos na literatura (MAHATO; KUNDU, 1994) (Tabela 5, pág. 81), concluiu-se que SA-2 trata-se da mistura binária de triterpenos de esqueletos ursano e oleanano esterificados com um grupo acetato no carbono 3, formada por substâncias conhecidas como 3-*O*-acetil- $\alpha$ -amirina (5) (acetato de  $\alpha$ -amirina – 62 %) e 3-*O*-acetil- $\beta$ -amirina (134) (acetato de  $\beta$ -amirina – 38 %). O espectro de massas de SA-2 (Figura 26, pág. 84) mostrou-se concordante com esta conclusão, apresentando pico correspondente ao íon molecular em  $m/z$  468, compatível com fórmula molecular  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , com sete deficiências de hidrogênios. Uma proposta para as fragmentações no espectrômetro de massas está mostrada no Quadro 4 (pág. 85).



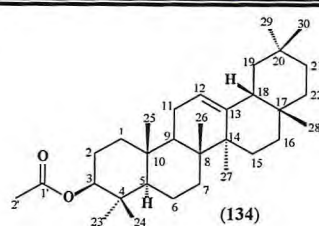
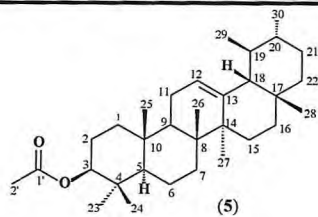
Esse é o primeiro registro desses metabólitos especiais nos frutos da espécie *Manilkara zapota*, embora já exista relato da ocorrência de acetato de  $\alpha$ -amirina nas folhas desta espécie (AHMED; TABASSUM; IFZAL, 1989) e em outra espécie do gênero *Manilkara*, a *M. hexandra* (PANT; RASTOGI, 1977).

Os acetatos de  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina são registrados como detentores de interessantes bioatividades, como antiinflamatória, antiartrite (KWEIFIOOKAI; MACRIDES, 1992; BANDEIRA et al., 2007) e antifúngica, contra *Candida* spp. (JOHANN et al., 2007).



**Tabela 5** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-2 (**5** e **134**), comparados com dados registrados na literatura para  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina (MAHATO; KUNDU, 1994)

C	SA-2 ( <b>5</b> )	$\alpha$ -amirina (Lit.)	SA-2 ( <b>134</b> )	$\beta$ -amirina (Lit.)
	$\delta_c$	$\delta_c$	$\delta_c$	$\delta_c$
<b>C</b>				
4	37,9	38,7	37,9	38,8
8	40,2	40,0	38,7	38,8
10	37,0	36,9	37,9	37,6
13	139,8	139,3	145,4	145,1
14	42,3	42,0	41,7	41,8
17	33,9	33,7	32,7	32,5
20	–	–	31,2	31,1
1' (C=O)	171,2	–	171,2	–
<b>CH</b>				
3	81,2	78,3	81,2	79,0
5	55,5	55,2	55,5	55,3
9	47,8	47,7	47,7	47,7
12	124,5	124,3	121,8	121,8
18	59,3	58,9	47,4	47,4
19	39,8	39,6	47,0	46,9
20	39,8	39,6	–	–
<b>CH<sub>2</sub></b>				
1	38,7	38,7	38,5	38,7
2	27,1	27,2	26,8	27,3
6	18,4	18,3	18,4	18,5
7	32,8	32,9	33,1	32,8
11	23,4	23,3	23,8	23,6
15	28,3	28,7	26,3	26,2
16	26,8	26,6	26,8	27,0
21	31,4	31,2	34,9	34,8
22	41,7	41,5	37,3	37,2
<b>CH<sub>3</sub></b>				
23	28,2	28,1	28,3	28,2
24	15,9	15,6	15,7	15,5
25	15,7	15,6	15,7	15,6
26	16,9	16,8	17,0	16,9
27	23,4	23,3	26,1	26,0
28	28,2	28,1	28,9	28,4
29	17,7	17,4	33,5	33,3
30	21,6	21,3	23,6	23,7
2'	21,5	–	21,5	–



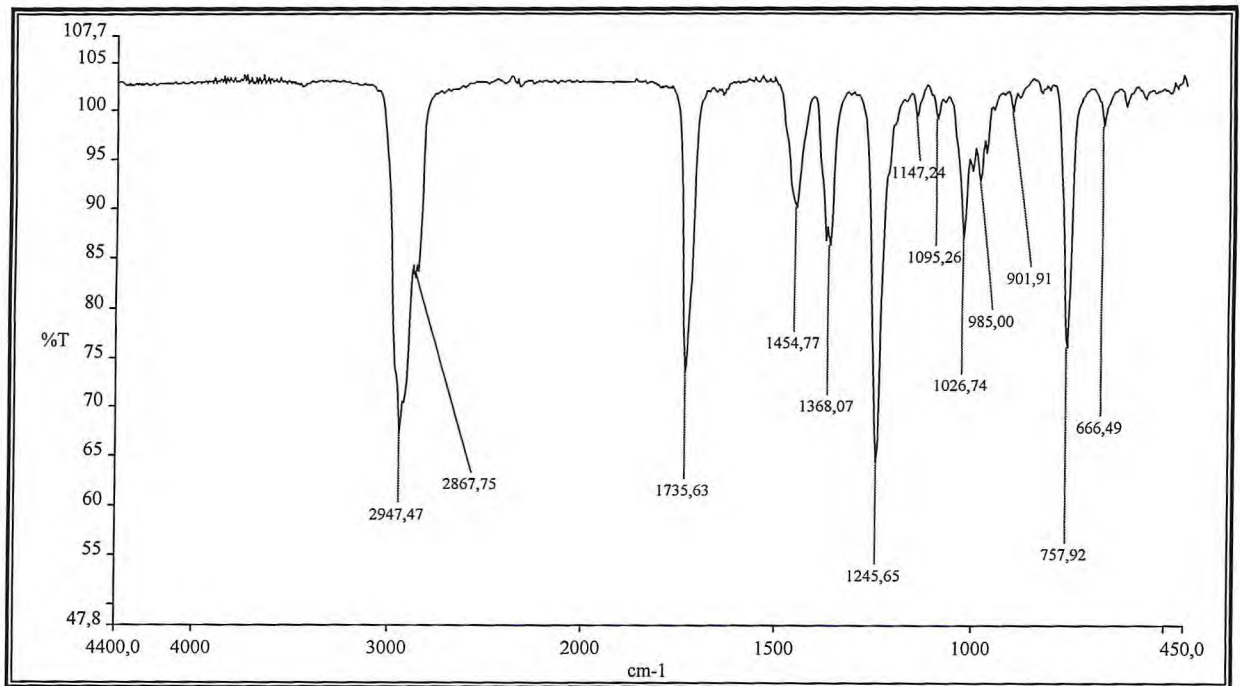


Figura 21 – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de SA-2

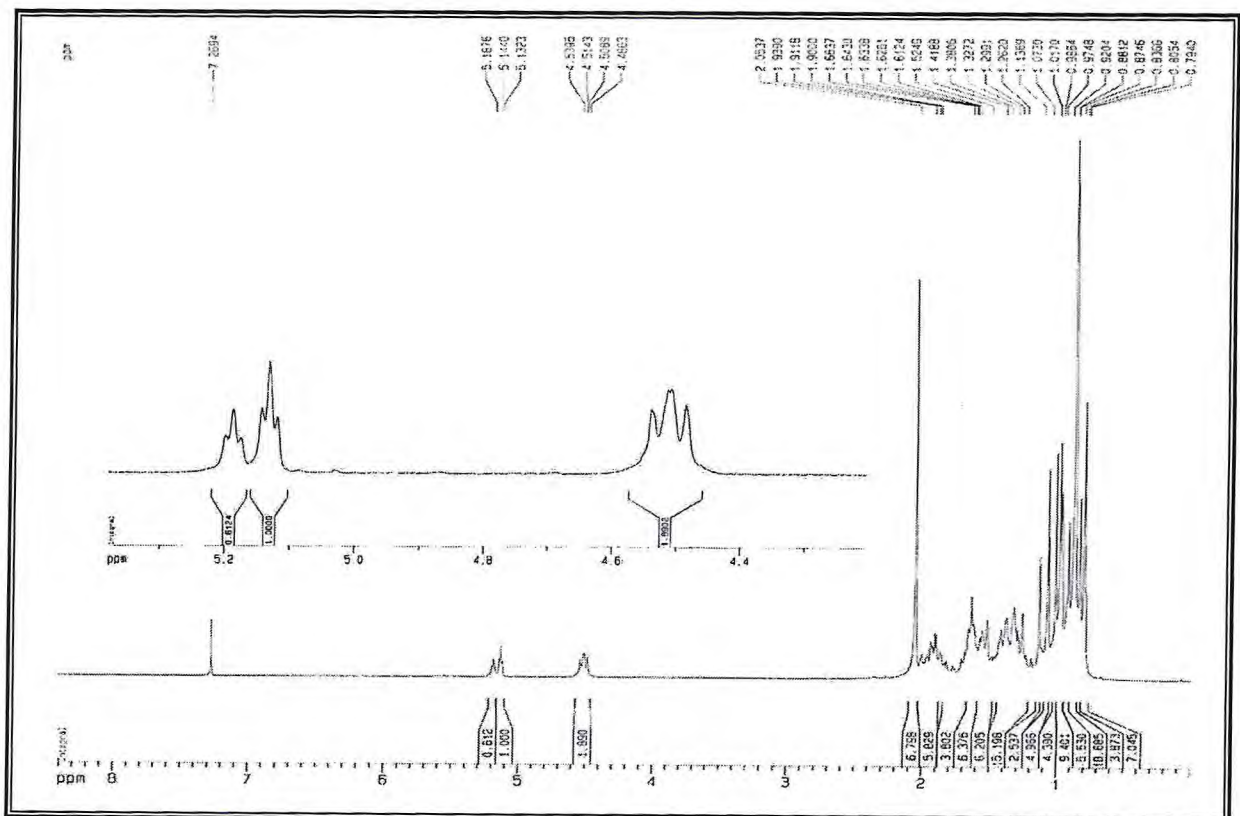


Figura 22 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-2

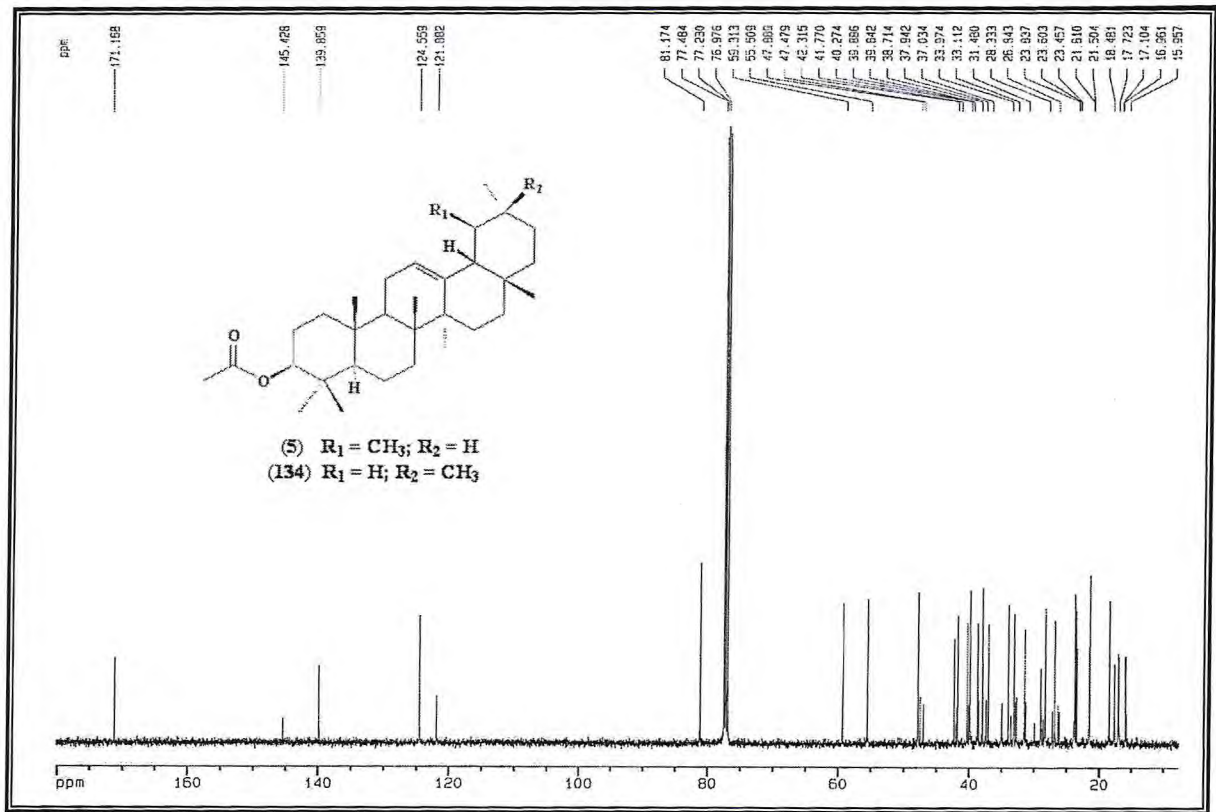


Figura 23 – Espectro de RMN  $^{13}C$ -BB (125 MHz,  $CDCl_3$ ) de SA-2

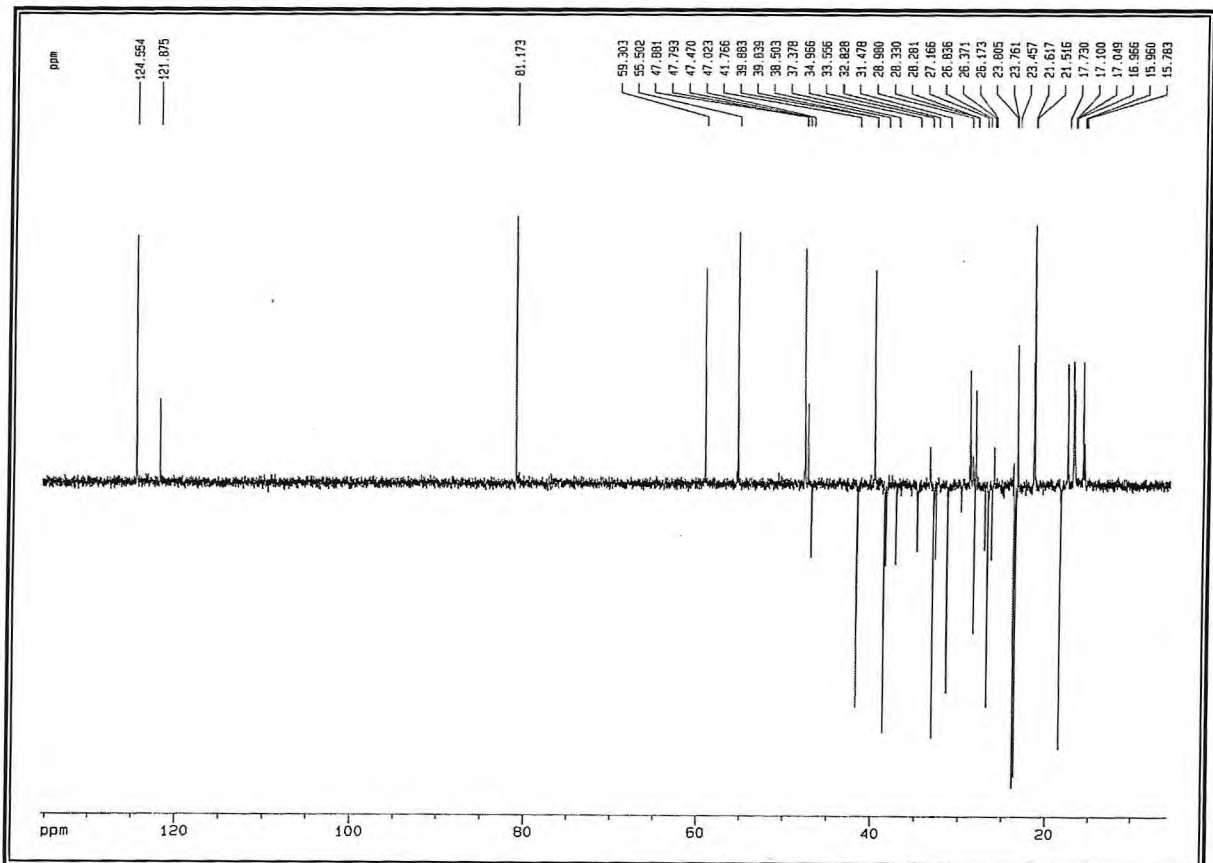


Figura 24 – Espectro de RMN  $^{13}C$ -DEPT 135° (125 MHz,  $CDCl_3$ ) de SA-2

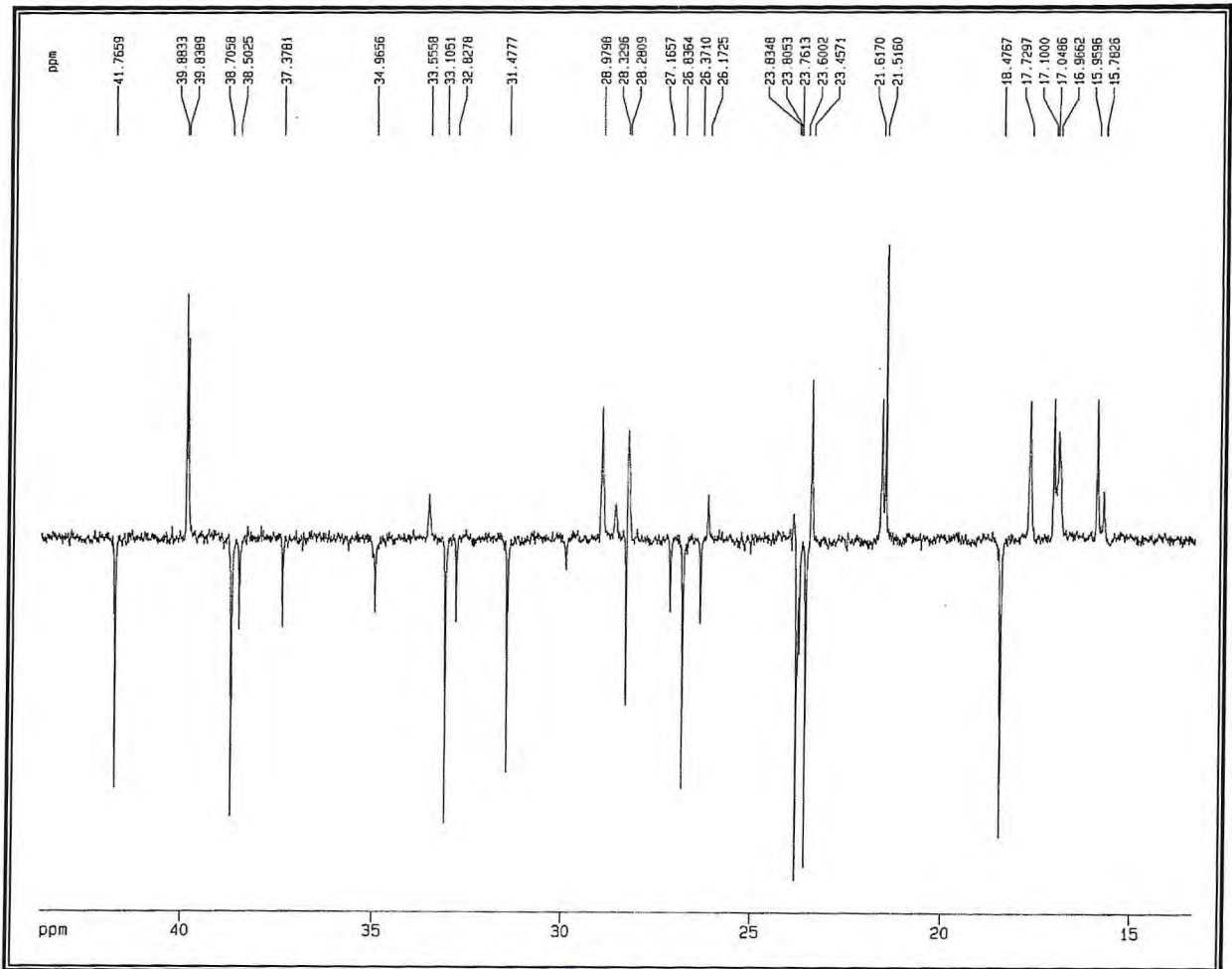


Figura 25 – Expansão do espectro (15,78 – 41,76 ppm) de <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-2

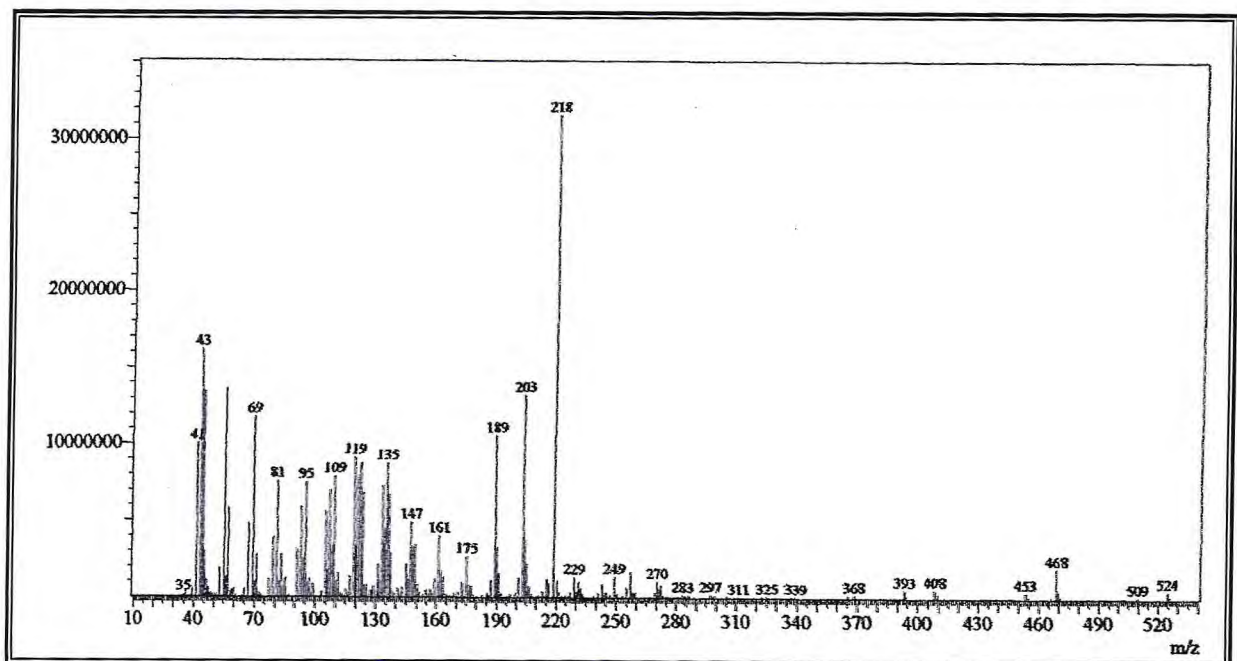
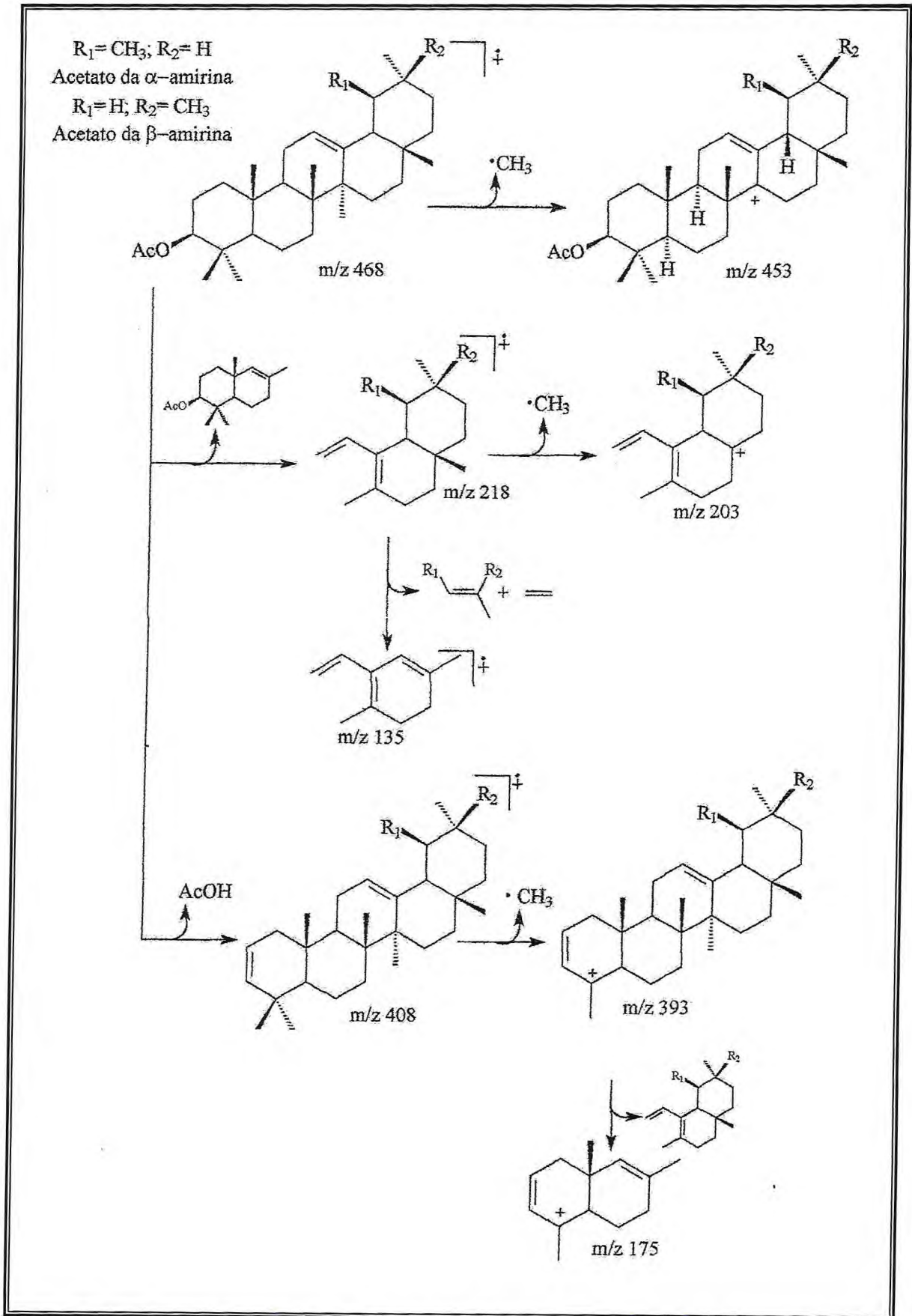


Figura 26 – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de SA-2



Quadro 4 – Propostas de fragmentações no espectrômetro de massas para SA-2

#### 4.1.1.3 Identificação estrutural de SA-3 (4)

O fracionamento cromatográfico em coluna de gel de sílica do extrato éter de petróleo da polpa dos frutos de *M. zapota* possibilitou o isolamento de um sólido branco, amorfo, solúvel em clorofórmio, com ponto de fusão de 210,3 – 212,8 °C (item 5.4.2, pág. 185; **Fluxograma 1**, pág. 188), denominado **SA-3**.

O espectro de absorção na região do infravermelho (**Figura 27**, pág. 89) mostrou absorções características de C–H alifático ( $\nu_{\text{C-H}}$  2945  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$  1454  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta_{\text{C-H}}$  1369  $\text{cm}^{-1}$ ) e intensa banda em 1735  $\text{cm}^{-1}$ , compatível com grupo carbonila de éster e corroborada pelas absorções em 1245 e 1027  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes às deformações axiais de C–O.

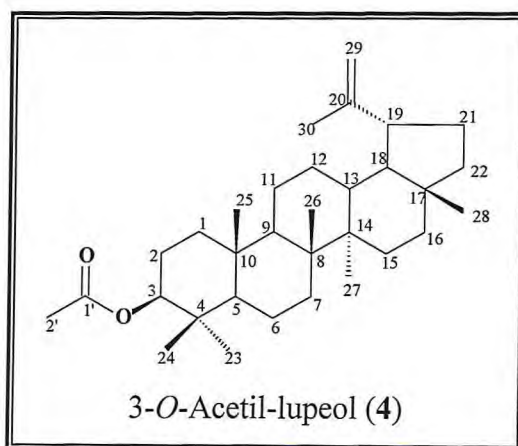
O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB de **SA-3** (**Figura 29**, pág. 90) mostrou sinais correspondentes a 32 átomos de carbono, indicando um metabólito especial de natureza triterpenoidal. A comparação com RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (**Figura 30**, pág. 90) permitiu reconhecer o padrão de hidrogenação correspondente a cada átomo de carbono, sendo sete carbonos não hidrogenados, oito carbonos metílicos, onze metilênicos e seis metínicos, informação registrada na **Tabela 6** (pág. 88). O par de deslocamentos químicos em 109,6 ( $\text{CH}_2$ ) e 151,1 (C) caracterizou a ligação olefínica dissubstituída, típica de triterpenos da série lupano. Essa dedução foi concordante com a presença dos sinais em  $\delta_{\text{H}}$  4,69 (1H, sl) e  $\delta_{\text{H}}$  4,79 (1H, sl) no espectro RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 28**, pág. 89), compatíveis com os hidrogênios olefínicos geminados da ligação dupla terminal ( $\text{H}_2\text{C}_{29}=\text{C}_{20}\text{R}_2$ ).

O sinal em  $\delta_{\text{C}}$  171,1 no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB foi relacionado a um carbono carbonílico de um grupo acetoxila, atribuição compatível com o singlete intenso em  $\delta_{\text{H}}$  2,04 ( $\text{CH}_3$ ) observado no espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Observou-se, ainda, no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB, uma absorção em  $\delta_{\text{C}}$  81,2, típica de carbono saturado oxigenado e, no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , um sinal em  $\delta_{\text{H}}$  4,46 (1H, dd,  $J = 5,6$  e  $9,8$  Hz) referente ao hidrogênio carbinólico (H-3). Adicionalmente, observou-se, no espectro RMN  $^1\text{H}$ , a presença do sinal centrado em  $\delta_{\text{H}}$  2,37 (1H, td,  $J = 5,6$  e  $11,0$  Hz) de hidrogênio ligado a carbono alílico (H-19) e sete sinais referentes às metilas restantes ( $\delta_{\text{H}}$  0,79; 0,84; 0,85; 0,86; 0,94; 1,04; 1,69).

O espectro de massas de **SA-3** (**Figura 31**, pág. 91) apresentou o pico do íon molecular em  $m/z$  468, compatível com a fórmula molecular  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , confirmando os dados de IV, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .

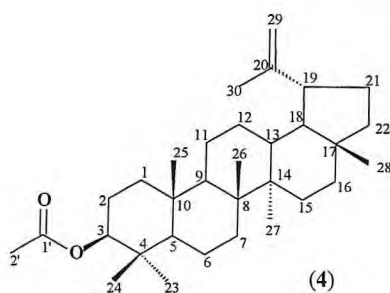
De acordo com os dados discutidos acima e com base na análise da literatura (SILVA et al., 1998) (Tabela 6, pág. 88), chegou-se à conclusão de que SA-3 corresponde ao 3-*O*-acetil-lupeol (acetato de lupeol) (4), um triterpeno já isolado anteriormente do tronco da espécie *M. zapota* (HOSOMI et al., 1983) e da parte aérea de *M. hexandra* (PANT; RASTOGI, 1977). Entretanto, este é o primeiro relato da presença desse metabólito especial nos frutos de *M. zapota*.

Constatou-se na literatura que o acetato de lupeol (4) é responsável por algumas atividades biológicas, tais como antiartrite (KWEIFIOOKAI; CARROLL, 1993) e antifertilidade (GUPTA et al., 2005).



**Tabela 6** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-3 (4), comparados com dados registrados na literatura para acetato de lupeol (SILVA et al., 1998)

C	SA-3 (4)	Acetato de lupeol (Lit.)
	$\delta_c$	$\delta_c$
<b>C</b>		
4	38,1	38,0
8	41,2	41,0
10	37,4	37,2
14	43,2	43,0
17	43,1	43,0
20	151,1	151,1
1'(C=O)	171,1	171,2
<b>CH</b>		
3	81,2	81,2
5	55,6	55,5
9	50,6	50,5
13	38,3	38,2
18	48,5	48,4
19	48,2	48,2
<b>CH<sub>2</sub></b>		
1	38,6	38,6
2	23,9	23,9
6	18,4	18,2
7	34,5	34,4
11	21,2	21,1
12	25,3	25,2
15	27,7	27,6
16	35,8	35,7
21	30,1	29,9
22	40,2	40,2
29	109,6	109,5
<b>CH<sub>3</sub></b>		
23	28,1	28,1
24	16,2	16,7
25	16,7	16,2
26	16,4	16,8
27	14,7	14,7
28	18,2	18,2
30	19,5	19,4
2'	21,4	21,1





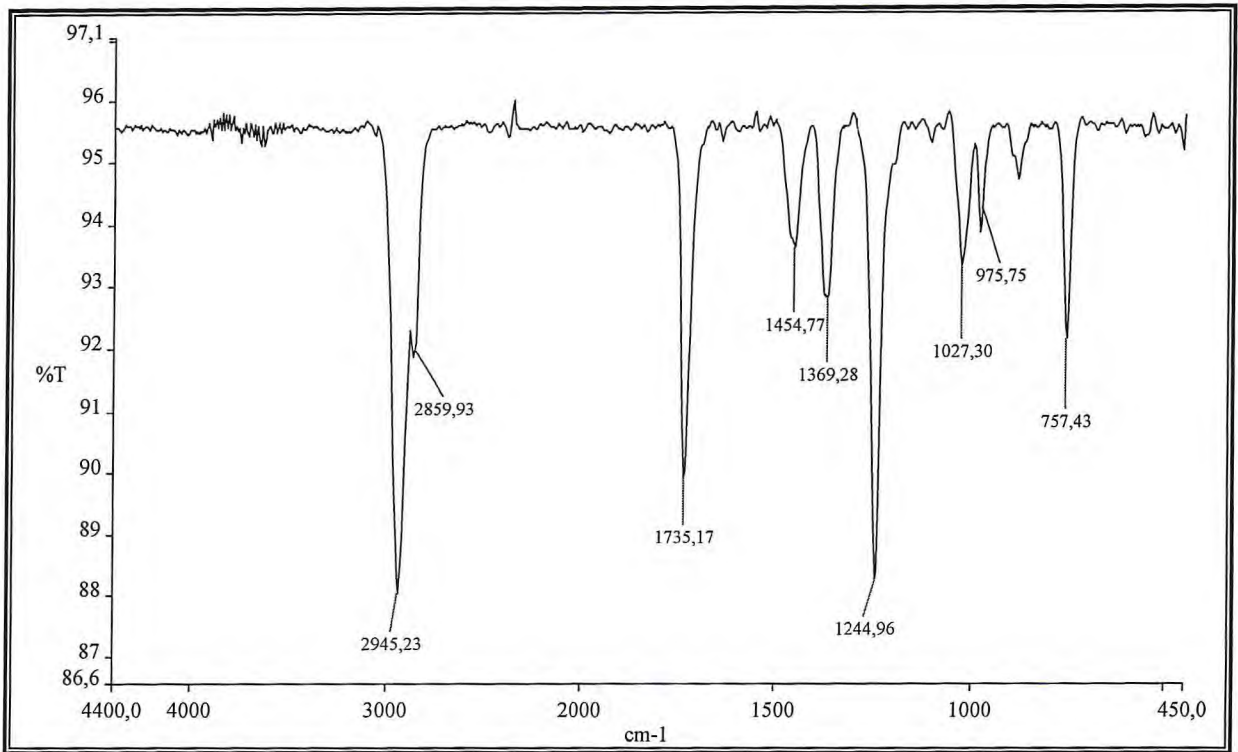


Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de SA-3

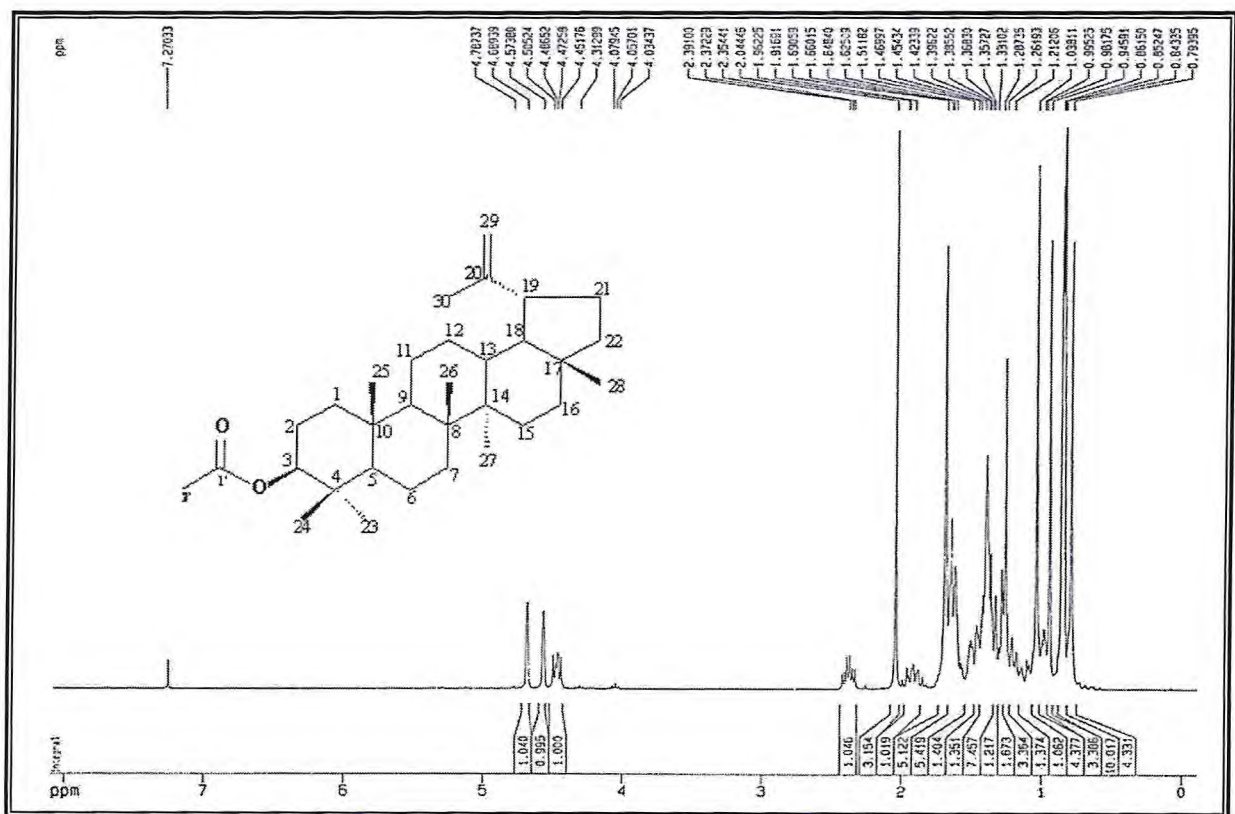


Figura 28 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-3

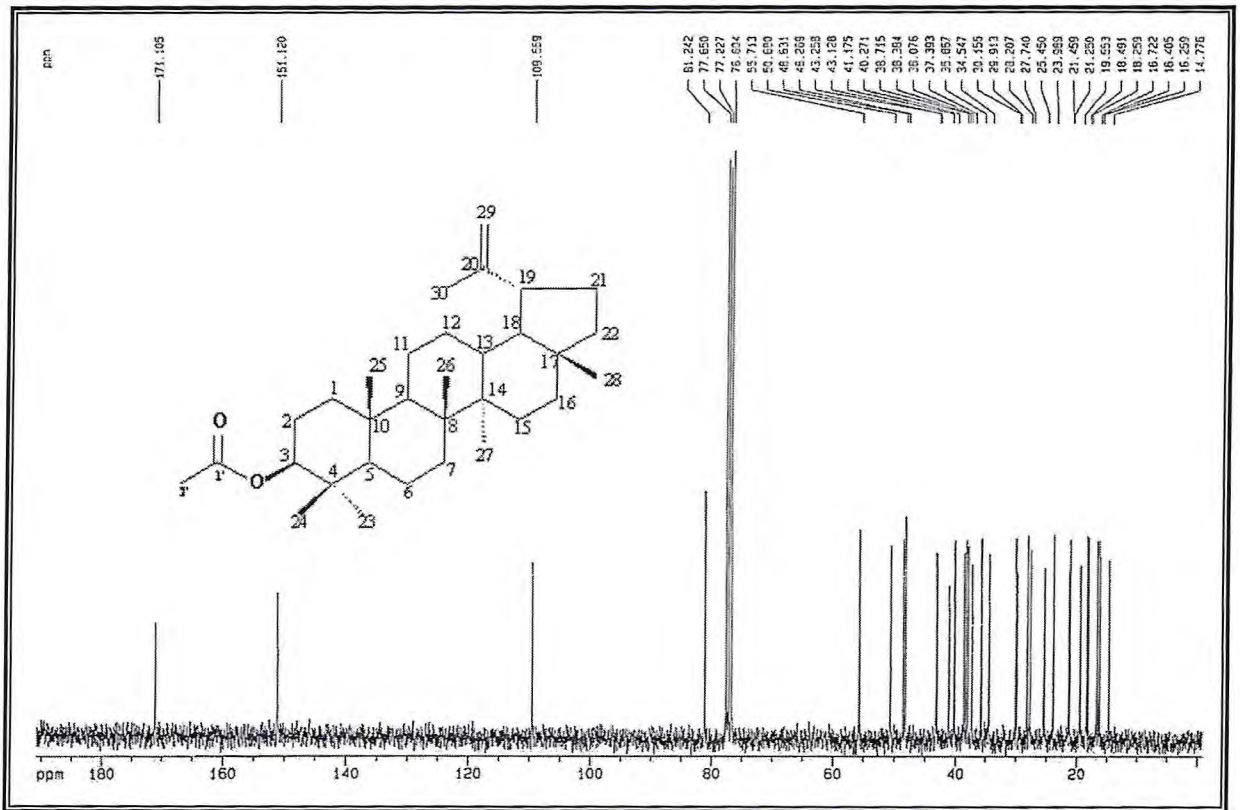


Figura 29 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-3

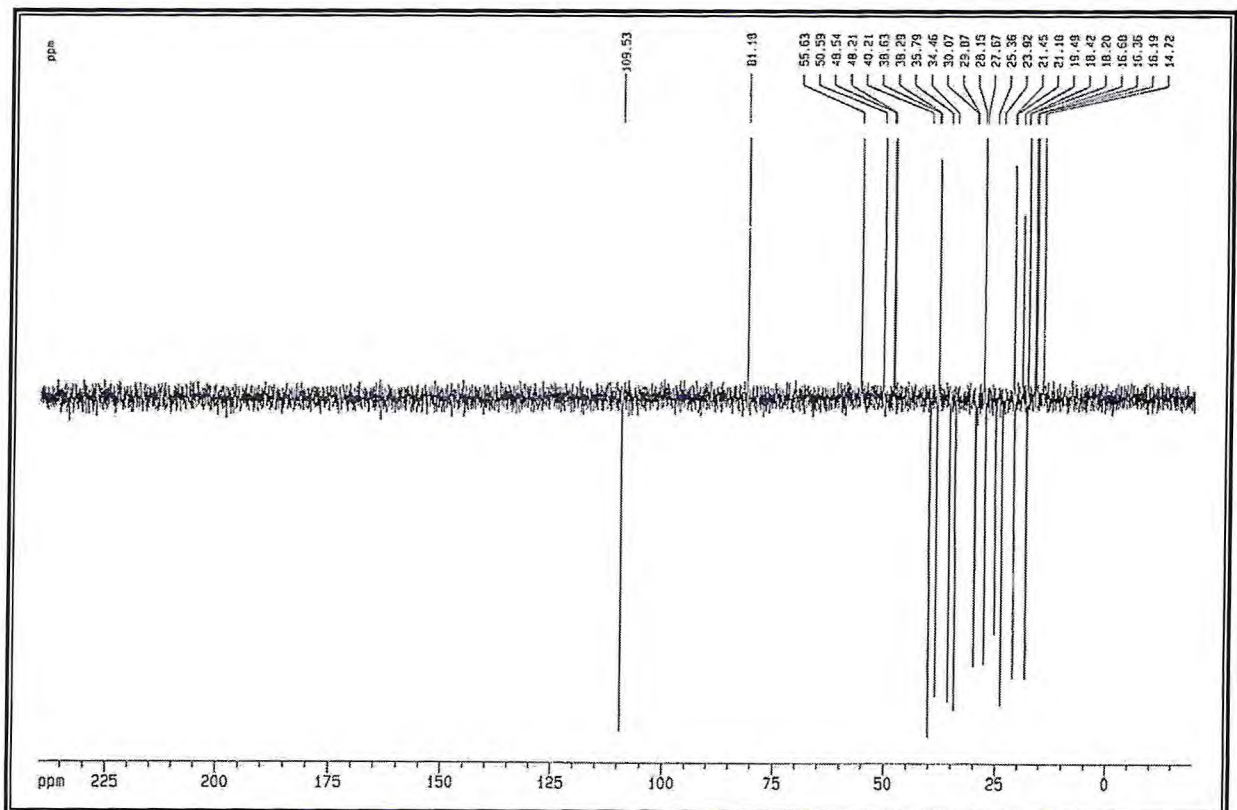


Figura 30 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-3

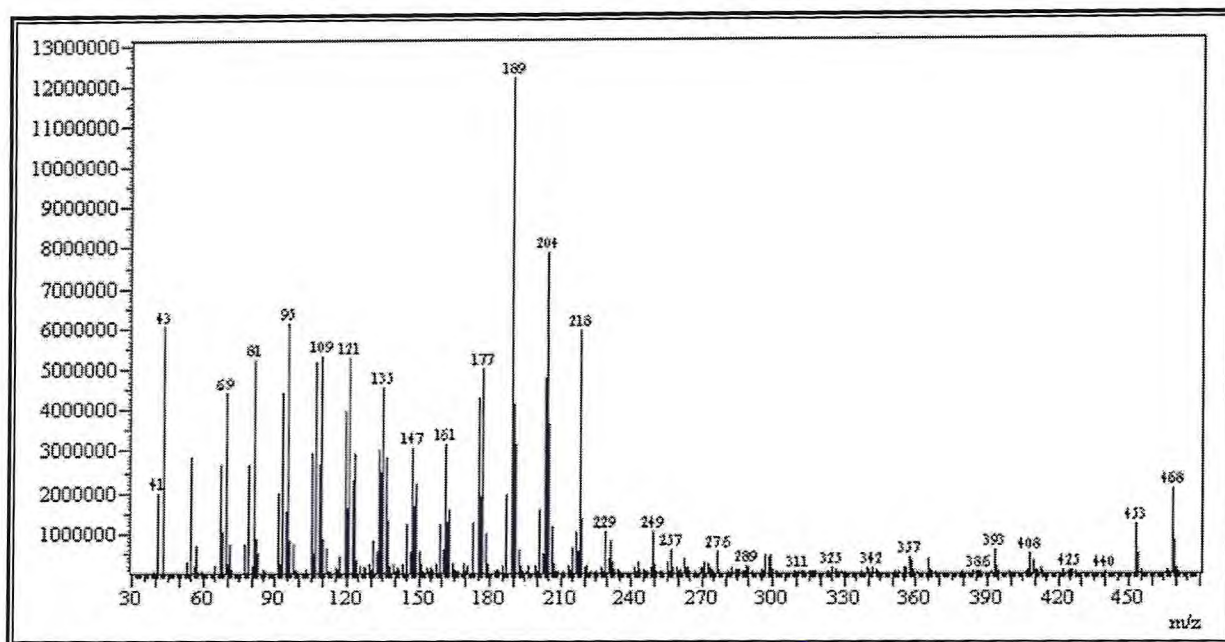


Figura 31 – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de SA-3

#### 4.1.1.4 Identificação estrutural de SA-4 (135 e 136)

O tratamento cromatográfico do extrato acetato de etila, utilizando gel de sílica, sílica flash e recristalização em metanol, resultou no isolamento de um sólido branco, solúvel em clorofórmio (item 5.4.2, pág. 185; **Fluxograma 1**, pág. 188), com faixa de fusão de 83,8 a 88,3 °C, denominado SA-4.

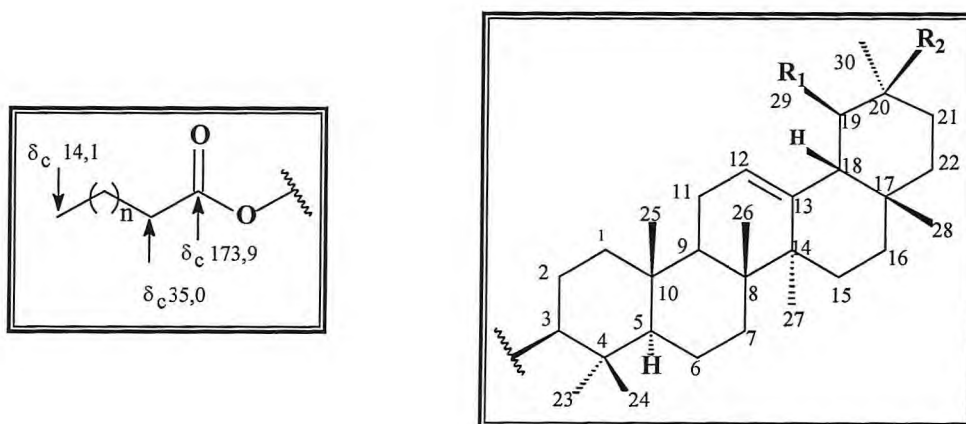
O espectro de absorção na região do infravermelho (**Figura 33**, pág. 95) apresentou bandas características de C–H alifático ( $\nu_{\text{C-H}}$  2929  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$  1462  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta_{\text{C-H}}$  1376  $\text{cm}^{-1}$ ), intensa banda compatível com a presença de carboxila de éster ( $\nu_{\text{C=O}}$  1731  $\text{cm}^{-1}$ ), além de uma absorção referente à ligação C=C de alceno ( $\nu_{\text{C=C}}$  1653  $\text{cm}^{-1}$ ).

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB de SA-4 (**Figura 35**, pág. 96), de modo semelhante ao do SA-2, exibiu um elevado número de sinais na região de carbonos saturados ( $\delta_{\text{C}}$  14,1-59,3), característicos de moléculas triterpenoídicas, corroborando os dados do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 34**, pág. 95), onde foram observados sinais típicos dessa classe de compostos ( $\delta_{\text{H}}$  0,80-1,91).

Ao comparar os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB e RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (**Figura 37**, pág. 97), foram constatados os sinais em  $\delta_{\text{C}}$  124,5 (CH), 139,8 (C) e 121,8 (CH), 145,4 (C),

compatíveis com duas ligações duplas trissubstituídas de triterpenos das séries urs-12-eno e oleano-12-eno, respectivamente. Os sinais em  $\delta_H$  5,13 (t,  $J = 3,4$  Hz) e  $\delta_H$  5,19 (t), ambos na região de dupla ligação, concordam com essa dedução e foram associados aos hidrogênios olefínicos dos C-12 da mistura.

Comparando-se os dados de RMN  $^{13}C$  e  $^1H$  de SA-4 com os derivados acetilados de  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina (SA-2), verificou-se que o singlete intenso em  $\delta_H$  2,05 (hidrogênios de metila ligados à carbonila) observado em RMN  $^1H$  de SA-2 desapareceu, surgindo agora, nessa região, um tripleto em  $\delta_H$  2,30 ( $J = 7,4$  Hz) concordante com o sinal de carbono metilênico em  $\delta_C$  35,1. No espectro de RMN  $^{13}C$ -DEPT 135°, constatou-se um maior número de sinais de  $\delta_C$  22,5 a 33,0, compatíveis com vários carbonos  $CH_2$ , e que os carbonos carbonílicos ( $\delta_C$  173,9) se encontravam mais desprotegidos cerca de 2,8 ppm relativamente aos do 3-*O*-acetil- $\alpha/\beta$ -amirina. O espectro de RMN  $^{13}C$  ainda exibiu o sinal de carbono metílico em  $\delta_C$  14,1 e absorção em  $\delta_C$  80,8, correspondente a um carbono (CH)  $sp^3$  oxigenado, em acordo com o sinal em  $\delta_H$  4,51 referente a hidrogênio carbinólico. Tais dados permitiram caracterizar SA-4 como uma mistura de dois triterpenos da série ursano e oleanano esterificados em CH-3. Com as informações até aqui obtidas, foi possível propor as unidades estruturais abaixo:



A posição de esterificação foi determinada através dos mapas de correlação heteronuclear a longa distância  $^1H - ^{13}C$ , obtidos no experimento HMBC (Figura 42, Figura 43, Figura 44, págs. 99 e 100), em função da correlação observada entre H-3 em  $\delta_H$  4,51 com o carbono carbonílico ( $\delta_C$  173,9) e com os carbonos metílicos C-23 ( $\delta_C$  28,3) e C-24 ( $\delta_C$  15,9), como mostra a Figura 32. As outras correlações foram realizadas usando-se, além dos mapas de correlação heteronuclear - HMBC, os mapas de correlação heteronuclear  $^1H - ^{13}C$  a uma

ligação – HMQC (Figura 40, Figura 41, págs. 98 e 99), conforme apresentado na Tabela 7 (pág. 94).

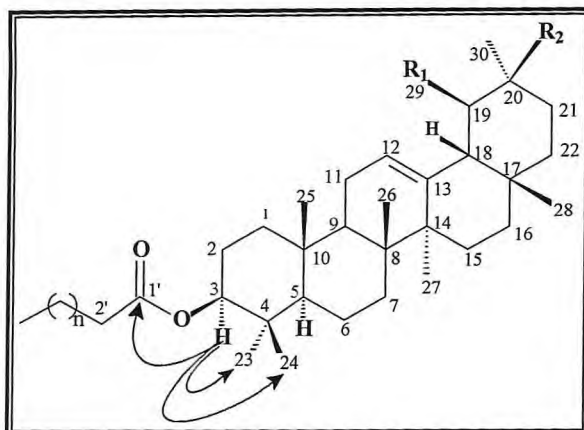
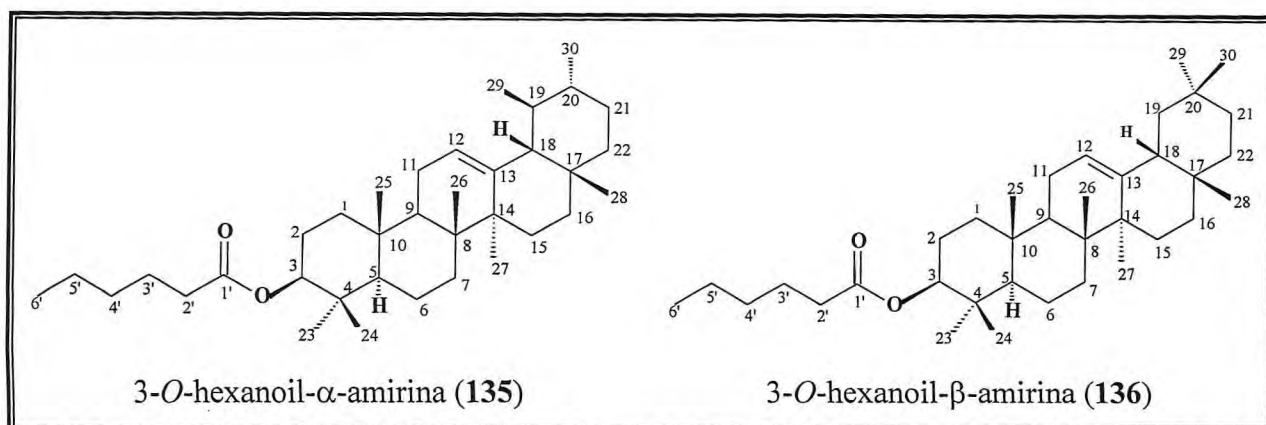


Figura 32 – Representação de alguns acoplamentos a longa distância ( $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  – HMBC) de SA-4 (135, 136)

O espectro de massas (Figura 45, pág. 101) mostrou o pico correspondente ao íon molecular em  $m/z$  524, possibilitando determinar o número de carbonos metilênicos do ácido saturado, daí chegando-se à fórmula molecular  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_2$ , com  $n=3$ . Algumas propostas de fragmentações no espectrômetro de massas para SA-4 estão apresentadas no Quadro 5. Desse modo, comparando-se os dados apresentados, pode-se caracterizar a SA-4 como uma mistura binária dos triterpenos pertencentes à série  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina, esterificados com o ácido hexanóico ( $\text{C}_6$ ) (caprónico) na posição 3, ou seja, 3-*O*-hexanoil- $\alpha/\beta$ -amirina (hexanoato de  $\alpha/\beta$ -amirina) (135, 136), isolados pela primeira vez na espécie *Manilkara zapota*. Recentemente, foi registrada atividade antinociceptiva para esses metabólitos especiais (SOLDI et al., 2007) e, embora as amirinas estejam presentes em muitas fontes vegetais, sua ocorrência na forma esterificada com ácidos graxos ainda é relativamente restrita (MENDES et al., 1999).



**Tabela 7** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (HMQC e HMBC,  $\text{CDCl}_3$ ) de SA-4 (135, 136), comparados com dados registrados na literatura para  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina (MAHATO; KUNDU, 1994)

	HMQC				HMBC		$\beta$ -	$\alpha$ -
	SA-4-o (136) <sup>a</sup>		SA-4-u (135) <sup>b</sup>		SA-4-o (136) / SA-4-u (135)		amirina	amirina
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
<b>C</b>								
4	37,0	–	37,0	–	–	–	38,8	38,7
8	40,0	–	40,2	–	3H-26	3H-27	38,8	40,0
10	37,9	–	37,9	–	–	–	37,6	36,9
13	145,4	–	139,8	–	H-18	H-11; 3H-27	145,1	139,3
14	41,9	–	42,3	–	3H-27	H-12; 3H-26	41,8	42,0
17	33,5	–	33,9	–	–	–	32,5	33,7
20	31,3	–	–	–	–	–	31,1	–
1' (C=O)	173,9	–	173,9	–	2H-2'	H-3; 2H-3'	–	–
<b>CH</b>								
3	80,8	4,51 (dd)	80,8	4,51 (dd)	–	3H-23; 3H-24	79,0	78,3
5	55,5	0,87	55,5	0,87	–	3H-23; 3H-24; 3H-25	55,3	55,7
9	47,8	1,60	47,8	1,60	–	H-12u; 3H-25; 3H-26	47,4	47,7
12	121,8	5,18 (t)	124,1	5,13 (t, J=3,4)	H-11	H-18u	121,8	124,3
18	47,4	1,95	59,3	1,32	–	H-12; 3H-28u	47,4	58,9
19	–	–	39,9	1,38 ou 0,95	–	–	–	39,6
20	–	–	39,9	0,95 ou 1,30	–	–	–	39,6
<b>CH<sub>2</sub></b>								
1	38,6	1,67; 1,10	38,6	1,67; 1,10	–	H-3	38,7	38,7
2	25,4	–	25,4	–	–	–	27,3	27,2
6	18,5	1,52; 1,40	18,5	1,52; 1,40	–	–	18,5	18,3
7	33,1	–	32,8	–	–	–	32,8	32,9
11	23,8	–	23,8	–	–	–	23,6	23,3
15	26,3	–	28,9	–	–	3H-27u	26,2	28,7
16	27,1	–	26,8	–	–	–	27,0	26,6
19	47,0	1,72; 1,08	–	–	–	–	46,9	–
21	35,0	1,48; 1,25	31,9	1,40 1,25	–	–	34,8	31,2
22	37,3	1,43; 1,22	41,7	1,43; 1,29	–	–	37,2	41,5
2'	35,1	2,30 (t, J = 7,4)	35,1	2,30 (t, J = 7,4)	–	–	–	–
3'	25,0	1,27	25,0	1,27	2H-2'	–	–	–
4'	31,5	1,27	31,5	1,27	–	–	–	–
5'	22,5	1,27	27,5	1,27	–	–	–	–
<b>CH<sub>3</sub></b>								
23	28,3	0,88 (s)	28,3	0,88 (s)	–	H-3	28,2	28,1
24	15,9	0,88 (s)	15,9	0,88 (s)	–	H-3	15,5	15,6
25	15,9	1,02-0,83	15,8	1,02-0,83	–	–	15,6	15,4
26	17,0	1,02-0,83	16,8	1,02-0,83	–	–	16,9	16,8
27	26,3	1,13 (s)	23,5	1,07 (s)	–	–	26,0	23,3
28	28,6	1,02-0,83	28,3	1,02-0,83	–	–	28,4	28,1
29	33,5	1,02-0,83	17,7	1,02-0,83	–	–	33,0	17,4
30	23,4	1,02-0,83	21,6	1,02-0,83	–	–	23,7	21,3
6'	14,1	1,02-0,83	14,1	1,02-0,83	–	–	–	–

<sup>a</sup>: SA-4 com esqueleto oleanano;

<sup>b</sup>: SA-4 com esqueleto ursano;

Constante de acoplamento (J) em Hz.

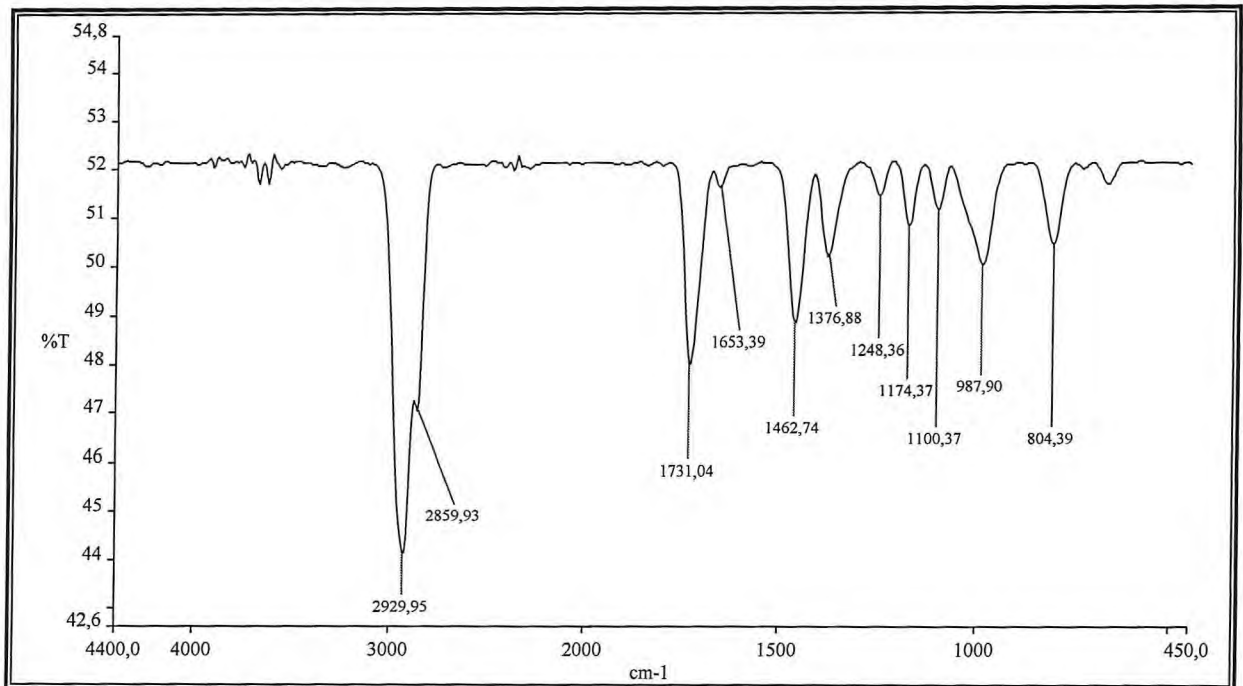


Figura 33 – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de SA-4

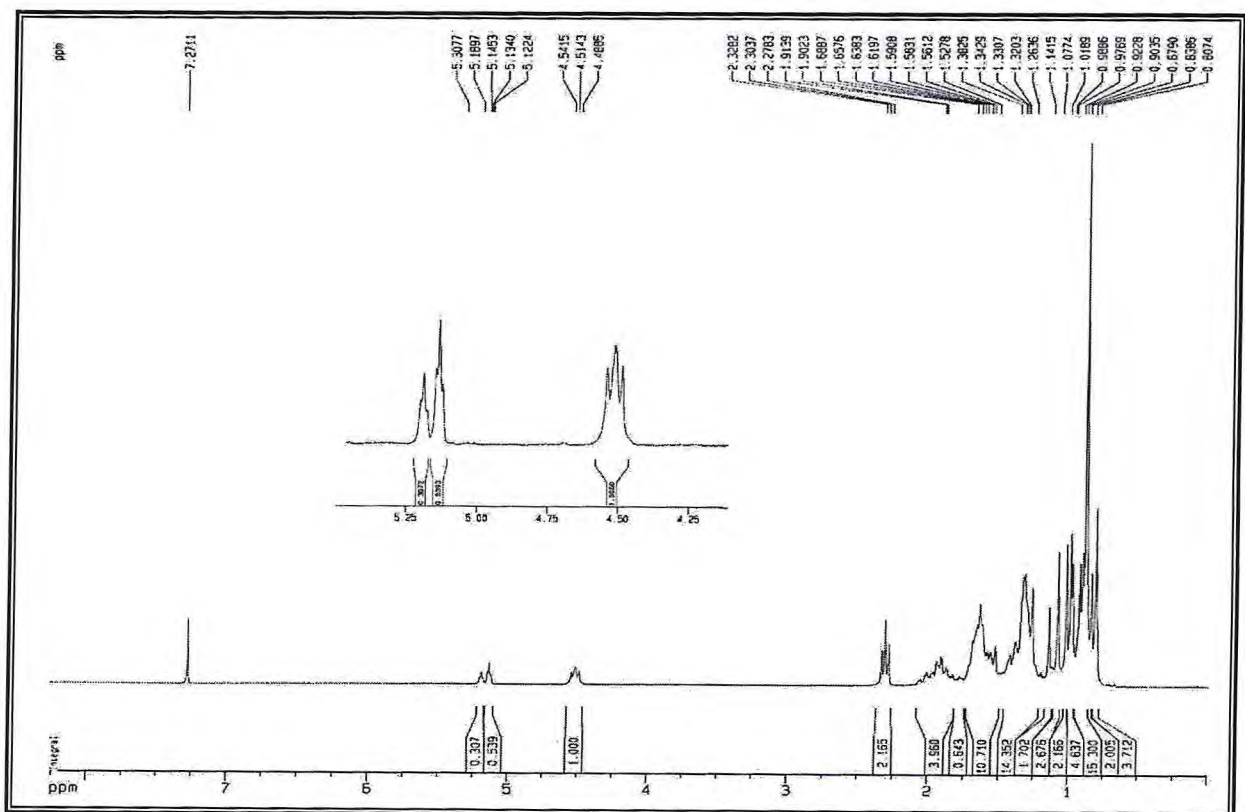


Figura 34 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-4

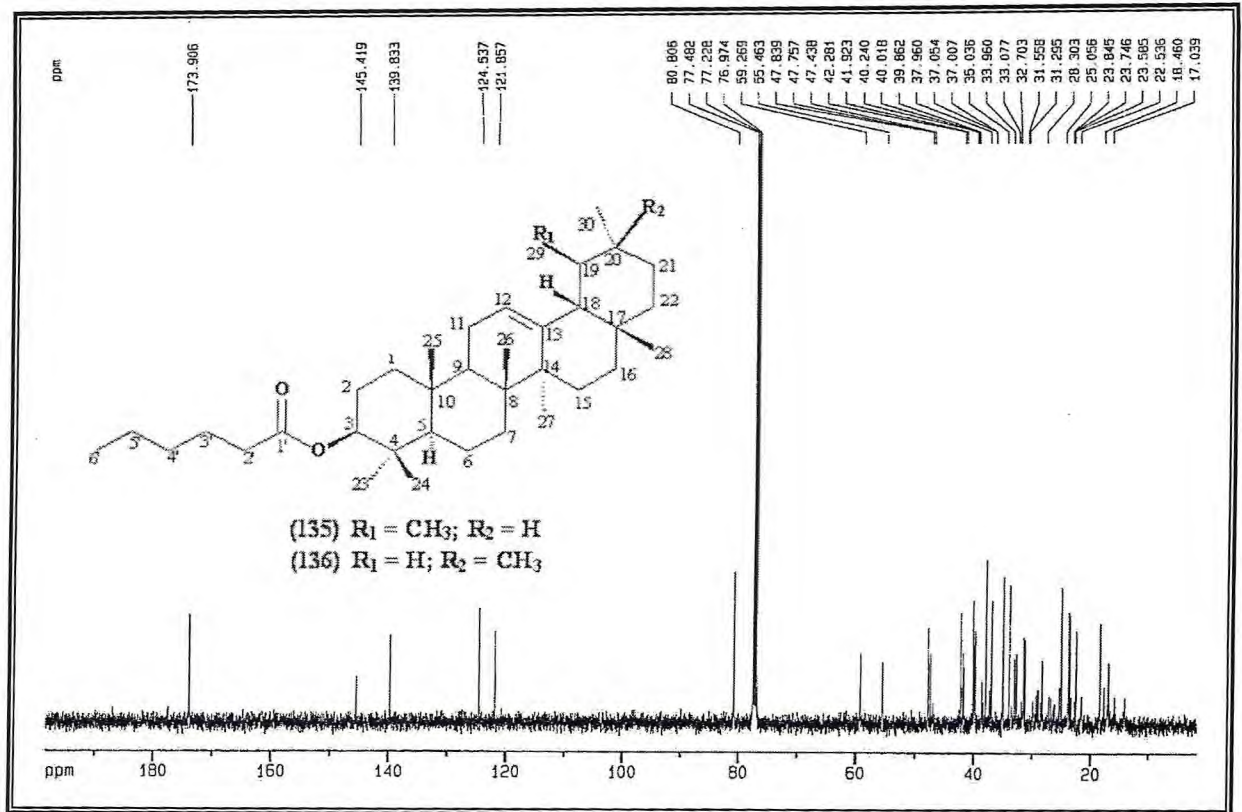


Figura 35 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-4

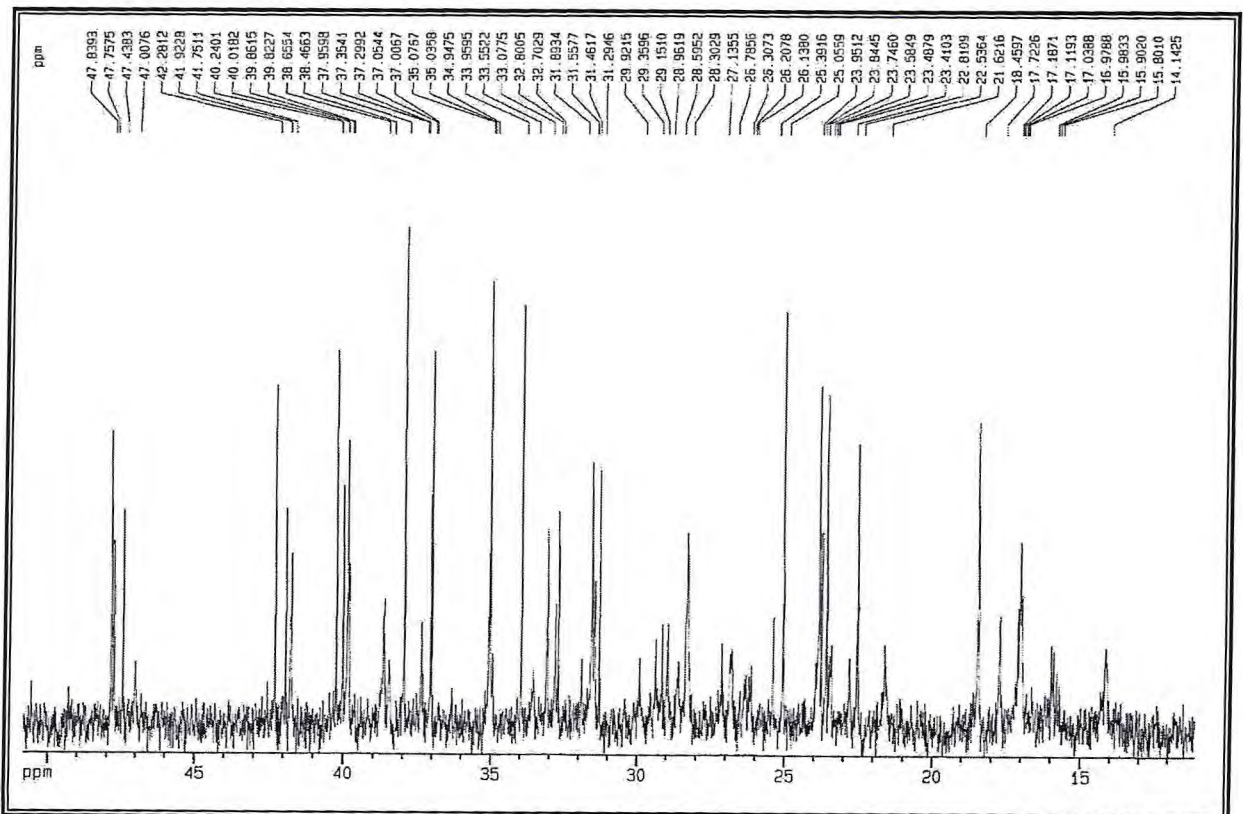


Figura 36 – Expansão do espectro (47,83 – 14,14 ppm) RMN <sup>13</sup>C-BB ° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-4



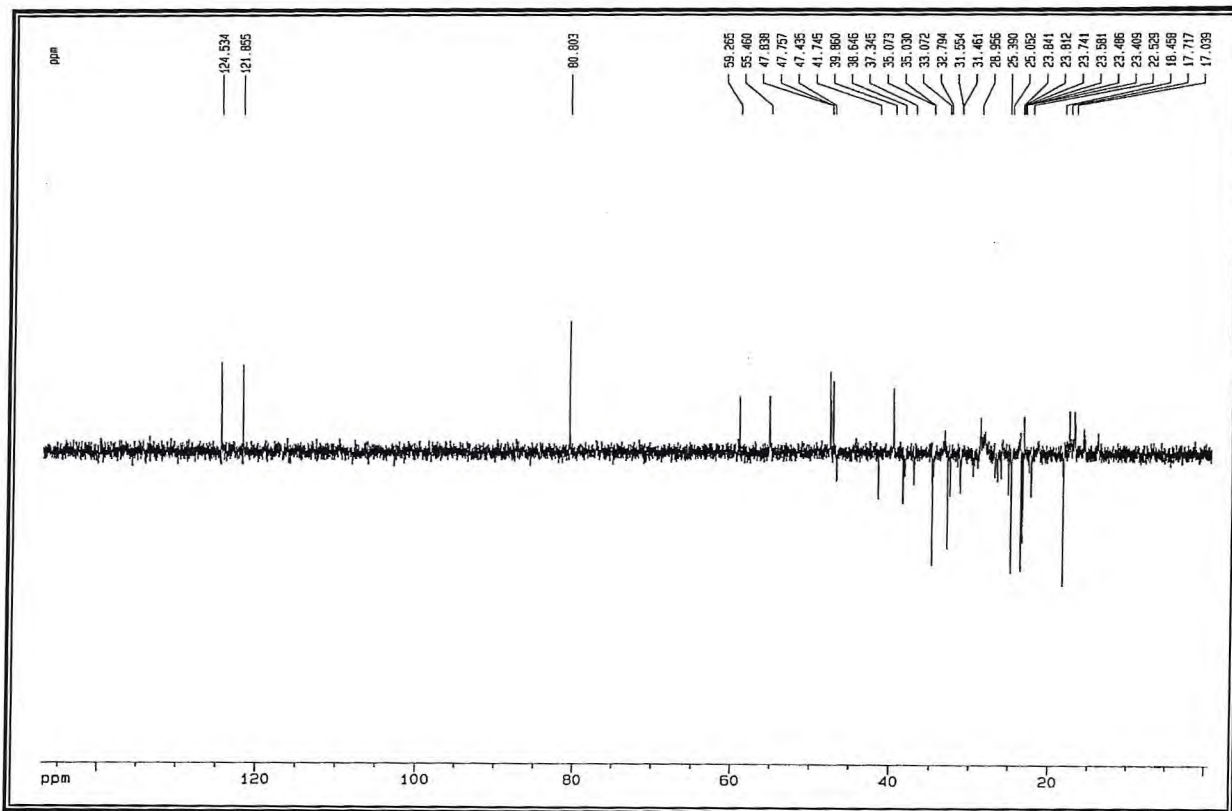


Figura 37 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-4

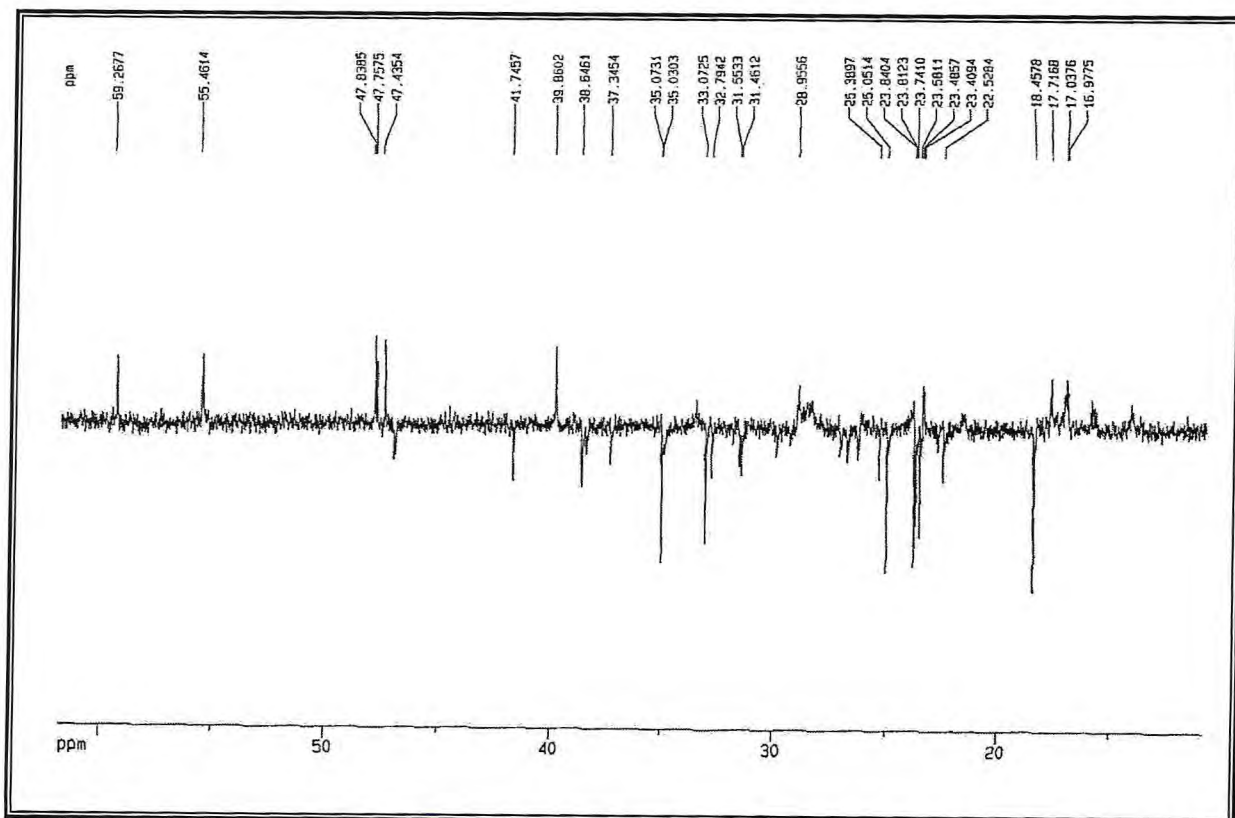


Figura 38 – Expansão do espectro (59,26 – 16,97 ppm) de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-4

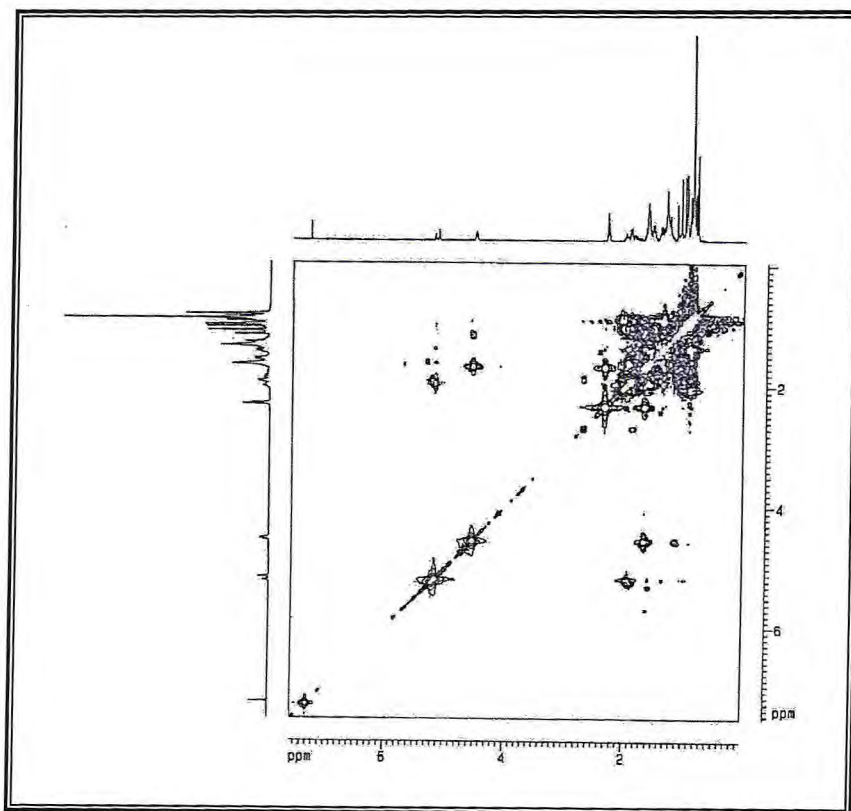


Figura 39 – Mapa de correlação homonuclear  $^1\text{H} - ^1\text{H} - \text{COSY}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-4

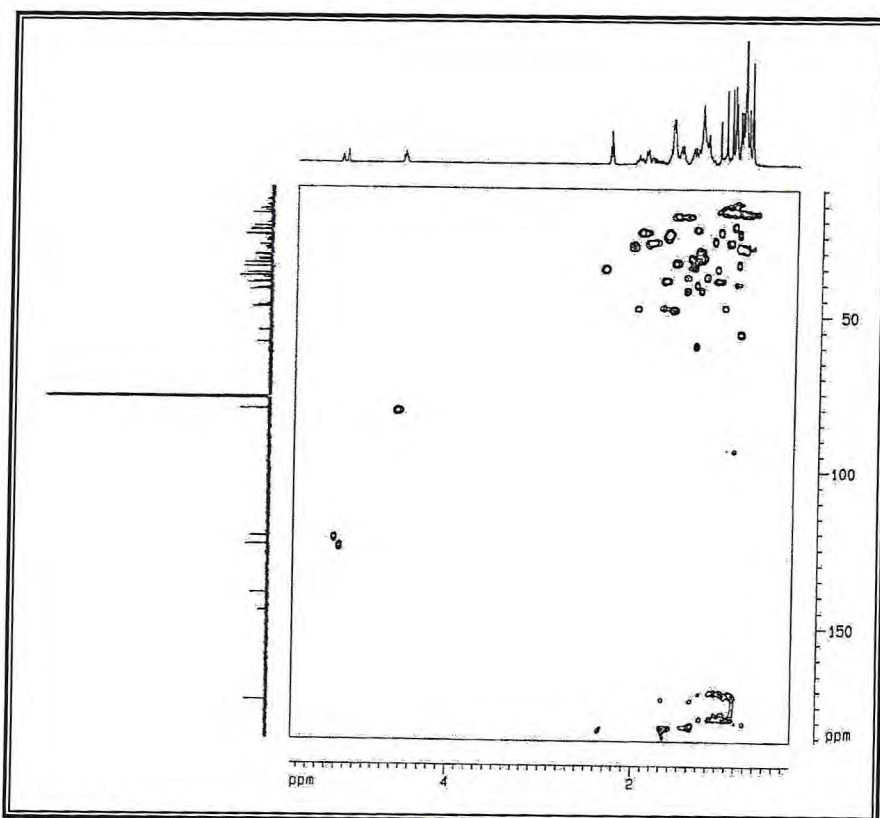


Figura 40 – Mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a uma ligação – HMQC ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-4

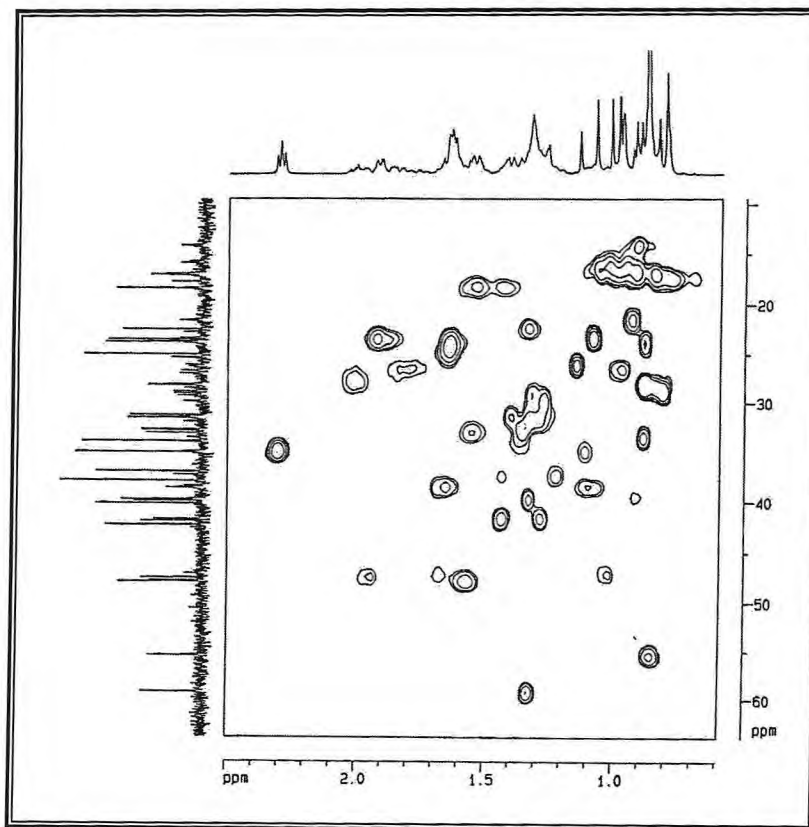


Figura 41 – Mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a uma ligação – HMQC ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-4

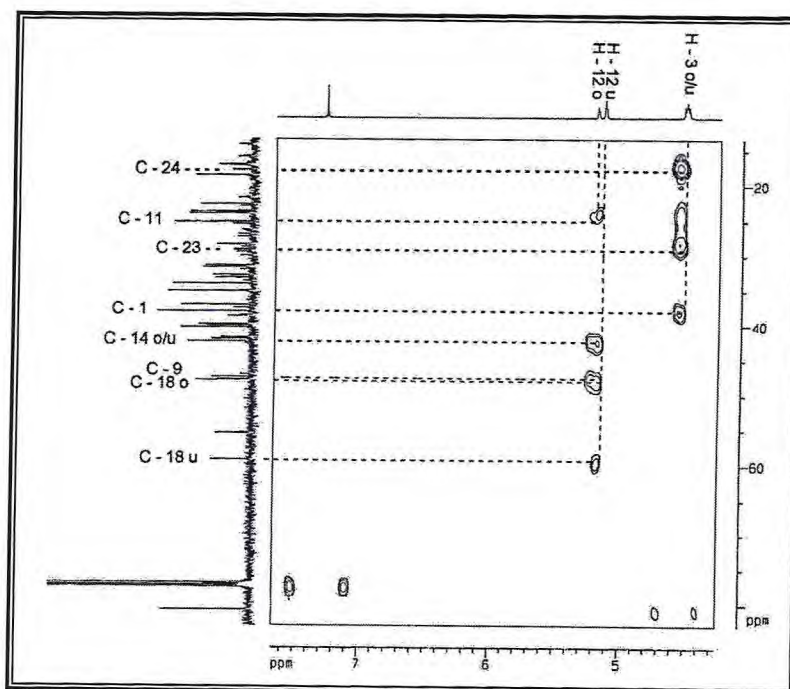


Figura 42 – Mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a longa distância – HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-4

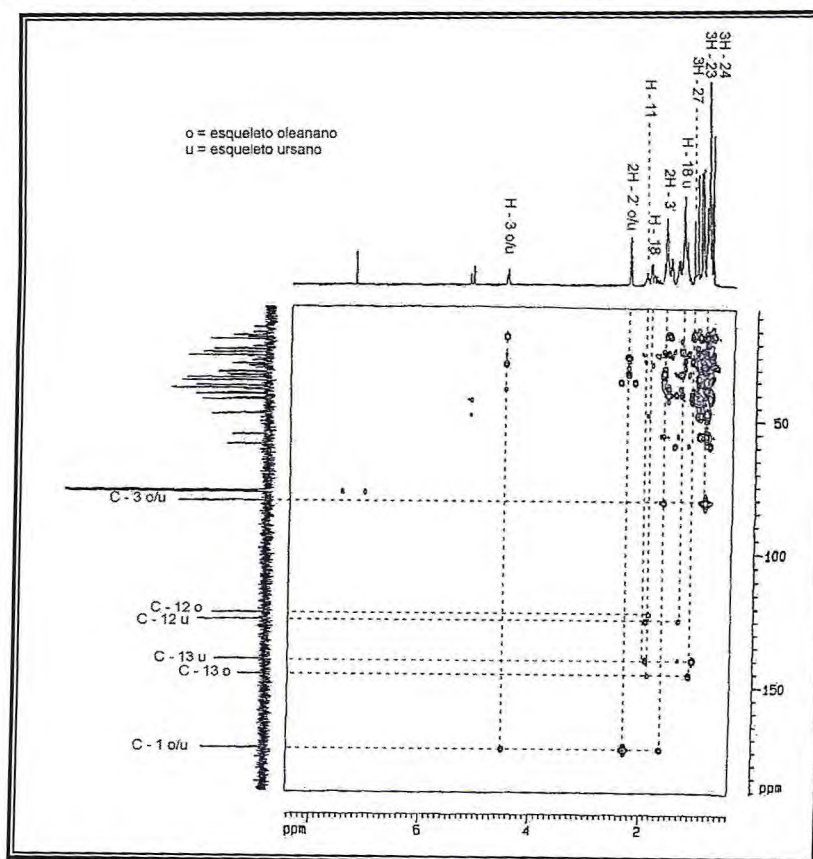


Figura 43 – Mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a longa distância – HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-4

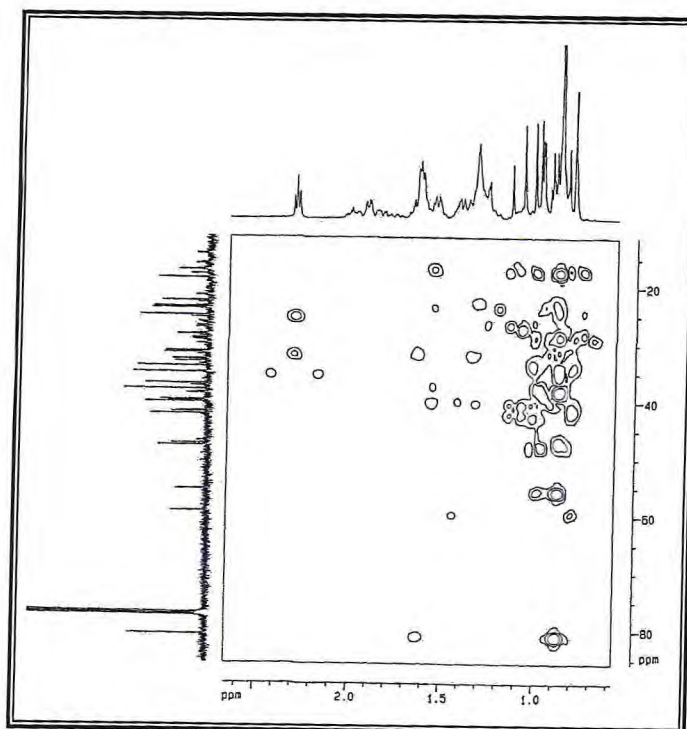


Figura 44 – Mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a longa distância – HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-4

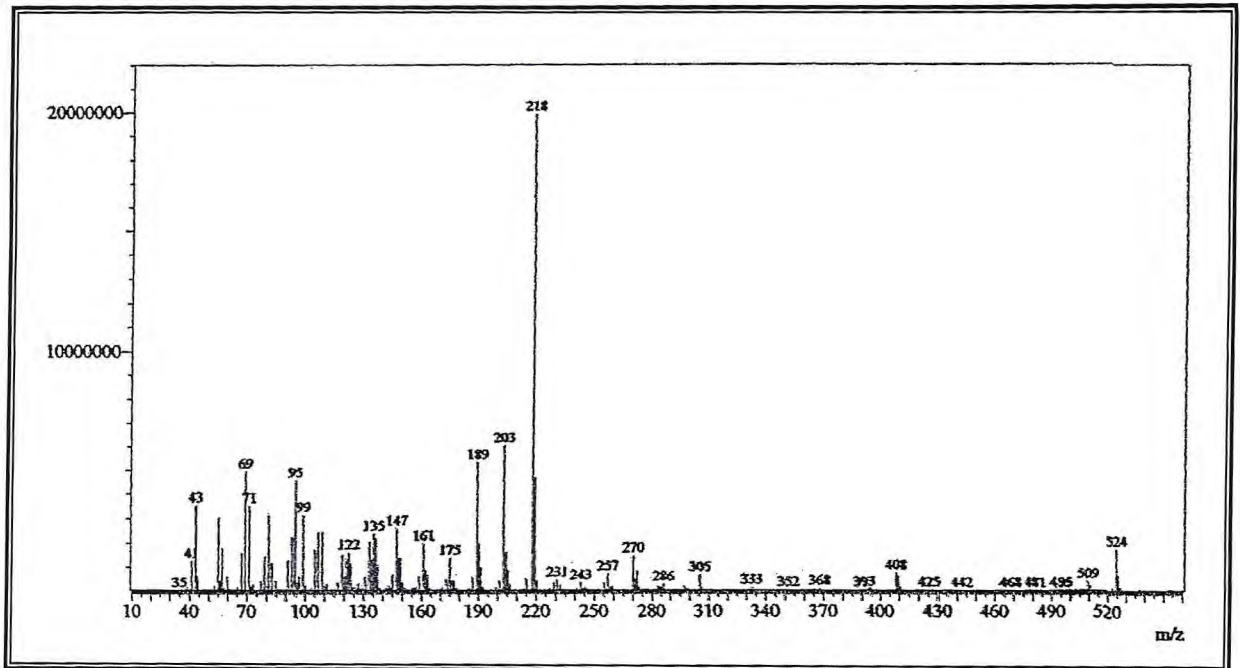
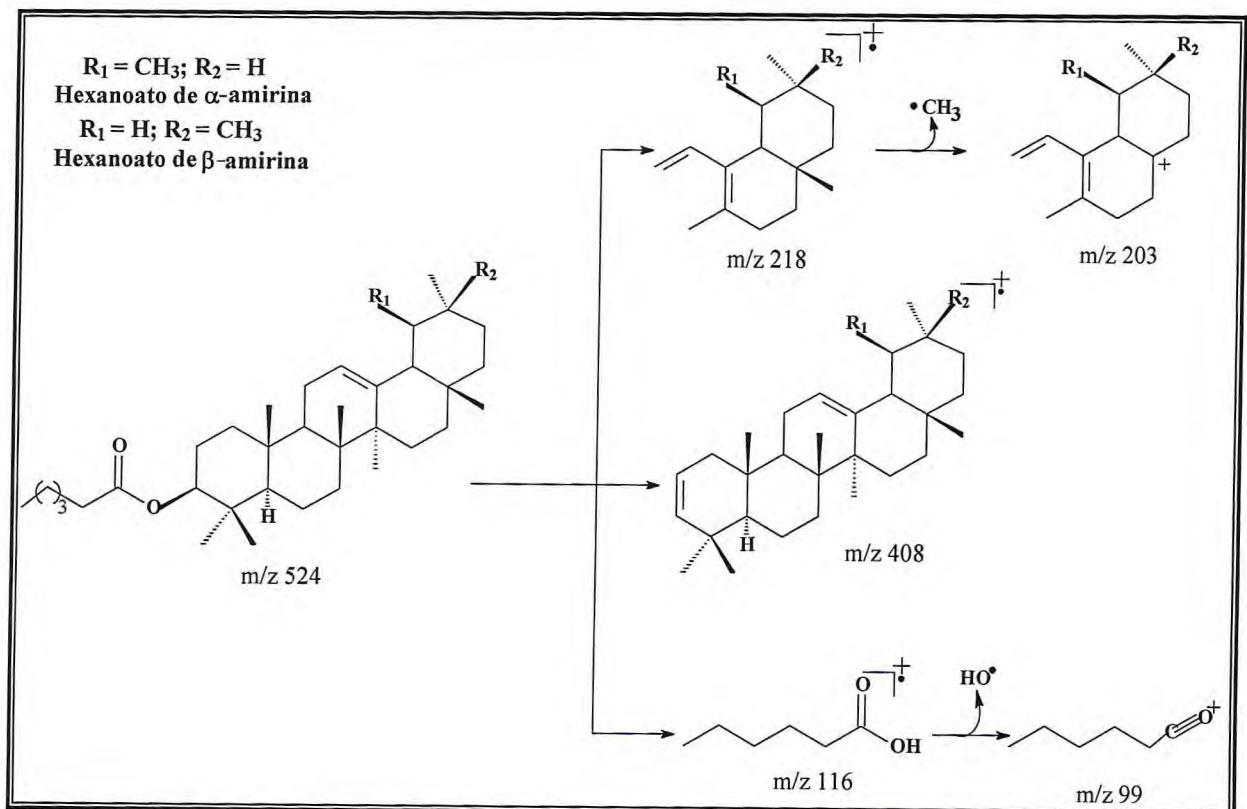


Figura 45 – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de SA-4



Quadro 5 – Propostas de fragmentações no espectrômetro de massas para SA-4

#### 4.1.1.5 Identificação estrutural de SA-5 (137)

O extrato etanólico da polpa de *M. zapota*, após processo de partição líquido-líquido com vários solventes, resultou em uma fração aquosa que foi liofilizada e submetida a sucessivas recristalizações, levando ao isolamento de SA-5 (item 5.4.3, pág. 186; Fluxograma 2, pág. 189). Esta substância apresentou-se com aspecto de cristais amarelados, solúvel em água e com ponto de fusão de 227,4 – 229,6 °C.

No espectro de absorção na região do infravermelho de SA-5 (Figura 47, pág. 106), foi observada uma intensa absorção em 3313 cm<sup>-1</sup> (O–H), sugerindo a presença de um ou mais grupos hidroxilas. Esse espectro mostrou também uma banda em 2905 cm<sup>-1</sup>, relativa à deformação axial de carbono saturado (C–H), bandas em 1047 cm<sup>-1</sup> e 1011 cm<sup>-1</sup>, condizentes com a deformação axial de ligação C–O, além de uma absorção em 1422 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação angular de C–H e que pode estar acoplada com a vibração de deformação angular de O–H, que ocorre na mesma região.

O espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (Figura 50, pág. 107) registrou um total de seis linhas espectrais. A comparação entre os espectros de RMN <sup>13</sup>C-BB e RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (Figura 51, pág. 108) permitiu reconhecer um sinal de carbono metilênico em  $\delta_C$  34,8, enquanto os outros cinco sinais mencionados ( $\delta_C$  70,1; 70,5; 72,5; 73,8; 76,1) se referem a carbonos metínicos e estão na região típica de carbono ligado a oxigênio. Após análise dos dados, suspeitou-se então que SA-5 tratava-se de um polioliol.

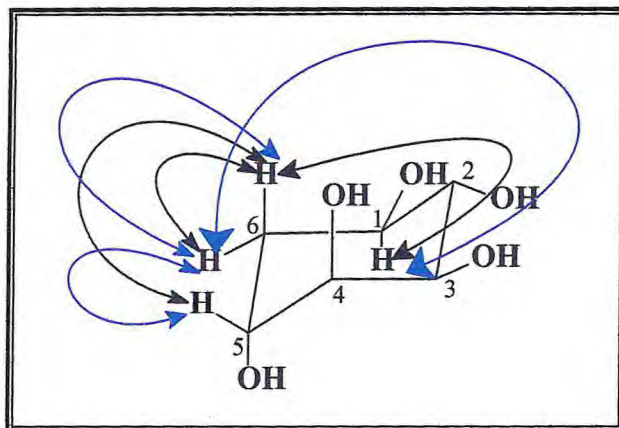
O espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 48, pág. 106) apresentou dois grupos de sinais: o primeiro na faixa de  $\delta_H$  1,65-1,87, compatível com grupos CH<sub>2</sub>; o segundo na região de  $\delta_H$  3,41-3,89, característico de hidrogênios ligados a carbonos oxigenados, em concordância com os espectros de IV e RMN <sup>13</sup>C-BB.

O mapa de correlação heteronuclear <sup>1</sup>H – <sup>13</sup>C, obtido no experimento HMQC (Figura 53, pág. 109), permitiu associar, de forma inequívoca, os sinais de todos os hidrogênios aos seus respectivos carbonos, conforme pode ser observado na Tabela 8 (pág. 105).

O mapa de correlação homonuclear <sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H, obtido no experimento COSY (Figura 52, pág. 108), mostrou os acoplamentos entre todos os hidrogênios da molécula.

No espectro de RMN <sup>1</sup>H, foram observados os sinais dos hidrogênios ligados a carbono metilênico, H-6a e H-6e, em  $\delta_H$  1,68 (ddd; J = 3,3; 11,8; 13,9 Hz) e  $\delta_H$  1,86 (ddd; J = 3,3; 6,9; 13,9), respectivamente. Ambos os sinais foram correlacionados no mapa de

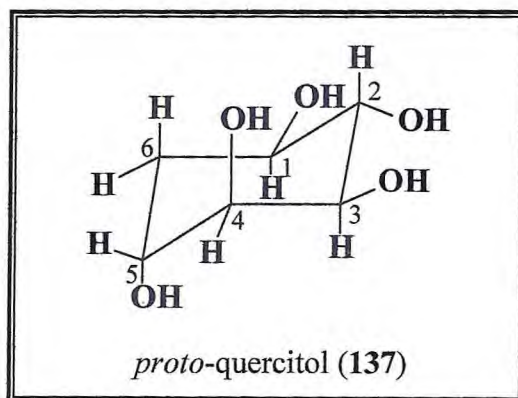
correlação homonuclear  $^1\text{H} - ^1\text{H} - \text{COSY}$  com três hidrogênios (geminal, axial e equatorial) (**Figura 46**, abaixo) e no mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C} - \text{HMQC}$  com o sinal de carbono em  $\delta_{\text{C}} 34,8$ .



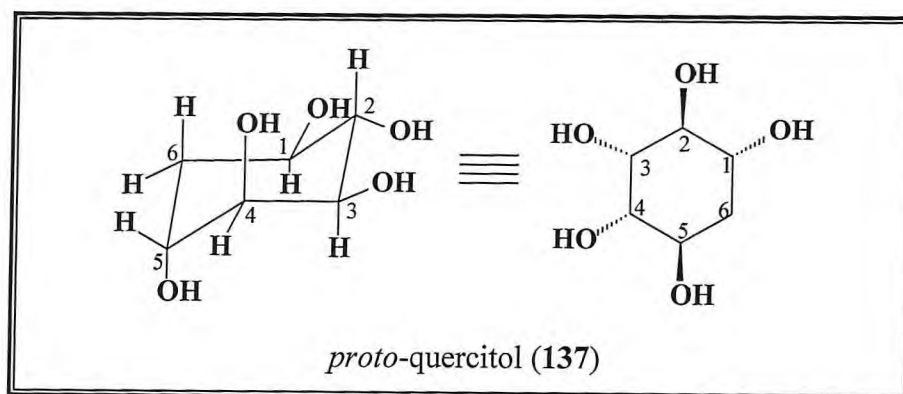
**Figura 46** – Representação de alguns acoplamentos observados no mapa de correlação homonuclear  $^1\text{H} - ^1\text{H} - \text{COSY}$  de SA-5

A constante de acoplamento do tripleto em  $\delta_{\text{H}} 3,43$  (t;  $J = 9,3$  Hz), atribuída ao hidrogênio H-2 em posição axial, indicou que os hidrogênios vizinhos, H-1 e H-3, também ocupam posição axial. O sinal do hidrogênio em posição axial H-1 ( $\delta_{\text{H}} 3,62$ ; m) não está bem separado, parecendo estar parcialmente superposto pelo sinal de H-3, em posição axial ( $\delta_{\text{H}} 3,58$ ; dd;  $J = 3,2$  e  $9,3$  Hz). A feição dos sinais atribuídos para H-4 ( $\delta_{\text{H}} = 3,80$ ; sl) e H-5 ( $\delta_{\text{H}} = 3,89$ ; dl;  $J = 3,2$  Hz) indicaram que esses dois prótons estão em posição equatorial (**Figura 49**, pág. 107).

Esses resultados são consistentes com a estrutura conformacional favorável (hidroxilas em equatorial, equatorial, equatorial, axial, axial), mostrada abaixo para um poliol do grupo dos quercitóis, ou seja, *proto-quercitol* (**137**).



Com base na análise exposta acima e comparação com dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  registrados na literatura (MACHADO; LOPES, 2005) (Tabela 8, pág. 105), chegou-se à conclusão de que SA-5 corresponde realmente ao *proto*-quercitol ou 1,3,4/2,5-ciclohexanopentol (137). Quercitol é comumente usado como termo genérico de ciclohexanopentóis. Essas substâncias podem existir em 16 formas estereoisoméricas, das quais 12 são opticamente ativas. O quercitol foi primeiramente isolado em 1849, do carvalho europeu (*Quercus* sp.); somente em 1961 ocorreu o primeiro registro de *proto*-quercitol nas folhas de *Eucalyptus populnea* (JAKOBSEN; AASEN; STRØM, 2007). Um minucioso levantamento bibliográfico revelou que esta substância está sendo registrada pela primeira vez no gênero *Manilkara*, embora a ocorrência de d-quercitol já tenha sido relatada nas sementes de *Achras sapota* (VAN DER HAAR, 1922). O *proto*-quercitol é um poliol de importância significativa, por apresentar atividades biológicas, tais como inibição da glicosidase (SHIH; KUO; LIN, 2004), ação hipotensiva segura, sem efeito adverso (KENJI et al., 2000) e, ainda, por sua versatilidade como intermediário sintético (LEE et al., 2005).





**Tabela 8** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (HMQC,  $\text{D}_2\text{O}$ ) de SA-5 (137), comparados com dados registrados na literatura para *proto-quercitol* (MACHADO; LOPES, 2005)

C	HMQC			
	SA-5 (137)		<i>proto-quercitol</i> (Lit.)	
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
1	70,5	3,62 (m)	69,1	3,65 (ddd; J = 5,0; 9,3 e 11,5; Hz)
2	76,1	3,43 (t; J = 9,3 Hz)	74,8	3,46 (t; J = 9,3 Hz)
3	72,5	3,58 (dd; J = 3,2 e 9,3 Hz)	71,2	3,61 (dd; J = 3,3 e 9,3 Hz)
4	73,8	3,80 (sl)	72,5	3,83 (dt; J = 1,3 e 3,3 Hz)
5	70,1	3,89 (dl; J = 3,2 Hz)	68,8	3,92 (q; J = 3,3 Hz)
6	34,8	1,68 (ddd; J = 3,2; 11,8; 13,9 Hz)	33,5	1,71 (ddd; J = 3,3; 11,5 e 14,0 Hz)
		1,86 (ddd; J = 3,2; 6,9; 13,9 Hz)		1,89 (dddd; J = 1,3; 3,3; 5,0; e 14,0; Hz)

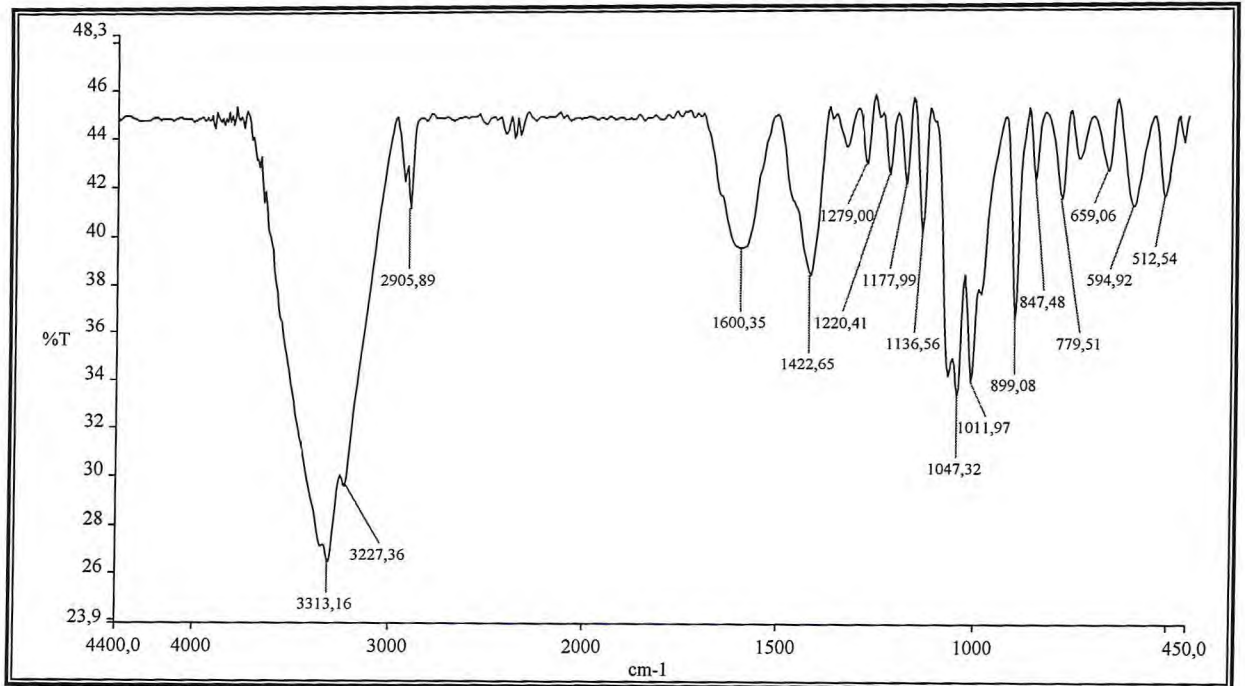


Figura 47 – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de SA-5

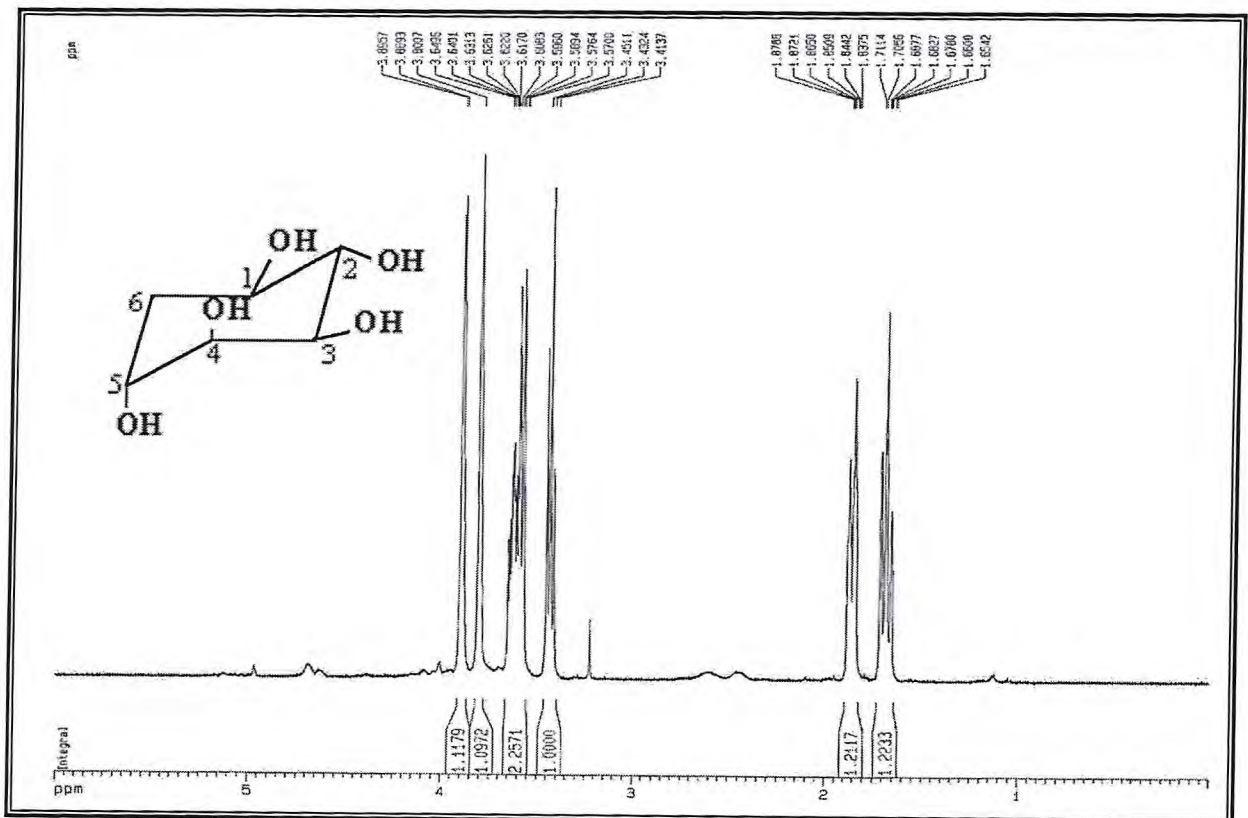


Figura 48 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, D<sub>2</sub>O) de SA-5

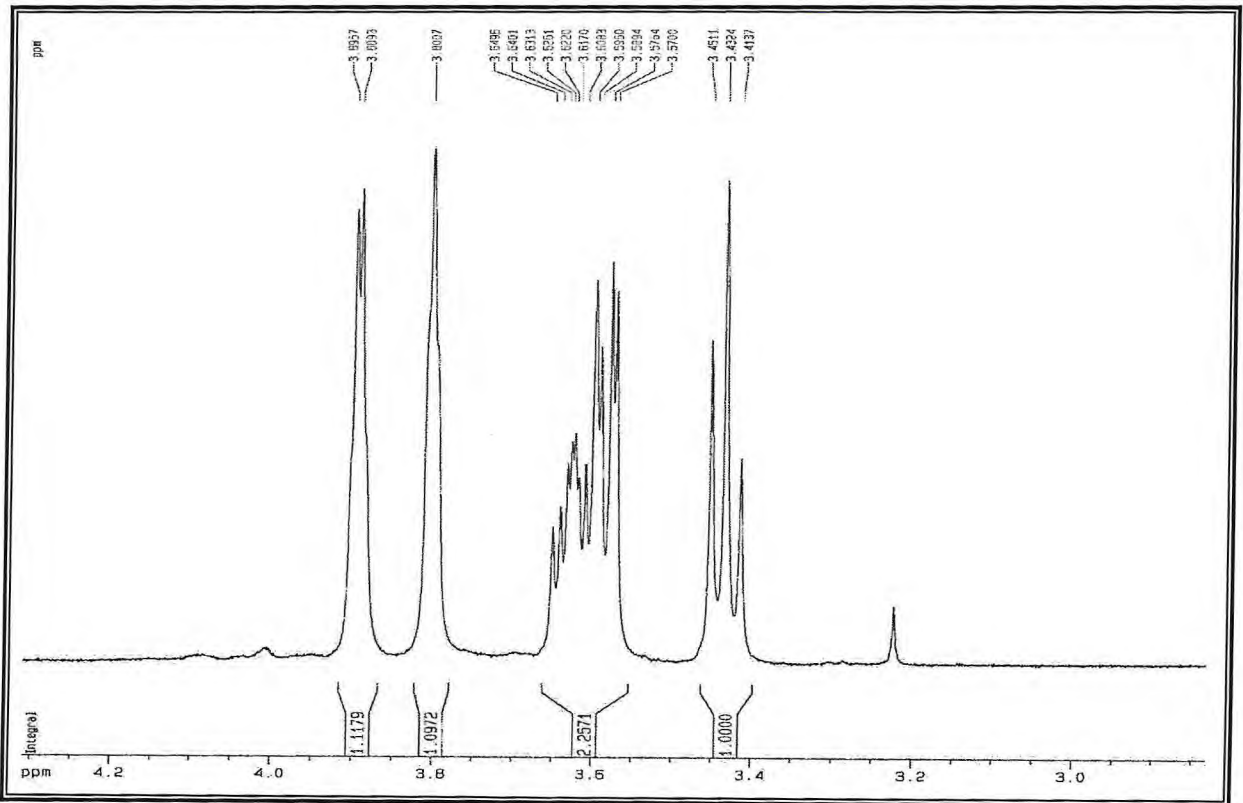


Figura 49 – Expansão do espectro (3,41 – 3,89 ppm) de de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, D<sub>2</sub>O) de SA-5

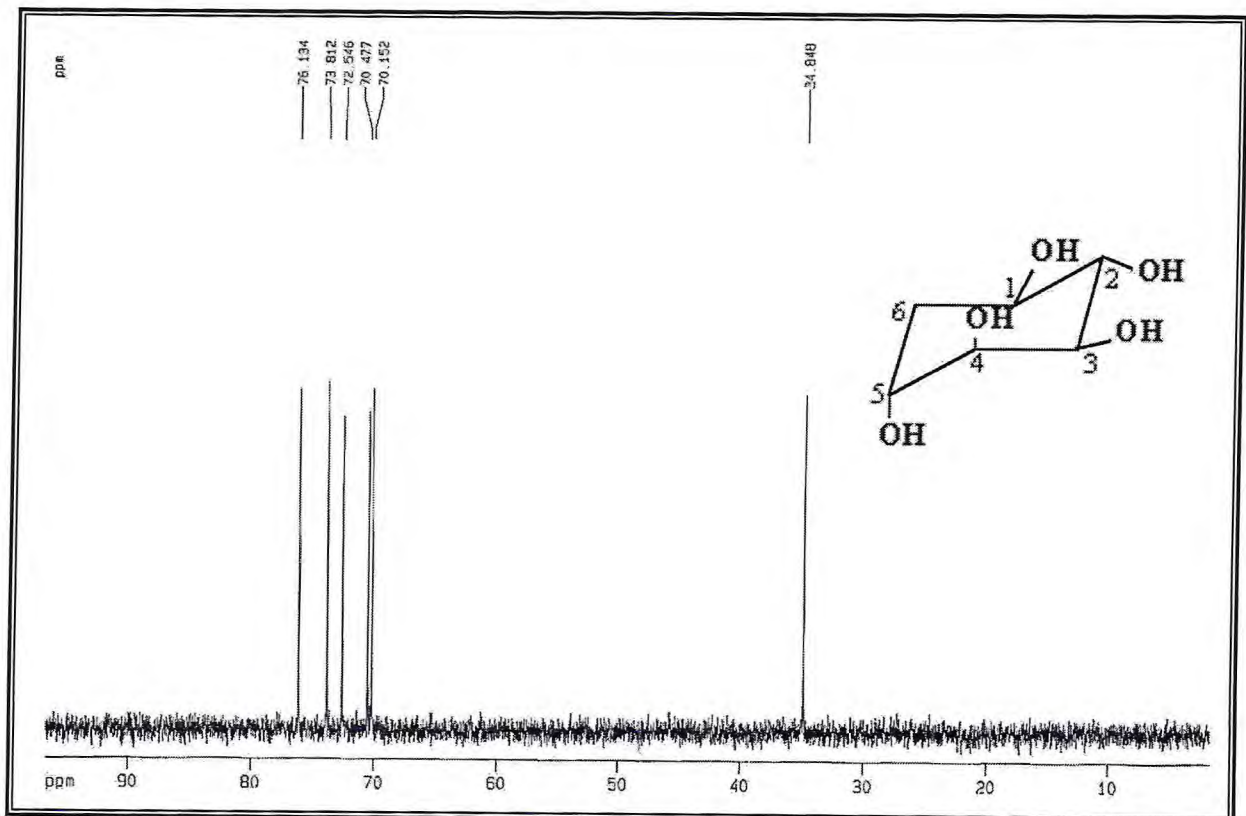


Figura 50 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, D<sub>2</sub>O) de SA-5

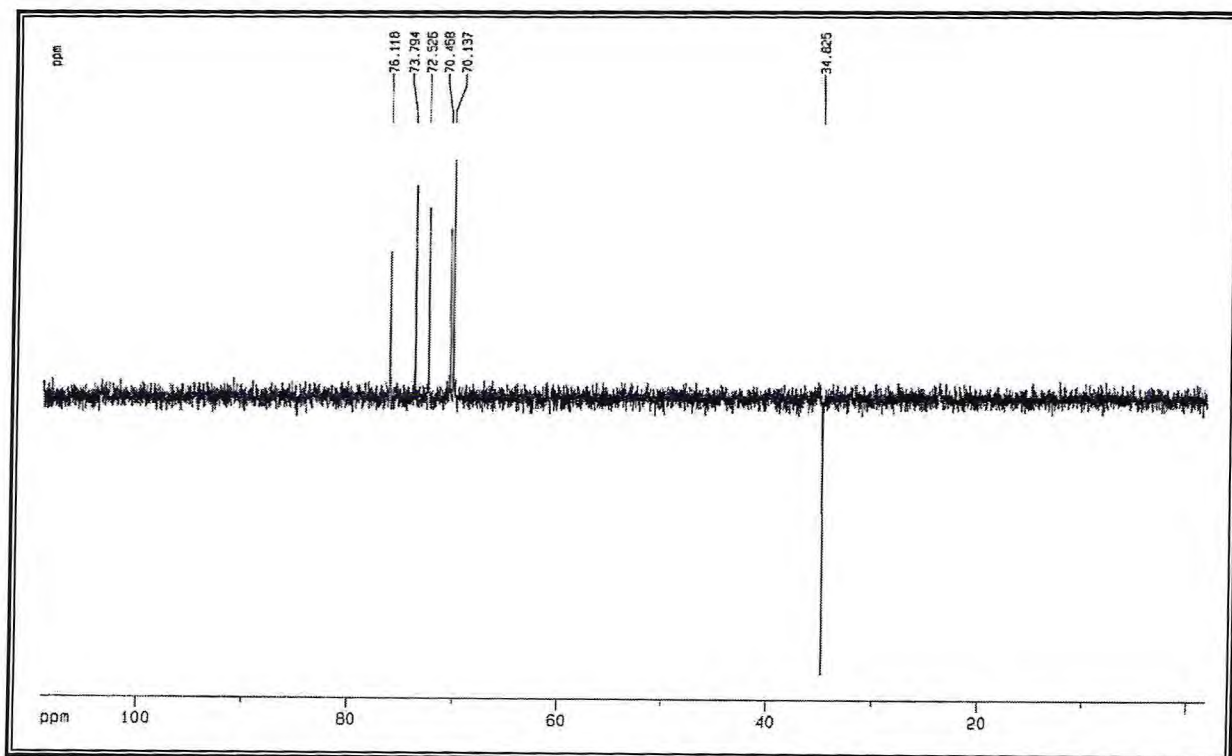


Figura 51 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT  $135^\circ$  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) de SA-5

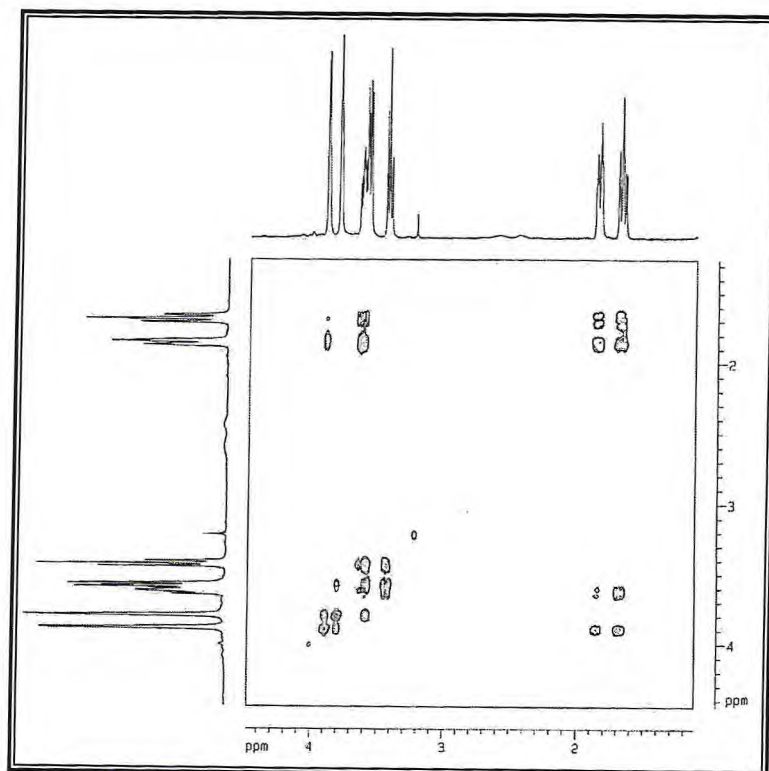
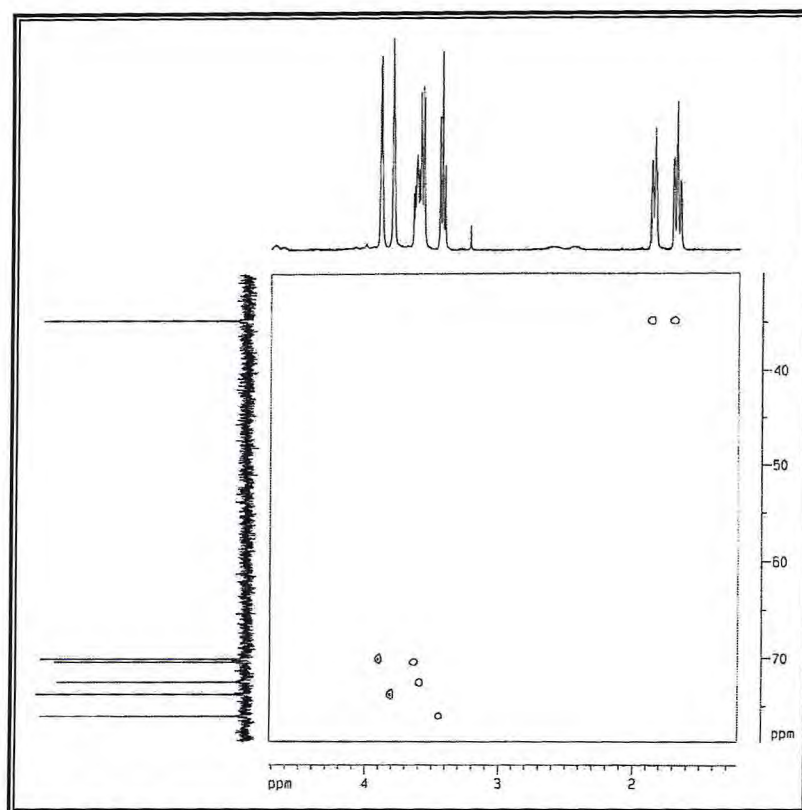


Figura 52 – Mapa de correlação homonuclear  $^1\text{H} - ^1\text{H} - \text{COSY}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) de SA-5



**Figura 53** – Mapa de correlação heteronuclear  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  a uma ligação – HMQC ( $\text{D}_2\text{O}$ ) de SA-5

#### 4.1.1.6 Identificação estrutural de SA-5Ac (138)

Com o objetivo de confirmação da estrutura de SA-5, foi realizada uma reação de acetilação usando anidrido acético, piridina e DMAP (item 5.7.1, pág. 195), obtendo-se seu derivado acetilado, denominado SA-5Ac. Essa substância mostrou-se solúvel em clorofórmio, com ponto de fusão de 123,5 – 125,7 °C.

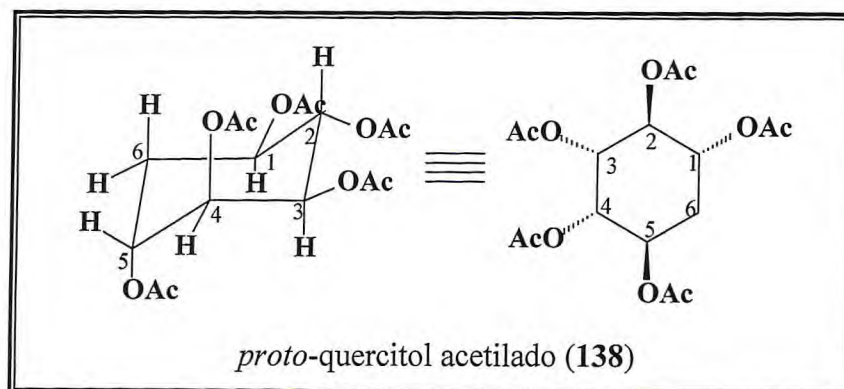
Através da comparação dos espectros de absorção de IV de SA-5Ac (Figura 54, pág. 111) e de SA-5, verificou-se, no espectro de SA-5Ac, a ausência de absorções de grupos hidroxilas e o aparecimento de uma intensa vibração de deformação axial de éster da ligação C=O ( $\nu_{\text{C=O}}$  1754  $\text{cm}^{-1}$ ), além de uma banda forte e larga da vibração de estiramento C–O ( $\nu_{\text{C-O}}$  1228  $\text{cm}^{-1}$ ), sugerindo a obtenção de um éster.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de SA-5Ac (Figura 55, pág. 111) apresentou como característica fundamental a presença dos sinais compreendidos entre  $\delta_{\text{H}}$  5,06 e 5,35, atribuídos aos hidrogênios ligados a carbonos oxigenados, além do aparecimento dos sinais

referentes aos hidrogênios das metilas, característicos dos grupos acetila [ $\delta_{\text{H}}$  2,02 (s), 2,07 (s), 2,09 (s), 2,12 (s)], que não tinham sido observados em SA-5.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB (Figura 56, pág. 112) revelou a presença de quinze linhas espectrais. A comparação entre os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB e RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (Figura 57, pág.112) permitiu identificar cinco desses sinais como grupos metílicos ligados a acetila ( $\delta_{\text{C}}$  20,7; 20,8; 20,9; 21,02; 21,09); um carbono metilênico ( $\delta_{\text{C}}$  30,0); cinco carbonos metínicos oxigenados ( $\delta_{\text{C}}$  67,7; 68,6; 69,2; 69,6; 71,0) e quatro carbonos não hidrogenados, correspondentes aos carbonos carbonílicos de éster ( $\delta_{\text{C}}$  169,3 x 2; 169,9; 170,0; 170,1). Esses dados são concordantes com aqueles apresentados nos espectros de absorção do IV e no de RMN  $^1\text{H}$ .

Analisado-se os dados discutidos acima e comparando-se com os dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  descritos na literatura (SALAMCI et al., 1997), pode-se concluir que SA-5Ac corresponde ao derivado penta-acetilado do *proto-quercitol* (138).



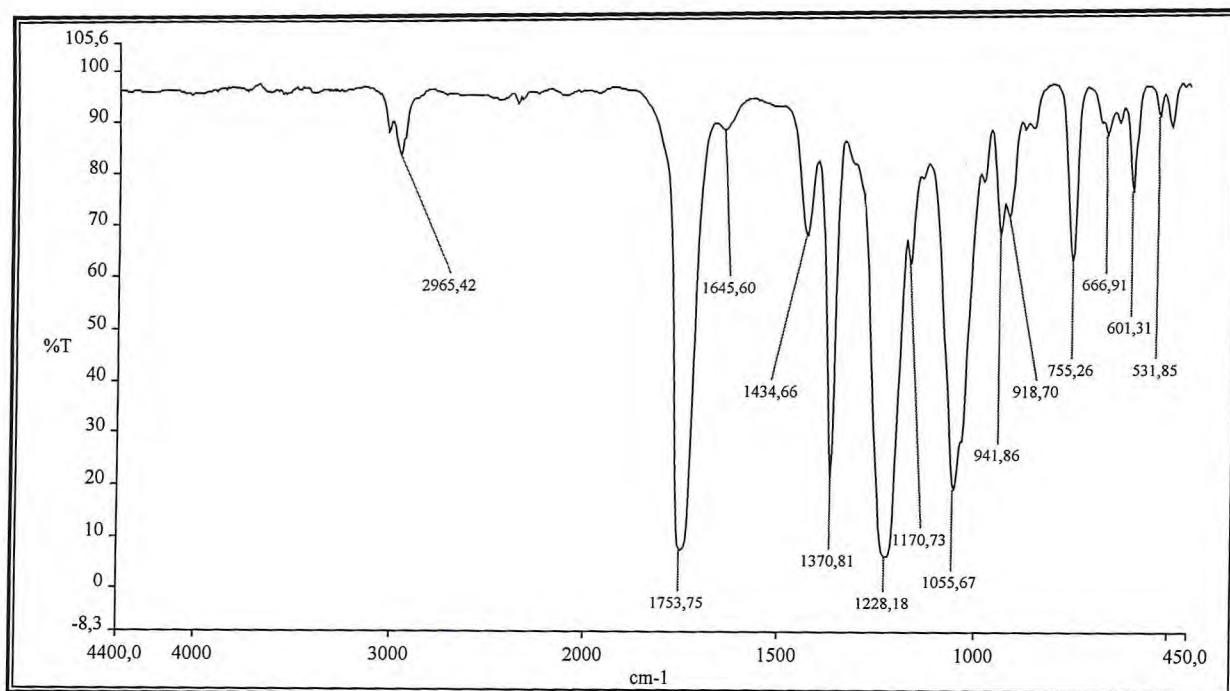


Figura 54 – Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de SA-5Ac

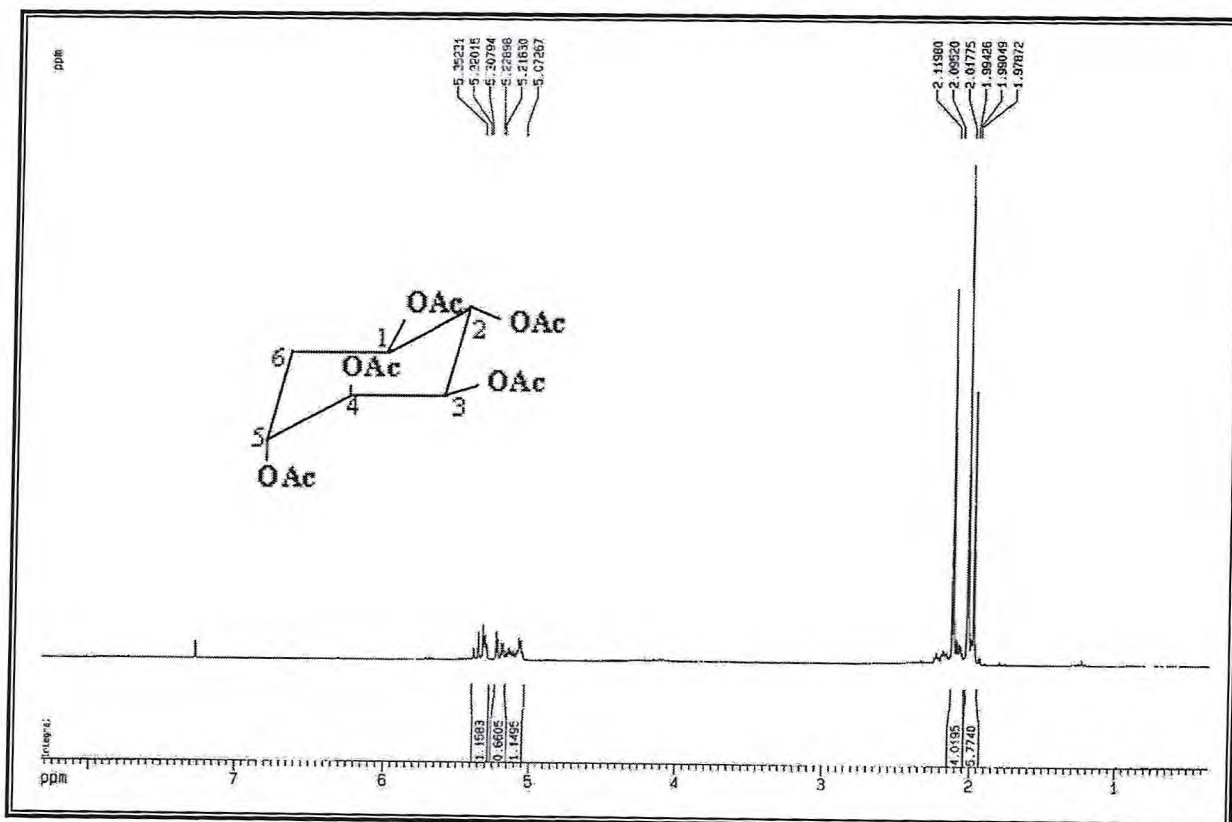


Figura 55 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-5Ac

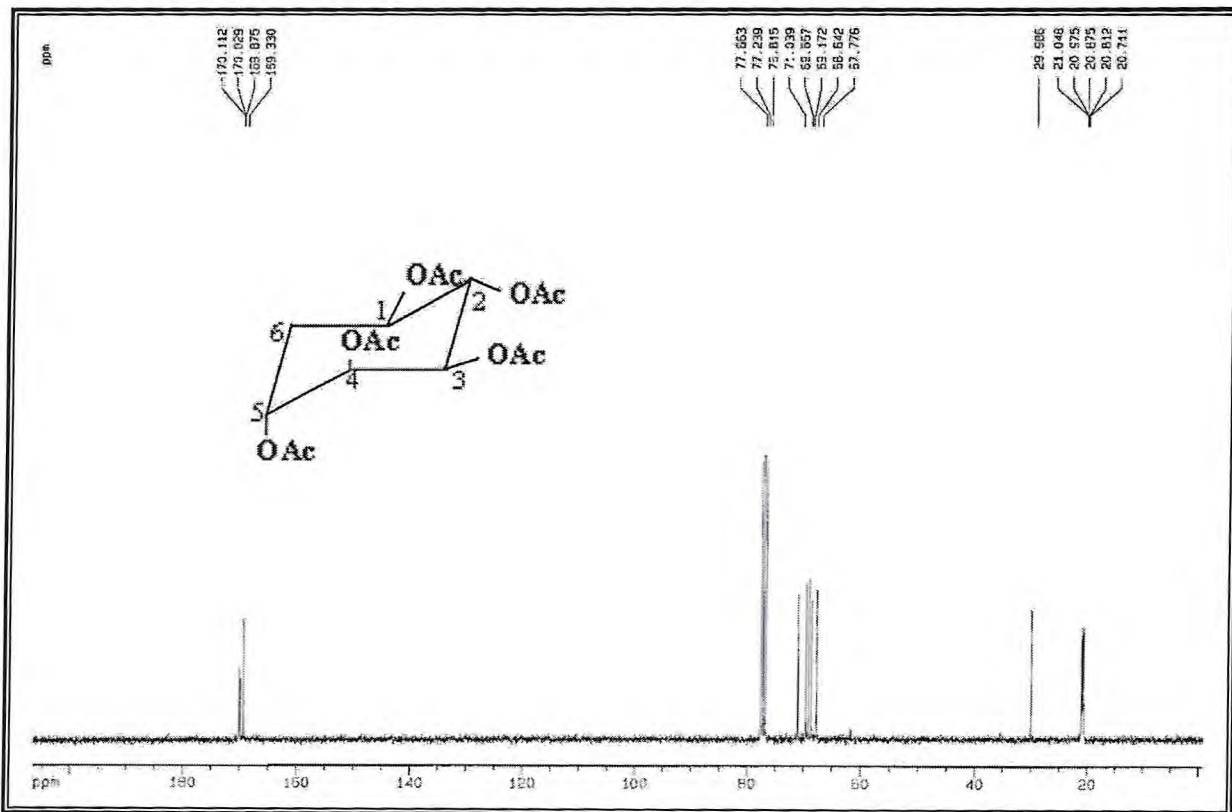


Figura 56 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-5Ac

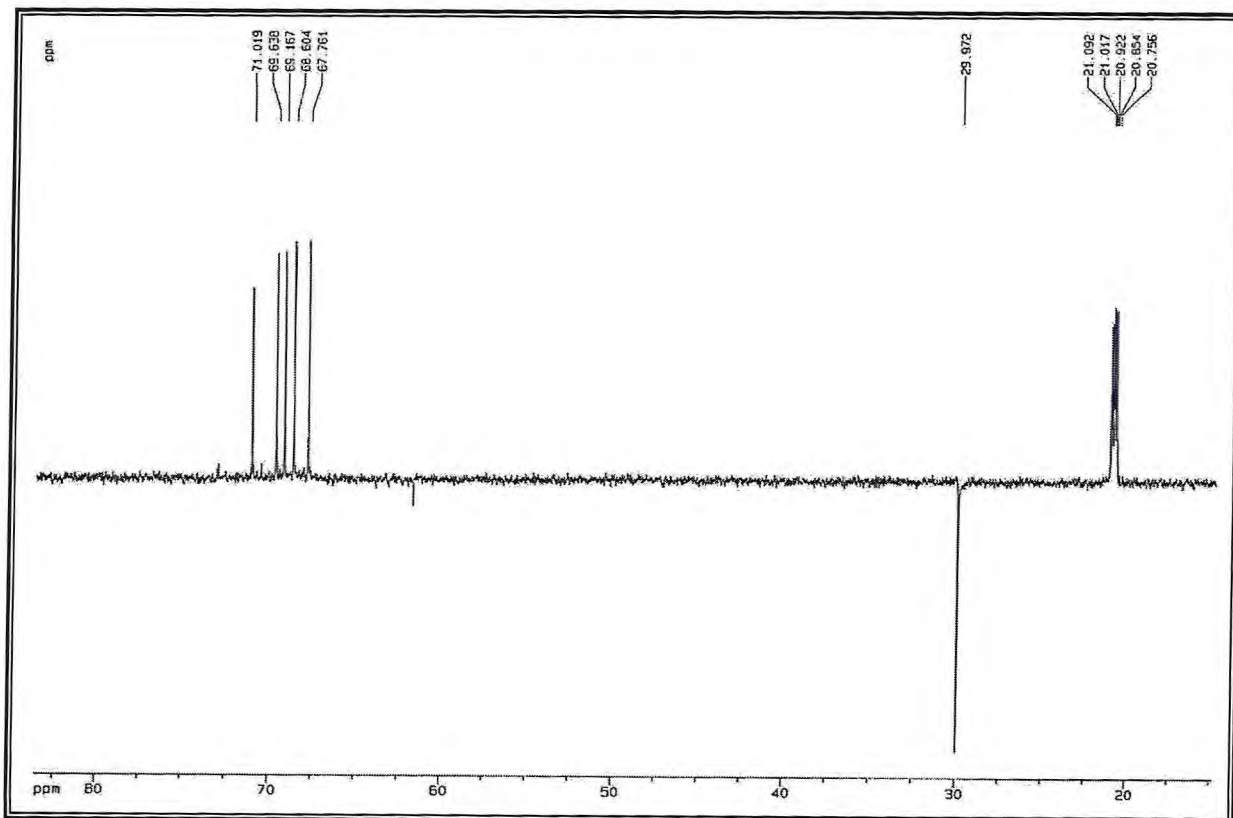


Figura 57 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-5Ac



#### 4.1.1.7 Identificação estrutural de SA-6 (18a, 18b)

O fracionamento cromatográfico em coluna de gel de sílica do extrato etanólico da polpa de sapoti possibilitou o isolamento de um material de aspecto viscoso, amarelo claro, solúvel em metanol e água, codificado como SA-6 (item 5.4.3, pág. 186; **Fluxograma 2**, pág. 189).

O espectro de absorção na região do infravermelho de SA-6 (**Figura 58**, pág. 115) mostrou uma banda larga e intensa em  $3371\text{ cm}^{-1}$ , característica de deformação axial da ligação O–H do grupamento hidroxila; absorção em  $2930\text{ cm}^{-1}$  de deformação axial de C–H e banda em  $1074\text{ cm}^{-1}$ , referente a vibrações de deformação axial de C–O.

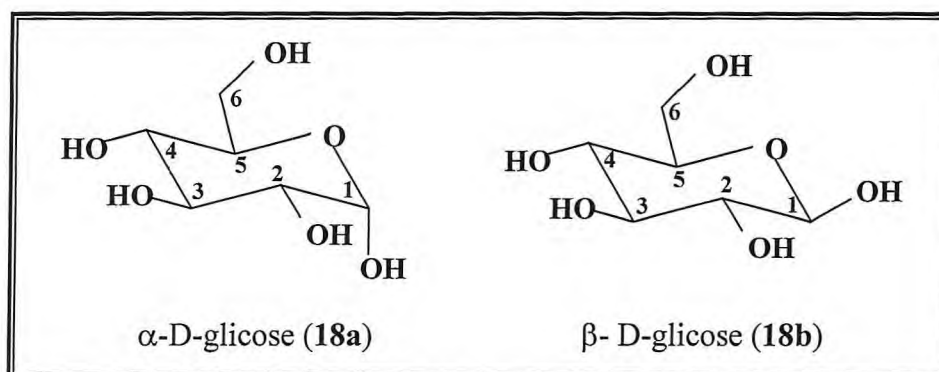
O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (**Figura 60**, pág. 116) registrou um total de doze linhas espectrais, todas localizadas na região de carbonos com hibridação  $\text{sp}^3$  ligados a átomos de oxigênio. Através da comparação dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB e RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT  $135^\circ$  (**Figura 61**, pág. 116), pode-se observar a presença de dez carbonos metínicos (CH;  $\delta_{\text{C}}$  72,3; 72,4; 74,1; 74,2; 75,5; 76,9; 78,5; 78,6; 94,8 e 98,6), dois metilênicos ( $\text{CH}_2$ ;  $\delta_{\text{C}}$  63,4 e 63,5) e nenhum carbono não hidrogenado. Os sinais em  $\delta_{\text{C}}$  94,8 e 98,6 indicaram a presença de dois carbonos anoméricos na molécula.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 59**, pág. 115) apresentou absorções na região característica de hidrogênios ligados a átomos de carbonos oxigenados, em acordo com os espectros de IV e RMN  $^{13}\text{C}$ -BB. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  mostrou um dubleto em  $\delta_{\text{H}}$  4,65 (d,  $J = 7,9\text{ Hz}$ ) e, em  $\delta_{\text{H}}$  5,24 (sl), um singleto largo de hidrogênios ligados a carbono anomérico, em posição axial e equatorial, correspondente à forma  $\beta$  e  $\alpha$ -piranosídica da glicose, respectivamente. A ressonância dos demais prótons ocorreu em uma pequena faixa espectral de 3,24 – 4,66 ppm, com subsequente sobreposição de sinais. Assim, verificou-se a presença de sinais na região de  $\delta_{\text{H}}$  3,40-3,43 e  $\delta_{\text{H}}$  3,77-3,84, além de dubletos, tripletos e duplo dubleto, conforme mostrado na **Tabela 9** (pág. 114).

O espectro de massas de SA-6 (**Figura 62**, pág. 117) apresentou o pico do íon molecular em  $m/z$  180, compatível com a fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , confirmando os dados de IV, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

De acordo com a discussão apresentada acima e com base na análise comparativa de dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  com aqueles registrados na literatura (WANG; FALKE; CHAN, 1986; POUCHERT; BEHNKE, 1993; ROSLUND et al., 2008) (**Tabela 9**, pág. 114),

concluiu-se que SA-6 tratava-se do  $\alpha$ - e  $\beta$ -D-glicose (**18a**, **18b**), monossacarídeos muito comuns em plantas e isolados anteriormente das folhas e frutos de *M. zapota* (AHMED; IFZAL; ZAIDI, 1982).



**Tabela 9** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) de SA-6 (**18a**, **18b**), comparados com dados registrados na literatura para  $\alpha$ - e  $\beta$ -D-glicose (WANG; FALKE; CHAN, 1986; POUCHERT; BEHNKE, 1993; ROSLUND et al., 2008)

C	SA-6 (18a/b)	D-glicose (Lit.)	SA-6 (18a/b)	D-glicose (Lit.)
	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
1 $\alpha$	5,24 (sl)	5,21	94,8	94,8
2 $\alpha$	3,54 (dd; J = 3,5 e 9,8)	3,51	74,2	74,2
3 $\alpha$	3,72 (t; J = 9,4 Hz)	3,70	75,5	75,5
4 $\alpha$	3,40 - 3,43	3,39	72,4	72,4
5 $\alpha$	3,77 - 3,84	3,81	74,1	74,2
6 $\alpha$ -a	3,85 (d; J = 10,6 Hz)	3,82	63,4	63,3
6 $\alpha$ -b	3,77 - 3,84	3,74		
1 $\beta$	4,60 (d; J = 7,9 Hz)	4,63	98,6	98,6
2 $\beta$	3,25 (t; J = 8,0 Hz)	3,23	76,8	76,9
3 $\beta$	3,50 (t; J = 9,1 Hz)	3,47	78,6	78,7
4 $\beta$	3,40 - 3,43	3,38	72,3	72,3
5 $\beta$	3,40 - 3,43	3,45	78,4	78,5
6 $\beta$ -a	3,90 (d; J = 12,2 Hz)	3,88	63,5	63,4
6 $\beta$ -b	3,74 (d; J = 12,7 Hz)	3,70		

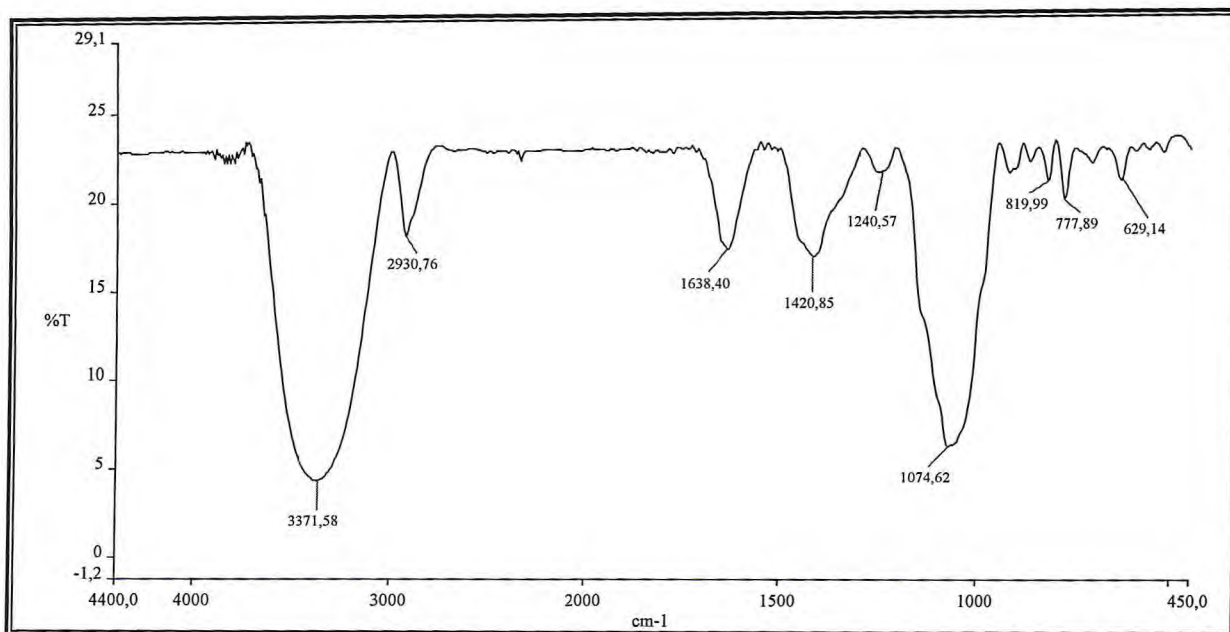


Figura 58 – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de SA-6

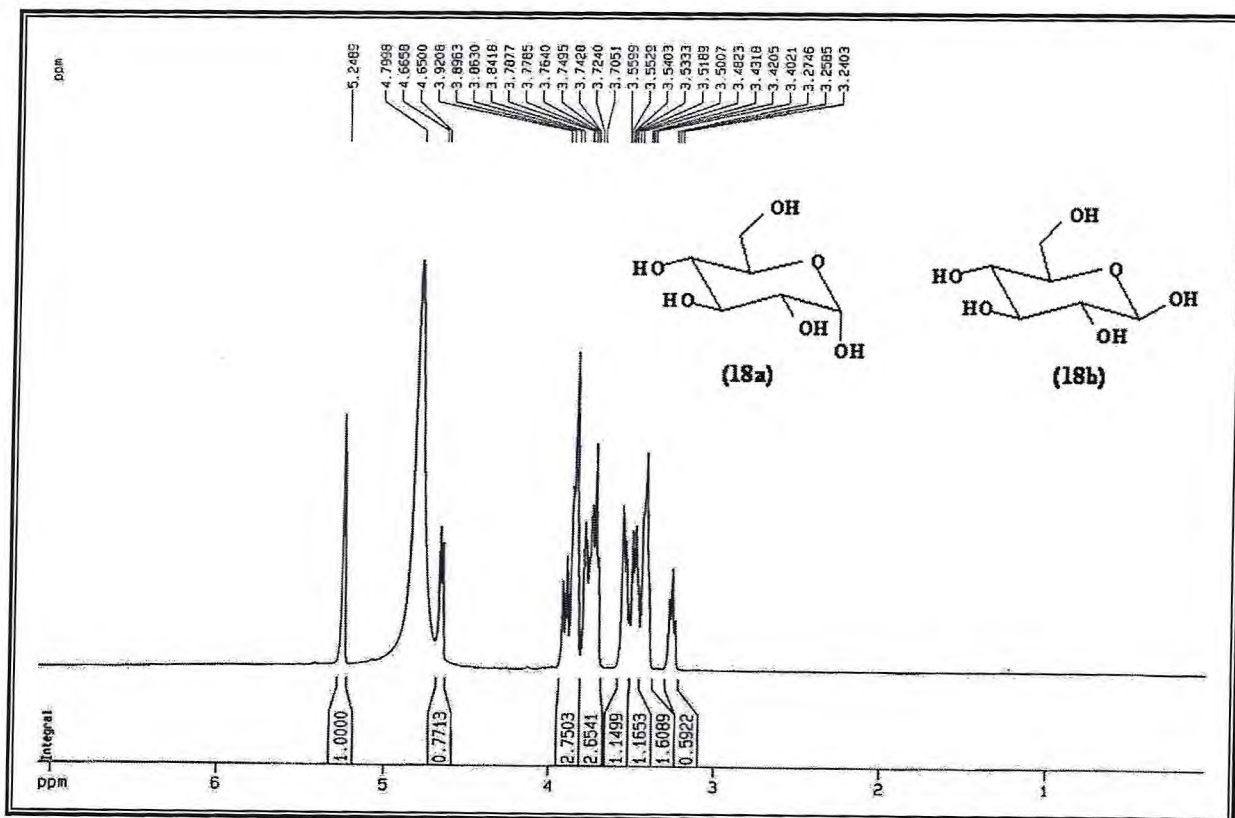


Figura 59 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, D<sub>2</sub>O) de SA-6

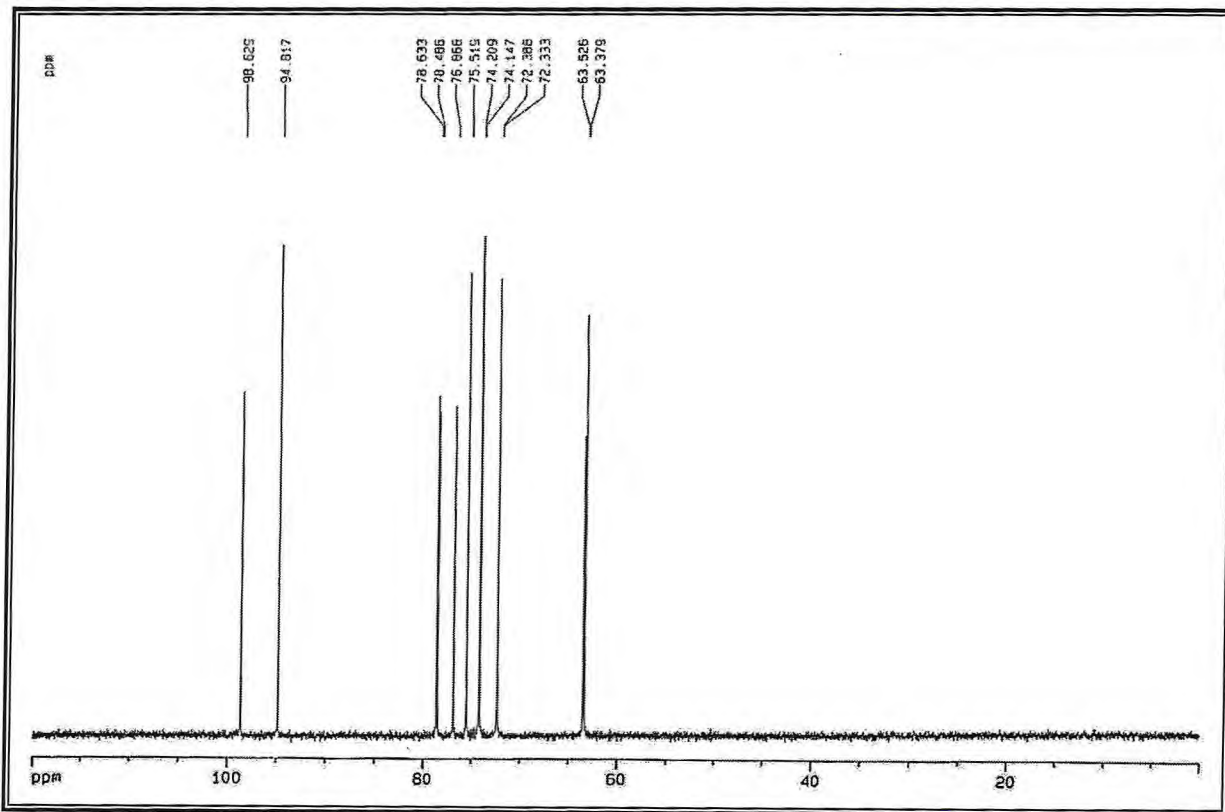


Figura 60 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, D<sub>2</sub>O) de SA-6

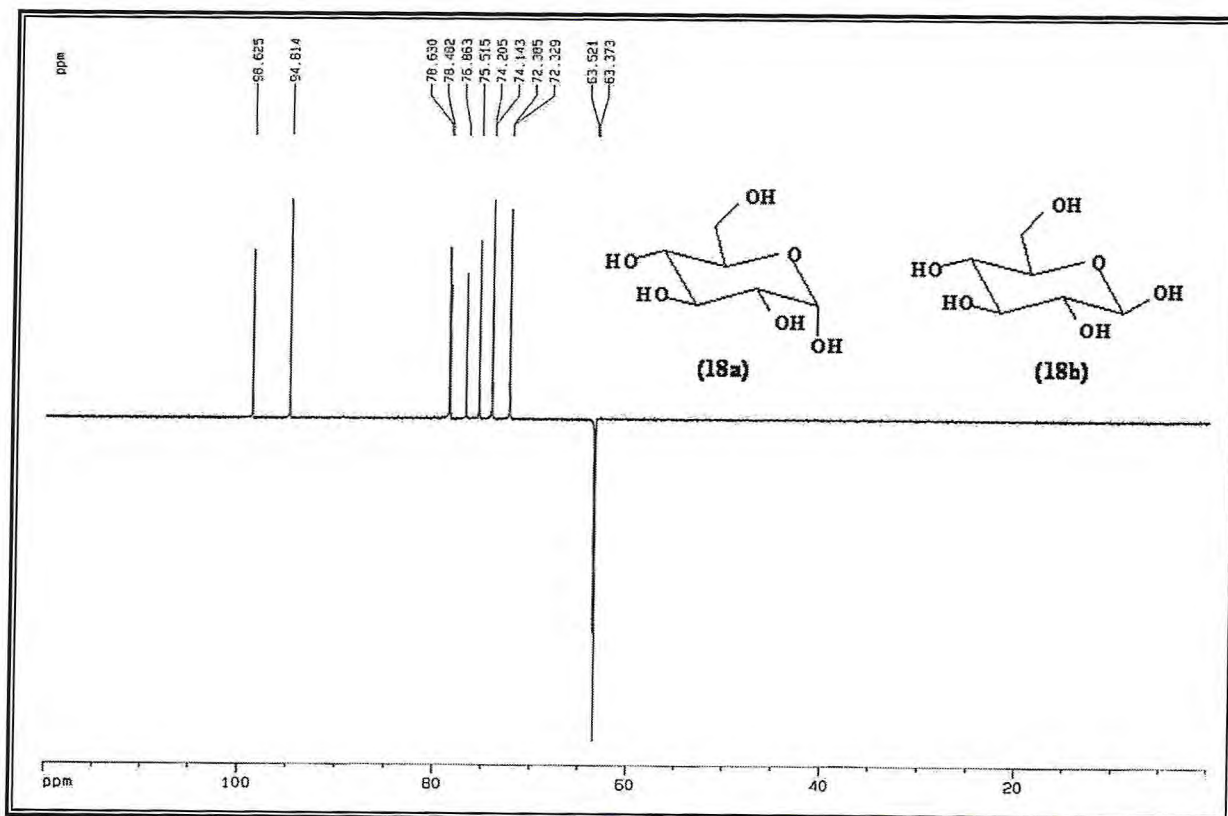


Figura 61 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, D<sub>2</sub>O) de SA-6

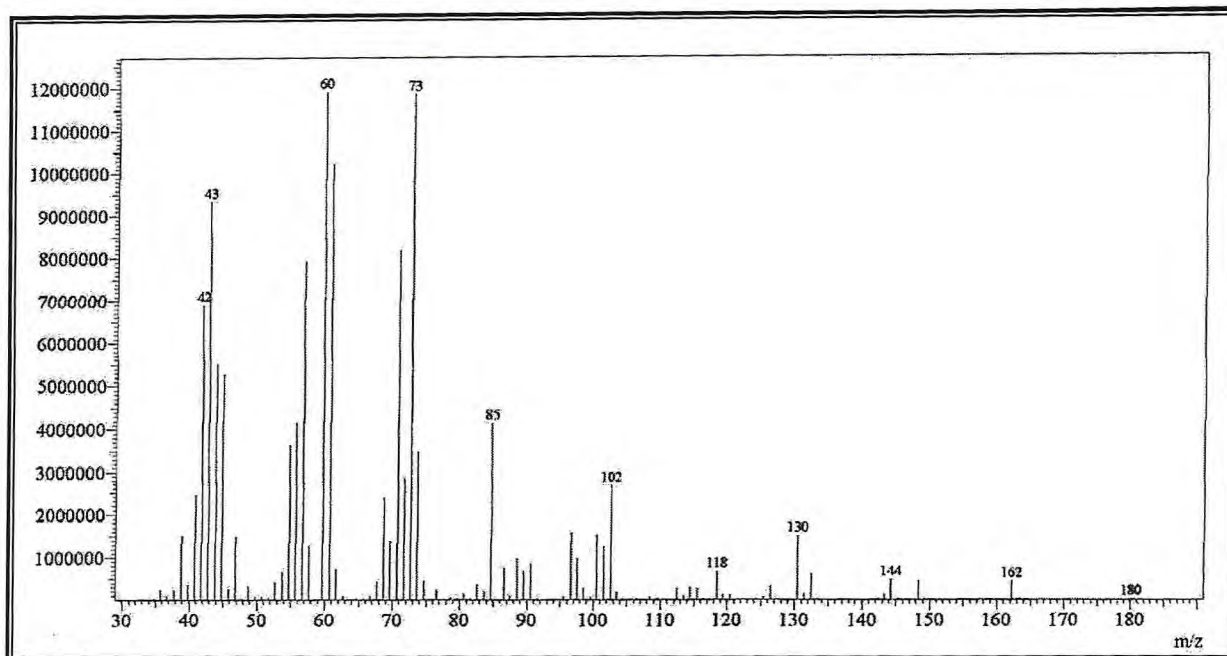


Figura 62 – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de SA-6

#### 4.1.1.8 Identificação estrutural de SA-7 (33 e 34)

Cromatografia em gel de sílica do material insaponificável, obtido da fração hexânica da polpa de *M. zapota* (item 5.4.4, pág. 187), resultou no isolamento de um sólido branco, solúvel em clorofórmio, denominado SA-7, com faixa de fusão de 180,3 – 186,1 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 63, pág. 120) mostrou uma banda em 3344  $\text{cm}^{-1}$ , característica de deformação axial da ligação O–H do grupamento hidroxila, absorções referentes à ligação C–H alifático ( $\nu_{\text{C-H}}$  2945  $\text{cm}^{-1}$  e 2859  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$  1455  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta_{\text{C-H}}$  1376  $\text{cm}^{-1}$ ), além de absorção em 1030  $\text{cm}^{-1}$ , característica de deformação axial de C–O.

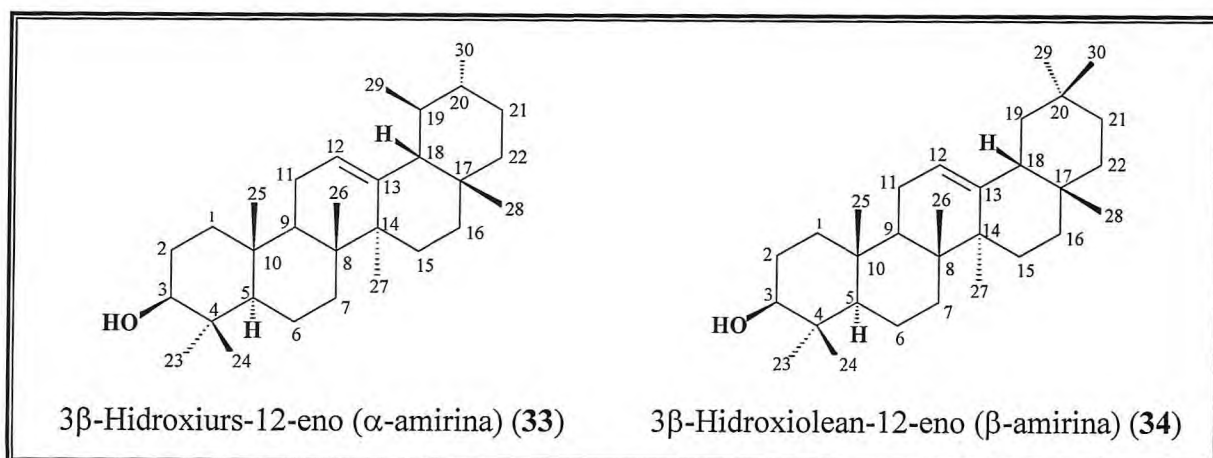
O elevado número de linhas espectrais nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (Figura 65, pág. 121), com um conjunto de sinais na região de carbonos alifáticos ( $\delta_{\text{C}}$  15,8-59,2), sugeriu a presença de molécula triterpenóidica. Esse fato foi corroborado pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 64, pág. 120), que mostrou vários sinais na região de  $\delta_{\text{C}}$  0,79 a 1,92. O sinal em  $\delta_{\text{C}}$  3,23 (dd,  $J = 5,2$  e 11,0 Hz) foi associado a um átomo de hidrogênio ligado a carbono carbinólico, enquanto os sinais em  $\delta_{\text{C}}$  5,13 (t,  $J = 3,5$  Hz) e  $\delta_{\text{C}}$  5,18, ambos na região de dupla ligação, foram associados aos hidrogênios olefínicos, característicos de uma mistura de triterpenos pentacíclicos das séries urs-12-eno e oleano-12-eno. As absorções exibidas nos

espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB e RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT  $135^\circ$  (**Figura 66**, pág. 121; **Figura 67**, pág. 122) confirmaram que **SA-7** tratava-se da mistura de triterpenos, uma vez que os sinais em  $\delta_{\text{C}}$  124,6 (CH), 139,8 (C) e 121,9 (CH), 145,4 (C) eram compatíveis com aqueles característicos das séries ursano e oleanano, respectivamente (AHMAD; ATTA-UR-RAHMAN, 1994). Observou-se, ainda, sinal em  $\delta_{\text{C}}$  79,3, característico dos carbonos hidroxilados (C-3) dessa mistura.

Analisando-se os dados discutidos acima e realizando comparação com os deslocamentos químicos descritos na literatura (MAHATO; KUNDU, 1994) (**Tabela 10**, pág. 119), concluiu-se que **SA-7** tratava-se da mistura binária dos triterpenos  $3\beta$ -hidroxiurs-12-eno ( $\alpha$ -amirina) (**33**) e  $3\beta$ -hidroxiolean-12-eno ( $\beta$ -amirina) (**34**), na proporção de 61,3 % e 38,7 %, respectivamente.

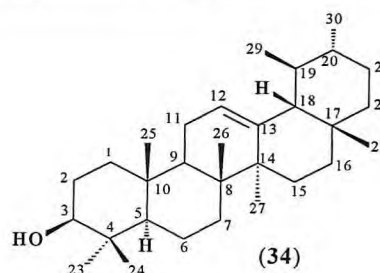
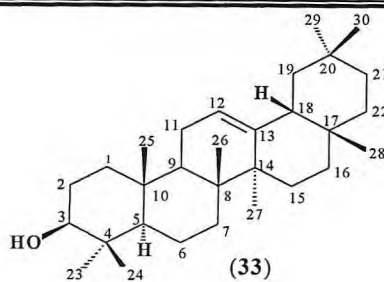
O espectro de massas de **SA-7** (**Figura 68**, pág. 122) é concordante com essa conclusão, apresentando pico correspondente ao íon molecular em  $m/z$  426, compatível com fórmula molecular  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ , com seis instaurações e fragmentações características desses triterpenos. Os possíveis caminhos de fragmentações no espectrômetro de massas para **SA-7** são mostrados no **Quadro 6** (pág. 123).

Esses metabólitos especiais são comuns nas folhas e látex na espécie em estudo (NIELSEN et al., 1979; AHMED; TABASSUM; IFZAL, 1989), porém não há qualquer registro dessas substâncias nos frutos de *M. zapota*. Os triterpenos  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina exibem interessantes atividades farmacológicas, que incluem antiinflamatória, antinociceptiva (OTUKI et al., 2005) e antifúngica (JOHANN et al., 2007), podendo, ainda, ser usados no tratamento de pruridos associados com alergia, dermatites de contato e eczemas (OLIVEIRA et al., 2004).



**Tabela 10** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de SA-7 (**33** e **34**), comparados com dados registrados na literatura para  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina (MAHATO; KUNDU, 1994)

C	SA-7 ( <b>33</b> )	$\alpha$ -amirina (Lit.)	SA-7 ( <b>34</b> )	$\beta$ -amirina (Lit.)
	$\delta_c$	$\delta_c$	$\delta_c$	$\delta_c$
<b>C</b>				
4	38,9	38,7	38,9	38,8
8	40,0	40,0	38,9	38,8
10	37,1	36,9	37,3	37,6
13	139,8	139,3	145,4	145,1
14	42,3	42,0	41,9	41,8
17	33,5	33,7	32,7	32,5
20	–	–	31,2	31,1
<b>CH</b>				
3	79,2	78,3	79,2	79,0
5	55,4	55,2	55,4	55,3
9	47,9	47,7	47,8	47,7
12	124,6	124,3	121,9	121,8
18	59,2	58,9	47,4	47,4
19	39,8	39,6	–	–
20	39,8	39,6	–	–
<b>CH<sub>2</sub></b>				
1	38,8	38,7	38,8	38,7
2	27,4	27,2	27,4	27,3
6	18,5	18,3	18,5	18,5
7	33,1	32,9	33,1	32,8
11	23,4	23,3	23,5	23,6
15	28,9	28,7	26,3	26,2
16	26,8	26,6	27,1	27,0
19	–	–	47,0	46,9
21	31,4	31,2	34,9	34,8
22	41,7	41,5	37,3	37,2
<b>CH<sub>3</sub></b>				
23	28,3	28,1	28,3	28,2
24	15,7	15,6	15,5	15,5
25	15,8	15,6	15,8	15,6
26	17,0	16,8	17,0	16,9
27	23,5	23,3	26,2	26,0
28	28,3	28,1	28,6	28,4
29	17,6	17,4	33,5	33,3
30	21,6	21,3	23,7	23,7



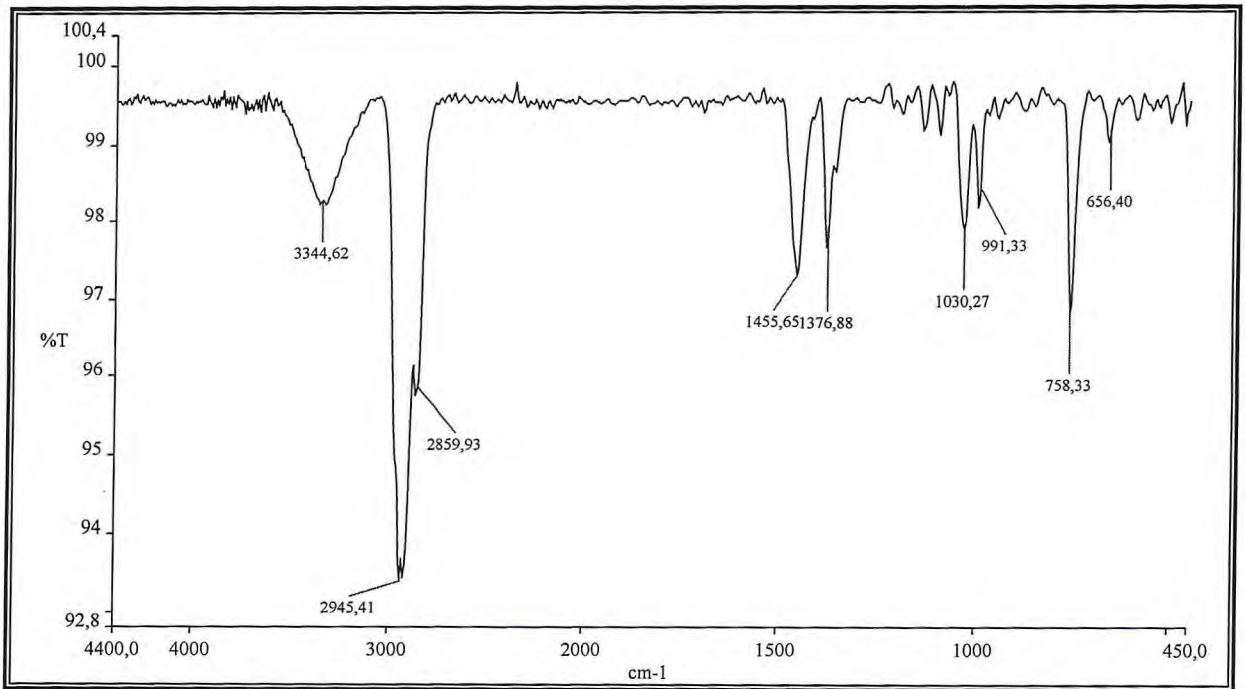


Figura 63 – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de SA-7

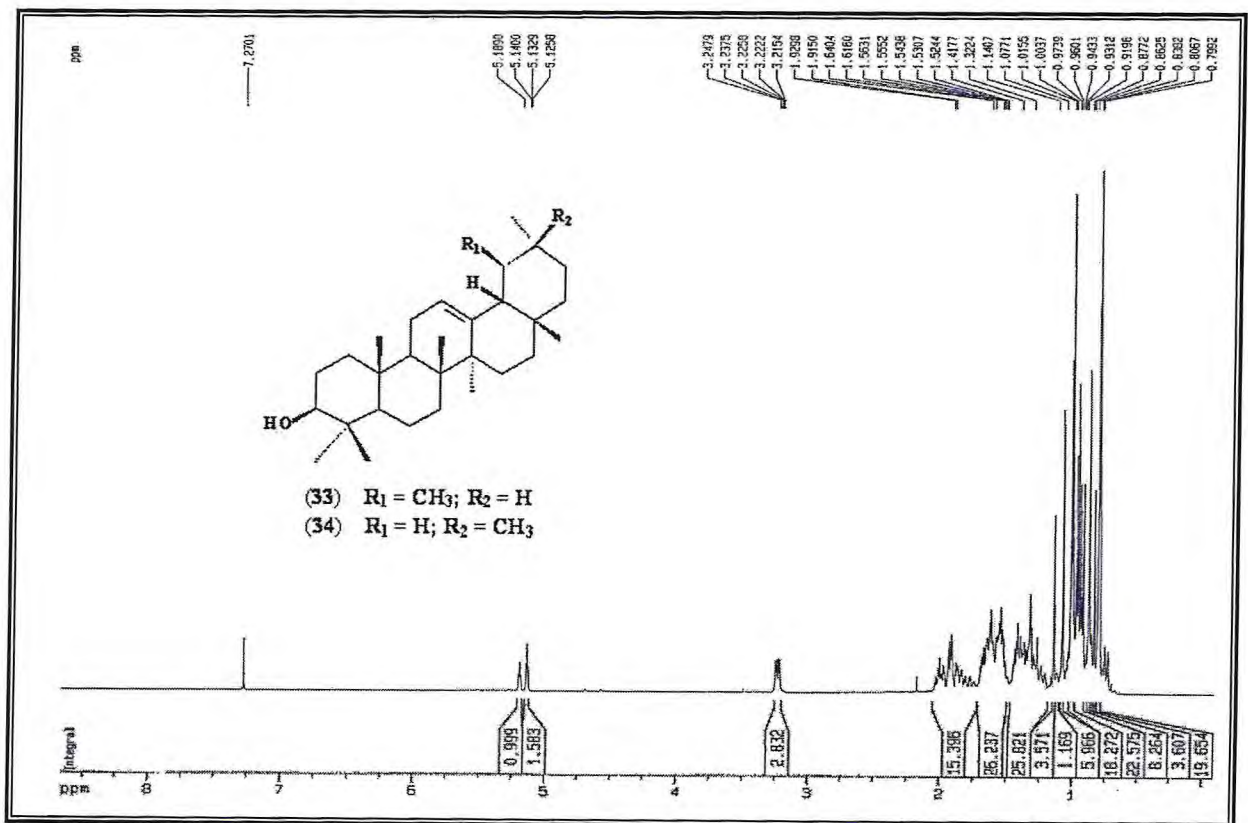


Figura 64 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-7



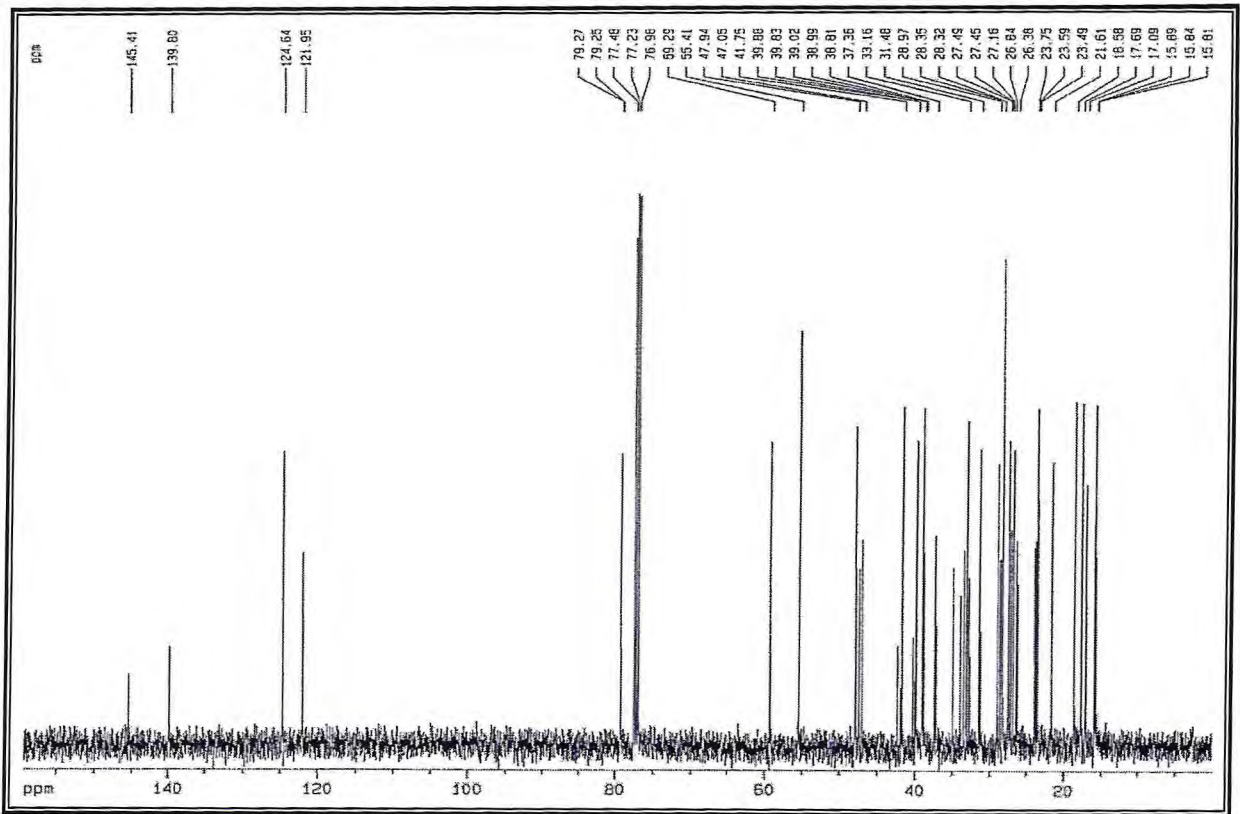


Figura 65 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-7

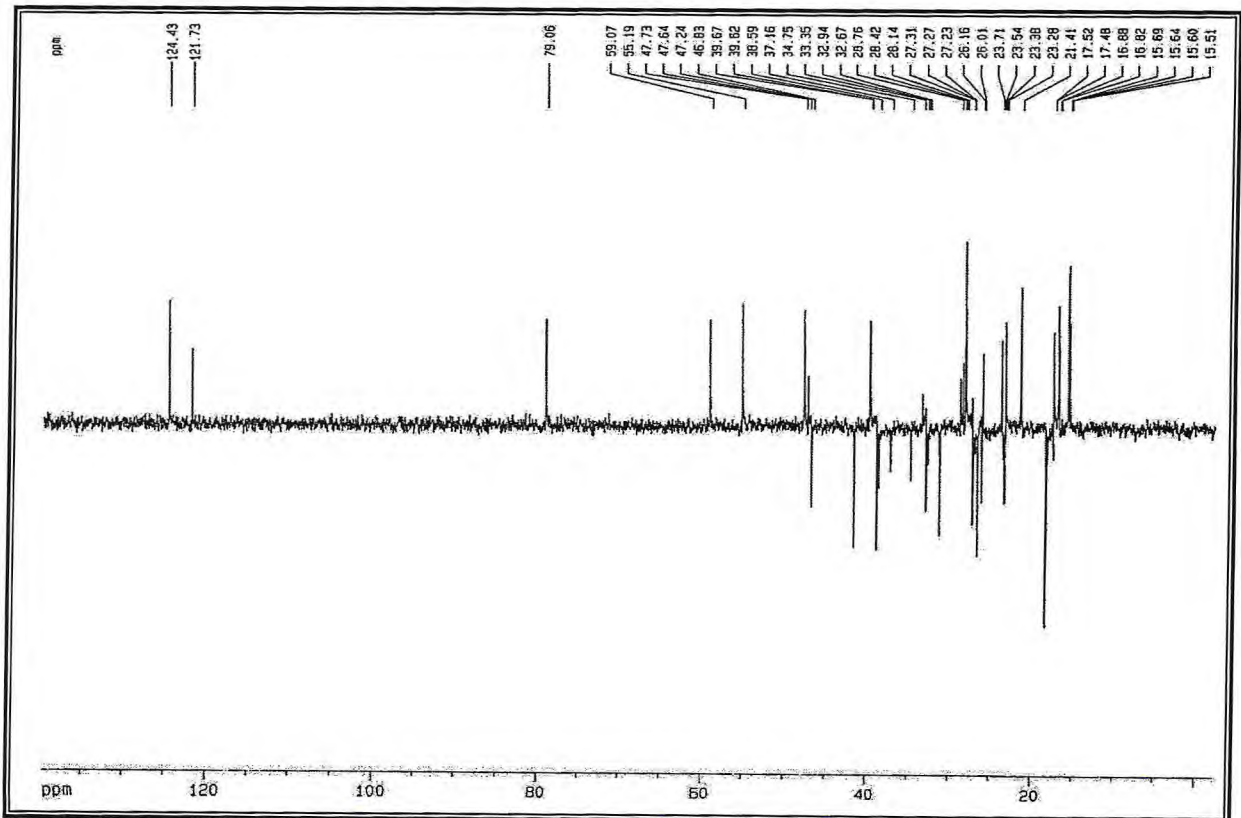


Figura 66 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-7

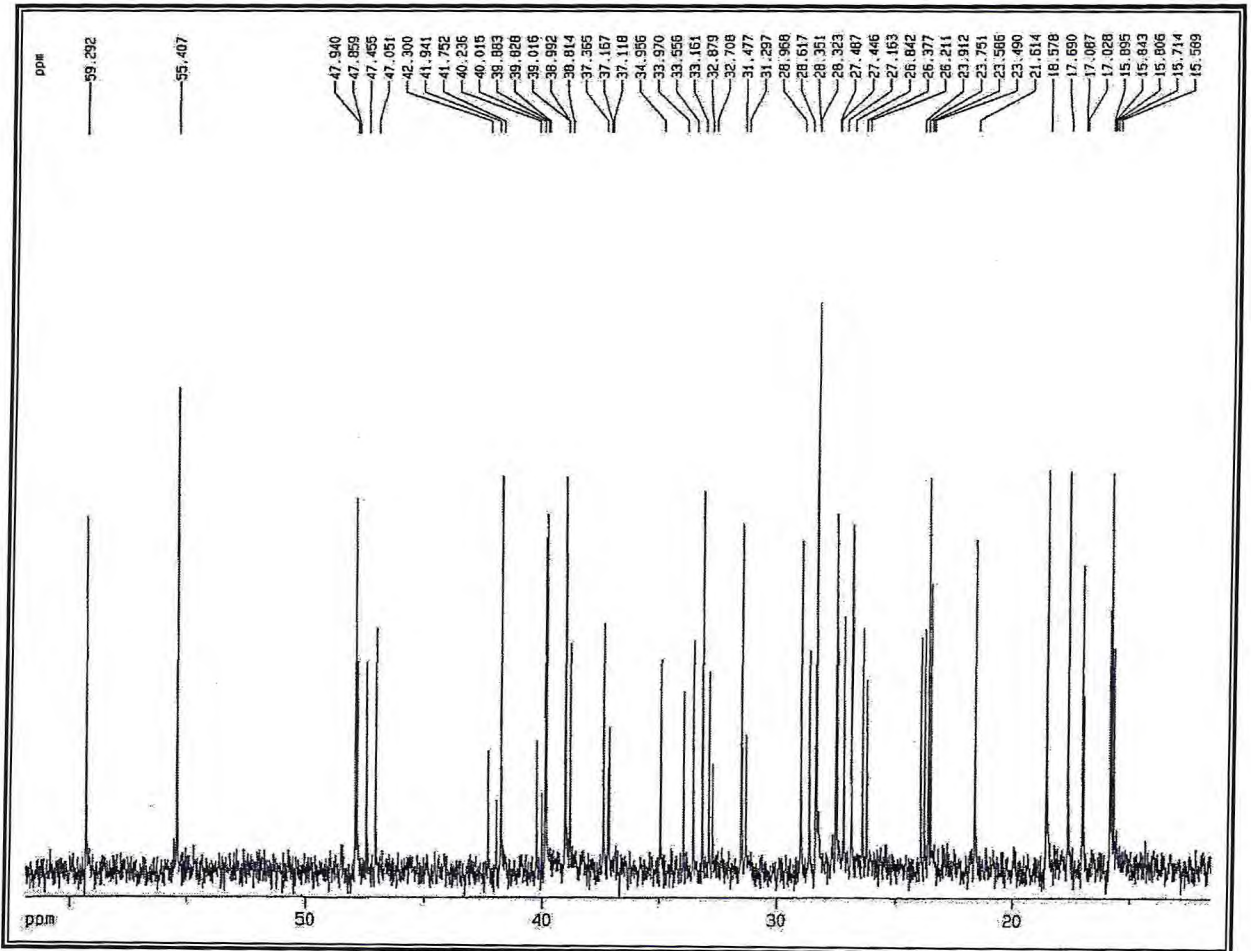


Figura 67 – Expansão do espectro (15,58 – 59,29 ppm) RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de SA-7

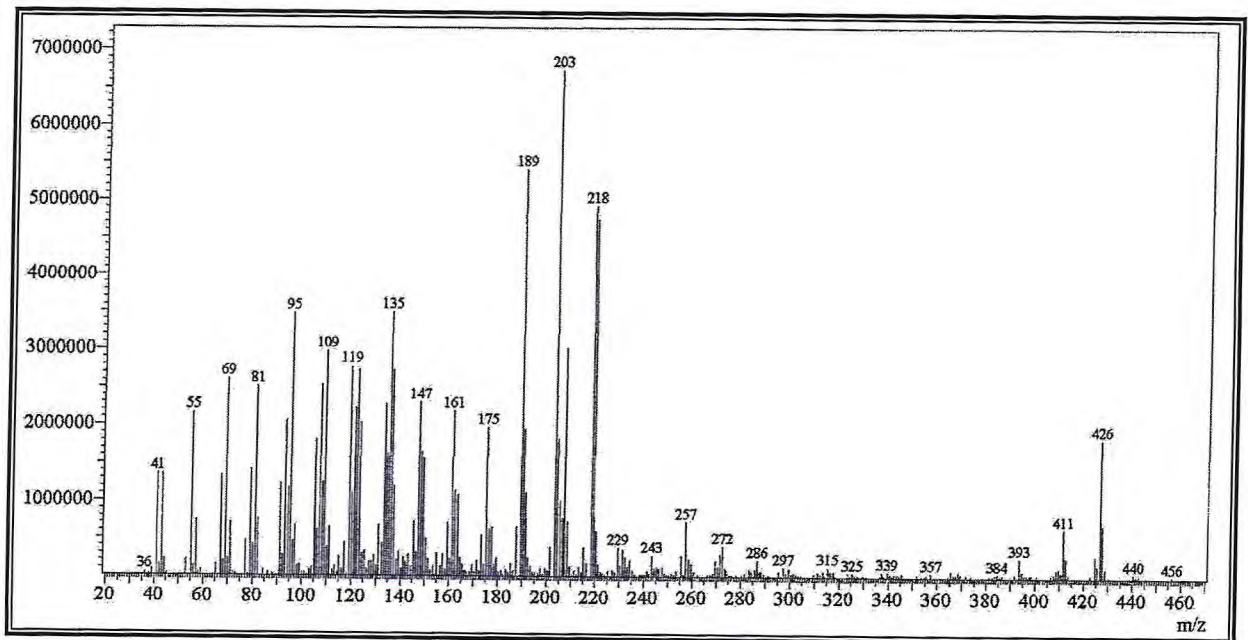
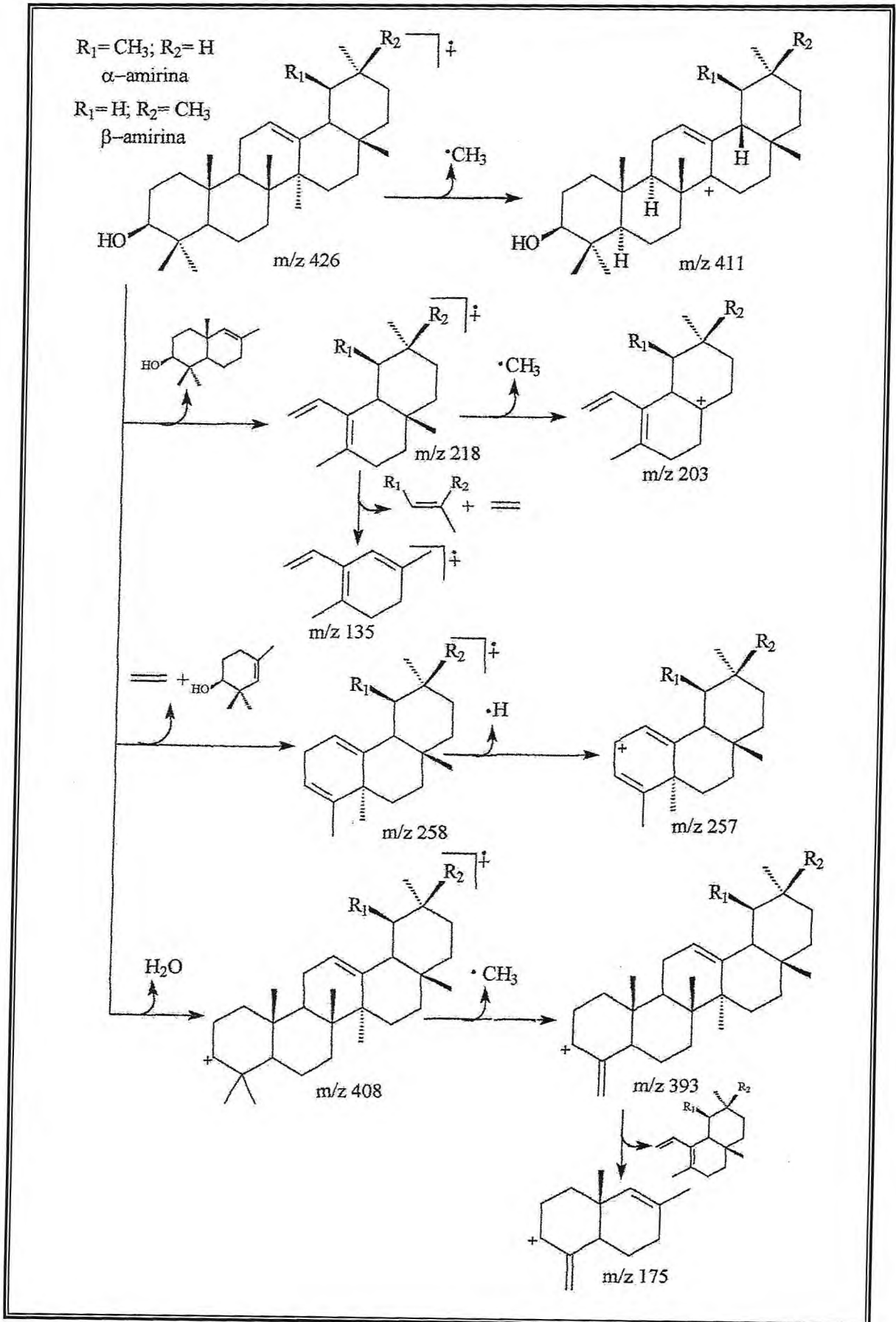


Figura 68 – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de SA-7



Quadro 6 – Propostas de fragmentações no espectrômetro de massas para SA-7

#### 4.1.2 Constituintes químicos isolados dos frutos de *Spondias tuberosa* Arruda Câmara (umbu)

##### 4.1.2.1 Identificação estrutural de **CJ-1** (**9**)

O metabólito especial codificado como **CJ-1** foi isolado após sucessivas colunas cromatográficas em gel de sílica das frações CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e AcOEt, obtidas de coluna filtrante do extrato acetato de etila da polpa de *S. tuberosa* Arruda Câmara (item 5.5.1, pág. 190; **Fluxograma 3**, pág. 192), sob a forma de cristais aciculares, com ponto de fusão entre 111,5 – 113,7 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (**Figura 69**, pág. 127) apresentou uma banda em 3352 cm<sup>-1</sup>, compatível com deformação axial de ligação O–H; absorções em 2940 e 2860 cm<sup>-1</sup>, características de deformação axial de ligação C<sub>sp</sub><sup>3</sup>–H; absorção em 1645 cm<sup>-1</sup>, correspondente a vibrações de deformação axial C=C de alcenos; além da banda em 1061 cm<sup>-1</sup>, associada às vibrações de deformação axial de ligação C–O.

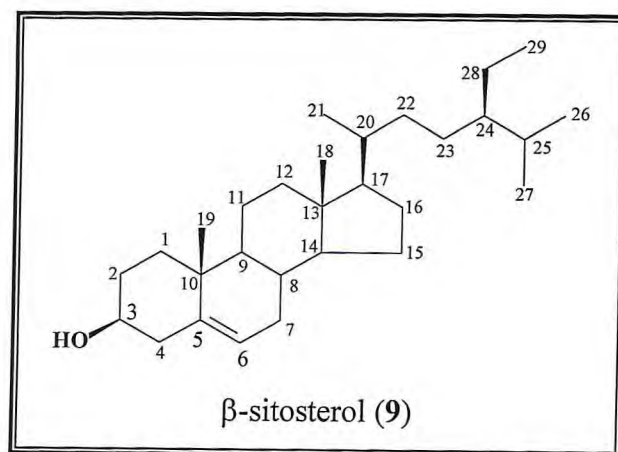
O espectro de RMN <sup>1</sup>H (**Figura 70**, pág. 127) apresentou a absorção de um hidrogênio olefínico em  $\delta_H$  5,35 (d, H-6, J = 5,1 Hz) e, ainda, um hidrogênio representado como um multipeto centrado em  $\delta_H$  3,52 (m, H-3), provavelmente ligado a carbono carbinólico. Mostrou, também, vários sinais na faixa de  $\delta_H$  0,68 a 2,29, representativos de grupos metilas, metilênicos e metínicos existentes na estrutura de esteróides.

Através da comparação dos espectros de RMN <sup>13</sup>C-BB (**Figura 71**, pág. 128) e RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (**Figura 72**, pág. 128), foram observados os sinais em  $\delta_C$  141,0 (C) e 121,9 (CH), característicos de uma ligações dupla trissubstituída. O sinal em  $\delta_C$  72,0 indicou a presença de um carbono carbinólico na molécula. Esses dados, quando aliados com aqueles observados no espectro de RMN <sup>1</sup>H, levaram à conclusão de que **CJ-1** corresponde ao esteróide  $\beta$ -sitosterol.

A confirmação final da identidade de **CJ-1** como sendo o  $\beta$ -sitosterol (**9**) foi realizada principalmente por comparação com amostra padrão em CCD e com dados de RMN <sup>13</sup>C-BB descritos na literatura (ALMEIDA, 2003) (**Tabela 11**, pág. 126).

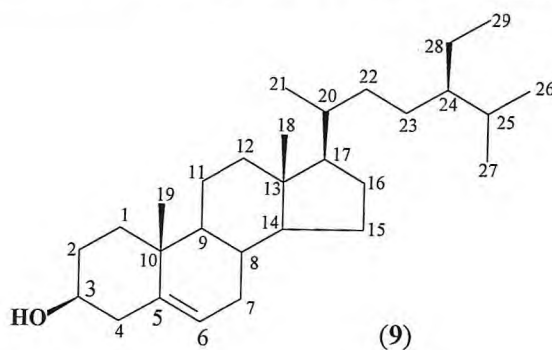
O  $\beta$ -sitosterol (**9**) é encontrado com frequência como metabólito especial em muitas plantas, sendo este, entretanto, o primeiro relato dessa substância em *S. tuberosa*. Esse esteróide apresenta algumas propriedades biológicas, tais como a inibição da absorção intestinal de colesterol (KAN; BITTMAN, 1991) e o controle da hiperplasia benigna da

próstata (KLIPPEL; HILTL; SCHIPP, 1997). Mais recentemente, Mors e colaboradores (2000) testaram várias substâncias naturais de diferentes classes, com histórico de neutralizar efeitos dos venenos de cobra. Os autores observaram que o  $\beta$ -sitosterol apresentou 70 % de proteção contra a letalidade do veneno da serpente jararaca (*Bothrops jararaca*).



**Tabela 11** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de **CJ-1 (9)**, comparados com dados registrados na literatura para  $\beta$ -sitosterol (ALMEIDA, 2003)

C	CJ-1 (9)	$\beta$ -sitosterol (Lit.)
	$\delta_c$	$\delta_c$
1	37,5	37,4
2	29,4	29,3
3	72,0	71,9
4	42,5	42,4
5	141,0	140,9
6	121,9	121,8
7	31,9	31,7
8	32,1	32,0
9	50,3	50,3
10	36,4	36,3
11	21,3	21,2
12	40,0	39,9
13	42,5	42,4
14	57,0	56,9
15	24,5	24,4
16	28,4	28,4
17	56,3	56,1
18	12,1	11,8
19	19,6	19,5
20	36,4	36,3
21	19,3	19,1
22	34,1	34,1
23	26,3	26,3
24	46,1	46,0
25	28,5	28,4
26	19,0	18,9
27	20,0	19,9
28	23,3	23,2
29	12,2	12,1



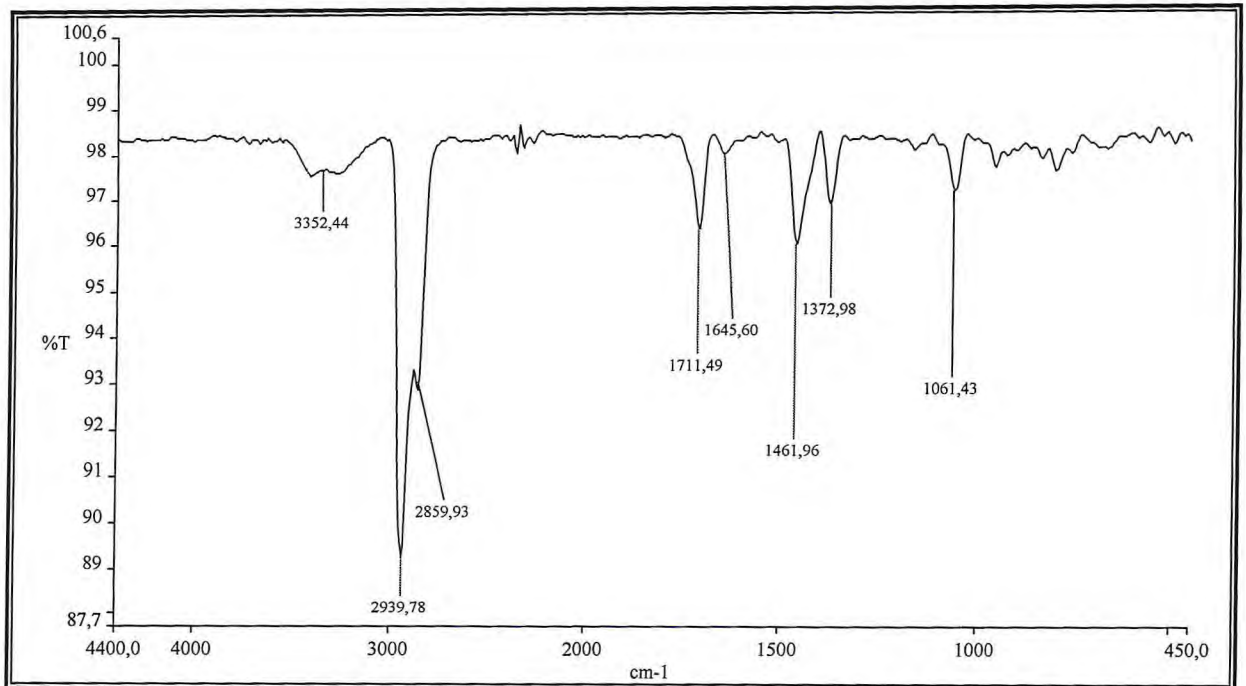


Figura 69 – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de CJ-1

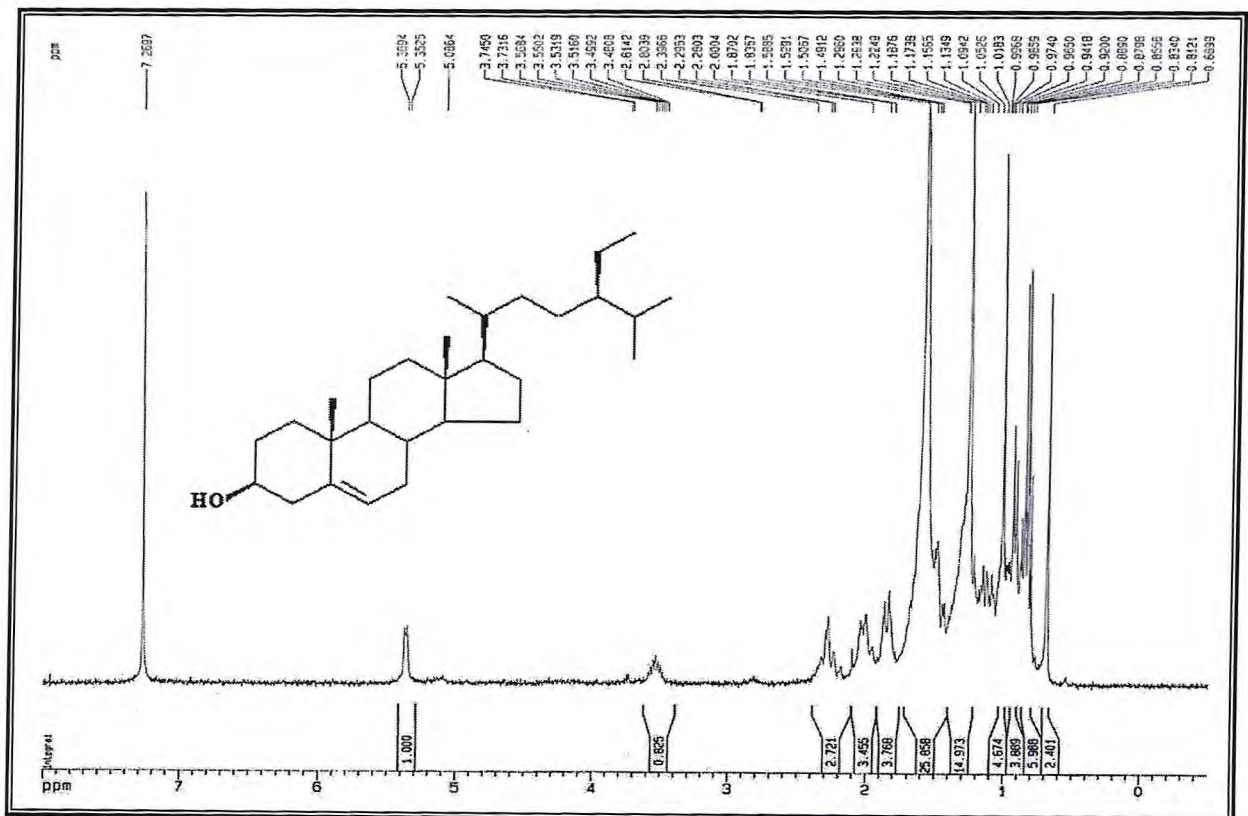


Figura 70 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de CJ-1

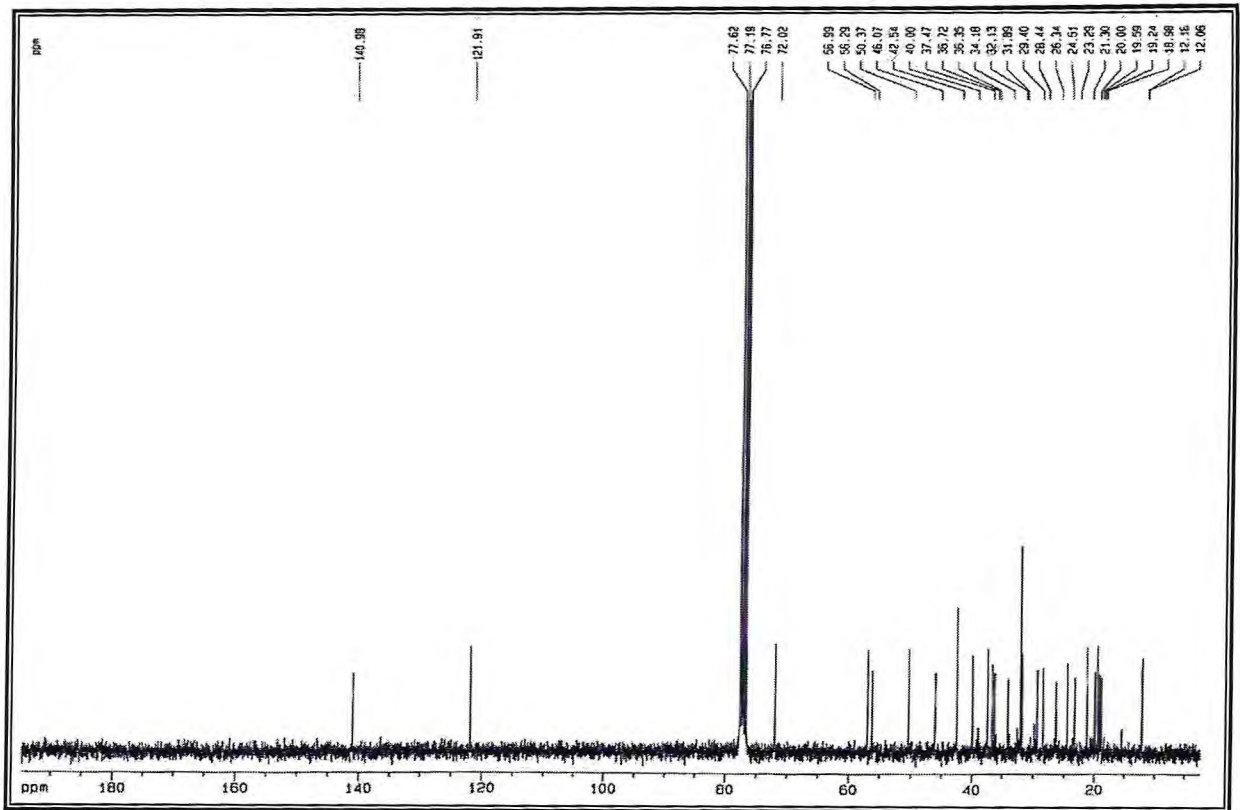


Figura 71 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de CJ-1

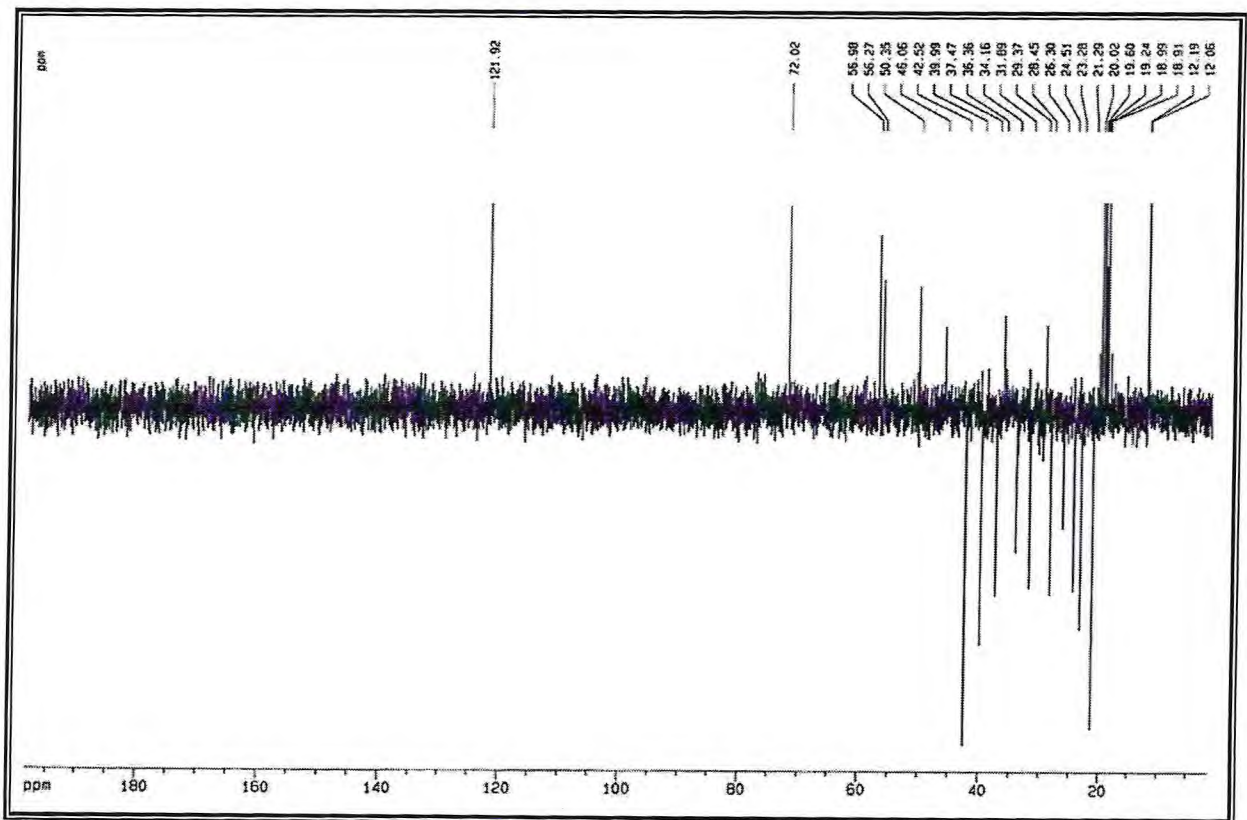


Figura 72 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT 135° (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de CJ-1



#### 4.1.2.2 Identificação estrutural de **CJ-2** (56 e 145)

A substância codificada como **CJ-2** foi isolada, sob a forma de um líquido amarelado, após sucessivas colunas cromatográficas em gel de sílica e sephadex do extrato acetato de etila (item 5.5.1, pág. 190; **Fluxograma 3**, pág. 192).

O espectro de absorção na região do IV (**Figura 73**, pág. 131) apresentou absorção intensa indicativa do grupo carboxila ( $\nu_{C=O}$  1708  $\text{cm}^{-1}$ ) e deformação axial do grupo hidroxila ( $\nu_{OH}$  3206  $\text{cm}^{-1}$ ), compatíveis com a presença da função ácido carboxílico, além das bandas referentes à deformação axial de C-H ( $\nu_{C-H}$  2921  $\text{cm}^{-1}$  e 2851  $\text{cm}^{-1}$ ).

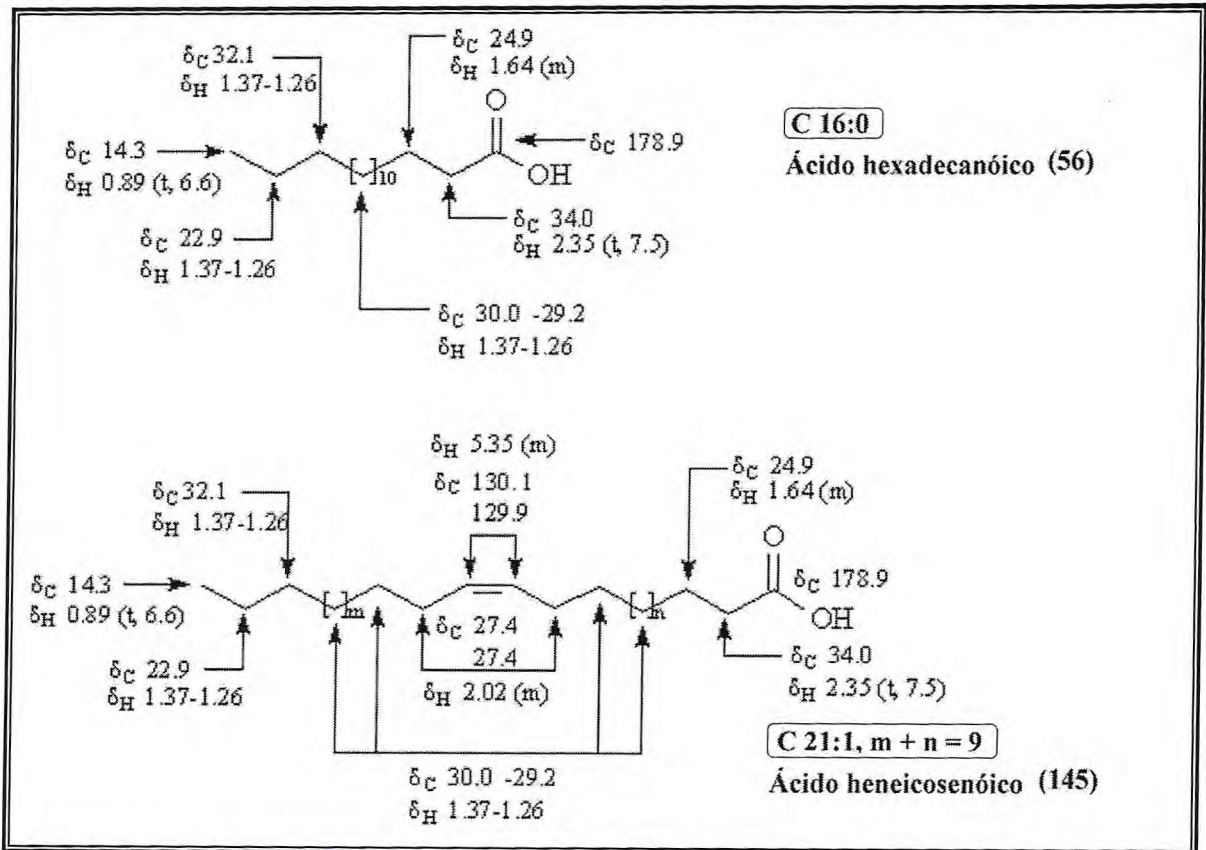
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **CJ-2** (**Figura 74**, pág. 132) apresentou dois tripletos, um, em  $\delta_H$  0,89 ( $J = 6,6$  Hz), referente a grupo metila terminal; o outro, em  $\delta_H$  2,35 ( $J = 6,6$  Hz), relativo aos hidrogênios de carbonos metilênicos alfa a carbonila. Exibiu, ainda, um multiplete em  $\delta_H$  1,64, associado a hidrogênios ligados a carbonos alifáticos, e sinal intenso em torno de  $\delta_H$  1,31, que foi atribuído a grupos metilênicos (KNOTHE, 2006). Esse espectro mostrou, também, um multiplete em  $\delta_H$  5,35, atribuído a hidrogênios de ligação dupla de cadeia alifática, sugerindo a presença de um ácido graxo insaturado.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (**Figura 75**, pág. 132) apresentou 22 linhas espectrais, sendo dezenove localizadas na região de carbonos com hibridação  $\text{sp}^3$  e três na região de carbonos com hibridação  $\text{sp}^2$ . A análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (**Figura 76**, pág. 133) revelou a presença de um carbono metílico ( $\delta_C$  14,3), várias absorções de carbonos metilênicos ( $\delta_C$  22,9 a 34,0), incluindo o sinal em  $\delta_C$  29,4 com maior intensidade, característico de carbonos metilênicos de cadeia de ácido graxo. Os sinais em  $\delta_C$  129,9 (CH) e 130,0 (CH) foram atribuídos a uma ligação olefínica dissustituída, enquanto o sinal em  $\delta_C$  178,9 foi correlacionado a um carbono carbonílico de ácido carboxílico. Esses dados corroboram aqueles observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  e sugerem que **CJ-2** corresponde a uma mistura de um ácido graxo saturado e outro insaturado.

O espectro de massas, obtido por impacto eletrônico a 70 eV (**Figura 77**, pág. 133) registrou os picos de íon molecular em  $m/z$  324 e 256, possibilitando determinar o número de carbonos metilênicos dos ácidos graxos. Com base nesses dados, foi possível indicar para **CJ-2** as fórmulas moleculares  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$  e  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , com 2 insaturações e 1, respectivamente.

De acordo com os dados discutidos acima e comparação com dados de RMN  $^{13}\text{C}$  registrados na literatura (POUCHERT; BEHNKE, 1993; KNOTHE, 2006), chegou-se à conclusão de que **CJ-2** corresponde a uma mistura binária dos ácidos hexadecanóico (ácido palmítico) (**56**) e heneicosenóico (**145**). As estruturas desses ácidos, com seus respectivos deslocamentos químicos de hidrogênio ( $\delta_{\text{H}}$ ) e carbono ( $\delta_{\text{C}}$ ), são mostradas no **Quadro 7** (pág. 131).

O ácido hexadecanóico (**56**) (C 16:0) é um constituinte bastante comum em várias espécies de plantas, identificado anteriormente nas sementes da espécie em estudo (BORGES, et al., 2007), bem como nas folhas de *S. cytherea* (LEMOS, et al., 1995) e *S. lutea* (EL FIKI, 2000). Entretanto, esse é o primeiro registro dessa substância nos frutos de *S. tuberosa*. O ácido heneicosenóico (**145**) (C 21:1) é um ácido bem mais raro no reino vegetal, tendo sido encontrado apenas em esponjas marinhas (CARBALLEIRA; SHALABI, 1994) e algas marinhas (DEMBITSKY et al., 2003). Assim, esse é o primeiro registro de isolamento de ácido heneicosenóico no gênero *Spondias*. Foi relatado na literatura que o ácido heneicosenóico pode regular a atividade da proteína p53 para a divisão celular e supressão de tumores (IIJIMA, et al., 2006).



Quadro 7 – Estruturas dos componentes da mistura binária identificada para CJ-2 e os respectivos deslocamentos químicos de hidrogênio ( $\delta_H$ ) e carbono ( $\delta_C$ )

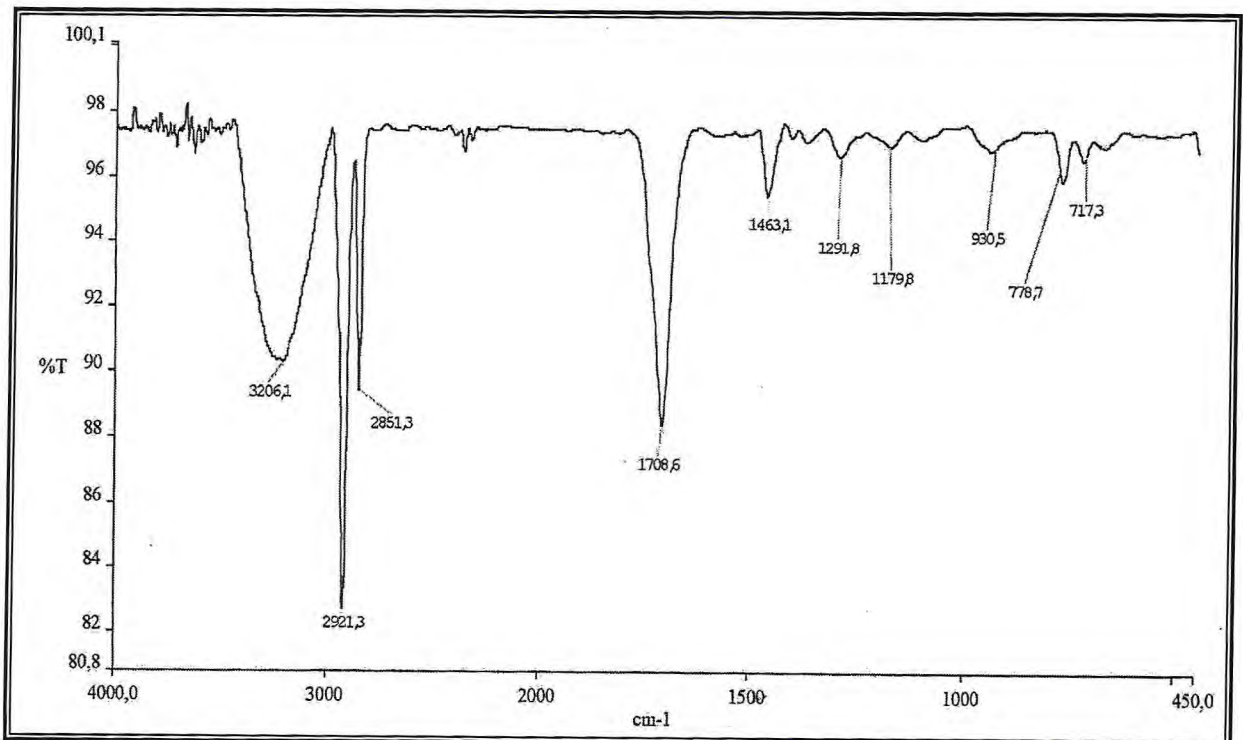


Figura 73 – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de CJ-2

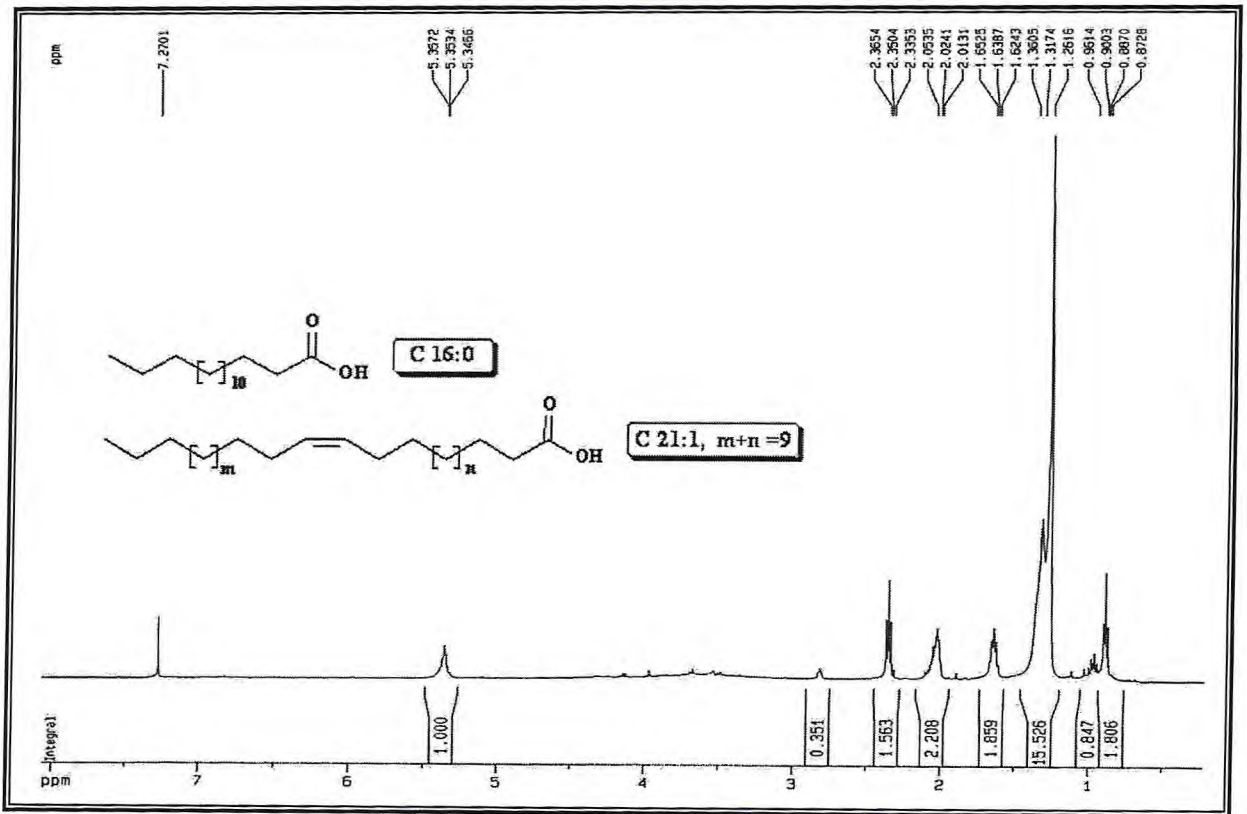


Figura 74 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de CJ-2

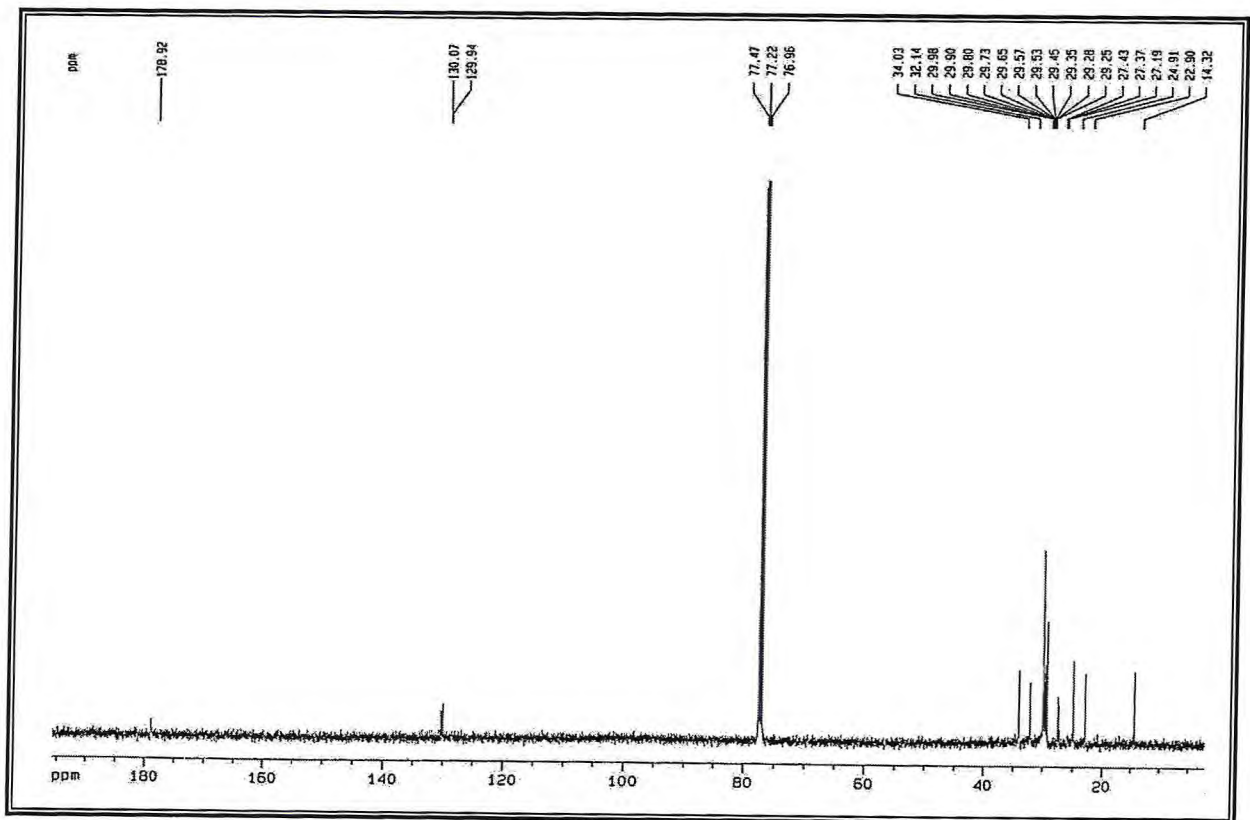


Figura 75 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-BB (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de CJ-2

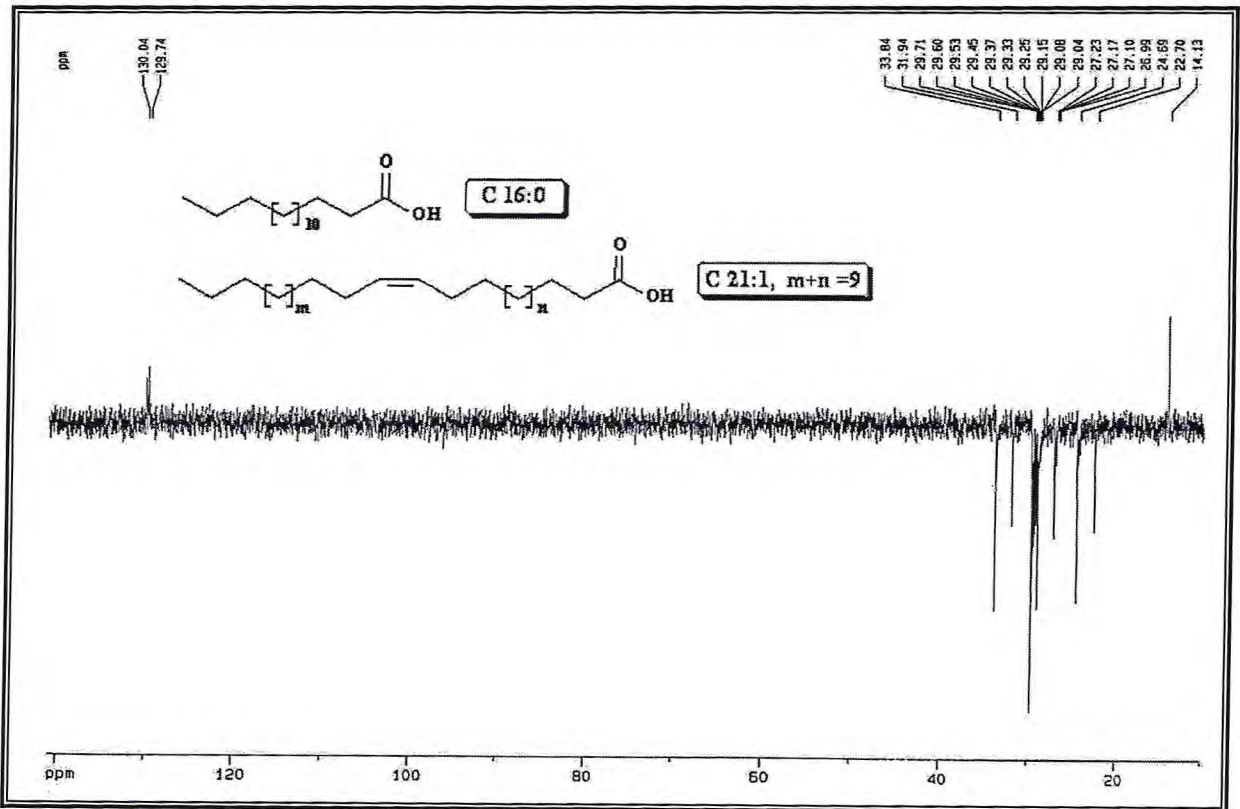


Figura 76 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de CJ-2

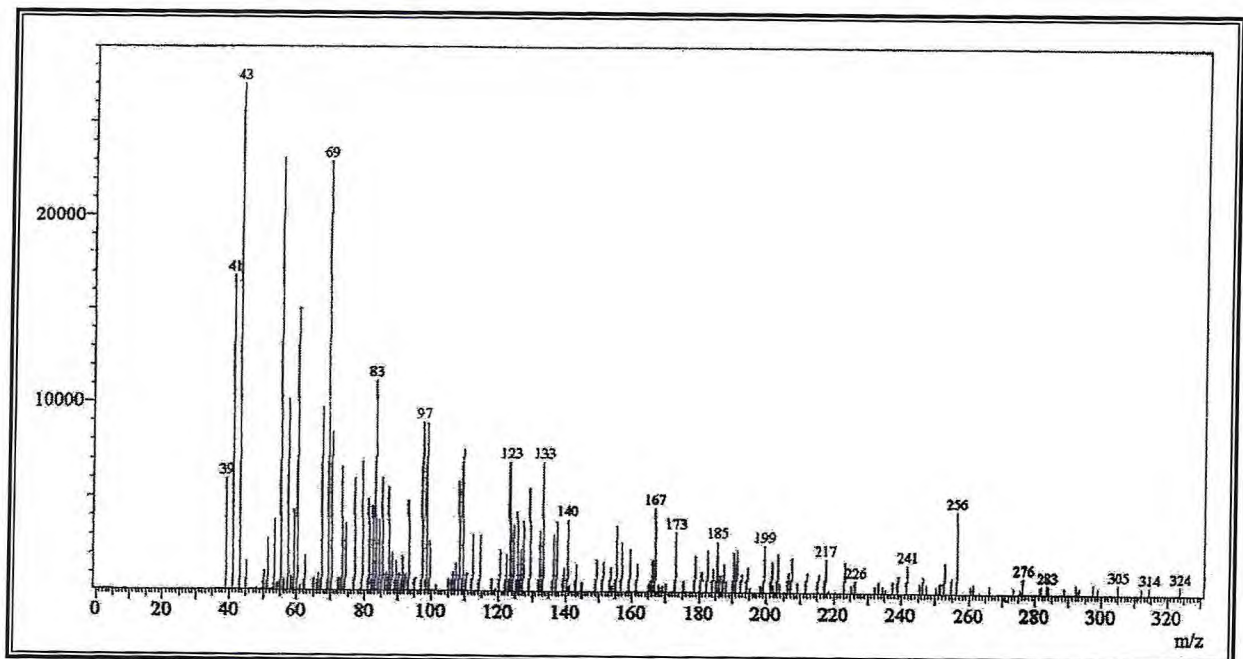


Figura 77 – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de CJ-2

#### 4.1.2.3 Identificação estrutural de **CJ-3 (18a e 18b)**

O tratamento cromatográfico em gel de sílica e sephadex da fração particionada com n-butanol, obtida do extrato acetato de etila (item 5.5.1, pág. 190; **Fluxograma 3**, pág. 192), forneceu um material viscoso, amarelo claro, solúvel em metanol e água, denominado **CJ-3**.

Essa substância, após comparação com amostras padrões de açúcares em CCD e análise de seus dados espectrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , foi identificada como sendo  $\alpha$ - e  $\beta$ -D-glicose (**18a**, **18b**), cuja elucidação estrutural foi apresentada na pág. 113. Embora, esses monossacarídeos sejam muito conhecidos em plantas, principalmente em frutas, não foi encontrado nenhum registro do seu isolamento e caracterização na espécie em estudo.

#### 4.1.3 Constituintes químicos isolados dos frutos de *Byrsonima crassifolia* (murici)

##### 4.1.3.1 Identificação estrutural de **MUR-1** (8 e 89)

A substância codificada de **MUR-1** foi obtida a partir do tratamento cromatográfico do extrato etanólico da polpa de *B. crassifolia* (item 5.6.1, pág. 193; **Fluxograma 4**, pág. 194), sob a forma de sólido amorfo branco, com faixa de fusão de 220,3 – 224,8 °C.

No espectro de absorção na região do IV (**Figura 78**, pág. 138), observou-se a presença de bandas características do grupo hidroxila ( $\nu_{\text{OH}}$  3430  $\text{cm}^{-1}$ ) e de absorções de C–H alifático ( $\nu_{\text{C-H}}$  2930  $\text{cm}^{-1}$  e 2867  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$  1459  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta_{\text{C-H}}$  1385  $\text{cm}^{-1}$ ), além da absorção intensa indicativa do grupo carboxila ( $\nu_{\text{C=O}}$  1691  $\text{cm}^{-1}$ ).

O elevado número de linhas observado no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB de **MUR-1** (**Figura 81**, pág. 139), tal como nos espectros de **SA-2**, **SA-4** e **SA-7**, sugeriu que a amostra tratava-se de uma mistura binária de triterpenos. A comparação dos espectros RMN  $^{13}\text{C}$  (desacoplado e DEPT 135° – **Figura 82**) da mistura evidenciou os pares de deslocamentos químicos  $\delta_{\text{C}}$  126,2 (CH), 139,8 (C) e 123,1 (CH), 145,3 (C), característicos das ligações dupla C(12) – C(13) da série ursano e oleanano, respectivamente. Adicionalmente, o sinal em  $\delta_{\text{C}}$  180,4 foi correlacionado a carbono carbonílico de ácido carboxílico (C-28), enquanto os sinais em torno de  $\delta_{\text{C}}$  78,6 foram atribuídos aos carbonos metínicos oxigenados (CH-3) da mistura, confirmando dados de IV.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 79**, pág. 138) apresentou sinais em  $\delta_{\text{H}}$  5,52 e 5,51 (tl), característicos de hidrogênio olefínico (H-12); sinal centrado em  $\delta_{\text{H}}$  3,48 (m,  $J = 5,2$  e  $9,9$  Hz), correspondente aos hidrogênios carbinólicos (H-3); e sinais em  $\delta_{\text{H}}$  3,34 (m,  $J = 3,7$  e  $13,6$  Hz) e 2,65 (d,  $J = 11,3$  Hz), compatíveis com hidrogênios ligados a CH-18 das séries oleanano e ursano, respectivamente.

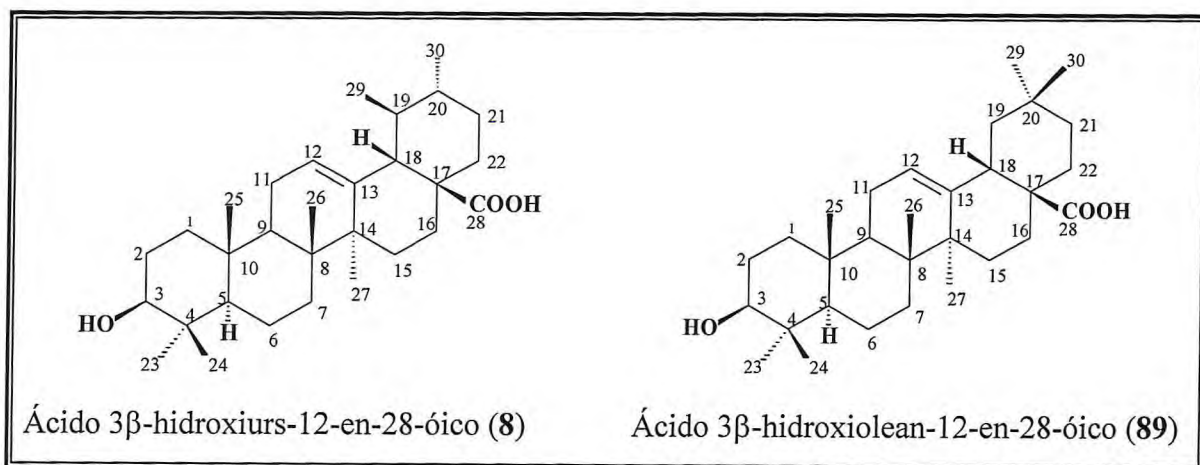
O espectro de massas de **MUR-1** (**Figura 84**, pág. 141) apresentou o pico do íon molecular em  $m/z$  456, compatível com a fórmula molecular  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ , com sete deficiências de hidrogênio.

De acordo com dados apresentados anteriormente e mediante comparação com os dados registrados na literatura (ALVES et al., 2000; ARAÚJO, 2007) (**Tabela 12**, pág. 137), pode-se concluir que **MUR-1** trata-se da mistura binária dos triterpenos denominados ácido

3 $\beta$ -hidroxiurs-12-en-28-óico (ácido ursólico) (8) e ácido 3 $\beta$ -hidroxiolean-12-en-28-óico (ácido oleanólico) (89).

Esse é o primeiro relato da presença de ácido ursólico em *B. crassifolia*, embora já tivesse sido isolado nas folhas de outra espécie de gênero, a *B. verbascifolia* (DOSSEH et al., 1980), e seja de ocorrência comum em muitas ervas e plantas medicinais. Não há qualquer registro da presença de ácido oleanólico nos frutos de *B. crassifolia*, porém ele já foi isolado nas folhas dessa espécie (BEJAR et al., 1995; RASTRELLI et al., 1997), nas folhas e tronco de *B. microphylla* (MENDES et al., 1999; ROCHA et al., 2006) e nas folhas de *B. verbascifolia* (DOSSEH et al., 1980).

Durante as últimas décadas, estudos farmacológicos dos ácidos ursólicos e oleanólicos indicaram que esses ácidos apresentam vários efeitos benéficos, tais como antiinflamatório, hepatoprotetor, antimicrobiano (LIU, 1995) e tripanossomicida (LEITE et al., 2001; TORRES-SANTOS et al., 2004). Cosméticos contendo ácido ursólico/oleanólico foram patenteados no Japão, devido à sua ação preventiva contra câncer de pele (LIU, 1995). O ácido oleanólico e derivados são descritos como detentores de atividade anti-HIV (ZHU et al., 2001) e foi registrado que ácido ursólico possui acentuado efeito antitumoral, além de exibir atividade citotóxica contra várias linhagens de células cancerígenas, *in vitro* (LAUTHIER et al., 2000; HOLLOSY et al., 2001; RIOS; GONZALEZ-MORALES; VILLARREAL, 2001).





**Tabela 12** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de MUR-1 (8 e 89), comparados com dados registrados na literatura para ácido ursólico (ALVES et al., 2000) e ácido oleanólico (ARAÚJO, 2007)

C	MUR-1 (8)	Ácido ursólico (Lit.)	MUR-1 (89)	Ácido oleanólico (Lit.)
	$\delta_c$	$\delta_c$	$\delta_c$	$\delta_c$
<b>C</b>				
4	39,8	39,5	39,8	40,1
8	40,5	40,4	40,3	40,5
10	37,8	37,7	37,9	38,1
13	139,8	139,7	145,3	145,5
14	43,0	43,0	42,7	42,9
17	47,2	48,5	47,2	47,4
20	–	–	31,5	31,7
28	180,4	180,0	180,4	180,9
<b>CH</b>				
3	78,6	78,6	78,6	78,8
5	56,3	56,3	56,3	56,5
9	48,6	48,5	48,5	48,8
12	126,2	126,1	123,0	123,3
18	54,1	54,0	42,5	42,7
19	39,9	39,9	–	–
20	40,0	39,9	–	–
<b>CH<sub>2</sub></b>				
1	39,5	39,8	39,6	39,6
2	28,6	28,6	28,8	28,8
6	19,3	19,2	19,3	19,5
7	34,1	34,0	33,8	33,9
11	24,1	24,1	24,3	24,4
15	29,3	29,1	29,2	29,0
16	25,4	25,4	24,3	24,5
19	–	–	47,0	47,2
21	31,6	31,5	34,7	34,9
22	37,9	37,0	33,8	33,9
<b>CH<sub>3</sub></b>				
23	29,3	29,3	30,6	29,5
24	17,1	17,0	17,1	17,2
25	16,1	16,1	16,2	16,2
26	17,0	17,9	18,0	18,1
27	24,3	24,4	26,7	26,9
29	18,0	18,0	33,7	34,0
30	21,9	21,9	24,4	24,5

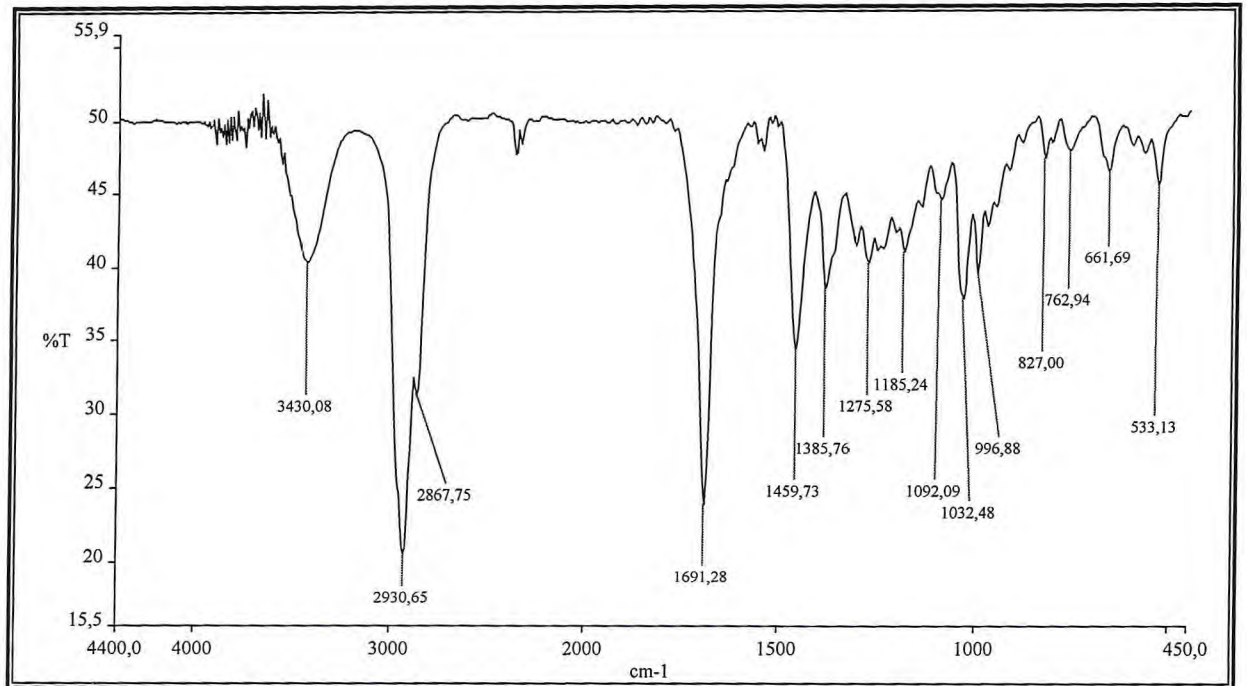


Figura 78 – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de MUR-1

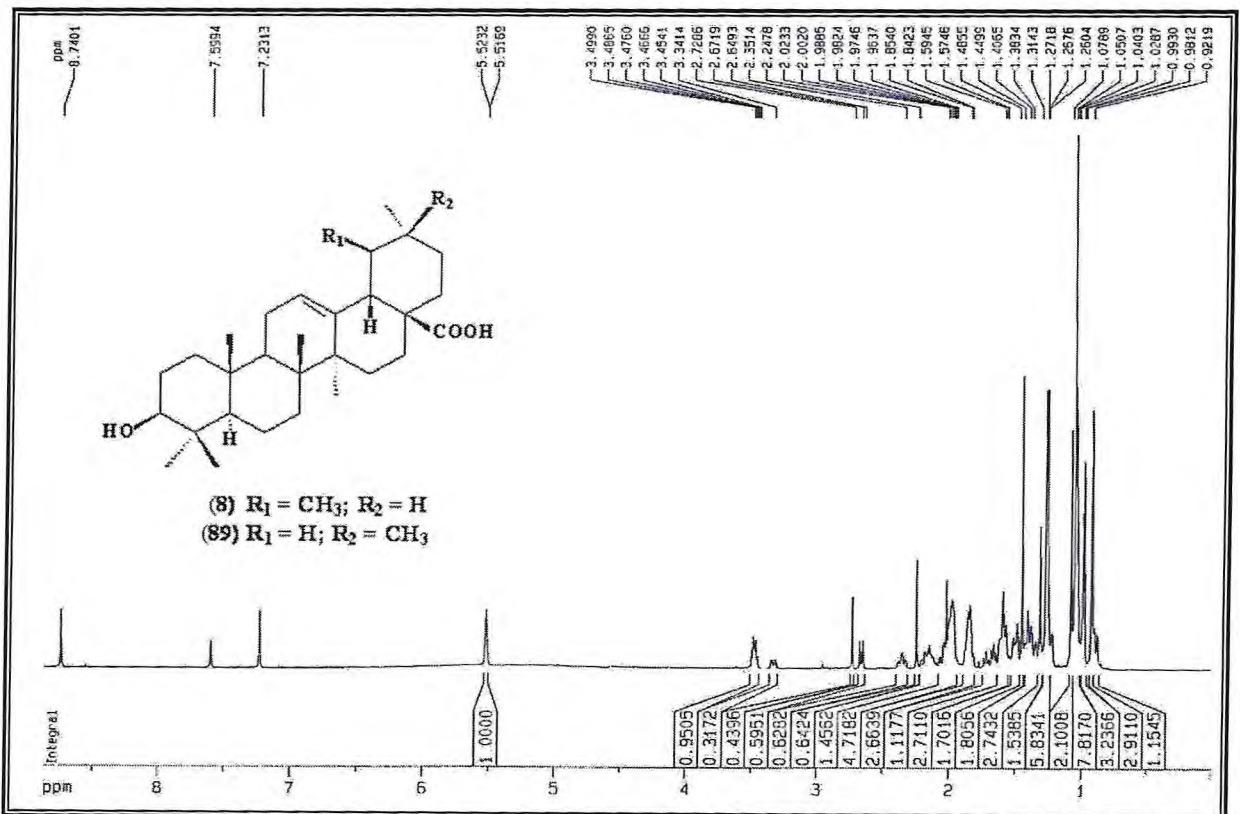


Figura 79 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) de MUR-1

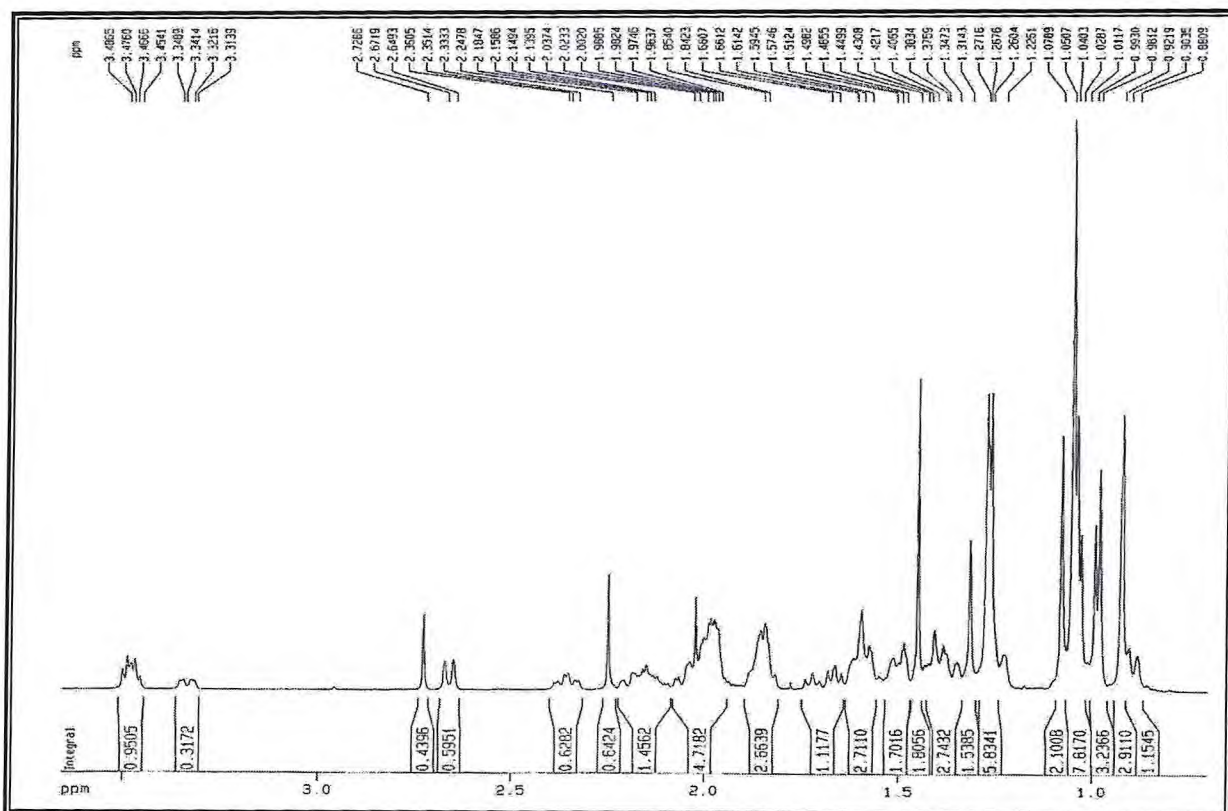


Figura 80 – Expansão do espectro (0,88 – 3,49 ppm) RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de MUR-1

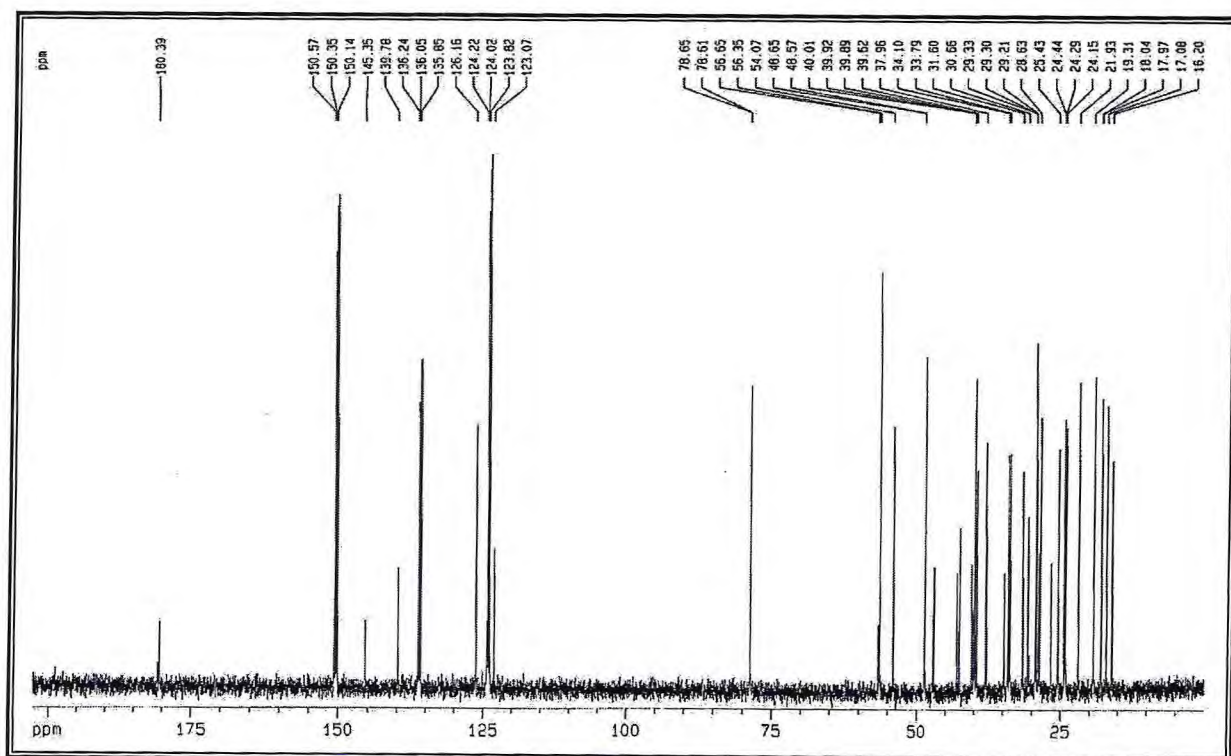


Figura 81 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (500 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) de MUR-1

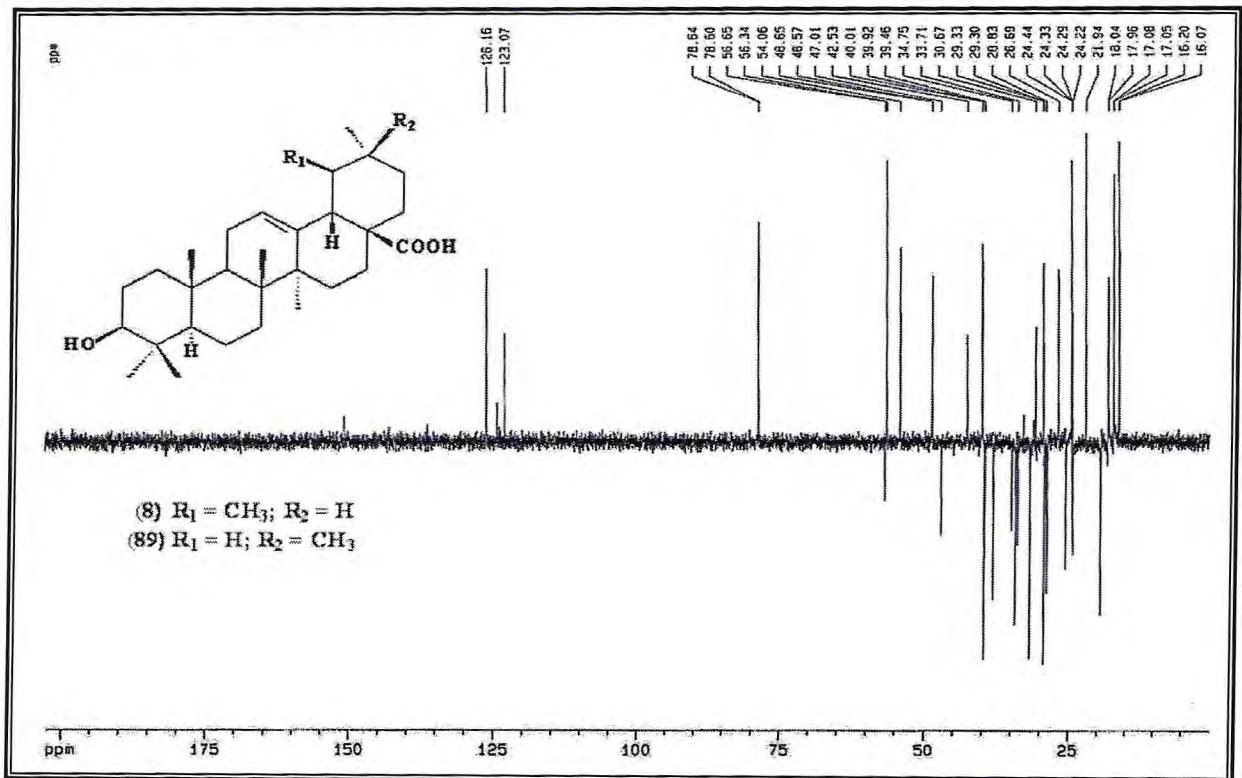


Figura 82 – Espectro de RMN  $^{13}C$ -DEPT 135° (125 MHz,  $C_5D_5N$ ) de MUR-1

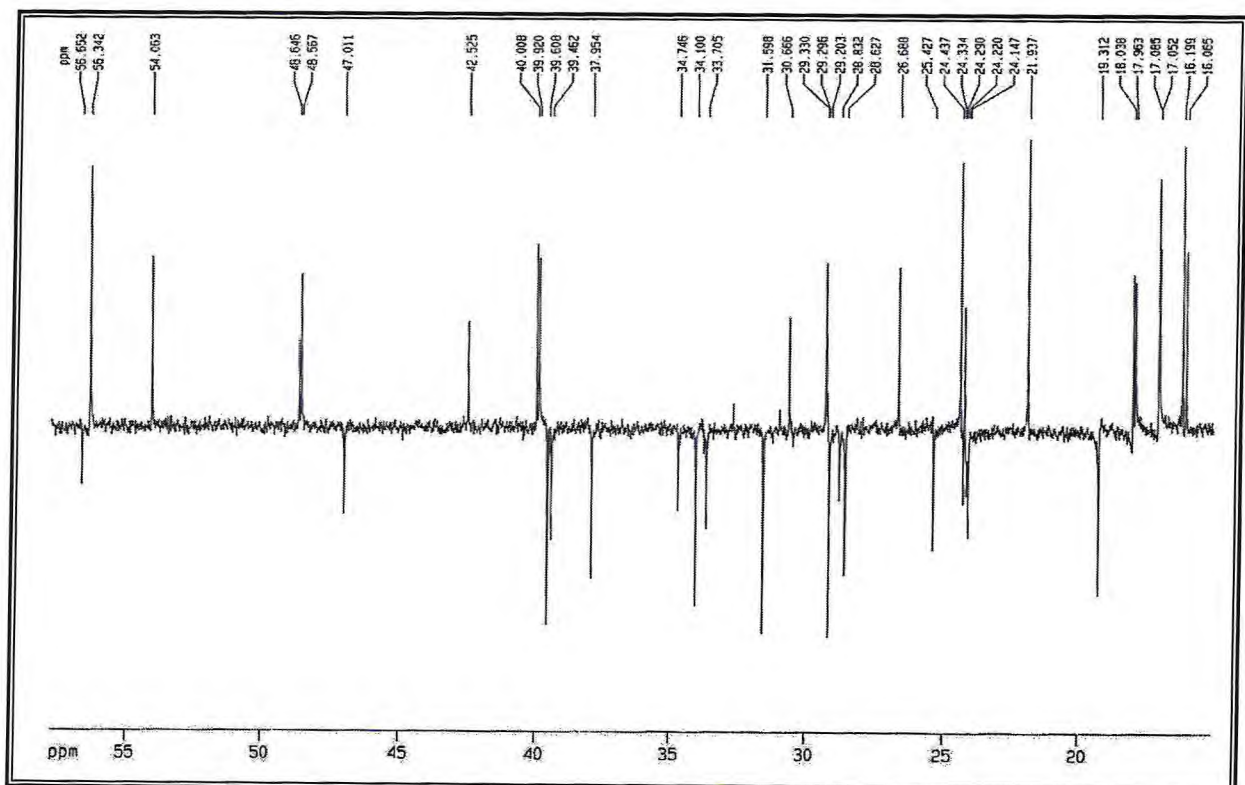


Figura 83 – Expansão do espectro (16,06 – 56,65 ppm) RMN  $^{13}C$ -DEPT 135° (500 MHz,  $C_5D_5N$ ) de MUR-1

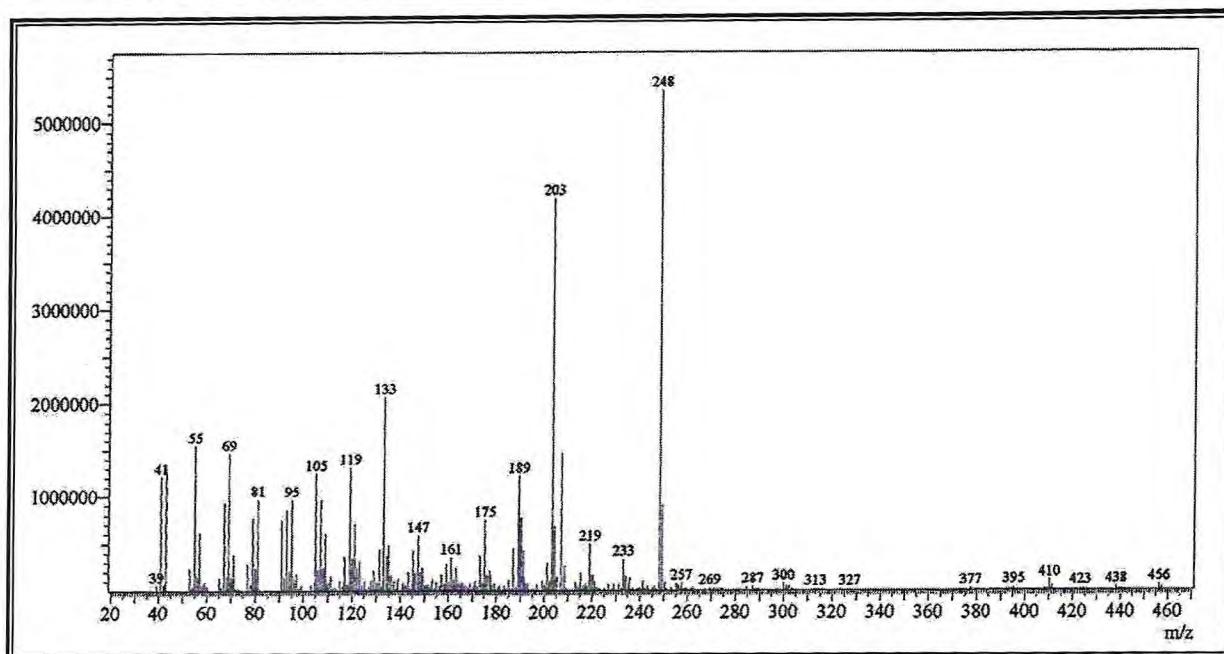


Figura 84 – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de MUR-1

#### 4.1.3.2 Identificação estrutural de MUR-1Ac (146 e 126)

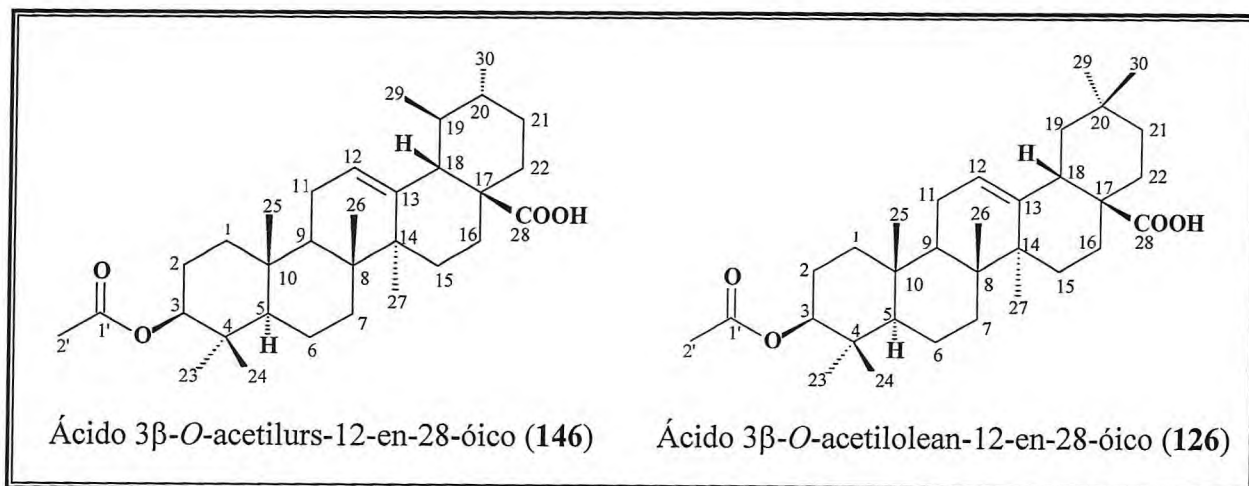
Para comprovação estrutural da mistura MUR-1 (ácido ursólico e oleanólico), realizou-se uma derivatização através de reação de acetilação, usando anidrido acético e piridina, conforme o item 5.7.2 (pág. 195), obtendo-se seu derivado acetilado, denominado MUR-1Ac. Essa mistura apresentou-se como um sólido branco, amorfo, com faixa de fusão de 142,7 – 145,3 °C.

No espectro de absorção de IV (Figura 85, pág. 144), observou-se a presença de bandas características do grupo carboxila ( $\nu_{\text{OH}}$  3438  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{C=O}}$  1692  $\text{cm}^{-1}$ ), deformação axial de ligação C–H ( $\nu_{\text{C-H}}$  2928  $\text{cm}^{-1}$  e 2860  $\text{cm}^{-1}$ ) e, ainda, bandas intensas de éster da ligação C=O ( $\nu_{\text{C=O}}$  1735  $\text{cm}^{-1}$ ) e do estiramento C–O ( $\nu_{\text{C-O}}$  1249  $\text{cm}^{-1}$ ), que estavam ausentes no espectro de MUR-1, sinalizando a ocorrência da reação.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 86, pág. 144) apresentou sinais em  $\delta_{\text{H}}$  5,28 e 5,24 (tl), característicos de hidrogênio ligado a carbono  $\text{sp}^2$  (H-12); sinal centrado em  $\delta_{\text{H}}$  4,50 (m), correspondente aos hidrogênios carbinólicos (H-3); e sinais em  $\delta_{\text{H}}$  2,83 (m,  $J = 3,9$  e 13,7 Hz) e 2,18 (d), compatíveis com hidrogênios ligados a CH-18 das séries oleanano e ursano, respectivamente. Observaram-se, ainda, sinais na faixa de  $\delta_{\text{H}}$  0,75 a 1,13, referentes aos

hidrogênios das metilas e também uma metila em  $\delta_H$  2,05 (s), característico de acetila, o qual não foi observado no correspondente espectro de **MUR-1**.

O espectro de RMN  $^{13}C$  BB (**Figura 87**, pág. 145) apresentou elevado número de linhas espectrais, indicando, como na substância anterior, uma mistura de triterpenos. A comparação do espectro de RMN  $^{13}C$ -BB com o espectro DEPT 135° (**Figura 88**, pág. 145; **Figura 89**, pág. 146) revelou a presença dos pares de sinais em  $\delta_C$  125,9 (CH), 138,2 (C) e 122,8 (CH), 143,8 (C), que caracterizaram a ligação olefínica  $\Delta^{12}$  ( $HC_{12}=C_{13}$ ) de triterpenos do tipo ursano e oleanano, respectivamente. Os sinais em  $\delta_C$  183,8 (C-28) e 184,1 (C-28) foram atribuídos aos carbonos do grupo carboxila, tal como em **MUR-1**, e o sinal  $\delta_C$  em 171,3 foi correlacionado ao grupo acetoxila, corroborando as informações dos espectros IV e RMN  $^1H$ . Adicionalmente, observou-se o sinal de carbono carbinólico em  $\delta_C$  81,1, confirmando que o produto reacional acetilado denominado **MUR-1Ac** trata-se da mistura binária do ácido 3 $\beta$ -*O*-acetilurs-12-en-28-óico (acetato do ácido ursólico) (**146**) e ácido 3 $\beta$ -*O*-acetilolean-12-en-28-óico (acetato do ácido oleanólico) (**126**), cujos dados estão de acordo com a literatura (AHMAD; ATTA-UR-RAHMAN, 1994) (**Tabela 13**, pág. 143).



**Tabela 13** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de **MUR-1Ac (146 e 126)**, comparados com dados registrados na literatura para acetato do ácido ursólico e oleanólico (AHMAD; ATTA-UR-RAHMAN, 1994)

C	MUR-1Ac (146)	Acetato do ácido ursólico (Lit.)	MUR-1Ac (126)	Acetato do ácido oleanólico (Lit.)
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
<b>C</b>				
4	37,9	37,5	37,2	37,7
8	39,7	39,3	39,5	39,2
10	37,1	36,9	37,1	36,9
13	138,2	137,8	143,8	143,5
14	42,1	41,7	41,7	41,5
17	48,1	47,8	46,8	46,5
20	–	–	30,9	30,7
28	183,8	184,0	184,1	184,2
1' (C=O)	171,3	170,7	171,3	170,9
<b>CH</b>				
3	81,1	80,3	81,1	80,8
5	55,5	55,1	55,5	55,2
9	47,6	47,3	47,7	47,6
12	125,9	125,5	122,7	122,5
18	52,7	52,3	41,1	40,8
19	39,2	38,8	–	–
20	39,0	38,7	–	–
<b>CH<sub>2</sub></b>				
1	38,5	38,1	38,3	38,0
2	23,7	23,5	28,2	28,5
6	18,4	18,0	18,4	18,1
7	33,0	32,7	32,7	32,4
11	23,5	23,4	23,1	22,8
15	28,2	27,9	27,9	27,6
16	24,3	23,9	23,6	23,5
19	–	–	46,0	45,4
21	30,8	30,4	34,0	33,7
22	36,9	36,5	32,6	32,4
<b>CH<sub>3</sub></b>				
23	28,2	27,9	28,3	28,0
24	17,3	16,9	16,9	16,6
25	15,6	15,3	17,4	17,2
26	16,8	16,5	16,9	16,6
27	23,8	23,4	26,1	25,9
29	17,2	16,8	33,3	33,6
30	21,3	21,0	23,8	23,5
2'	21,4	21,1	21,5	21,3

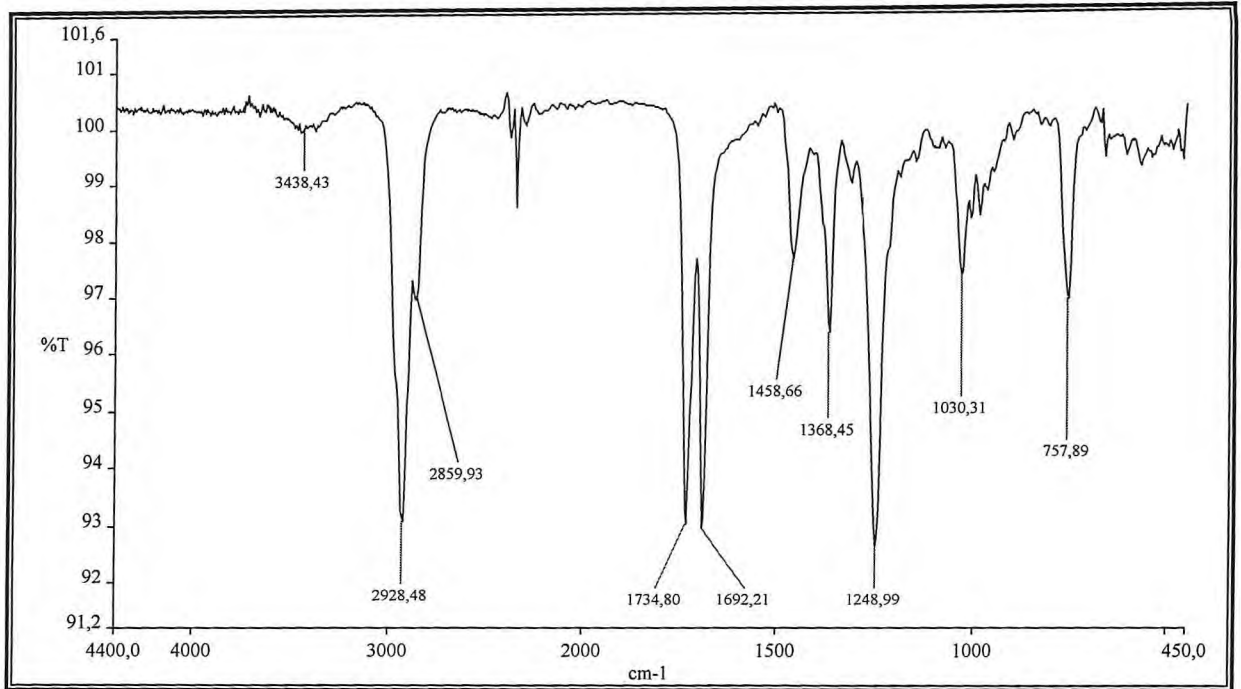


Figura 85 – Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de MUR-1Ac

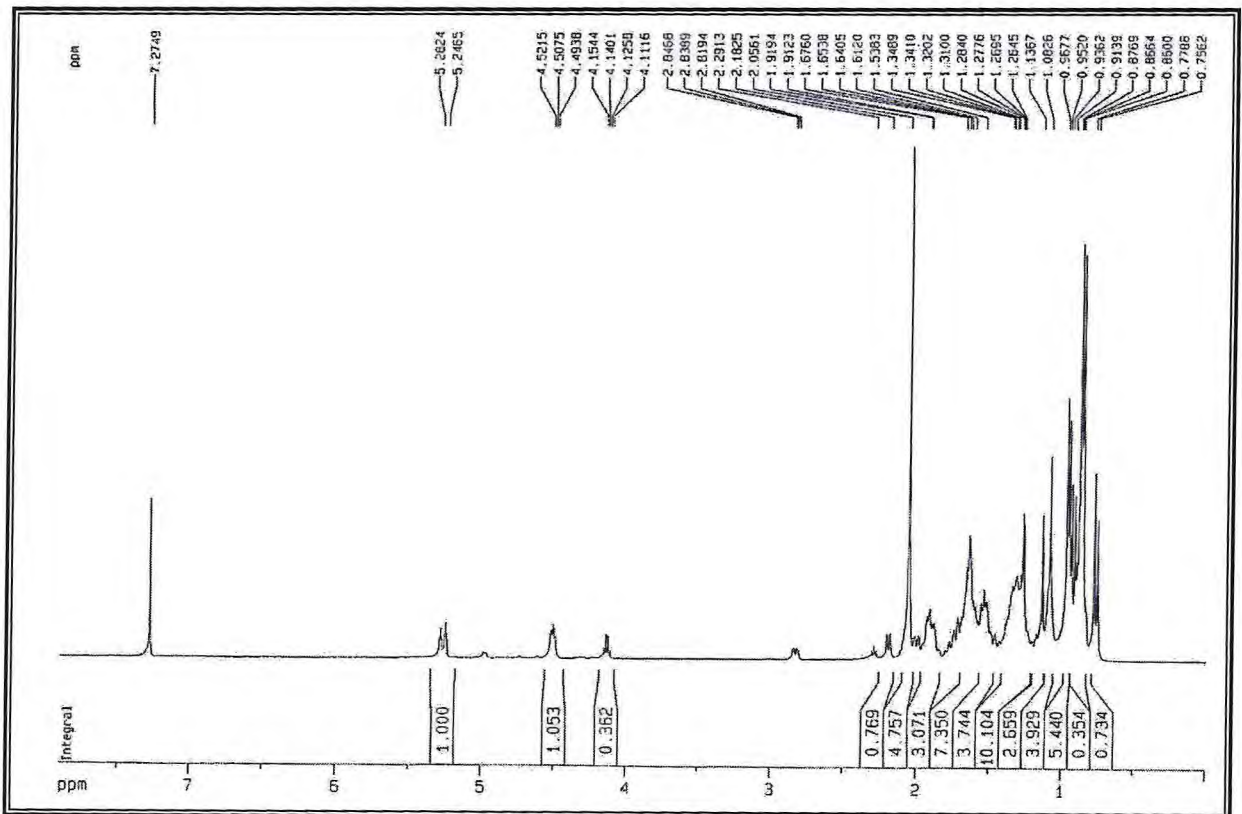


Figura 86 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de MUR-1Ac



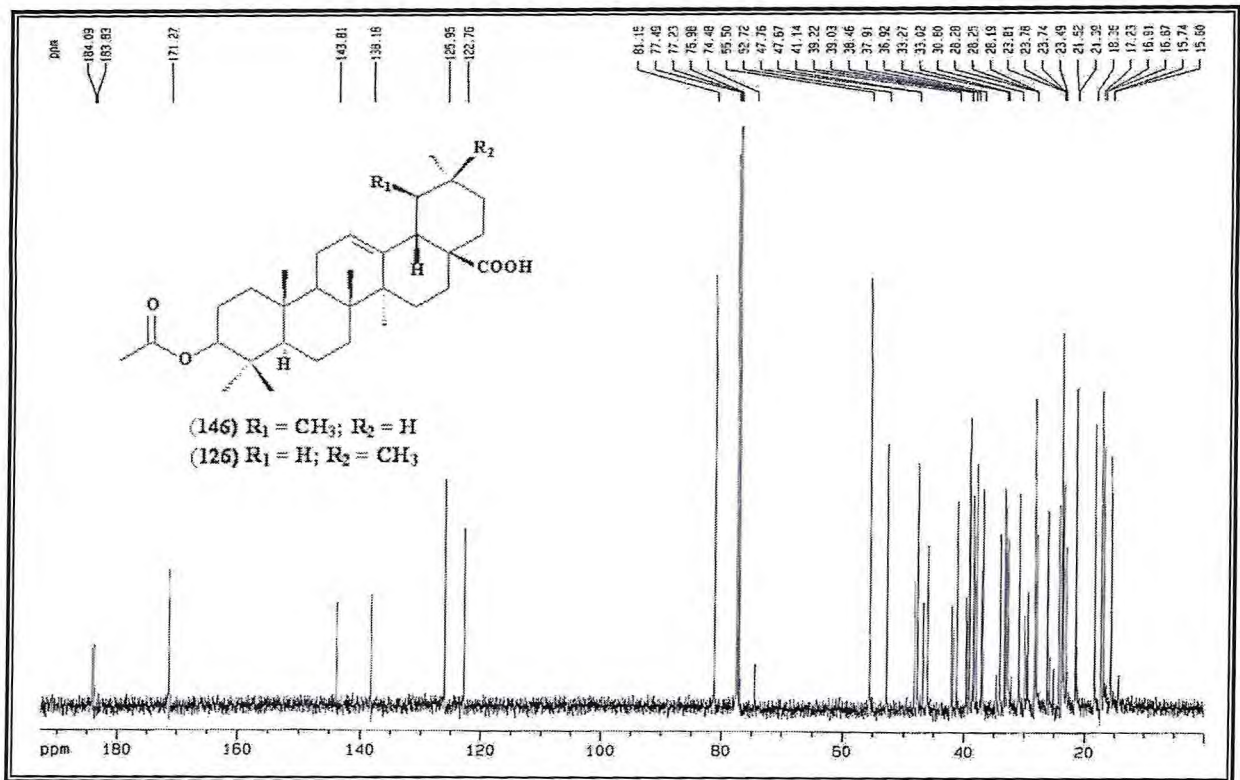


Figura 87 – Espectro de RMN  $^{13}C$ -BB (125 MHz,  $CDCl_3$ ) de MUR-1Ac

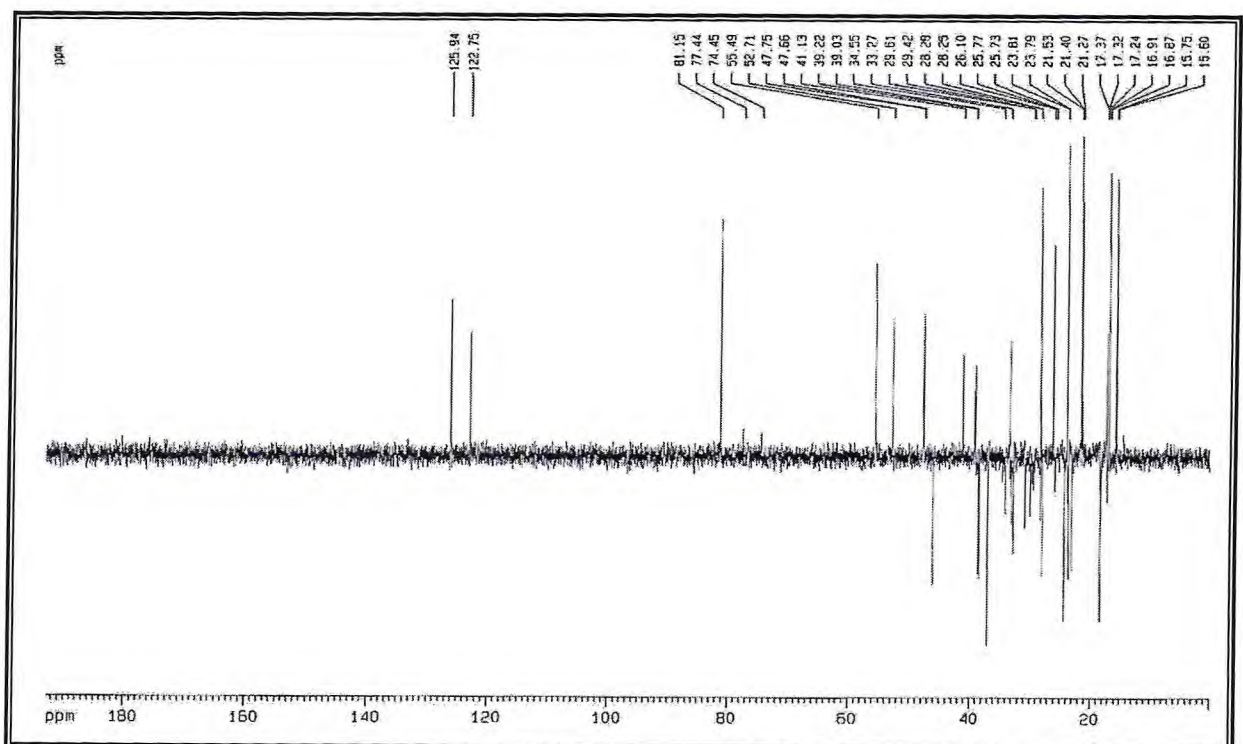
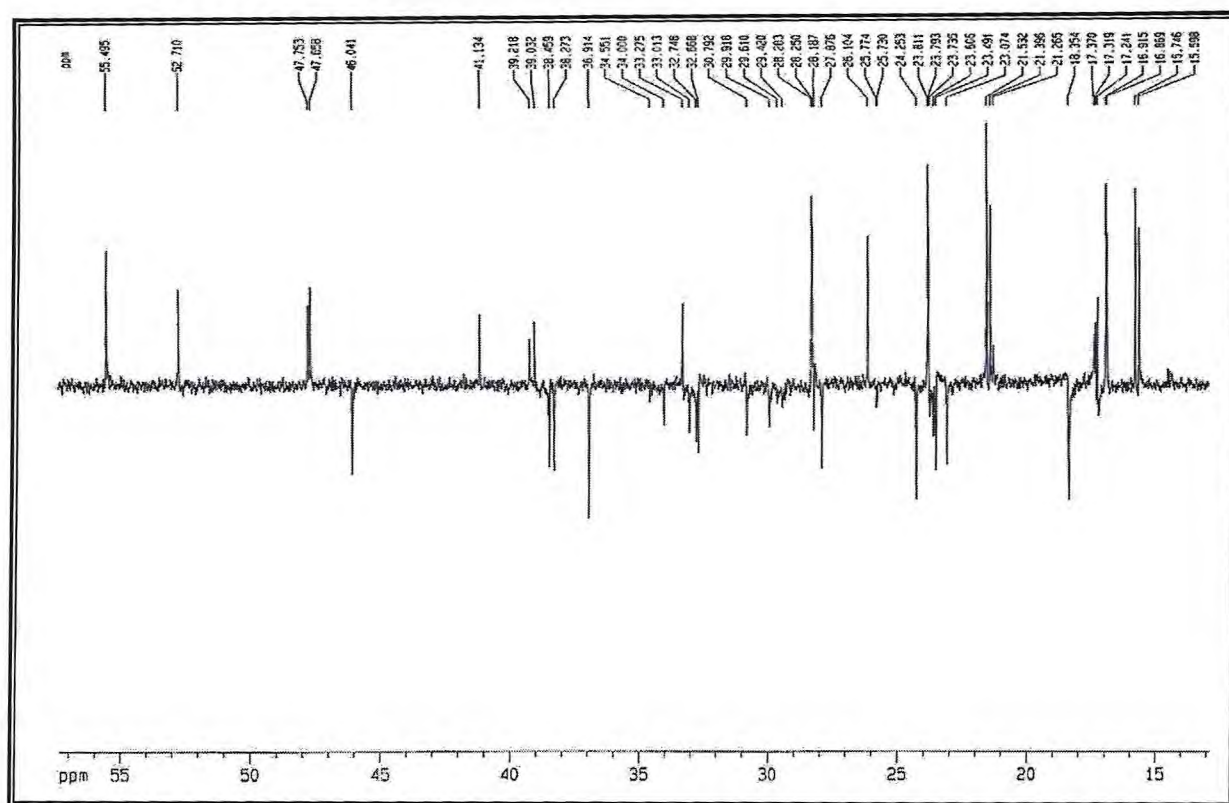


Figura 88 – Espectro de RMN  $^{13}C$ -DEPT 135° (125 MHz,  $CDCl_3$ ) de MUR-1Ac



**Figura 89** – Expansão do espectro (55,49 – 15,59 ppm) de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT  $135^\circ$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **MUR-1Ac**

#### 4.1.3.3 Identificação estrutural de **MUR-2** (97)

A fração acetato de etila resultante da partição líquido-líquido do extrato etanólico da polpa de *B. crassifolia*, depois de submetida a sucessivas colunas em Sephadex LH-20, levou ao isolamento de **MUR-2** (item 5.6.1, pág. 193; **Fluxograma 4**, pág. 194), o qual apresentou aspecto de um sólido de cor amarela, solúvel em metanol, com ponto de fusão acima de  $300^\circ\text{C}$ .

A análise do espectro de absorção na região do infravermelho (**Figura 90**, pág. 149) revelou o caráter insaturado de **MUR-2**, pela presença das bandas em  $1611\text{ cm}^{-1}$ ,  $1523\text{ cm}^{-1}$  e  $1457\text{ cm}^{-1}$ , referentes à vibração de deformação axial da ligação  $\text{C}=\text{C}$ , típicas de anel aromático. Esse espectro mostrou também uma banda intensa em  $3412\text{ cm}^{-1}$ , relativa à deformação axial de ligação  $\text{O}-\text{H}$  de álcool e/ou fenol; uma banda em  $1664\text{ cm}^{-1}$ , associada à deformação axial de ligação  $\text{C}=\text{O}$ , característica de carbonila em sistema conjugado; absorções compreendidas entre  $1014 - 1263\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas à deformação axial de ligação  $\text{C}-\text{O}$ ; e bandas em  $1382\text{ cm}^{-1}$  e  $1319\text{ cm}^{-1}$ , típicas de deformação angular no plano de ligação

O–H; além das absorções em  $824\text{ cm}^{-1}$  e  $678\text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação angular fora do plano da ligação =C–H de aromáticos.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (**Figura 92**, pág. 150) apresentou um total de quinze linhas espectrais com  $\delta_{\text{C}}$  entre 93,4 e 176,3 ppm, correspondendo a quinze átomos de carbono, todos com hibridação  $\text{sp}^2$ . A análise comparativa entre os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB e RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT  $135^\circ$  (**Figura 93**, pág. 151) revelou a ausência de sinais dos carbonos metilênicos ou metílicos, aparecendo apenas cinco carbonos metínicos. Portanto, os demais sinais correspondem a carbonos não-hidrogenados, dos quais o sinal em  $\delta_{\text{C}}$  176,3 é compatível com uma carbonila cetônica  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturada, enquanto os demais sinais são condizentes com carbonos oxigenados (C-3, C-5, C-7, C-3', e C-4'), referente a carbonos contendo grupos hidroxilas, conforme mostrado na **Tabela 14** (pág. 149).

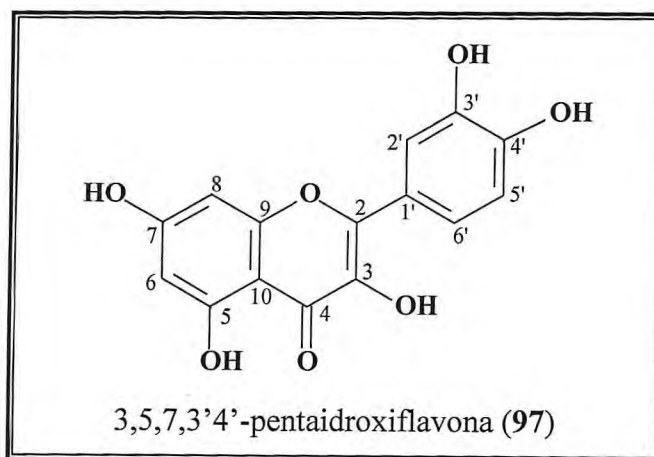
O espectro de massas obtido por impacto eletrônico a 70 eV (**Figura 94**, pág. 151) forneceu o pico correspondente ao íon molecular em  $m/z$  302, compatível com a fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$  (11 insaturações), deduzida através dos dados dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (**Tabela 14**).

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 91**, pág. 150), observaram-se cinco sinais com  $\delta_{\text{H}}$  entre 6,18 e 7,74 ppm, característicos de sistema aromático. O padrão de substituição pôde ser definido através das constantes de acoplamento, revelando a existência de dois sistemas aromáticos, um tetrassubstituído e outro trissubstituído. O sistema aromático tetrassubstituído foi constatado por meio do acoplamento de dois hidrogênios ( $\delta_{\text{H}}$  6,18 e 6,39) *meta* posicionados ( $J = 2,0\text{ Hz}$ ); o trissubstituído foi indicado pela presença de dois hidrogênios ( $\delta_{\text{H}}$  6,88 e 7,63) com acoplamento em *orto* ( $J = 8,5\text{ Hz}$ ), sendo que um deles ( $\delta_{\text{H}}$  7,63) também se correlacionou com outro hidrogênio ( $\delta_{\text{H}}$  7,74) em posição *meta* ( $J = 2,0\text{ Hz}$ ).

Considerando todos os dados espectrais discutidos, foi possível sugerir um esqueleto flavonóidico para **MUR-2**, mais especificamente um flavonol pentaidroxilado.

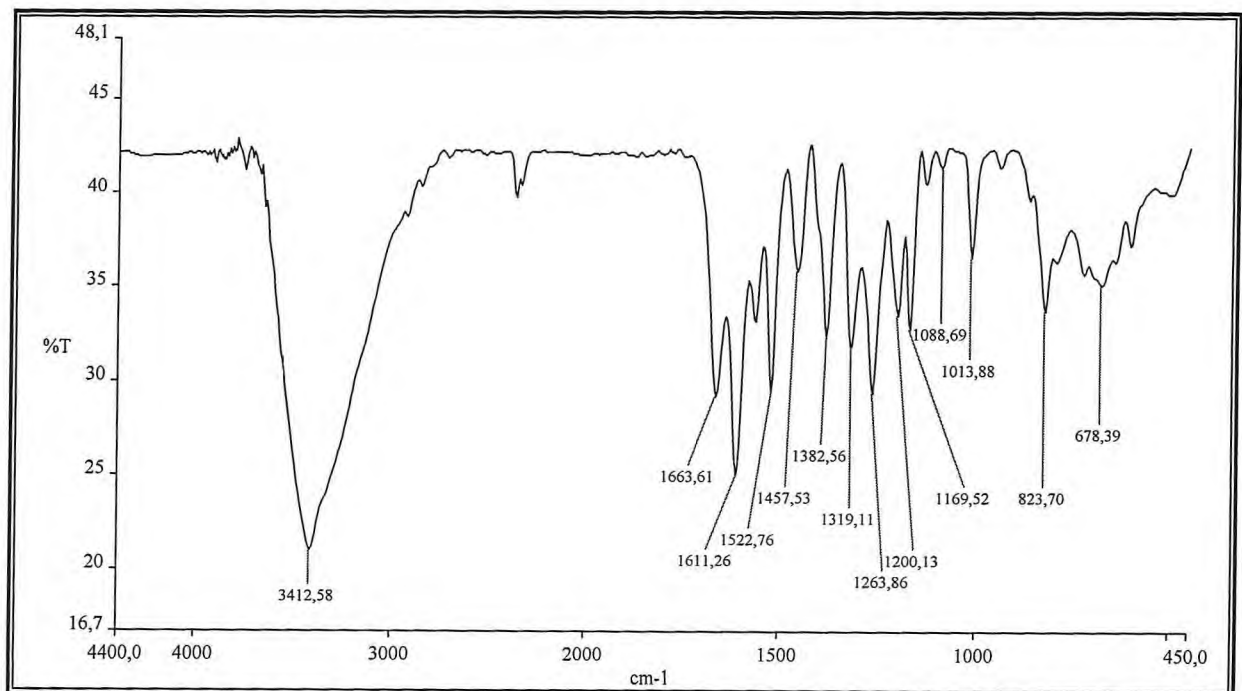
Conforme os dados apresentados anteriormente e, ainda, mediante comparação dos deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  da substância analisada com aqueles registrados na literatura (AGRAWAL, 1989), pode-se caracterizar **MUR-2** como sendo o flavonóide 3,5,7,3'4'-pentaidroxiflavona, também conhecido como quercetina (**97**). Estes resultados corroboram com estudos já realizados em *B. crassifolia* (BEJAR et al., 1995) e em outras espécies de *Byrsonima*, onde foi identificado esse flavonóide em folhas (MENDES et al., 1999; SANNOMIYA et al., 2007). Entretanto, esse é o primeiro registro de isolamento desse metabólito especial na porção comestível da espécie frutífera *Byrsonima crassifolia*.

Numerosos estudos têm atribuído aos flavonóides vários efeitos benéficos à saúde. A quercetina é geralmente conhecida como antioxidante, mas possui várias outras propriedades, como inibição do crescimento de muitas células neoplásicas (MIDDLETON JUNIOR; KANDASWAMI; THEOHARIDES, 2000), atividade antimutagênica (MIDDLETON JUNIOR; KANDASWAMI; THEOHARIDES, 2000; SANNOMIYA et al., 2007), espasmogênica (BEJAR et al., 1995) e antidiarréica (FIGUEIREDO et al, 2005).



**Tabela 14** – Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de **MUR-2 (97)**, comparados com dados registrados na literatura para quercetina (AGRAWAL, 1989)

	MUR-2 (97)		Quercetina (Lit.)
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
<b>C</b>			
2	147,0	—	147,5
3	136,2	—	136,5
4	176,3	—	176,5
5	161,5	—	161,0
7	164,6	—	166,0
9	157,2	—	156,7
10	103,5	—	104,0
1'	123,1	—	123,0
3'	145,2	—	145,7
4'	147,8	—	148,1
<b>CH</b>			
6	98,2	6,18 (d; J = 2,0 Hz)	99,5
8	93,4	6,38 (d; J = 2,0 Hz)	94,5
2'	115,0	7,73 (d; J = 2,0 Hz)	116,0
5'	115,2	6,88 (d; J = 8,5 Hz)	116,5
6'	120,7	7,63 (dd; J = 2,0 e 8,5 Hz)	121,0



**Figura 90** – Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de **MUR-2**

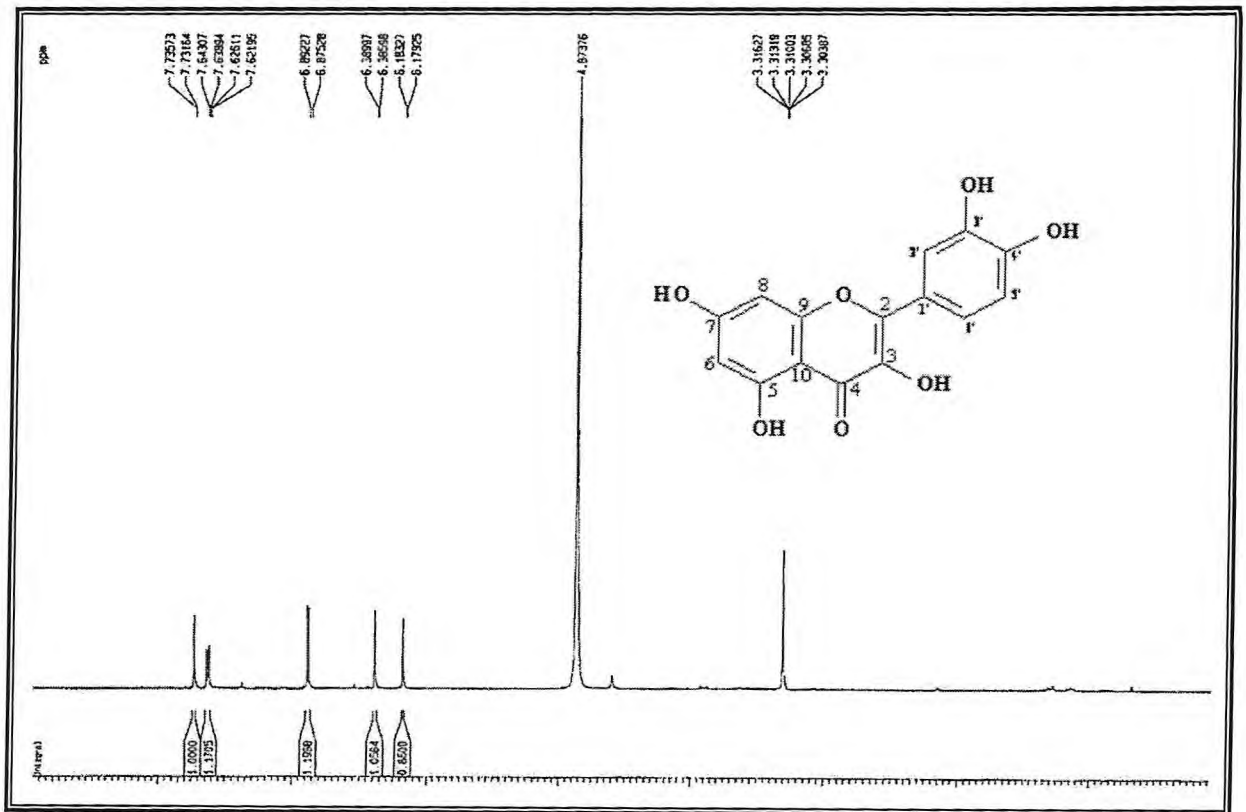


Figura 91 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, MeOD) de MUR-2

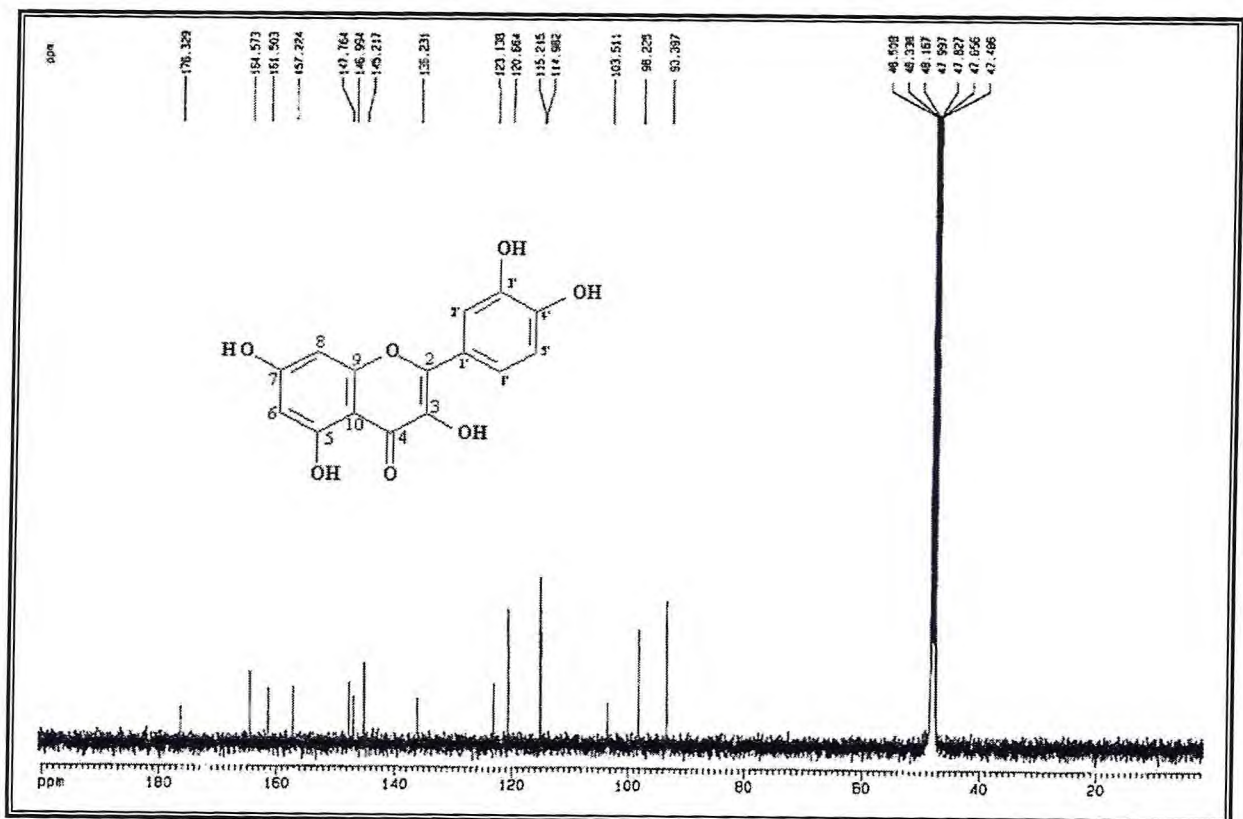


Figura 92 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (125 MHz, MeOD) de MUR-2

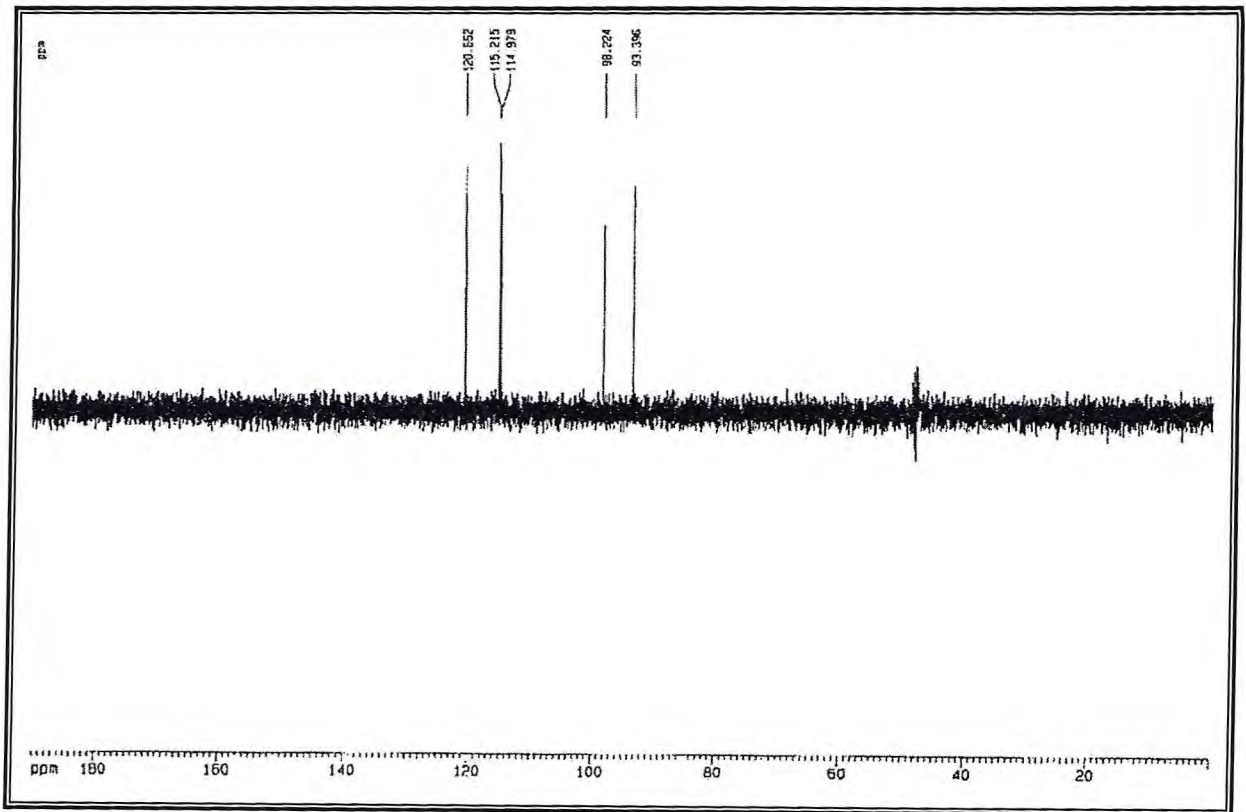


Figura 93 – Espectro de RMN <sup>13</sup>C-DEPT 135° (125 MHz, MeOD) de MUR-2

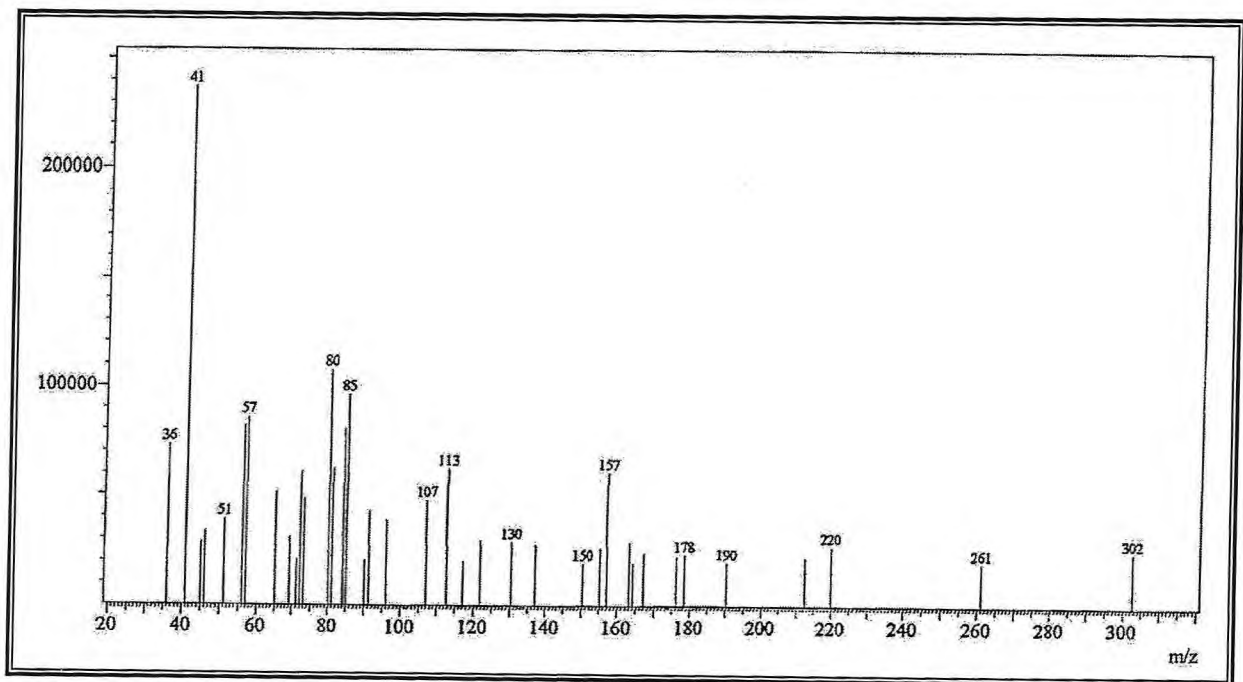


Figura 94 – Espectro de massas (I.E., 70 eV) de MUR-2

#### 4.2 Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

As frações lípidicas contidas nas sementes ou polpas de *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici) foram extraídas com hexano, saponificadas, usando NaOH/MeOH, e submetidas a metilação com MeOH/HCl, para obtenção dos ésteres metílicos (item 5.8, pág. 196; **Fluxograma 5**, pág. 198). Estes foram posteriormente analisados por cromatografia gás-liquido acoplada a espectrômetro de massas (CGL-EM), fornecendo seus respectivos cromatogramas (**Figura 95 a Figura 100**, págs. 155 a 157).

Os ácidos graxos, através de seus respectivos ésteres metílicos, foram identificados por comparação dos espectros de massas correspondente a cada pico no cromatograma (**Figura 101 a Figura 113**, págs. 158 a 162) com espectros de massas contidos em banco de dados armazenado na memória do computador (biblioteca de padrões) e, ainda, comparação dos tempos de retenção da amostra com os tempos de retenção dos padrões (Supelco 37 componentes FAME Mix), constituído de uma mistura de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos. Esse estudo foi também confirmado pela comparação visual com espectros de massas disponíveis na literatura (NIST, 2005; CHRISTIE, 2008).

A mais importante clivagem dos ésteres metílicos de ácidos saturados ocorre via rearranjo de McLafferty, resultando no pico base em  $m/z$  74. Verifica-se também uma série de íons formados pela perda de radicais alifáticos neutros, dos quais o mais abundante ocorre em  $m/z$  87, seguidos por 101, 115, 129, 143, etc. Por outro lado, nos espectros dos ésteres metílicos de ácidos insaturados, usualmente, o pico base ocorre em  $m/z$  55 (CHRISTIE, 2008).

A **Tabela 15** (pág. 154) mostra os ácidos graxos detectados na forma de ésteres metílicos da polpa e da semente de *M. zapota* (sapoti), *S. tuberosa* (umbu) e *B. crassifolia* (murici).

Foram caracterizados para o murici sete e dez ácidos graxos, representando 99,99 % e 95,52 % da composição química do óleo da polpa e da semente, respectivamente. No caso do sapoti, foram caracterizados quatro e cinco ácidos para o óleo da polpa e semente, respectivamente. Com relação ao óleo da polpa e semente do umbu foram identificados oito e quatro tipos de ácidos graxos, respectivamente.



Os compostos majoritários encontrados na polpa de sapoti foram os ácidos palmítico (43,40 %), esteárico (21,84 %) e oléico (19,80 %), enquanto na polpa de umbu os principais constituintes foram os ácidos oléico (31,41 %), araquídico (18,58 %) e palmítico (16,10 %), e na polpa de murici predominou a presença dos ácidos palmítico (46,70 %) e oléico (43,80 %). As três frutas estudadas (polpas) apresentaram em comum a presença do ácido oléico ( $\omega$ -9) e do ácido palmítico, destacando-se o murici por seus mais altos teores desses ácidos. Para as sementes das frutas analisadas, foi constatado ser do ácido palmítico a maior quantidade de ácido graxo saturado (16,34 – 27,15 %), seguindo-se o ácido esteárico (3,44 – 13,60 %). O ácido oléico foi o majoritário entre os insaturados (29,61 – 55,42 %), seguido pelo ácido linoleico (19,98 – 37,38 %). Dentre as sementes estudadas, as de murici e sapoti foram as mais ricas em ácido linoléico ( $\omega$ -6) e oléico ( $\omega$ -9), respectivamente. Os ácidos da família  $\omega$ -6 são importantes, devido o metabolismo humano ser incapaz de biossintetizá-los e, portanto, precisam ser obtidos a partir da dieta. (VIANNI; BRAZ-FILHO, 1996). Esses resultados são comparáveis aos encontrados por Khatri et al. (1995), Borges et al. (2007) e Rezende e Fraga (2003) para as sementes de sapoti, umbu e murici, respectivamente. As diferenças individuais nos conteúdos de ácidos graxos, quando comparados aos da literatura, podem ser devidas aos cultivares usados e aos fatores de cultivo e/ou ambientais.

Acredita-se que os ácidos graxos monoinsaturados, como, por exemplo, o ácido oléico, apresentam como principais efeitos a redução do colesterol total e LDL-colesterol (lipoproteína de baixa densidade, relacionada ao “mau colesterol”), sem reduzir o HDL-colesterol (lipoproteína de alta densidade, relacionada ao “bom colesterol”), inibindo, portanto, a agregação plaquetária e a ação trombótica (CARDOSO, 2006).

Entre os ácidos graxos saturados, observam-se comportamentos diferentes: segundo Valsta, Tapanainen e Männistö (2005), o ácido esteárico, logo após sua ingestão, é rapidamente convertido a ácido oléico pelo organismo, não ocasionando elevação do colesterol sérico; no entanto, Lima e colaboradores (2000) reportaram que, dentre os ácidos graxos saturados, o ácido palmítico é um dos principais envolvidos no aumento da LDL, sendo considerado um fator de risco de doenças coronárias.

Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

**Tabela 15** – Perfil de ácidos graxos (%) identificados no extrato hexânico da polpa e das sementes de *M. zapota*, *S. tuberosa* e *B. crassifolia*

Nomes sistemáticos	Nomes triviais	M. M.*	% de ácido graxo							
			Polpas			Sementes				
			<i>M. zapota</i>	<i>S. tuberosa</i>	<i>B. crassifolia</i>	<i>M. zapota</i>	<i>S. tuberosa</i>	<i>B. crassifolia</i>		
Dodecanóico (C12:0)	láurico	214	-	2,19	-	-	-	-	-	-
Tetradecanóico (C14:0)	mirístico	242	-	3,33	0,86	-	-	-	-	0,19
9(Z)-Hexadecenóico (C16:1 n-7)	palmitoléico	268	-	-	-	-	-	-	-	0,31
Hexadecanóico (C16:0)	palmitico	270	43,40	16,10	46,70	22,59	27,15	16,34	2,39	37,38
Heptadecanóico (C17:0)	margárico	284	-	-	-	-	-	-	-	-
9(Z), 12(Z)-Octadecadienóico (C18:2 n-6)	linoléico	294	14,96	-	2,71	19,98	25,45	29,61	3,44	5,26
9(Z)-Octadecenóico (C18:1 n-9)	oléico	296	19,80	31,41	43,80	55,42	33,80	29,61	3,44	5,26
Octadecanóico (C18:0)	esteárico	298	21,84	5,15	3,88	-	13,60	29,61	3,44	5,26
9(Z), 12(Z)-Nonadecadienóico (C19:2 n-7)	-	308	-	-	-	-	-	-	-	-
11(Z)-Eicosenóico (C20:1 n-9)	gondóico	324	-	-	-	0,90	-	0,30	-	-
Eicosanóico (C20:0)	araquídico	326	-	18,58	1,17	1,11	-	0,21	-	-
Docosanóico (C22:0)	behêmico	354	-	11,91	0,87	-	-	-	-	-
Tetracosanóico (C24:0)	lignocérico	382	-	3,38	-	-	-	-	-	-
Σ Saturados			65,24	60,64	53,48	23,70	40,75	21,86		
Σ Insaturados			34,76	31,41	46,51	76,30	59,25	73,66		
<b>Total</b>			100,00	92,05	99,99	100,00	100,00	95,52		

\* Massa molar do éster metílico do ácido graxo identificado

Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

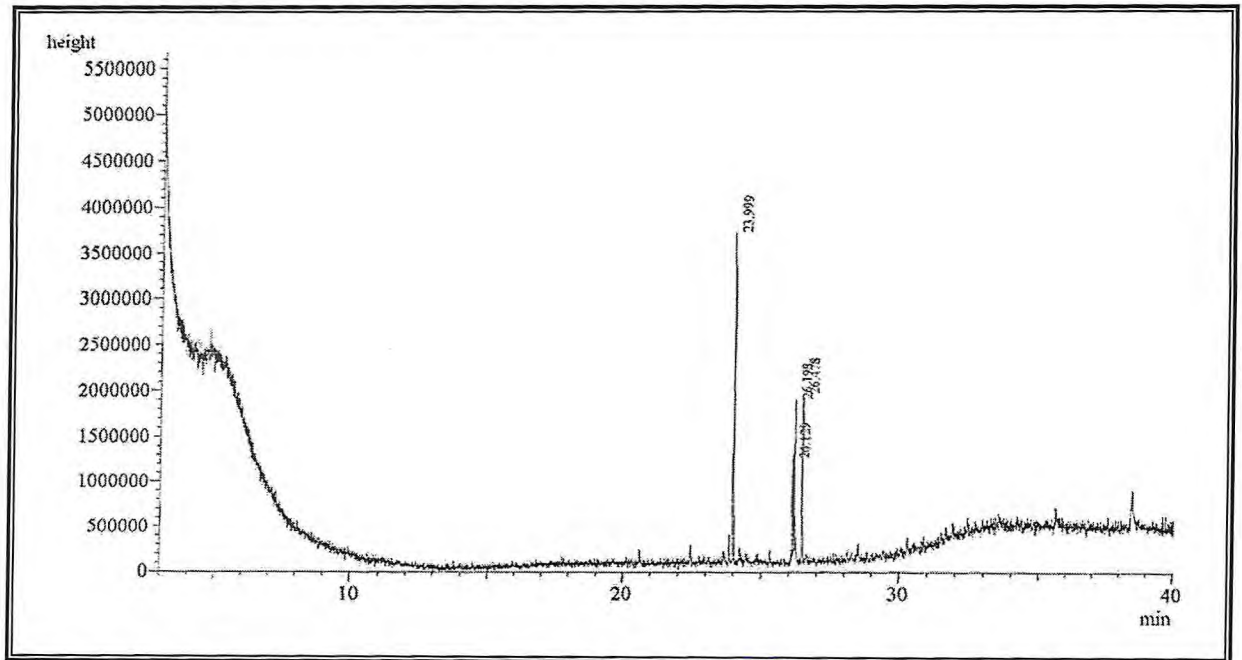


Figura 95 – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da polpa de *M. zapota*

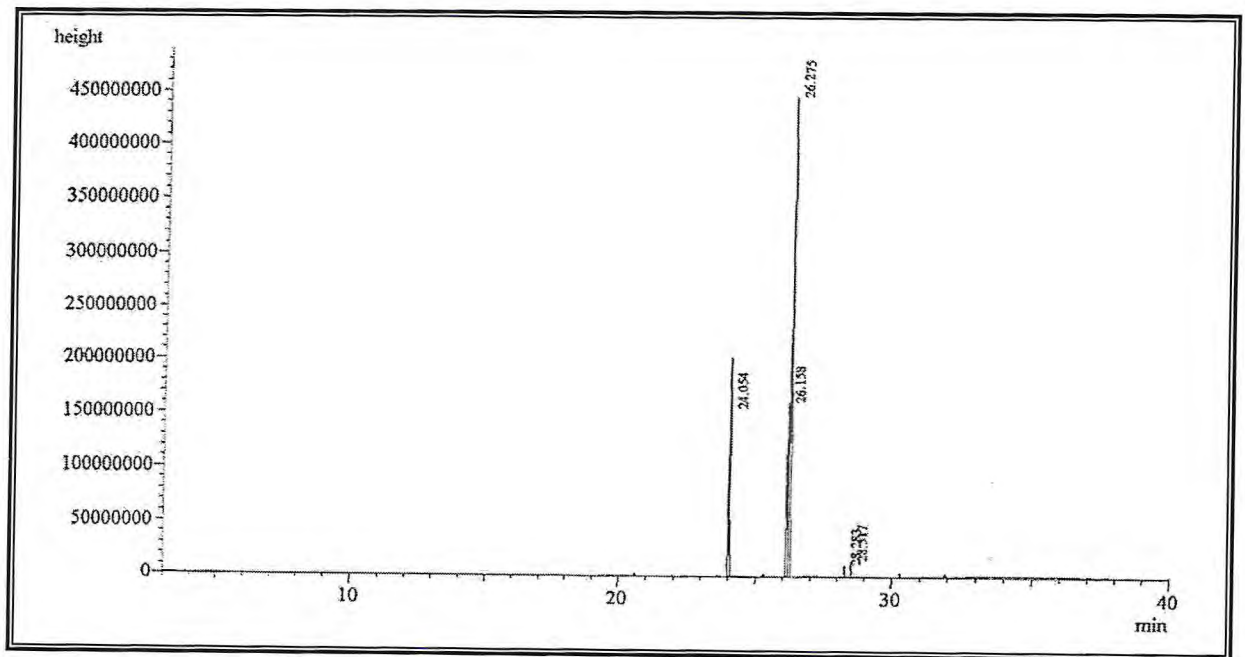


Figura 96 – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da semente de *M. zapota*

Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

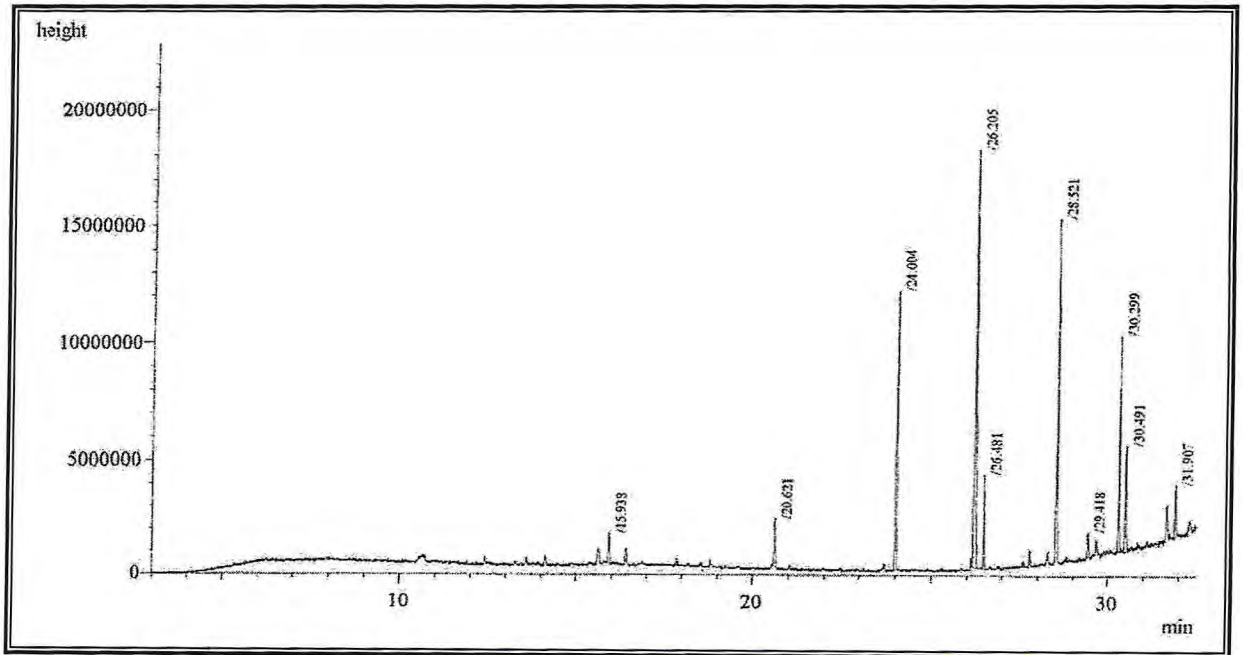


Figura 97 – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da polpa de *S. tuberosa*

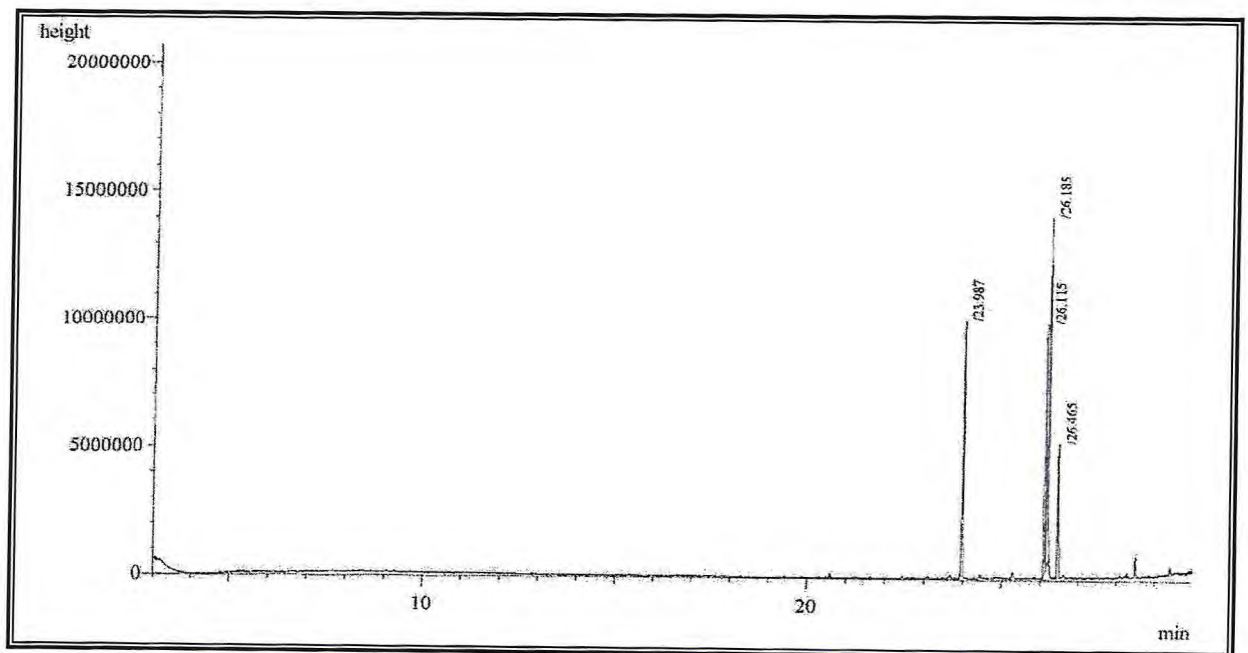


Figura 98 – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da semente de *S. tuberosa*

Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

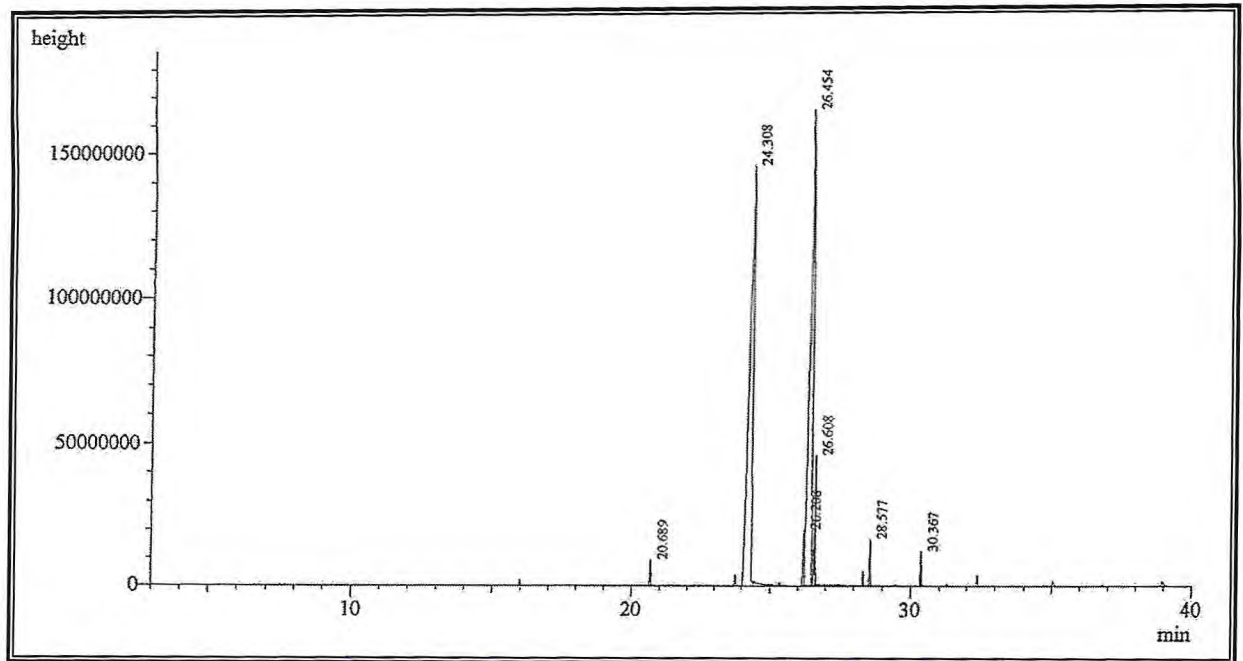


Figura 99 – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da polpa de *B. crassifolia*

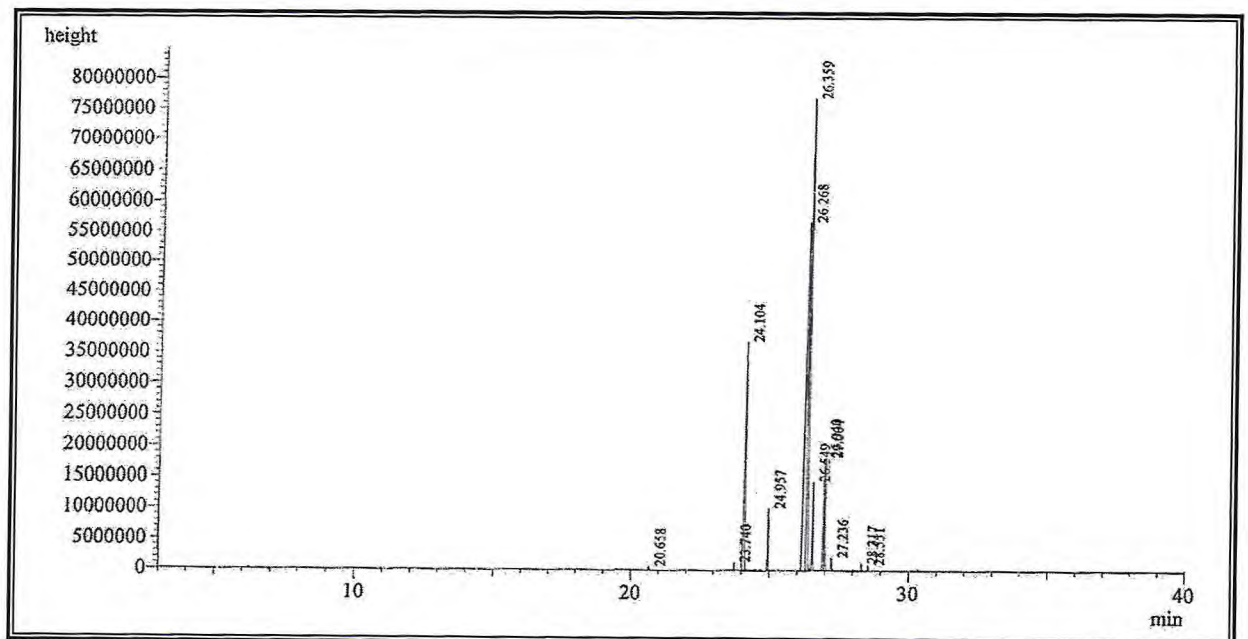


Figura 100 – Cromatograma representativo dos ésteres metílicos da semente de *B. crassifolia*

Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

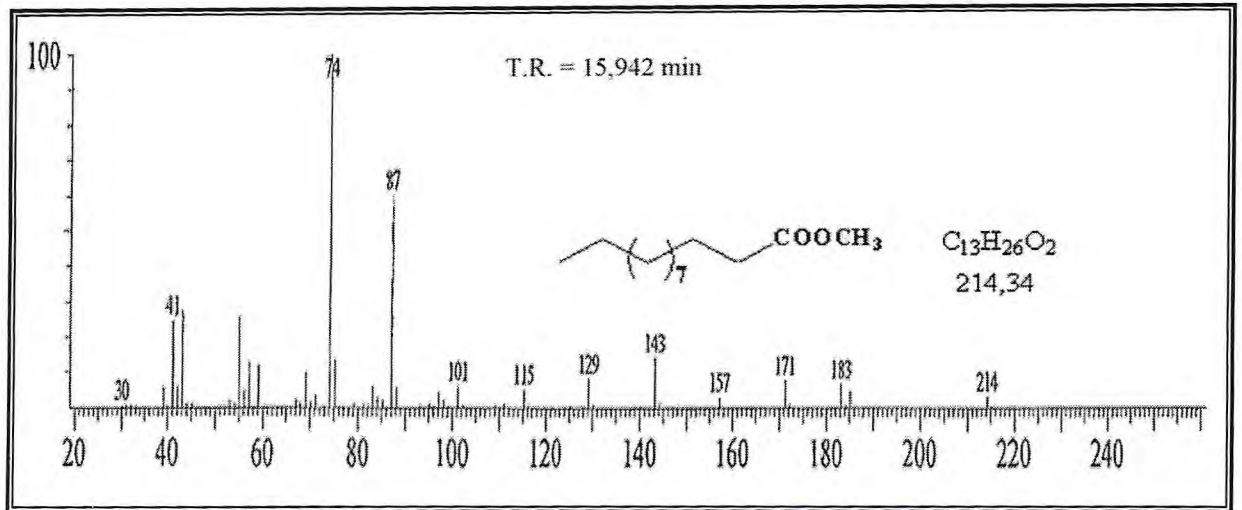


Figura 101 – Espectro de massas do éster metílico do ácido dodecanóico (láurico)

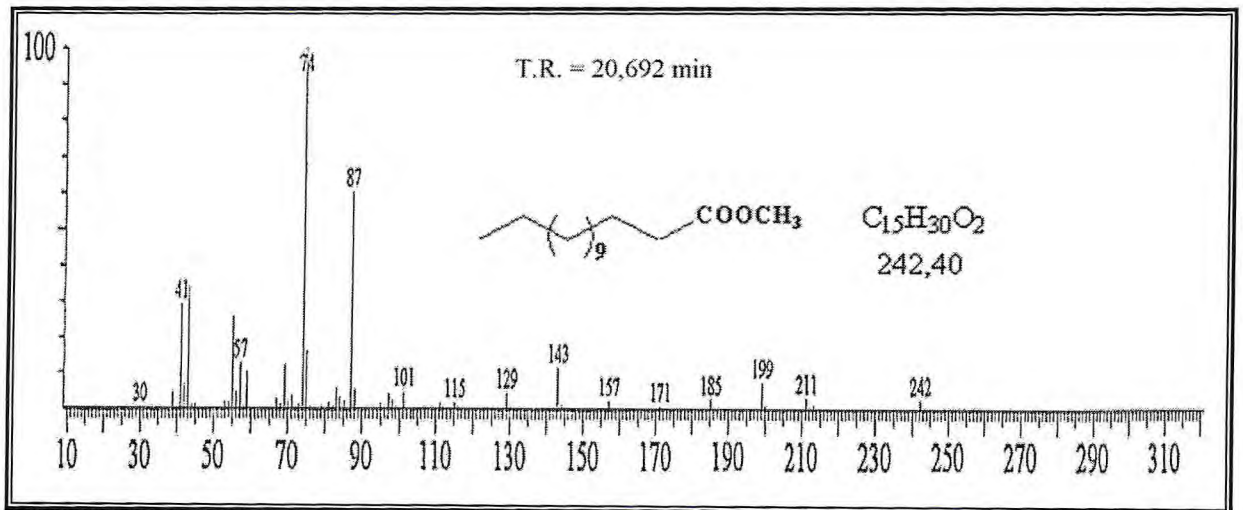


Figura 102 – Espectro de massas do éster metílico do ácido tetradecanóico (mirístico)

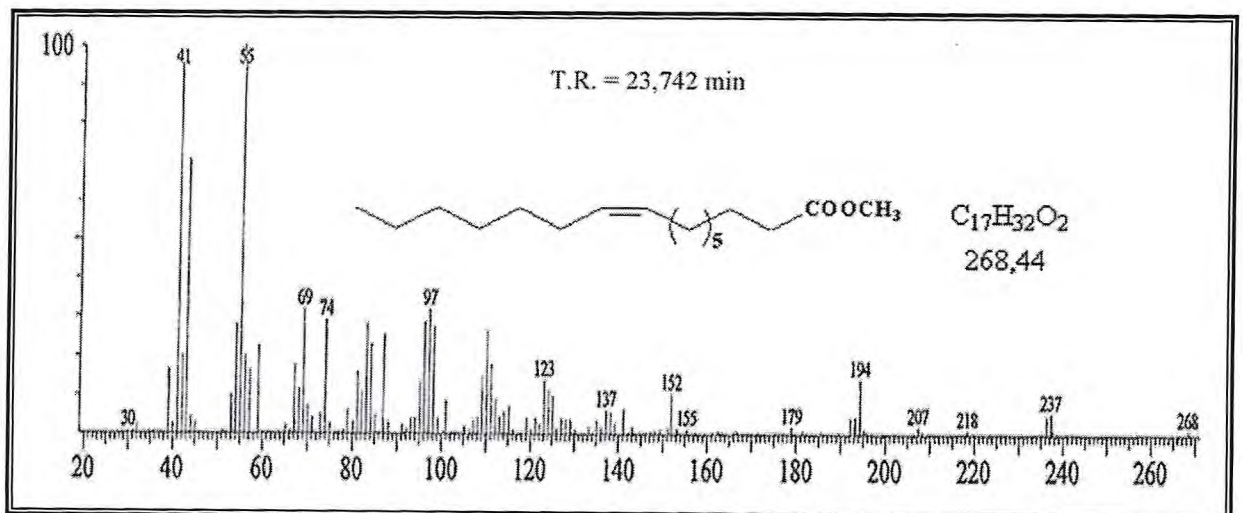


Figura 103 – Espectro de massas do éster metílico do ácido 9(Z)-hexadecenóico (palmitoléico)

Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

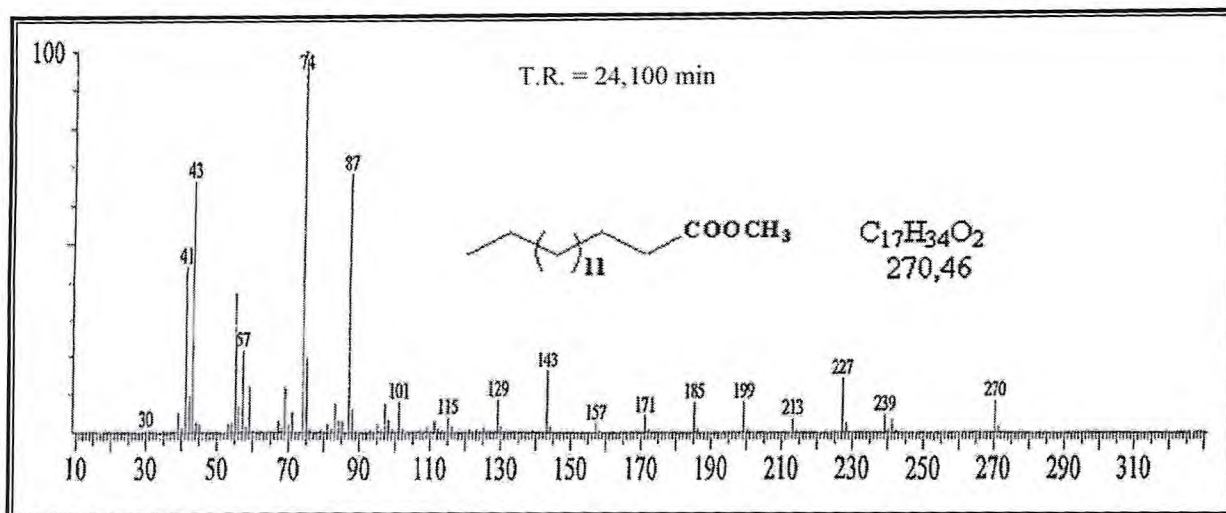


Figura 104 – Espectro de massas do éster metílico do ácido hexadecanóico (palmítico)

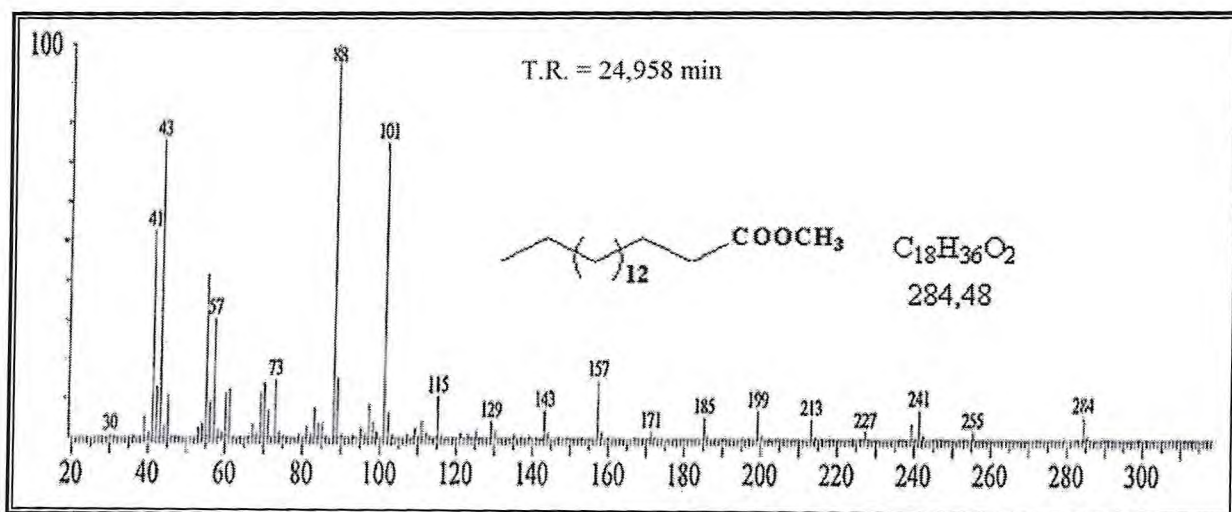


Figura 105 – Espectro de massas do éster metílico do ácido heptadecanóico (margárico)

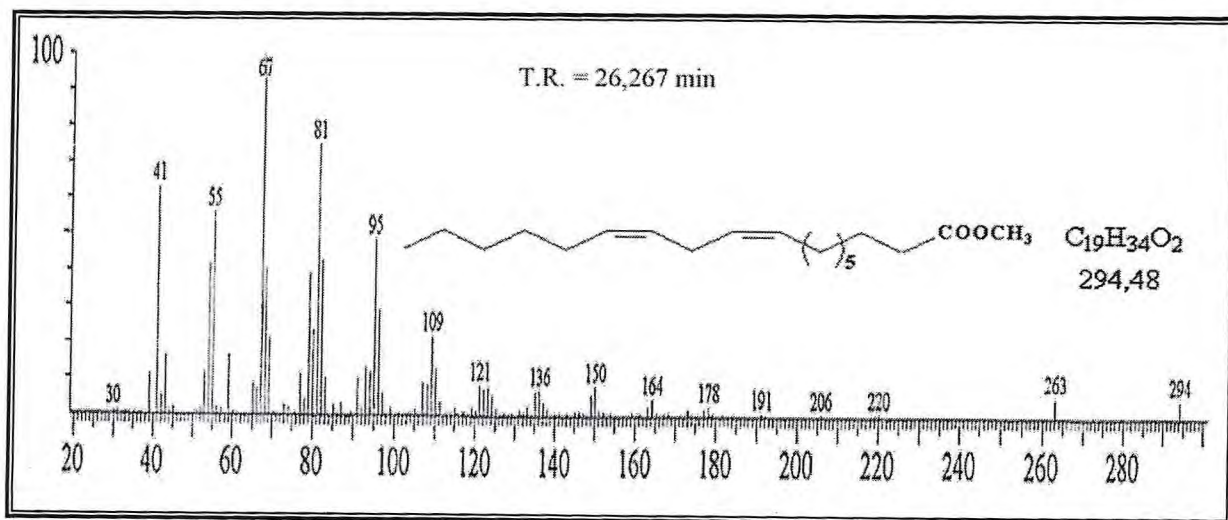


Figura 106 – Espectro de massas do éster metílico do ácido 9(Z), 12(Z)-octadecadienóico (linoléico)

Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

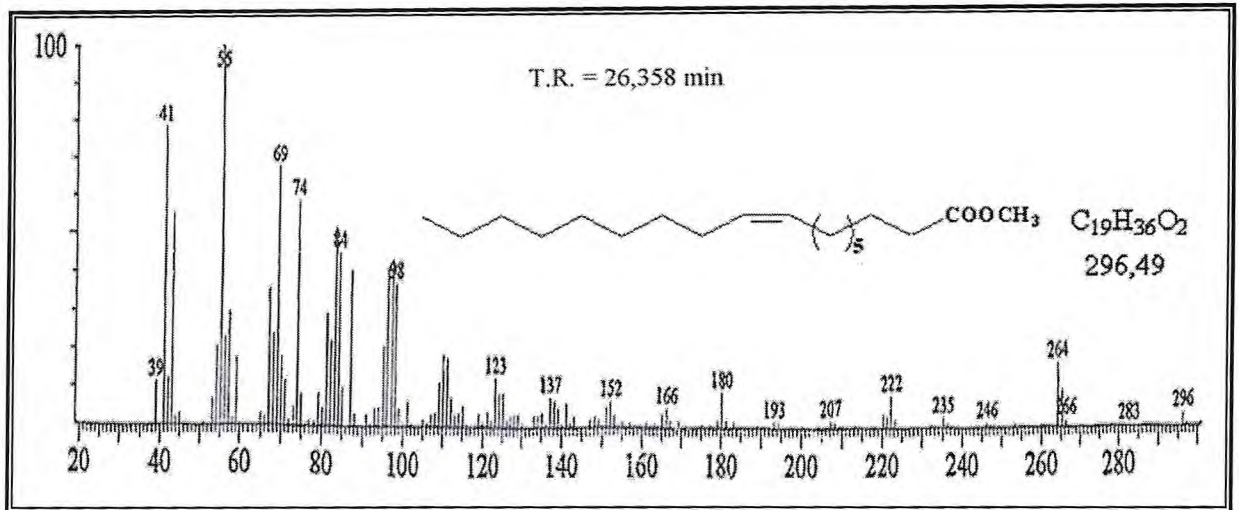


Figura 107 – Espectro de massas do éster metílico do ácido 9(Z)-octadecenóico (oléico)

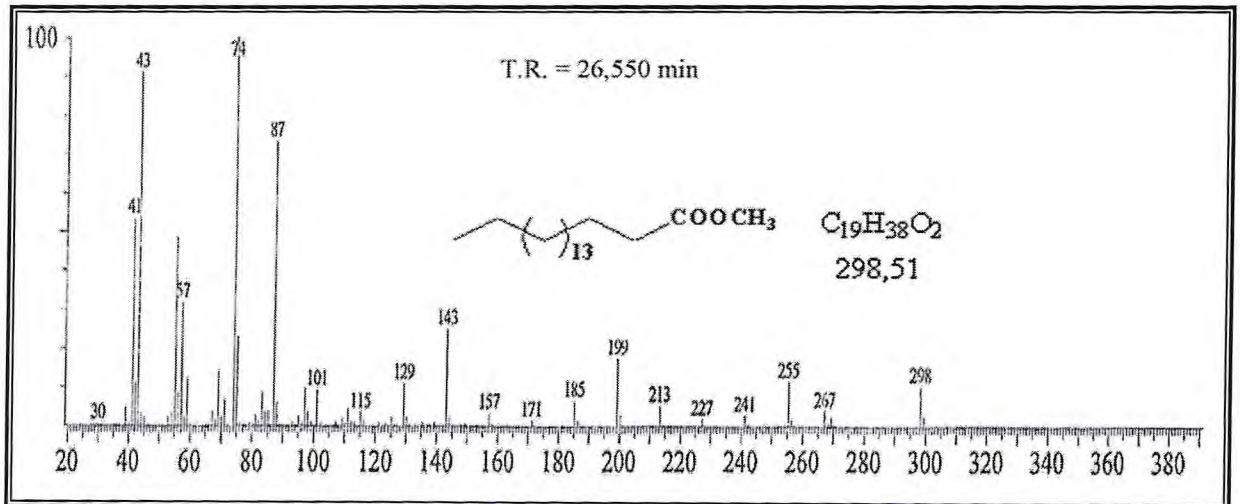


Figura 108 – Espectro de massas do éster metílico do ácido octadecanóico (estearico)

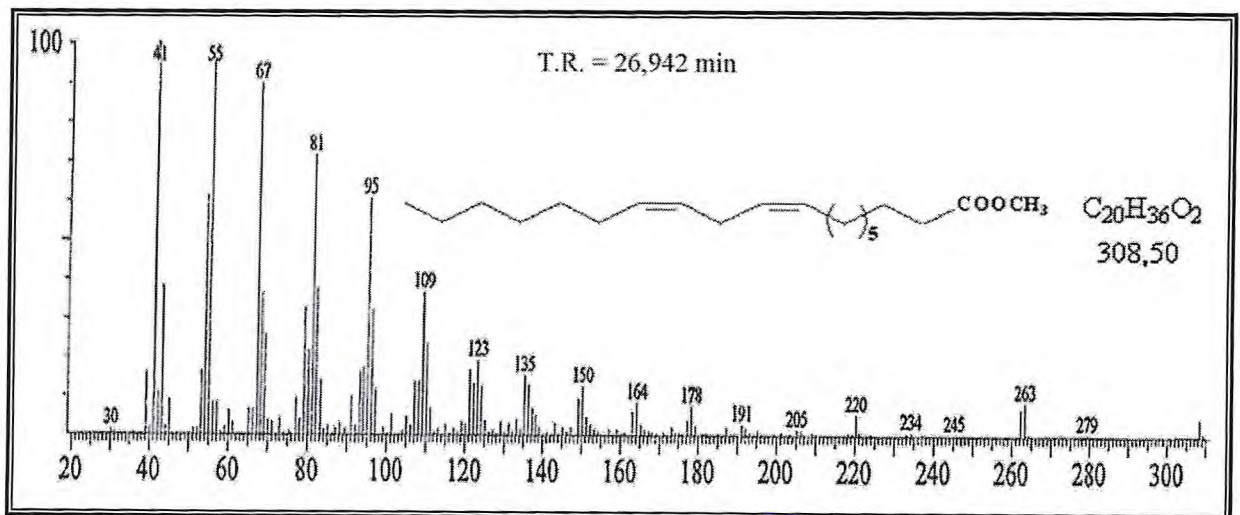


Figura 109 – Espectro de massas do éster metílico do ácido 9(Z), 12(Z)-nonadecadienóico



Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

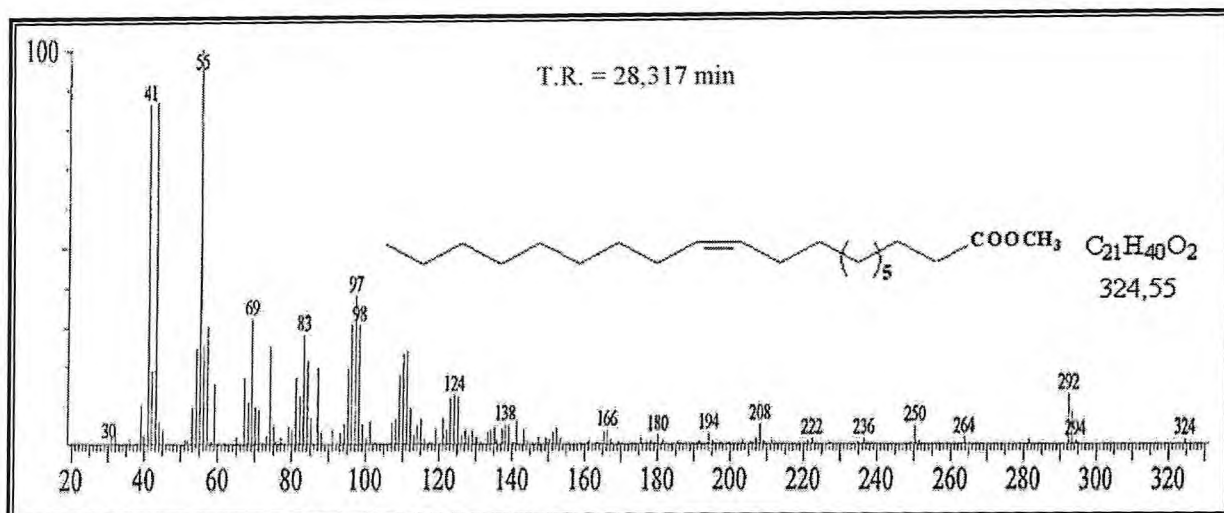


Figura 110 – Espectro de massas do éster metílico do ácido 11(Z)-eicosenóico (gondóico)

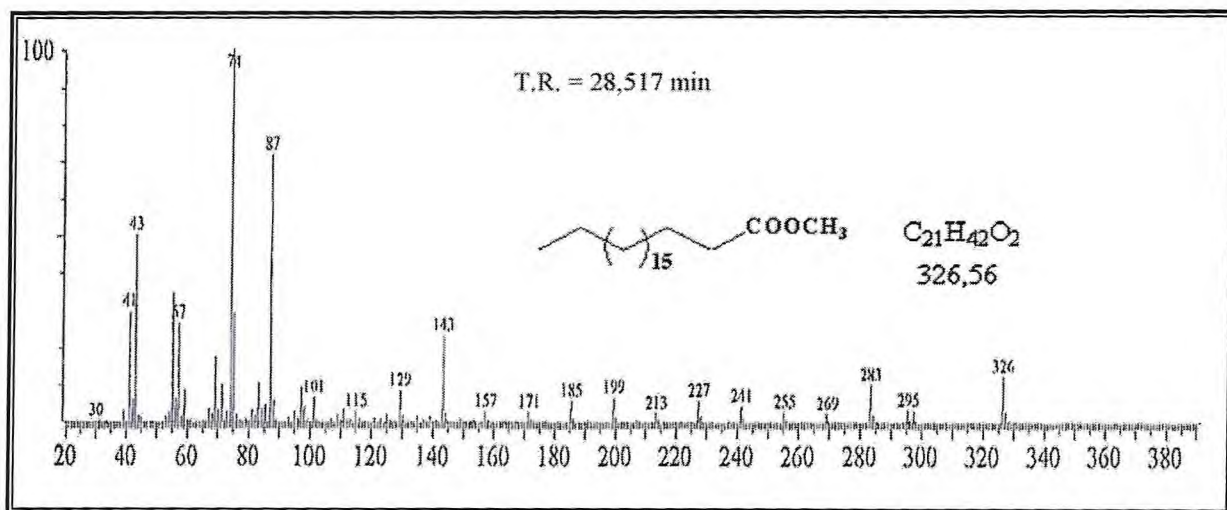


Figura 111 – Espectro de massas do éster metílico do ácido eicosanóico (araquídico)

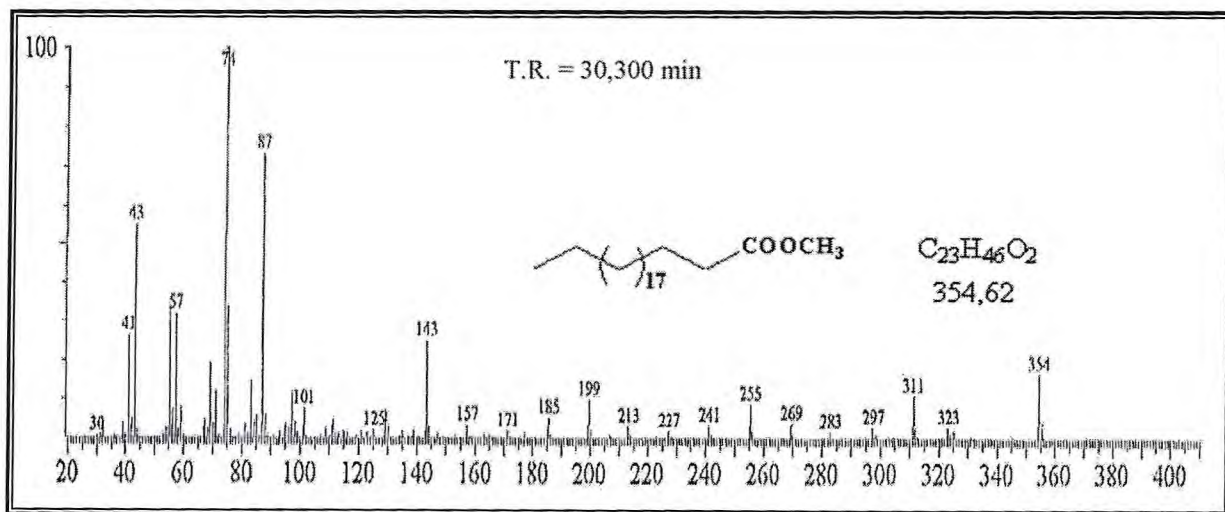
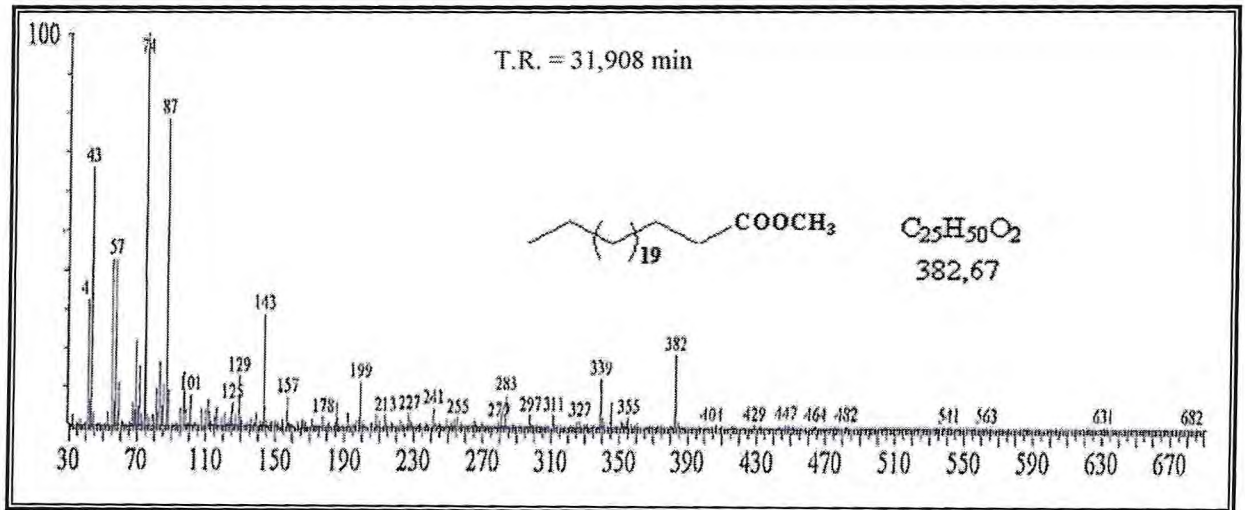


Figura 112 – Espectro de massas do éster metílico do ácido docosanóico (behêmico)

Determinação da composição de ácidos graxos em polpas e sementes das frutas tropicais *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)



**Figura 113** – Espectro de massas do éster metílico do ácido tetracosanóico (lignocérico)  
TR = Tempo de Retenção (min)

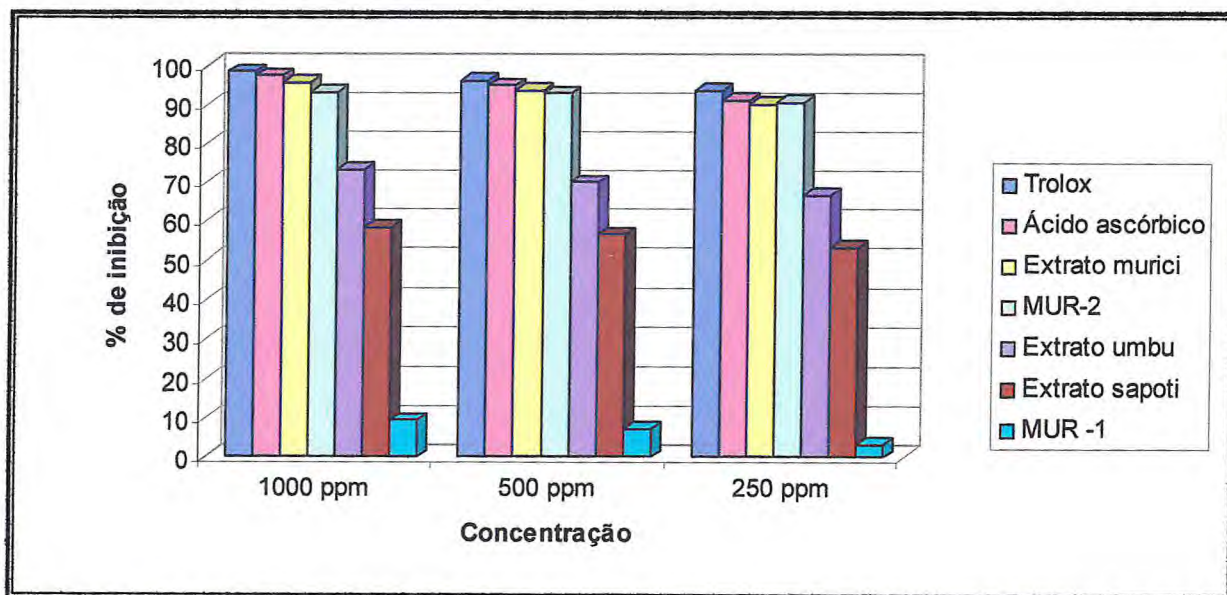
### 4.3 Atividade antioxidante dos extratos e substâncias isoladas dos frutos de *Manilkara zapota*, *Spondias tuberosa* e *Byrsonima crassifolia*

Os extratos etanólicos de *M. zapota* (sapoti), *S. tuberosa* (umbu) e *B. crassifolia* (murici), assim como todas as substâncias isoladas dessas frutas, foram submetidos a teste de atividade antioxidante, utilizando-se o método do seqüestro de radicais DPPH (item 5.9, pág. 200). O teste foi realizado em três concentrações (1000, 500 e 250 ppm) e os resultados foram expressos em percentual de inibição da oxidação (% PI). Os dados encontrados para as substâncias puras resultantes que apresentaram atividade e para os extratos avaliados, encontram-se na **Tabela 16** (pág. 164) e **Figura 114** (pág. 164). O extrato do murici apresentou excelente ação antioxidante, com potencial de inibição médio de 93,35 %, seguido em ordem decrescente por umbu (70,18 %) e sapoti (56,27 %). Observou-se que a substância **MUR-2 (97)** (quercetina) apresentou notável atividade antioxidante (PI médio de 92,44 %), comparável aos valores encontrados para os padrões utilizados (Trolox e ácido ascórbico). Este resultado está de acordo com a conhecida atividade apresentada, em nível elevado, pelos flavonóides, metabólitos detentores de estrutura ideal para o seqüestro de radicais livres. A mistura binária **MUR-1 (8 e 89)** apresentou fraca atividade de inibição, com redução da oxidação de apenas 9,37 %, na concentração de 1000 ppm. As substâncias isoladas do sapoti (**SA-1 a SA-7**), bem como **CJ-2 (56 e 145)** e **CJ-3 (18a e 18b)**, isoladas do umbu, não apresentaram atividade.

**Tabela 16** – Atividade antioxidante dos extratos etanólicos e substâncias ativas nas frutas estudadas pelo método DPPH

Amostras e padrões	Potencial de inibição (% PI)		
	1000 ppm	500 ppm	250 ppm
Extrato EtOH sapoti	58,50	56,70	53,61
Extrato EtOH umbu	73,42	70,12	66,98
Extrato EtOH murici	95,92	93,93	90,20
<b>MUR-1 (8 e 89)</b>	9,37	7,30	3,12
<b>MUR-2 (97)</b>	93,40	93,10	90,83
Trolox* (147)	98,62	96,14	93,93
Ácido ascórbico* (148)	97,52	95,04	91,18

\*Padrões utilizados



**Figura 114** – Atividade antioxidante dos extratos e substâncias ativas nas frutas estudadas pelo método DPPH

#### 4.4 Propriedades antioxidantes de frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro

Para o estudo das propriedades antioxidantes, foram selecionadas onze frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro, cujos nomes populares, científicos e famílias se encontram na tabela abaixo (**Tabela 17**).

**Tabela 17** – Nomes populares, científicos e famílias das espécies de frutas tropicais estudadas

Nome popular	Nome científico	Família
Abacaxi	<i>Ananas comosus</i> (L.) Merr.	Bromeliaceae
Ata	<i>Annona squamosa</i> L.	Annonaceae
Graviola	<i>Annona muricata</i> L.	Annonaceae
Jaca	<i>Artocarpus integrifolia</i> L.	Moraceae
Mamão	<i>Carica papaya</i> L.	Caricaceae
Mangaba	<i>Hancornia speciosa</i> Gomes	Apocynaceae
Murici	<i>Byrsonima crassifolia</i> (L.) Kunth	Malpighiaceae
Sapoti	<i>Manilkara zapota</i> (L.) P. Royen	Sapotaceae
Serigüela	<i>Spondias purpurea</i> L.	Anacardiaceae
Tamarindo	<i>Tamarindus indica</i> L.	Caesalpiniaceae
Umbu	<i>Spondias tuberosa</i> Arruda Câmara	Anacardiaceae

A **Figura 115** mostra as fotografias das onze frutas tropicais brasileiras estudadas.

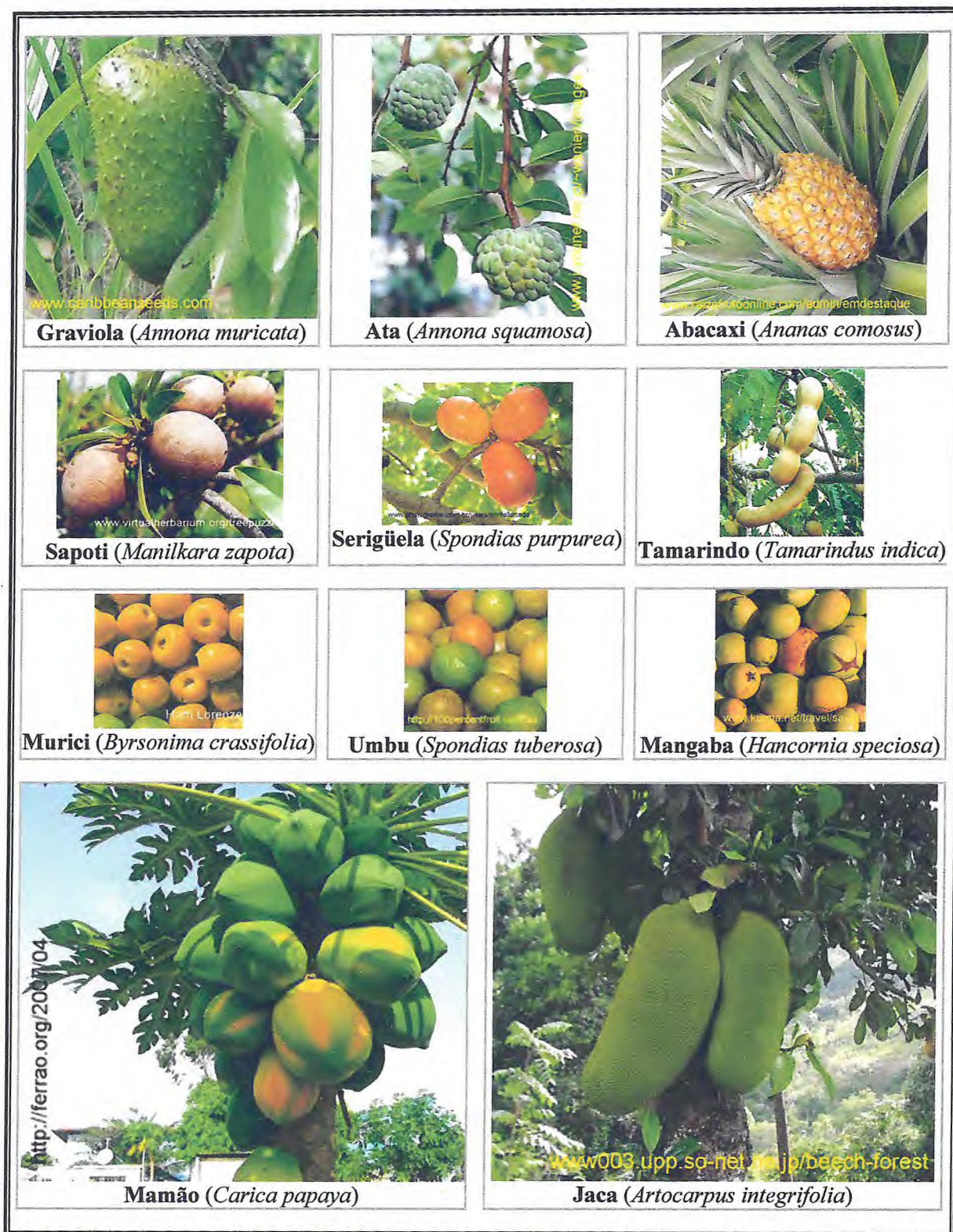


Figura 115 – Fotografias das frutas tropicais brasileiras estudadas

#### 4.4.1 Determinação dos teores de Fenólicos Totais (FT), Antocianinas Totais (AT) e Ácido Ascórbico (AA)

As determinações dos fenólicos totais (FT), antocianinas totais (AT) e ácido ascórbico (AA) foram realizadas segundo metodologia descrita na literatura (ZIELINSKI; KOZLOWSKA, 2000; FRANCIS, 1982; BRASIL, 2005b), conforme o registrado nos itens 5.10.3 (pág. 202), 5.10.4 (pág. 203) e 5.10.5 (pág. 203). Os resultados para essas análises são mostrados na **Tabela 18** (pág. 168).

O conteúdo de fenólicos totais variou de 13,5 a 159,9 mg de EAG (equivalente de ácido gálico) / 100 g de amostra fresca. Dentre as onze frutas tropicais estudadas, foram encontrados baixos teores (13,5 a 38,1 mg EAG / 100 g) no sapoti, jaca e abacaxi, enquanto murici, mangaba, tamarindo e ata apresentaram teores relativamente elevados de fenólicos (81,7 a 159,9 mg EAG / 100 g). Conteúdos moderados foram encontrados no umbu, mamão, graviola e serigüela (44,6 a 55,0 mg EAG / 100 g). A concentração de fenólicos totais encontradas nesse trabalho foi menor do que aquelas encontradas por outros autores. Hassimotto, Genovese e Lajolo (2005) registraram os seguintes teores de fenólicos: abacaxi (67,2 mg/100g), graviola (120,0 mg/100g) e murici (328,0 mg/100g). Souza et al. (2008) encontraram 290,0 mg/100g em murici e Kulkarni, Policegoudra e Aradhya (2007) registraram o valor de 136,6 mg/100g de fenólicos totais em sapoti.

O tamarindo apresentou o maior conteúdo de antocianinas, seguido em ordem decrescente por serigüela e murici. Graviola, abacaxi, sapoti, jaca e umbu apresentaram pequenas quantidades deste componente. Esses resultados são compatíveis com outros já registrados para polpas de frutas (KUSKOSKI et al., 2005).

O teor de ácido ascórbico (AA) variou de 1,2 a 96,3 mg/100g de peso fresco. Entre as frutas estudadas, somente a mangaba apresentou conteúdo de AA maior que a da laranja fresca (53,2 mg/100g), a qual é uma das fontes em AA de maior consumo (USDA, 2007). Serigüela, ata, umbu e murici apresentaram moderada concentração de AA; as demais frutas analisadas mostraram teores de ácido ascórbico menores que 10 mg/100g. Os valores de ácido ascórbico encontrados neste estudo mostraram-se concordantes com os resultados de outros autores: Hassimotto, Genovese e Lajolo (2005) registraram o teor de AA de 22,4 mg/100g no abacaxi, enquanto Kulkarni, Policegoudra e Aradhya (2007) relataram o valor de 10,52 mg/100g de AA no sapoti.

**Tabela 18** – Resultados dos teores de Ácido ascórbico (AA), Antocianinas Totais (AT) e Fenólicos Totais (FT) das frutas tropicais estudadas<sup>a</sup>

Frutas		Ácido Ascórbico (AA)	Antocianinas Totais (AT)	Fenólicos Totais (FT)
Nomes Comuns	Nomes Científicos	(mg de AA/100g)	(mg de AT/100g)	(mg de EAG <sup>b</sup> /100g)
Abacaxi	<i>Ananas comosus</i> (L.) Merr.	13,0 ± 0,9	0,32 ± 0,15	38,1 ± 0,7
Ata	<i>Annona squamosa</i> L.	29,6 ± 0,9	0,73 ± 0,18	81,7 ± 4,0
Graviola	<i>Annona muricata</i> L.	3,3 ± 0,9	0,19 ± 0,03	54,8 ± 2,7
Jaca	<i>Artocarpus integrifolia</i> L.	1,2 ± 0,0	0,46 ± 0,00	29,0 ± 6,3
Mamão	<i>Carica papaya</i> L.	8,6 ± 0,0	0,69 ± 0,04	53,2 ± 3,6
Mangaba	<i>Hancornia speciosa</i> Gomes	96,3 ± 1,7	0,79 ± 0,04	98,8 ± 5,6
Murici	<i>Byrsonima crassifolia</i> (L.) Kunth	11,8 ± 0,0	1,02 ± 0,00	159,9 ± 5,6
Sapoti	<i>Manilkara zapota</i> (L.) P. Royen	3,9 ± 0,0	0,46 ± 0,07	13,5 ± 1,1
Serigüela	<i>Spondias purpurea</i> L.	29,6 ± 0,9	1,35 ± 0,04	55,0 ± 2,1
Tamarindo	<i>Tamarindus indica</i> L.	3,1 ± 0,9	3,16 ± 0,40	83,8 ± 6,1
Umbu	<i>Spondias tuberosa</i> Arruda Câmara	12,1 ± 0,4	0,46 ± 0,00	44,6 ± 2,7

<sup>a</sup> Dados expressos como média ± desvio padrão (n = 3)

<sup>b</sup> EAG: equivalente de ácido gálico

#### 4.4.2 Determinação dos teores de zinco e selênio

Os resultados da determinação dos teores de Zn e Se em 100g de porção comestível (peso fresco) das diferentes frutas analisadas se encontram na **Tabela 22** (pág. 175). Verificou-se uma maior variação no conteúdo de Se nas amostras (0,11 a 3,13 µg/100g) do que nos teores de Zn (0,03 – 0,46 mg/100g). Os valores encontrados para determinação de Zn nas frutas investigadas são similares àqueles registrados para várias frutas da Colômbia (LETERME et al., 2006) e outras consumidas no Brasil (QUEIROZ et al., 2006). Os conteúdos de Se encontrados no presente estudo foram significativamente mais elevados do que aqueles observados por Leterme et al. (2006), que encontraram esse mineral somente em ata.



#### 4.4.3 Atividade antioxidante, usando os métodos ABTS e DPPH, e suas correlações com os conteúdos de fenólicos, vitamina C e antocianinas

A determinação da atividade antioxidante foi realizada usando testes *in vitro*, através dos métodos de seqüestro dos radicais ABTS ou DPPH. Para esses testes usou-se a parte comestível de cada uma das onze frutas estudadas, utilizando-se como padrões Trolox e vitamina C, conforme procedimento experimental descrito no item 5.10.2 (pág.201).

Os resultados de atividade antioxidante usando os radicais ABTS e DPPH foram expressos como Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox ou *Trolox equivalent antioxidant capacity* (TEAC), em  $\mu\text{M/g}$  de amostra fresca, e Capacidade Antioxidante Equivalente à Vitamina C ou *Vitamin C equivalent antioxidant capacity* (VCEAC), em  $\text{mg}/100\text{g}$ , estando apresentados na **Tabela 19**.

**Tabela 19** – Resultados de atividade antioxidante em TEAC e VCEAC (usando ABTS e DPPH) das frutas tropicais estudadas <sup>a</sup>

Frutas	TEAC ( $\mu\text{M/g}$ ) <sup>b</sup>		VCEAC ( $\text{mg}/100\text{g}$ ) <sup>c</sup>	
	ABTS	DPPH	ABTS	DPPH
Abacaxi	3,78 ± 0,03	1,33 ± 0,06	58,59 ± 3,00	16,59 ± 0,86
Ata	6,21 ± 0,62	0,68 ± 0,01	93,16 ± 9,38	8,56 ± 0,12
Graviola	6,09 ± 0,13	1,36 ± 0,01	91,29 ± 2,06	16,94 ± 0,06
Jaca	0,63 ± 0,01	0,16 ± 0,03	9,39 ± 0,18	2,25 ± 0,42
Mamão	7,60 ± 0,20	2,24 ± 0,06	114,04 ± 2,96	54,00 ± 0,20
Mangaba	10,84 ± 0,13	5,27 ± 0,34	162,57 ± 2,02	118,78 ± 9,43
Murici	15,73 ± 0,01	6,46 ± 0,31	235,94 ± 0,12	295,12 ± 26,87
Sapoti	0,99 ± 0,11	0,17 ± 0,01	14,82 ± 1,57	3,51 ± 0,55
Serigüela	6,25 ± 0,04	1,50 ± 0,24	93,78 ± 0,60	47,21 ± 5,95
Tamarindo	8,32 ± 0,11	2,04 ± 0,48	124,70 ± 1,58	47,25 ± 10,28
Umbu	1,07 ± 0,00	0,70 ± 0,16	18,49 ± 3,53	8,85 ± 2,06

<sup>a</sup> Dados expressos como média ± desvio padrão (n = 3).

<sup>b</sup> TEAC: Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox ( $\mu\text{M}$  de equivalente de Trolox / g de massa fresca).

<sup>c</sup> VCEAC: Capacidade Antioxidante Equivalente a Vitamina C (mg de vitamina C / 100 g de massa fresca).

Entre as onze frutas testadas, o murici apresentou o maior valor em TEAC (usando ABTS), de 15,73 $\mu$ M de Trolox equivalente / g de massa fresca, seguido por mangaba, tamarindo, mamão, serigüela, ata, graviola, abacaxi, umbu, sapoti e jaca. Similar ordem de TEAC foi obtida quando utilizado o ensaio com DPPH, com exceção de tamarindo e ata. De modo geral, os valores de TEAC e VCEAC obtidos concordam com outros resultados já registrados em estudo com polpas de outras frutas do sul do Brasil (KUSKOSKI et al., 2005). Os resultados de TEAC ( $\mu$ M/g) de várias frutas investigadas são similares ou maiores que os de outros vegetais ricos em antioxidantes, com registro na literatura: morango (25,9), framboesa (18,5), repolho roxo (13,8), brócolis (6,5) e espinafre (7,6) (PROTEGGENTE et al., 2002). Esses resultados indicam que as frutas murici e mangaba são boas fontes de antioxidantes naturais.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre a atividade antioxidante (expressos em TEAC, usando os métodos ABTS e DPPH) e os conteúdos de fenólicos, antocianinas e ácido ascórbico (**Tabela 20**, pág. 172) foram determinados com a utilização do programa estatístico SAEG, versão 9.1 (2007). As capacidades antioxidantes, medidas usando os ensaios ABTS e DPPH, mostraram-se altamente correlacionadas com o conteúdo de fenólicos ( $r = 0,9362$  e  $0,8809$ , respectivamente;  $P < 0,001$ ). Nenhuma correlação foi obtida com os outros constituintes antioxidantes, tais como vitamina C e antocianinas.

Vários estudos têm abordado a relação entre conteúdos de fenólicos e atividade antioxidante. Alguns autores encontraram uma elevada correlação entre fenólicos e atividades antioxidantes (GIL et al., 2002; LEONG; SHUI, 2002; KUSKOSKI et al., 2005; MAHATTANATAWEE et al., 2006; THAIPONG et al., 2006; SILVA et al., 2007), enquanto outros não encontraram tal relação (IMEH; KHOKHAR, 2002; ISMAIL; MARJAN; FOONG, 2004).

Várias evidências sugerem que a vitamina C é um poderoso agente antioxidante e altas ingestões de ácido ascórbico têm sido associadas com baixo risco de desenvolvimento de câncer (LEONG; SHUI, 2002). Gil et al. (2002), usando o ensaio com DPPH, relataram não existir correlação entre vitamina C e atividade antioxidante, enquanto alta correlação foi encontrada em frutas que continham elevados teores de ácido ascórbico, como as frutas cítricas (GARDNER et al., 2000) e goiaba (THAIPONG et al., 2006). O presente estudo mostrou que a contribuição da vitamina C na atividade antioxidante das onze frutas testadas difere significativamente, sugerindo que a contribuição de outros compostos para essa atividade não deve ser negligenciada.

A correlação de Pearson das onze amostras de frutas foi altamente significativa para a capacidade antioxidante (expressa em TEAC) entre os dois métodos avaliados (ABTS e DPPH), ao nível de 5 % de probabilidade, apresentando correlação positiva ( $r = 0,9207$ ). Isso indica que os extratos das frutas têm comparável atividade nos dois métodos. A atividade antioxidante avaliada pelo método ABTS foi maior que a avaliada pelo método DPPH. A atividade antioxidante avaliada pelo ensaio com DPPH (expressa em TEAC) apresentou valores, em média, 68 % menores que aqueles mostrados quando se usou o método com ABTS. Há três possíveis razões que podem ter contribuído para isso. Primeiramente, no caso do ABTS, a medida foi feita no comprimento de onda de 734 nm, enquanto  $\lambda = 515$  nm foi o selecionado para o método DPPH. Esta subestimação do TEAC pelo radical DPPH pode ser esperada, pois, na região do visível, verifica-se maior interferência pela amostra, causada pelo baixo comprimento de onda. A segunda possível razão seria a baixa taxa de reação entre o DPPH e as moléculas do substrato (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995). A terceira possível explicação seria a possibilidade da reação do DPPH com certos fenólicos, como eugenol e seus derivados, serem reversíveis, resultando em baixas leituras para atividade antioxidante (BONDET; BRAND-WILLIAMS; BERSET, 1997). Observe-se que essa discrepância entre os resultados obtidos pelos dois métodos está de acordo com aqueles encontrados anteriormente por Arnao (2000). Em termos de custo e tempo de determinação desses métodos, as principais desvantagens do ensaio com DPPH são o alto custo do reagente e o fato de os extratos reagirem mais lentamente com DPPH (30 min) do que com ABTS (6 min). Além disso, o radical ABTS pode ser usado em sistemas aquosos e orgânicos. Portanto, o ensaio com ABTS é preferível para avaliar a atividade antioxidante de frutas que o ensaio com DPPH.

O zinco apresenta importantes funções no organismo, sendo este mineral um componente estrutural e catalítico da enzima antioxidante superóxido dismutase (SOD) presente no citoplasma de todas as células, a qual possui como centro ativo um íon cobre e um íon zinco (KOURY; DONANGELO, 2003). O selênio é o cofator de várias enzimas antioxidantes, tais como a glutathiona peroxidase (GPx) que é essencial para o corpo humano, combatendo danos oxidativos a nível celular (SMRKOLJ et al., 2005). Portanto, como esses minerais atuam em sistemas enzimáticos no organismo humano, eles não puderam ser correlacionados aos ensaios antioxidantes *in vitro* (DPPH e ABTS) realizados.

Outros compostos tais como os carotenóides, que não foram medidos neste trabalho, podem estar presentes nos extratos e contribuir para a capacidade antioxidante das amostras. Assim, a atividade antioxidante das frutas analisadas pode ser atribuída não

somente aos fenólicos, mas também a outras substâncias nelas presentes, ou, ainda, a um possível efeito sinérgico ou antagônico ainda desconhecido. Esse trabalho é o primeiro registro sobre a avaliação da contribuição dos teores de fenólicos, antocianinas e ácido ascórbico para a capacidade antioxidante de frutas tropicais consumidas no Nordeste Brasileiro.

**Tabela 20** – Coeficientes de correlação de Pearson entre os diferentes parâmetros de capacidade antioxidante (expressos em TEAC, usando ABTS e DPPH) e os conteúdos de ácido ascórbico, fenólicos e antocianinas, das frutas tropicais estudadas

Parâmetros	Coeficiente de correlação (r)	
	ABTS	DPPH
DPPH	0.9207*	
Ácido ascórbico	0.3775	0.5028
Antocianinas totais	0.3599	0.1917
Fenólicos totais	0.9362*	0.8809*

\* Nível de Significância  $P \leq 0.001$

#### 4.5 Composição mineral das frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro

A avaliação da composição mineral, conforme metodologia descrita no item 5.11 (pág. 205), foi realizada nas onze frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro, cujos nomes populares e científicos se encontram na **Tabela 17** (pág. 165).

Na **Tabela 21** (pág. 174), são mostrados os teores de macrominerais dos frutos tropicais estudados, bem como a comparação destes valores com dados da literatura. Na **Tabela 22** (pág. 175), faz-se nova comparação, desta feita considerando os resultados encontrados para os sete microminerais investigados. Os conteúdos de K foram os mais elevados, variando de 143,67 a 790,11 mg/100g de porção comestível, enquanto teores de Se foram os mais baixos, oscilando de 0,11 a 2,36 µg/100g. Com os resultados obtidos, foi possível calcular as contribuições percentuais dos minerais nas amostras das frutas analisadas em relação à Ingestão Diária Recomendada (IDR) para um adulto (BRASIL, 2005a), conforme apresentado na **Tabela 23** (pág. 176). Para Na e K, foram usados os valores da *Recommended Dietary Allowance* (RDA), de 500 mg e 2000 mg, respectivamente (BERDANIER; FAILLA, 1998). As frutas foram classificadas de acordo com a definição da FDA (Food and Drug Administration, dos Estados Unidos) em “excelentes” ou “boas” fontes de nutrientes, levando em conta que uma porção ingerida da fruta pode suprir pelo menos 20 % ou de 10 a 20 % da IDR, respectivamente (MILLER-IHLI, 1996).

De um modo geral, as frutas investigadas mostraram baixas concentrações de Na e a maioria delas também apresentou baixos teores de Ca, destacando-se apenas as amostras de sapoti e tamarindo, por apresentarem teores de Ca suficientes para suprir 10 % da IDR em 100g de porção comestível. Os teores de Na apresentaram, em média, a metade dos valores daqueles encontrados na tabela norte-americana, do *United States Department of Agriculture* (USDA) (USDA, 2007), e, em geral, um terço daqueles obtidos para abacaxi, ata, graviola e mamão cultivadas na Colômbia (LETERME et al., 2006). As concentrações de Ca foram compatíveis com o estudo de frutas da Colômbia e da USDA, excetuando-se o sapoti que apresentou conteúdo cerca de seis vezes maior que o da USDA. Em relação ao teor de Mg, mangaba e tamarindo podem ser consideradas excelentes fontes (mais do que 20 % da IDR), enquanto sapoti, murici, jaca e ata, são boas fontes desse mineral, por contribuírem com mais que 10 % da IDR. Quanto ao teor de P, somente o tamarindo contribuiu com mais de 10 % da IDR.

**Tabela 21** – Teores de macrominerais em frutas tropicais do Nordeste Brasileiro e dados da literatura

Fruta	Referência	Na	K	Ca	Mg	P
		(mg / 100g)				
Abacaxi	Presente estudo	1,60 ± 0,20	143,67 ± 5,10	14,49 ± 0,71	17,24 ± 7,20	8,24 ± 1,18
	USDA (2007)	1	115	13	12	8
	Leterme et al. (2006)	1	39	21	9	2
Ata	Presente estudo	3,52 ± 0,21	390,61 ± 0,14	53,70 ± 5,66	28,22 ± 0,60	22,78 ± 2,20
	USDA (2007)	9	247	24	21	32
	Leterme et al. (2006)	8	368	47	34	18
Graviola	Presente estudo	6,73 ± 0,16	227,67 ± 41,90	14,19 ± 2,18	23,14 ± 0,59	32,43 ± 1,46
	USDA (2007)	14	278	14	21	27
	Leterme et al. (2006)	20	523	38	25	30
Jaca	Presente estudo	4,33 ± 0,39	448,76 ± 38,94	14,85 ± 0,32	39,80 ± 2,38	21,39 ± 2,56
	USDA (2007)	3	303	34	37	36
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–
Mamão	Presente estudo	1,98 ± 0,07	146,74 ± 6,68	11,13 ± 0,47	11,17 ± 0,84	5,36 ± 0,07
	USDA (2007)	3	257	24	10	5
	Leterme et al. (2006)	7	85	16	10	5
Mangaba	Presente estudo	33,78 ± 2,20	240,42 ± 9,62	8,52 ± 1,09	70,27 ± 13,40	6,05 ± 0,48
	USDA (2007)	–	–	–	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–
Murici	Presente estudo	45,43 ± 5,86	346,73 ± 0,18	88,75 ± 0,60	43,70 ± 13,20	7,69 ± 0,45
	USDA (2007)	–	–	–	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–
Sapoti	Presente estudo	9,50 ± 1,83	370,09 ± 8,39	127,66 ± 3,16	44,32 ± 5,49	18,63 ± 5,54
	USDA (2007)	12	193	21	12	12
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–
Serigüela	Presente estudo	2,76 ± 0,09	264,60 ± 9,41	23,52 ± 3,08	3,21 ± 0,35	21,38 ± 0,88
	USDA (2007)	–	–	–	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–
Tamarindo	Presente estudo	13,95 ± 0,80	790,11 ± 56,53	106,88 ± 1,02	53,28 ± 6,89	99,49 ± 8,38
	USDA (2007)	28	628	74	92	113
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–
Umbu	Presente estudo	2,07 ± 0,08	205,17 ± 49,19	30,06 ± 4,28	10,77 ± 1,43	29,36 ± 5,37
	USDA (2007)	–	–	–	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–

**Tabela 22** – Teores de microminerais em frutas tropicais do Nordeste Brasileiro e dados da literatura

Fruta	Referência	Fe	Mn	Cu	Zn	Se	Co	Ni
		(mg / 100g)				(µg / 100g)		
Abacaxi	Presente estudo	0,69 ± 0,07	1,35 ± 0,29	0,14 ± 0,07	0,17 ± 0,03	0,81 ± 0,10	9,64 ± 1,44	44,62 ± 0,56
	USDA (2007)	0,28	1,177	0,099	0,10	0,1	–	–
	Leterme et al. (2006)	0,32	0,26	0,01	0,09	nd	nd	110
Ata	Presente estudo	0,75 ± 0,17	0,16 ± 0,00	0,22 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0,26 ± 0,11	20,76 ± 1,71	19,42 ± 0,72
	USDA (2007)	0,60	–	0,086	0,10	0,6	–	–
	Leterme et al. (2006)	1,38	0,16	0,30	0,55	80	10	70
Graviola	Presente estudo	0,83 ± 0,13	0,07 ± 0,02	0,15 ± 0,03	0,46 ± 0,13	0,79 ± 0,05	17,00 ± 1,24	19,54 ± 1,54
	USDA (2007)	0,60	–	0,086	0,10	0,6	–	–
	Leterme et al. (2006)	0,38	0,07	0,10	0,11	nd	nd	30
Jaca	Presente estudo	0,79 ± 0,04	0,03 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,27 ± 0,03	0,36 ± 0,01	22,91 ± 2,07	32,77 ± 2,69
	USDA (2007)	0,60	0,197	0,187	0,42	0,6	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–	–	–
Mamão	Presente estudo	0,25 ± 0,01	nd	0,025 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,39 ± 0,01	8,54 ± 0,40	9,62 ± 0,66
	USDA (2007)	0,10	0,010	0,016	0,07	0,6	–	–
	Leterme et al. (2006)	0,37	0,03	0,01	0,09	nd	nd	nd
Mangaba	Presente estudo	0,95 ± 0,07	nd	0,08 ± 0,04	0,12 ± 0,01	0,80 ± 0,04	20,93 ± 1,75	13,66 ± 0,54
	USDA (2007)	–	–	–	–	–	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–	–	–
Murici	Presente estudo	0,71 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,06	2,36 ± 0,24	27,24 ± 1,26	26,41 ± 4,25
	USDA (2007)	–	–	–	–	–	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–	–	–
Sapoti	Presente estudo	0,83 ± 0,06	nd	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,07	0,45 ± 0,03	30,65 ± 1,94	30,96 ± 1,09
	USDA (2007)	0,80	–	0,086	0,10	0,6	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–	–	–
Serigüela	Presente estudo	0,50 ± 0,01	nd	0,12 ± 0,04	0,31 ± 0,07	0,49 ± 0,03	13,11 ± 0,75	29,36 ± 1,18
	USDA (2007)	–	–	–	–	–	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–	–	–
Tamarindo	Presente estudo	1,69 ± 0,73	0,06 ± 0,01	0,29 ± 0,11	0,09 ± 0,07	3,13 ± 0,04	53,99 ± 7,05	75,76 ± 5,99
	USDA (2007)	2,80	–	0,086	0,10	1,3	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–	–	–
Umbu	Presente estudo	0,41 ± 0,01	nd	0,07 ± 0,01	0,14 ± 0,17	0,11 ± 0,00	8,54 ± 0,12	12,07 ± 1,39
	USDA (2007)	–	–	–	–	–	–	–
	Leterme et al. (2006)	–	–	–	–	–	–	–

nd – não determinado

**Tabela 23** – Valores de Ingestão Diária Recomendada (IDR) de minerais (mg/dia ou µg/dia) para adultos e contribuição mineral para IDR (%) em relação a 100 g de frutas tropicais do Nordeste Brasileiro

Minerais	IDR	Contribuição de minerais para IDR (%) em relação a uma porção de 100g de fruta										
		Abacaxi	Ata	Graviola	Jaca	Mamão	Mangaba	Murici	Sapoti	Serigüela	Tamarindo	Umbu
<b>Ca</b>	1000 mg	1,45	5,37	1,42	1,49	1,11	0,85	8,88	12,77	2,35	10,69	3,01
<b>Mg</b>	260 mg	6,63	10,85	8,9	15,31	4,3	27,03	16,81	17,05	1,23	20,49	4,14
<b>P</b>	700 mg	1,18	3,25	4,63	3,06	0,77	0,86	1,10	2,66	3,05	14,21	4,19
<b>Fe</b>	14 mg	4,93	5,36	5,93	5,64	1,79	6,79	5,07	5,93	3,57	12,07	2,93
<b>Mn</b>	2,3 mg	58,7	6,96	3,04	1,3	–	–	3,48	–	–	2,61	–
<b>Zn</b>	7 mg	2,43	1,71	6,57	3,86	0,43	1,71	1,29	1,29	4,43	1,29	2,00
<b>Cu</b>	900 µg	15,56	24,44	16,67	25,56	2,78	8,89	10,00	6,67	13,13	32,22	7,78
<b>Se</b>	34 µg	2,38	0,76	2,32	1,06	1,15	2,35	6,94	1,32	1,44	9,21	0,32



Altos teores de K foram obtidos para a maioria das frutas, destacando-se tamarindo e jaca. Os resultados dos teores de Mg, P e K são compatíveis com os encontrados na USDA (2007) e com as frutas estudadas por Leterme et al. (2006).

Analisando os resultados para os micronutrientes, observou-se que as frutas que apresentaram os maiores e menores conteúdos de Fe são as mesmas encontradas no estudo da USDA, ou seja, tamarindo e mamão, respectivamente. Constatou-se, ainda, que a concentração de Fe presente no tamarindo supre 12 % da IDR, sendo, portanto, essa uma boa fonte de Fe, e que em outras sete frutas (mangaba, abacaxi, ata, graviola, jaca, murici e sapoti) foram encontrados teores mais baixos desse mineral. De modo geral, as frutas apresentaram baixos conteúdos de Mn, Zn e Se, excetuando-se abacaxi, que demonstrou ser uma rica fonte de Mn (58,7 % da IDR), e tamarindo, que pode suprir quase 10 % da IDR referente ao Se. A maioria das frutas investigadas indicou serem fontes de Cu a considerar, destacando-se tamarindo, jaca e ata como excelentes fontes desse mineral (24,4 – 32,2 % da IDR), e graviola, abacaxi, serigüela e murici, como boas fontes. Observando-se a composição mineral do abacaxi nesse estudo, constatou-se que os teores de Mn e Cu foram pelo menos o dobro daqueles registrados para a mesma fruta cultivada nos Estados Unidos (MILLER-IHLI, 1996) ou na Colômbia (LETERME et al., 2006). No caso da mangaba, foi encontrado apenas um registro do teor de minerais em frutos do estado do Mato Grosso do Sul, relatada por Hiane et al. (1992). Segundo esses pesquisadores, a mangaba apresentou mais altas concentrações de P e Zn, porém conteúdos de Mg e Fe cerca de um terço do encontrados no presente estudo. Dentre as amostras pesquisadas, tamarindo e abacaxi apresentaram-se como as maiores fontes de Ni, enquanto as maiores concentrações de Co foram encontradas no tamarindo, sapoti e murici.

Sabe-se que a composição mineral de frutas pode ser influenciada por vários fatores, como condições climáticas (luz, temperatura, umidade), composição química do solo, diferenças genéticas e práticas agrícolas (SANCHEZ-CASTILLO et al., 1998; HARDISSON, et al., 2001; OLIVARES, et al., 2004). Esses fatores podem ter contribuído para as diferenças encontradas entre os resultados do presente estudo e as referências consultadas. Constatou-se, ainda, ser esse o primeiro registro na literatura a cerca do conteúdo de vários minerais em algumas frutas tropicais, como murici, serigüela e umbu. Esses resultados, portanto, apresentam novas informações, importantes para a elaboração e atualização de tabelas com dados de frutas consumidas no Brasil.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações dos minerais e seus níveis de significância são apresentados na **Tabela 24**. Valores elevados de correlações

foram observados ( $P < 0,001$ ) entre o K e os minerais P, Co e Fe, assim como entre Co e Fe. Correlações menores ( $P < 0,01$ ) também foram observadas, por exemplo, entre os elementos Na e Mg, entre K e Ni, entre Ca e Co, entre P e Co, Fe e Ni e entre Fe e Se. Verificou-se que o Se apresentou correlação significativa com quase todos os elementos testados, à exceção de Mg, Cu e Zn. Por outro lado, Mn e Zn não apresentaram correlação significativa ( $P > 0,05$ ) com nenhum dos elementos testados, enquanto o Na apresentou-se quase independente, mostrando correlação significativa somente com o Mg e Se, fato também observado por Leterme et al. (2006), em um estudo com conteúdo mineral de frutas tropicais, onde não verificou correlação entre o sódio e outros 10 minerais testados (Ca, P, K, Mg, Cl, S, Mn, Zn, Fe e Cu). Entretanto, raras são as informações disponíveis na literatura sobre essas correlações em frutas.

**Tabela 24** – Correlação linear (r) entre concentrações de elementos nas frutas tropicais do Nordeste Brasileiro e nível de significância de correlação de acordo com análise de Pearson

	Na	K	Ca	Mg	P	Co	Fe	Ni	Cu	Mn	Zn
<b>K</b>	0,15 <sup>NS</sup>										
<b>Ca</b>	0,30 <sup>NS</sup>	0,64*									
<b>Mg</b>	0,69**	0,52 <sup>NS</sup>	0,40 <sup>NS</sup>								
<b>P</b>	-0,12 <sup>NS</sup>	0,83***	0,44 <sup>NS</sup>	0,21 <sup>NS</sup>							
<b>Co</b>	0,36 <sup>NS</sup>	0,94***	0,76**	0,68*	0,76**						
<b>Fe</b>	0,28 <sup>NS</sup>	0,85***	0,51 <sup>NS</sup>	0,70**	0,79**	0,91***					
<b>Ni</b>	-0,01 <sup>NS</sup>	0,77**	0,50 <sup>NS</sup>	0,29 <sup>NS</sup>	0,76**	0,76**	0,80**				
<b>Cu</b>	-0,16 <sup>NS</sup>	0,77**	0,16 <sup>NS</sup>	0,24 <sup>NS</sup>	0,70**	0,59*	0,71**	0,71**			
<b>Mn</b>	-0,25 <sup>NS</sup>	-0,43 <sup>NS</sup>	-0,34 <sup>NS</sup>	-0,37 <sup>NS</sup>	-0,34 <sup>NS</sup>	-0,37 <sup>NS</sup>	-0,15 <sup>NS</sup>	0,23 <sup>NS</sup>	-0,13 <sup>NS</sup>		
<b>Zn</b>	-0,28 <sup>NS</sup>	-0,16 <sup>NS</sup>	-0,43 <sup>NS</sup>	-0,29 <sup>NS</sup>	0,03 <sup>NS</sup>	-0,23 <sup>NS</sup>	-0,03 <sup>NS</sup>	-0,05 <sup>NS</sup>	0,24 <sup>NS</sup>	-0,09 <sup>NS</sup>	
<b>Se</b>	0,57*	0,68*	0,54*	0,48 <sup>NS</sup>	0,62*	0,78**	0,73**	0,71**	0,41 <sup>NS</sup>	-0,11 <sup>NS</sup>	-0,22 <sup>NS</sup>

NS = não significativo;

\* significativo ao nível de 5 % de probabilidade ( $P < 0,05$ );

\*\* significativo ao nível de 1 % de probabilidade ( $P < 0,01$ );

\*\*\* significativo ao nível de 0,1 % de probabilidade ( $P < 0,001$ )

# Capítulo 5



## Parte Experimental



## 5 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Coleta e identificação do material botânico

Para realização do estudo fitoquímico deste trabalho foram utilizados frutos frescos de três diferentes espécies frutíferas, coletados em pomares localizados nos municípios de Guaramiranga e Cascavel, ambos no estado do Ceará. As espécies foram taxonomicamente identificadas pelo Prof. Dr. Edson Paula Nunes e suas exsiccatas encontram-se depositadas no Herbário Prisco Beserra da Universidade Federal do Ceará.

A relação das plantas investigadas está descrita na **Tabela 25**, indicando o número de registro, local e período de coleta.

**Tabela 25** – Relação das espécies estudadas com nº da exsicata, local e período da coleta

Espécie	Nº da exsicata	Local de coleta	Período
<i>Byrsonima crassifolia</i> (L.) Kunth	38.699	Cascavel-Ceará	Outubro/2006
<i>Manilkara zapota</i> (L.) P. Royen	34.779	Guaramiranga-Ceará	Julho/2004
<i>Spondias tuberosa</i> Arruda Câmara	38.700	Guaramiranga-Ceará	Setembro/2005

## 5.2 Métodos Cromatográficos

### 5.2.1 Cromatografia de Adsorção em Coluna (CC)

As cromatografias de adsorção em coluna foram realizadas utilizando-se gel de sílica com granulometria de 70-230 mesh, de marca Vetec (cromatografia gravitacional), 230-400 mesh da Merck (cromatografia sob pressão) e Sephadex LH-20 (cromatografia por exclusão molecular). O comprimento e o diâmetro das colunas variaram de acordo com as alíquotas das amostras a serem cromatografadas e com as quantidades de sílica empregadas. Na eluição foram utilizados solventes como éter de petróleo, hexano, diclorometano clorofórmio, acetato de etila, acetona e metanol, puros ou em misturas binárias, com gradiente crescente de polaridade. Todos eram de qualidade P.A. da marca Synth ou Vetec.

### 5.2.2 Cromatografia de Camada Delgada (CCD)

Em cromatografia de camada delgada (CCD), foram utilizadas placas de vidro nas dimensões de 10 x 5 cm, revestidas em uma das faces por gel de sílica da marca Vetec, código 1094. Também se utilizaram cromatoplacas de gel de sílica 60 ( $\varnothing$  2-25  $\mu$ m) sobre alumínio da Merck, com indicador de fluorescência na faixa de 254 nm.

As substâncias foram reveladas através de radiação ultravioleta (UV) em dois comprimentos de onda (254 nm, 365 nm), emitidas por lâmpada modelo UVSL-25 da Mineral Light e/ou pulverização com solução de vanilina (0,5 g) em ácido perclórico 0,75 M (100 mL) e etanol (100 mL), seguida de aquecimento em estufa ( $\approx$  100 °C), por cerca de 5 minutos.

Os extratos e as frações das colunas cromatográficas foram concentrados, sob pressão reduzida, em evaporador rotatório Heidolph-Laborota 4000.

### 5.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar média do polímero isolada dos frutos de *Manilkara zapota* (SA-1) foi estimada através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), utilizando um sistema

---

cromatográfico tipo HPLC da Shimadzu, constituído de uma bomba modelo LC-10AD funcionando isocraticamente com um detector de índice de refração, modelo RID-6A, ambos da Shimadzu. Foram utilizadas uma pré-coluna (7,80 x 50 mm) e duas colunas em série da Phenomenex, do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5 e 5U com 7,8 x 300 mm cada, ambas empacotadas com o copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). A fase móvel empregada foi tolueno, previamente desgaseificado sob irradiação ultra-sônica e vácuo, mantendo um fluxo de 1 mL/min a 25 °C. As soluções dos padrões de poliestireno, bem como da amostra, foram filtradas em membranas de teflon com porosidade de 0,50 µm da marca Aldrich. O volume injetado da amostra com concentração de 0,4 % foi de 50 µL. A curva de calibração foi construída utilizando padrões de poliestireno (SHODEX-SHOWA DENKO) com massa molar (M), variando de  $1,13 \times 10^3$  a  $1,01 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>.

### 5.3 Métodos Físicos

#### 5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro PERKIM-ELMER, modelo FT-IR Spectrum 1000. Para análise das amostras sólidas utilizaram-se pastilhas de brometo de potássio (KBr) e, quando solúveis em  $\text{CHCl}_3$ , cloreto de sódio (NaCl).

#### 5.3.2 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ) e de Carbono-13 (RMN $^{13}\text{C}$ )

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  unidimensionais e bidimensionais foram realizados no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) da Universidade Federal do Ceará, utilizando-se espectrômetros Bruker modelo Avance DPX-300 e modelo Avance DRX-500, que operam na frequência do hidrogênio a 300 MHz e 500 MHz e na frequência do carbono a 75 MHz e 125 MHz, respectivamente.

Os solventes deuterados utilizados nas dissoluções das amostras para a obtenção dos espectros foram: clorofórmio ( $\text{CDCl}_3$ ), piridina ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N-d}_5$ ) e metanol ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

As multiplicidades das bandas de absorção dos hidrogênios nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram indicadas segundo a convenção: s (singleto), sl (singleto largo), d (duplete), dl (duplete largo), dd (duplo duplete), t (tripleto), q (quarteto) e m (multiplete).

Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  pelos picos dos hidrogênios pertencentes às moléculas residuais não deuteradas do solvente deuterado: clorofórmio ( $\delta_{\text{H}}$  7,27), metanol ( $\delta_{\text{H}}$  4,87 e 3,31) e piridina ( $\delta_{\text{H}}$  8,74; 7,58 e 7,22). Para os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB, os deslocamentos químicos foram referenciados pelos picos dos carbonos-13 do solvente: clorofórmio ( $\delta_{\text{C}}$  77,23), metanol ( $\delta_{\text{C}}$  49,15) e piridina ( $\delta_{\text{C}}$  150,35; 135,91 e 123,87) contendo tetrametil-silano (TMS) como padrão interno.

O padrão de hidrogenação dos carbonos em RMN  $^{13}\text{C}$ -BB foi determinado através da técnica DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) com ângulo de

---

nutação de  $135^\circ$  (CH e  $\text{CH}_3$  com amplitudes em oposição ao  $\text{CH}_2$ ). Os carbonos não hidrogenados foram caracterizados pela subtração dos sinais do espectro da técnica RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT  $135^\circ$  pelos sinais do espectro da técnica RMN  $^{13}\text{C}$ -BB.

### 5.3.3 Espectrometria de Massas (EM)

Os espectros de massas dos ésteres metílicos foram obtidos em espectrômetro QP5050A da SHIMADZU com impacto eletrônico de 70 eV, acoplado ao cromatógrafo gás-líquido modelo CG 17A provido de coluna capilar OV-5 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e um filme de 0,25  $\mu\text{m}$ , utilizando um gradiente de temperatura de 1  $^\circ\text{C}/\text{min}$  de 80 a 280  $^\circ\text{C}$ , sendo a temperatura do injetor de 280  $^\circ\text{C}$ . No caso das substâncias isoladas, os espectros de massas foram obtidos por inserção direta.

### 5.3.4 Pontos de Fusão

A determinação dos pontos de fusão foi realizada em um aparelho Mettler, com placa aquecedora, modelo FP90/FP82HT, a uma velocidade de aquecimento de 2  $^\circ\text{C}/\text{min}$ .



#### 5.4 Isolamento dos constituintes químicos fixos dos frutos de *Manilkara zapota* (sapoti)

##### 5.4.1 Obtenção dos extratos éter de petróleo, acetato de etila e isolamento de SA-1

De frutos frescos e maduros de *Manilkara zapota* (1,35 Kg), depois de lavados com água destilada, foram retiradas cascas e sementes para separação da polpa (960,30 g), a qual foi em seguida triturada, homogeneizada e submetida a várias extrações com éter de petróleo a frio por 5 dias. Na solução obtida, observou-se a formação de um precipitado que, após filtração sob pressão reduzida, resultou em um sólido branco e sua solução sobrenadante. Este sólido branco foi purificado através do processo de recristalização com acetona, levando ao isolamento da substância codificada como SA-1 (540,0 mg), cuja elucidação estrutural encontra-se descrita na pág. 71. A solução sobrenadante foi concentrada por destilação do solvente sob pressão reduzida, resultando no restante do extrato éter de petróleo (19,20 g). A torta resultante foi submetida à extração exaustiva a frio com acetato de etila, por 7 dias, produzindo 48,10 g do respectivo extrato. O Fluxograma 1 (pág. 188) ilustra o procedimento realizado.

##### 5.4.2 Tratamento cromatográfico dos extratos éter de petróleo e acetato de etila: isolamento de SA-2, SA-3 e SA-4

O extrato éter de petróleo foi submetido a uma coluna cromatográfica empregando gel de sílica como adsorvente e, como eluente, éter de petróleo, mistura éter de petróleo/clorofórmio (9:1 a 1:9), clorofórmio, mistura clorofórmio/acetato de etila (9:1, 7:3, 1:1, 3:7) e acetato de etila. Foi coletado um total de 68 frações de 30 mL que, depois de comparadas por CCD, foram reunidas de acordo com suas similaridades, resumindo-se em 12 frações (F1 – F12). A fração F-2, obtida por eluição com éter de petróleo/clorofórmio 7:3, mostrou ser constituída por uma substância pura, com aspecto de um sólido branco, amorfo, solúvel em clorofórmio, denominada SA-2 (161,0 mg). Seus dados espectrométricos encontram-se descritos na pág. 78 (item 4.1.1.2). A fração F-3 (120,3 mg) obtida por eluição com éter de petróleo/clorofórmio 6:4 foi novamente submetida à cromatografia em gel de sílica empregando os solventes hexano, hexano/acetato de etila e acetato de etila, cujo gradiente de polaridade foi aumentado gradativamente de 10 %, até atingir acetato de etila

puro, obtendo-se 90 frações de 10 mL. As frações 42 a 45, obtidas por eluição com hexano/acetato de etila 1:1, forneceram 50,1 mg de um sólido branco amorfo, solúvel em clorofórmio, codificado como **SA-3 (Fluxograma 1, pág. 188)**, cuja elucidação estrutural encontra-se descrita na pág. 86.

O extrato acetato de etila (48,10 g) foi submetido à cromatografia em gel de sílica empregando os eluentes hexano, mistura hexano/acetato de etila (9:1 a 1:9), acetato de etila, mistura acetato de etila/metanol (9:1, 8:2, 7:3, 6:4) e metanol, obtendo-se 105 frações de 10 mL cada. Após monitoramento em CCD, as frações 25 a 48, obtidas por eluição com hexano/acetato de etila 1:9, foram reunidas e o material resultante (153,1 mg) foi submetido à cromatografia flash, utilizando como eluente éter de petróleo/clorofórmio (7:3), obtendo-se 30 frações de 25 mL. As frações 14 a 20, após análise por CCD, foram reagrupadas (102,2 mg) e submetidas a novo tratamento cromatográfico com gel de sílica, utilizando os solventes clorofórmio, mistura clorofórmio/acetato de etila (9:1, 7:3, 1:1, 3:7) e acetato de etila. A fração eluída com clorofórmio/acetato de etila 3:7 foi recristalizada com metanol, resultando no isolamento de um sólido branco amorfo, solúvel em clorofórmio, denominado **SA-4 (63,5 mg) (Fluxograma 1 (pág. 188))**. A elucidação estrutural deste metabólito especial encontra-se descrita na pág. 91.

#### 5.4.3 Obtenção do extrato etanólico e isolamento de **SA-5** e **SA-6**

Objetivando principalmente o isolamento dos constituintes mais polares, tomou-se cerca de 15 Kg de frutos frescos e maduros de *Manilkara zapota* (sapoti). Esses foram lavados com água destilada, retiradas cascas e sementes para obtenção da polpa (10,42 Kg), a qual foi homogeneizada e submetida a várias extrações com etanol a temperatura ambiente, durante 10 dias. O extrato assim obtido foi concentrado por destilação do solvente sob pressão reduzida e deixado em banho-maria por vários dias para eliminação de todo o solvente, resultando em 1,14 Kg de extrato etanólico, o qual foi dividido em duas porções: extrato etanólico I (500,60 g) e extrato etanólico II (646,20 g).

O extrato etanólico I foi submetido a um processo de partição líquido-líquido, onde o material foi dissolvido na mistura etanol/água (2:8) e transferido para um funil de separação. A solução hidroalcoólica foi extraída cinco vezes consecutivas, com 100 mL dos solventes hexano, diclorometano, acetato de etila e n-butanol, um de cada vez, obedecendo à ordem de polaridade. As frações obtidas para cada solvente foram reunidas, secas com sulfato

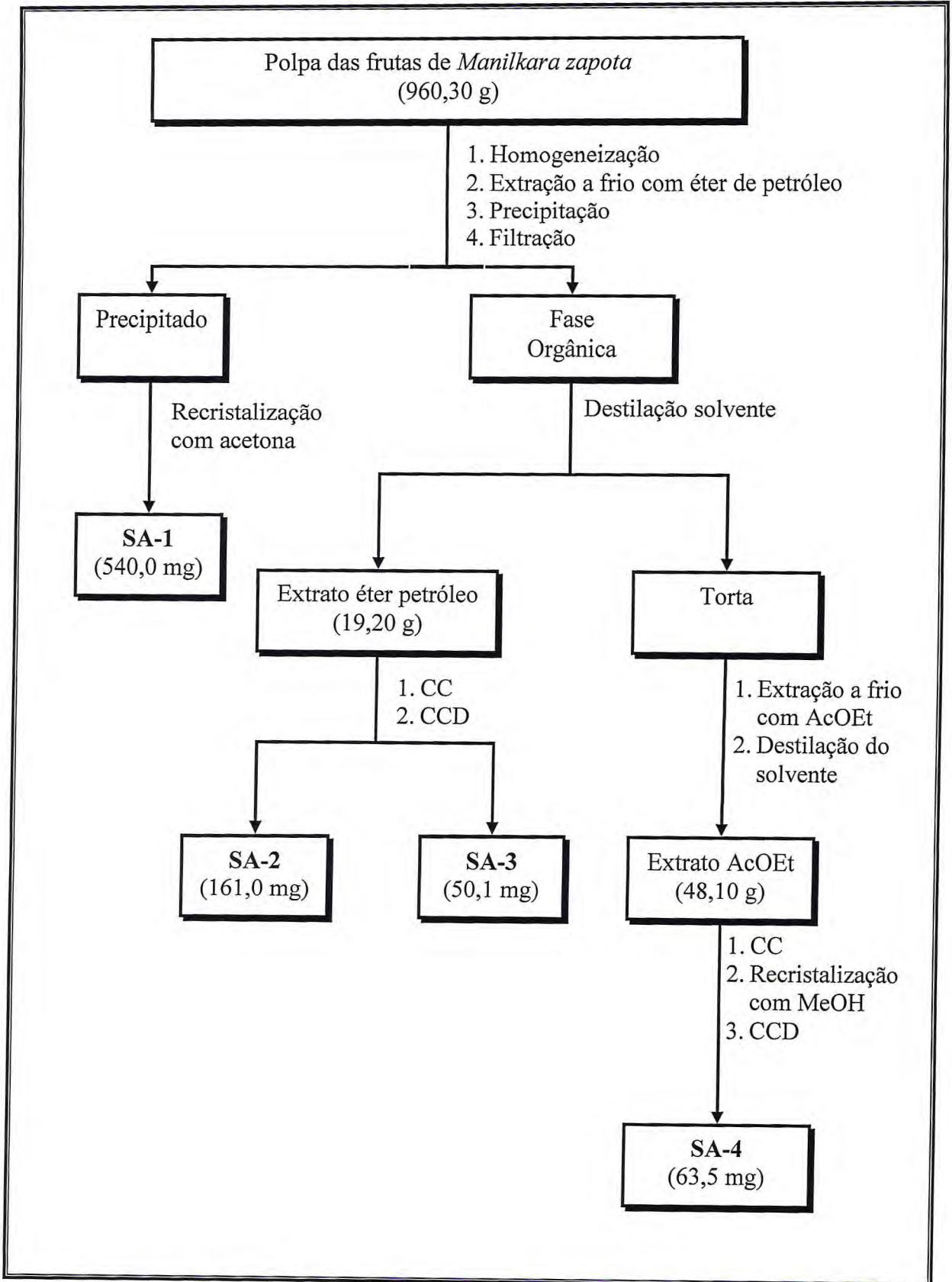
de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), filtradas e concentradas sob pressão reduzida, fornecendo as frações hexânica (30,50 g), diclorometânica (40,20 g), acetato de etila (14,50 g) e n-butanol (150,30 g). A fração aquosa resultante foi liofilizada e completada sua purificação através de recristalizações sucessivas em metanol e acetona, conduzindo ao isolamento dos cristais amarelados da substância denominada de **SA-5** (3,10g). O **Fluxograma 2** (pág. 189) mostra o procedimento realizado. Os dados espectrométricos de **SA-5** encontram-se descritos na pág. 102.

O extrato etanólico II foi submetido a uma coluna cromatográfica empregando gel de sílica como adsorvente e, como eluentes, hexano, mistura hexano/diclorometano (9:1 a 1:9), diclorometano, mistura diclorometano/acetato de etila (9:1, 7:3, 1:1, 3:7), acetato de etila, mistura acetato de etila/metanol (7:3, 1:1, 3:7) e metanol. Foi coletado um total de 120 frações de 20 mL, que após monitoramento por CCD, foram reunidas em 15 frações (F1 – F15), de acordo com suas similaridades. A fração F-4 (230,2 mg), obtida por eluição com hexano/diclorometano 1:1, foi sujeita a novo fracionamento cromatográfico, utilizando como eluentes hexano, diclorometano, acetato de etila e suas misturas binárias, cujo gradiente de polaridade foi aumentado gradativamente de 10 %, até atingir acetato de etila. As frações obtidas com hexano/diclorometano 1:9 forneceram 68,0 mg de uma substância pura codificada como **SA-6** (**Fluxograma 2** (pág. 189), cuja elucidação estrutural está apresentada na pág. 113.

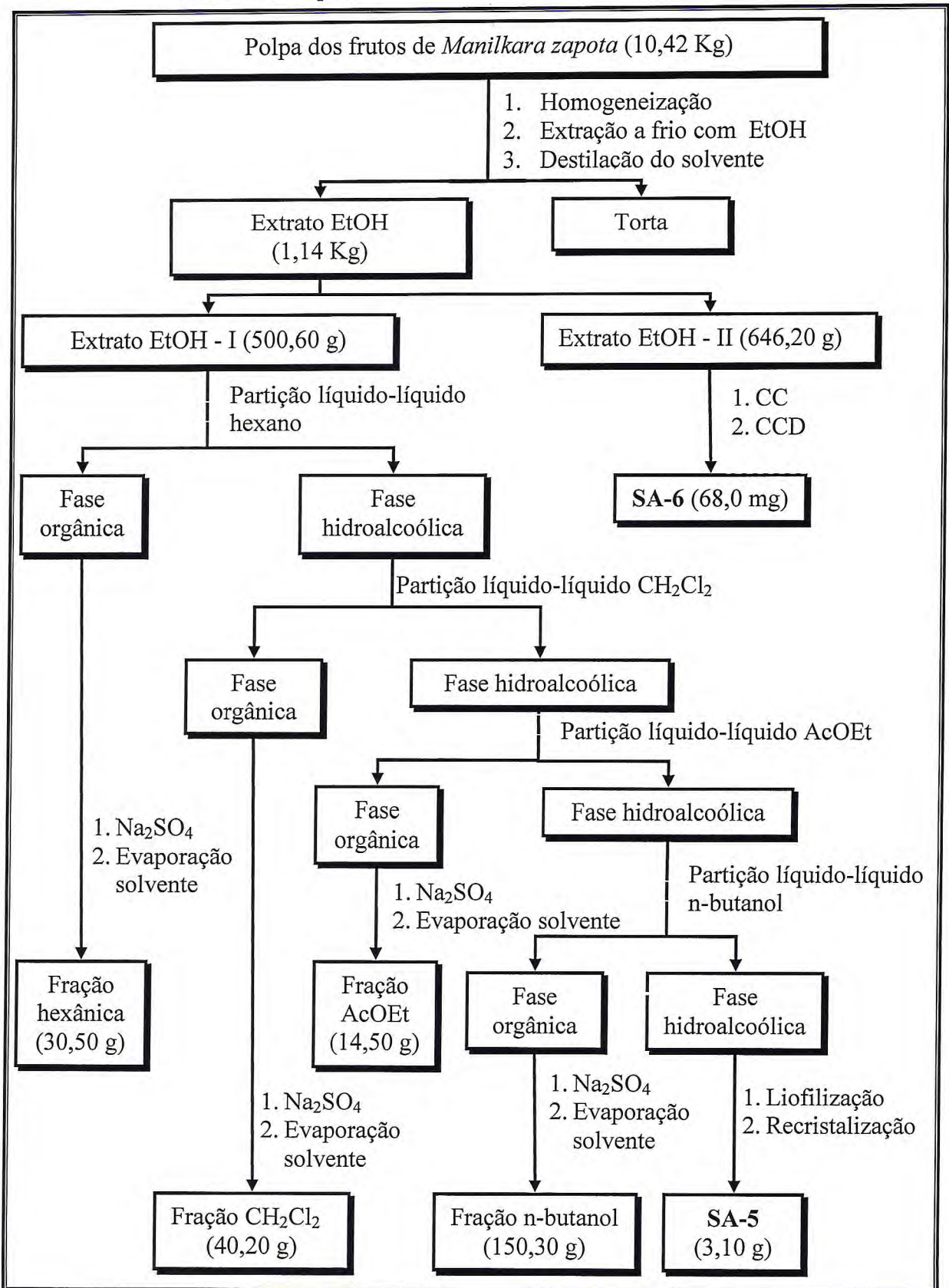
#### 5.4.4 Tratamento cromatográfico dos insaponificáveis da fração hexânica e isolamento do constituinte químico **SA-7**

O material insaponificável (1,21 g) obtido da fração hexânica da polpa de *M. zapota*, após retirada dos ácidos graxos (item 5.8, pág. 196), foi submetido a fracionamento cromatográfico em gel de sílica empregando os solventes hexano, mistura hexano/acetato de etila (9:1, 8:2, 1:1, 3:7) e acetato de etila. Desse processo cromatográfico foram obtidas 80 frações de 10 mL que, após análise por CCD, foram agrupadas de acordo com suas semelhanças. As frações 35-41 obtidas da eleuição com hexano/acetato de etila 1:1, após lavagem com metanol, resultaram no isolamento do um sólido branco, solúvel em clorofórmio, denominado **SA-7** (20,1 mg). Seus dados espectrométricos encontram-se descritos na pág. 117.

**Fluxograma 1** – Isolamento de SA-1, SA-2, SA-3 e SA-4 da polpa dos frutos de *Manilkara zapota*



**Fluxograma 2** – Isolamento de SA-5 e SA-6 do extrato etanólico da polpa dos frutos de *Manilkara zapota*



## 5.5 Isolamento dos constituintes químicos fixos dos frutos de *Spondias tuberosa* (umbu)

### 5.5.1 Obtenção do extrato acetato de etila e isolamento de **CJ-1, CJ-2 e CJ-3**

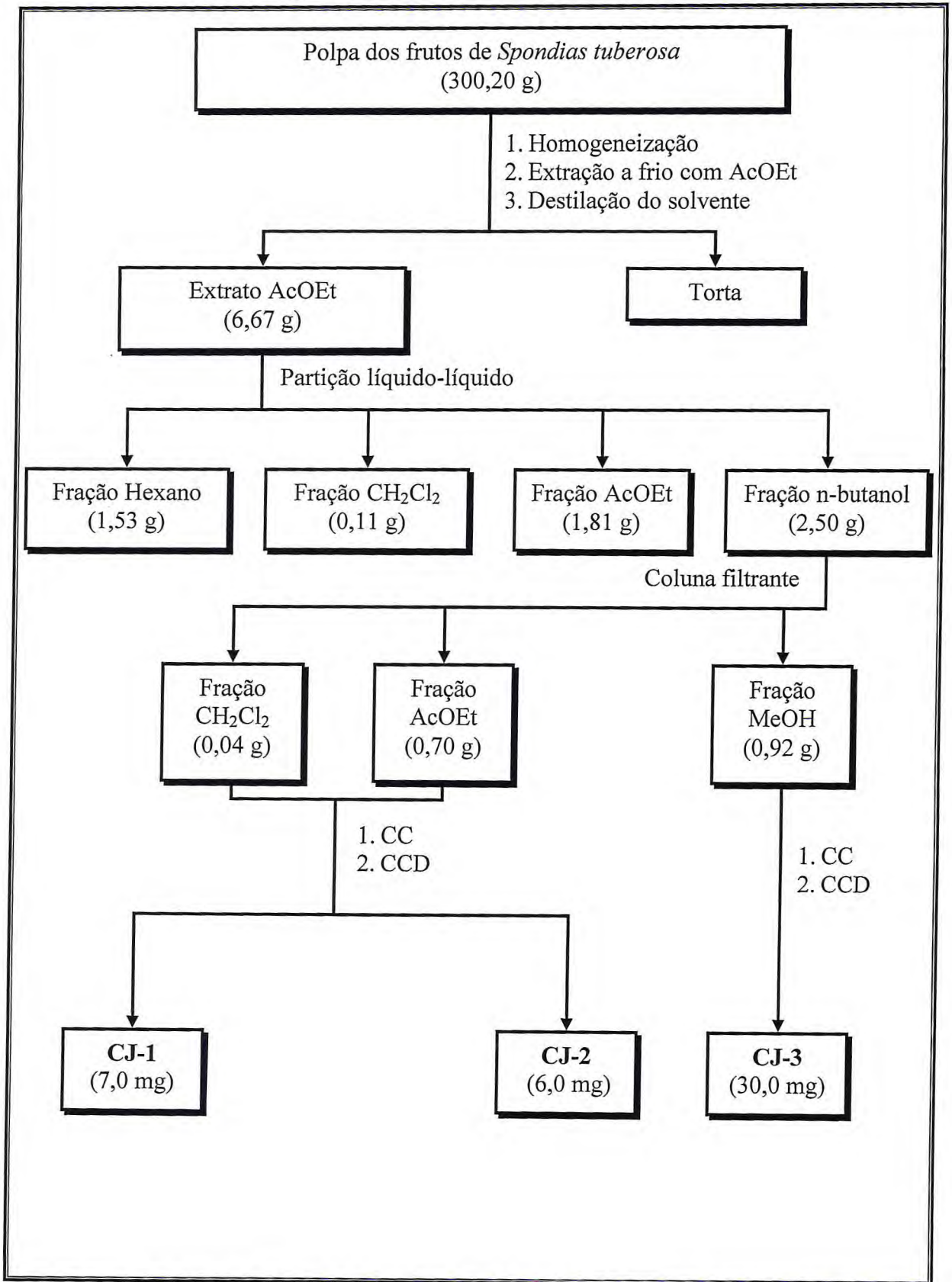
Os frutos frescos e maduros de *Spondias tuberosa* (354,34 g), depois de lavados com água destilada, foram processados manualmente para separação da polpa (300,20 g), a qual foi em seguida homogeneizada e submetida a várias extrações com acetato de etila a frio, por cinco dias. O extrato acetato de etila resultante, após evaporação do solvente sob pressão reduzida (6,67 g), foi submetido a um processo de partição líquido-líquido em funil de separação, no qual foi extraído cinco vezes consecutivas com 100 mL de hexano, seguido de diclorometano, acetato de etila e n-butanol, de acordo com ordem crescente de polaridade.

As porções obtidas para cada solvente, após secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, filtradas e concentradas sob pressão reduzida, renderam as frações hexânica (1,53 g), diclorometânica (0,11 g), acetato de etila (1,81 g) e n-butanol (2,50 g). A fração n-butanol foi adsorvida em gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e submetida à coluna filtrante rápida sob pressão reduzida, utilizando os eluentes diclorometano, acetato de etila e metanol.

As frações obtidas com diclorometano (0,04 g) e acetato (0,70 g), após monitoramento por CCD, foram reunidas e sua purificação foi completada através de coluna cromatográfica de gel de sílica, procedendo-se eluições sucessivas com hexano, acetato de etila e metanol, cujo gradiente de polaridade foi aumentado gradativamente de 10 %, até atingir metanol. Foram obtidas 110 frações de 20 mL que, após análise por CCD, foram reagrupadas em 14 frações (F1 - F14), de acordo com suas semelhanças. A fração F-6 eluída com hexano/acetato de etila 1:1 (130,5 mg) foi submetida a novo tratamento cromatográfico em gel de sílica e os solventes clorofórmio, mistura clorofórmio/acetato de etila (9:1 a 1:9), acetato de etila, mistura acetato de etila/metanol (7:3, 1:1, 3:7) e metanol, fornecendo 80 subfrações de 10 mL. A subfração obtida com o eluente clorofórmio/acetato de etila 8:2 (85,0 mg) foi recromatografada em gel de sílica, utilizando-se os mesmos eluentes anteriores, resultando no isolamento do composto **CJ-01** (7,0 mg), por eluição com clorofórmio/acetato (9:1). A subfração obtida por eluição com clorofórmio/acetato de etila 2:8 (40,0 mg), após sucessivas cromatografias usando-se Sephadex LH-20 e metanol como eluente, forneceu a mistura binária codificada como **CJ-02** (6,0 mg). O **Fluxograma 3** (pág. 192) mostra o procedimento realizado para o isolamento de **CJ-01 e CJ-02**.

A fração n-butanol obtida da partição do extrato acetato da polpa do umbu, após passar por coluna filtrante rápida e evaporação do solvente sob pressão reduzida, resultou na ação metanólica (0,92 g). Esta foi então submetida à cromatografia em gel de sílica, usando como eluentes hexano, acetato de etila, metanol e suas misturas binárias com polaridades crescentes, obtendo-se 105 frações de 10 mL. Após monitoramento em CCD, as frações 69 a 80, obtidas por eluição com acetato de etila/metanol 6:4, foram reunidas e o material resultante (153,5 mg) foi sujeito a nova cromatografia com os mesmos eluentes. A fração eluída com acetato/metanol 1:1 (45,0 mg) foi submetida a coluna cromatográfica, utilizando-se Sephadex LH-20 como suporte e metanol como eluente, resultando no isolamento da substância pura denominada **CJ-3** (30,0 mg) (**Fluxograma 3** (pág. 192)). A descrição da elucidação estrutural de **CJ-01**, **CJ-02** e **CJ-03** encontram-se na pág. 124, 129, 134, respectivamente.

**Fluxograma 3** – Isolamento de CJ-1, CJ-2 e CJ-3 a partir do extrato acetato de etila dos frutos de *Spondias tuberosa*





## 5.6 Isolamento dos constituintes químicos fixos dos frutos de *Byrsonima crassifolia* (murici)

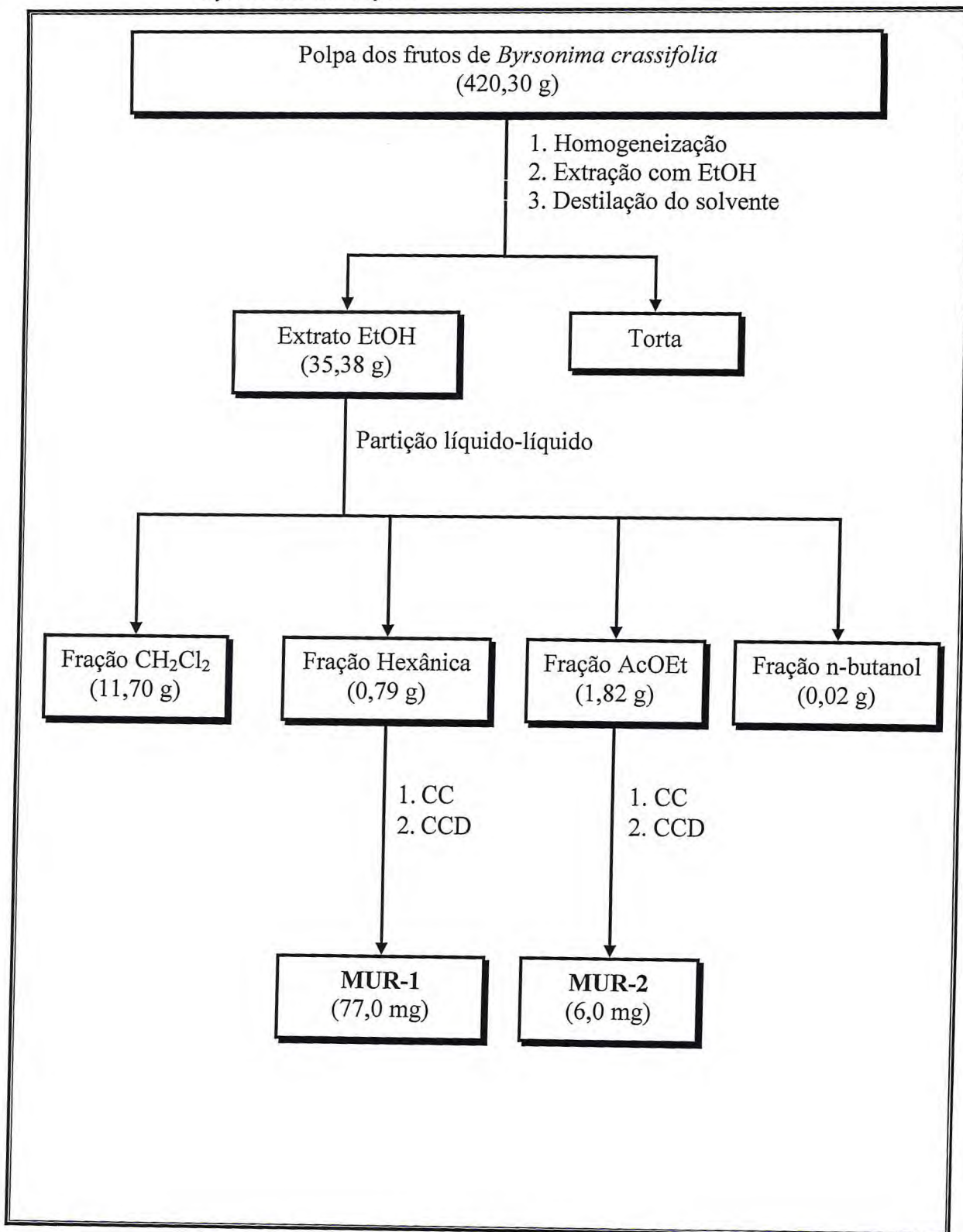
### 5.6.1 Obtenção do extrato etanólico e isolamento de MUR-1 e MUR-2

Os frutos frescos e maduros de *Byrsonima crassifolia* (593,10 g) foram inicialmente processados para separação da polpa (420,30 g), que, em seguida, foi homogeneizada e submetida a várias extrações com etanol a frio, por cinco dias. A concentração do solvente sob pressão reduzida resultou na obtenção do respectivo extrato (35,38 g), que foi solubilizado em mistura etanol/água (1:9) e, em funil de separação, exaustivamente particionado com hexano, rendendo a fração hexânica (0,79 g). A solução hidroalcoólica resultante foi novamente particionada exaustivamente com diclorometano, acetato de etila e n-butanol, um de cada vez, rendendo as frações diclorometânica (11,70 g), acetato de etila (1,82 g) e n-butanol (0,02 g).

A fração hexânica resultante foi submetida à coluna cromatográfica sobre gel de sílica, eluída com hexano, misturas hexano/diclorometano, diclorometano/acetato de etila e acetato de etila/metanol com gradiente crescente de polaridade. Foram coletadas 105 frações de 20 mL que, depois de comparadas por CCD, foram reunidas de acordo com suas similaridades. Da fração obtida com diclorometano/acetato, na proporção 9:1, resultou um sólido branco denominado **MUR-1** (77,0 mg).

A fração acetato de etila resultante da partição líquido-líquido do extrato etanólico foi submetido à cromatografia, empregando gel de sílica como adsorvente e, como eluente, hexano, mistura hexano/clorofórmio (9:1 a 1:9), clorofórmio, mistura clorofórmio/acetato de etila (9:1, 7:3, 1:1, 3:7), acetato de etila e mistura acetato de etila/metanol (7:3, 1:1), obtendo-se 112 frações de 10 mL. As frações obtidas por eluição com acetato de etila (100 %), após análise por CCD, foram reunidas (40,6 mg) e submetidas à permeação com Sephadex LH-20 em sistema isocrático, utilizando metanol como eluente. Esse processo de cromatografia por exclusão molecular em Sephadex foi realizado mais duas vezes, resultando no isolamento de um sólido puro amarelo, codificado como **MUR-2** (6,0 mg). O **Fluxograma 4** (pág. 194) resume os procedimentos experimentais realizados para obtenção do extrato etanólico e das substâncias isoladas dos frutos de *B. crassifolia*. As descrições das elucidções estruturais dos metabólitos especiais codificados como **MUR-1** e **MUR-2** estão apresentadas nas págs. 135 e 146, respectivamente.

**Fluxograma 4** - Isolamento de MUR-1 e MUR-2 a partir do extrato etanólico dos frutos de *Byrsonima crassifolia*



## 5.7 Preparação de derivados

### 5.7.1 Reação de acetilação de SA-5

Colocou-se em um balão de fundo redondo 112,3 mg (0,685 mmol) de SA-5, 3 mL de uma solução de anidrido acético/piridina 2:1 e traços do catalisador DMAP. Fechou-se bem o recipiente e o sistema foi deixado a temperatura ambiente, sob agitação magnética por 24 horas. Após a constatação da reação, por meio de análise em CCD, o material foi transferido para um funil de separação, no qual se adicionaram 6 mL de solução saturada de sulfato de cobre. Em seguida, realizou-se uma partição líquido-líquido com acetato de etila, desprezando-se a fase aquosa e lavando-se a fase orgânica (4 x 25 mL) com água destilada. O produto foi então seco com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrado sob pressão reduzida, fornecendo 226,0 mg (0,604 mmol) (88,50 % de rendimento) do derivado penta-acetilado SA-5Ac. A descrição dos seus dados espectrométricos encontram-se na pág. 109.

### 5.7.2 Reação de acetilação de MUR-1

A mistura binária codificada como MUR-1 (30,0 mg) foi submetida à reação de acetilação, seguindo a metodologia descrita anteriormente (item 5.7.1, pág. 195). Foram obtidos 29,7 mg (90,65 % de rendimento) de um sólido branco, amorfo, denominado MUR-1Ac, cujos dados espectrométricos encontram-se descritos na pág. 141.

## 5.8 Caracterização da composição química dos óleos fixos das polpas e das sementes de *Manilkara zapota* (sapoti), *Spondias tuberosa* (umbu) e *Byrsonima crassifolia* (murici)

### 5.8.1 Obtenção dos ácidos graxos livres das polpas e das sementes de sapoti, umbu e murici

Os frutos de sapoti, umbu e murici foram separados em polpas e sementes. As sementes foram secas ao sol, trituradas e pesadas. As sementes e as polpas, separadamente, foram submetidas à extração em sistema Soxhlet, empregando hexano como solvente, resultando nos extratos hexânicos (óleos fixos). Esses foram submetidos à saponificação e posteriormente à metilação. Para a saponificação, os extratos hexânicos foram dissolvidos em metanol, adicionado NaOH e mantidas sob agitação e refluxo durante 2 horas, conforme técnica usual (MATOS, 1997). Decorrido esse período, foram adicionados 25 mL de água destilada às misturas reacionais. Em seguida, fez-se uma extração utilizando porções de diclorometano (3 x 50 mL). As frações orgânicas foram reunidas, secas com sulfato de sódio anidro, filtradas e concentradas sob pressão reduzida, obtendo-se os insaponificáveis. A fase aquosa alcalina foi acidulada com HCl concentrado e, em seguida, extraída com diclorometano (3 x 50 mL). As frações orgânicas foram reunidas, lavadas com água destilada, secas com sulfato de sódio anidro e concentradas sob pressão reduzida, fornecendo os ácidos graxos livres (**Fluxograma 5**, pág. 198).

Cada amostra foi submetida à análise do teor de umidade de maneira convencional, usando uma alíquota da ordem de 2,0 g em estufa com temperatura controlada entre 105-110 °C. O processo foi repetido até obter-se peso constante.

Os dados referentes à obtenção dos extratos hexânicos (óleos), umidade e rendimento (calculado sobre o peso seco e peso úmido) dos óleos da polpa e semente de sapoti, umbu e murici encontram-se na **Tabela 26**.

**Tabela 26** – Dados referentes à obtenção dos extratos hexânicos (óleos), umidade e rendimento da polpa e semente de *M. zapota* (sapoti), *S. tuberosa* (umbu) e *B. crassifolia* (murici)

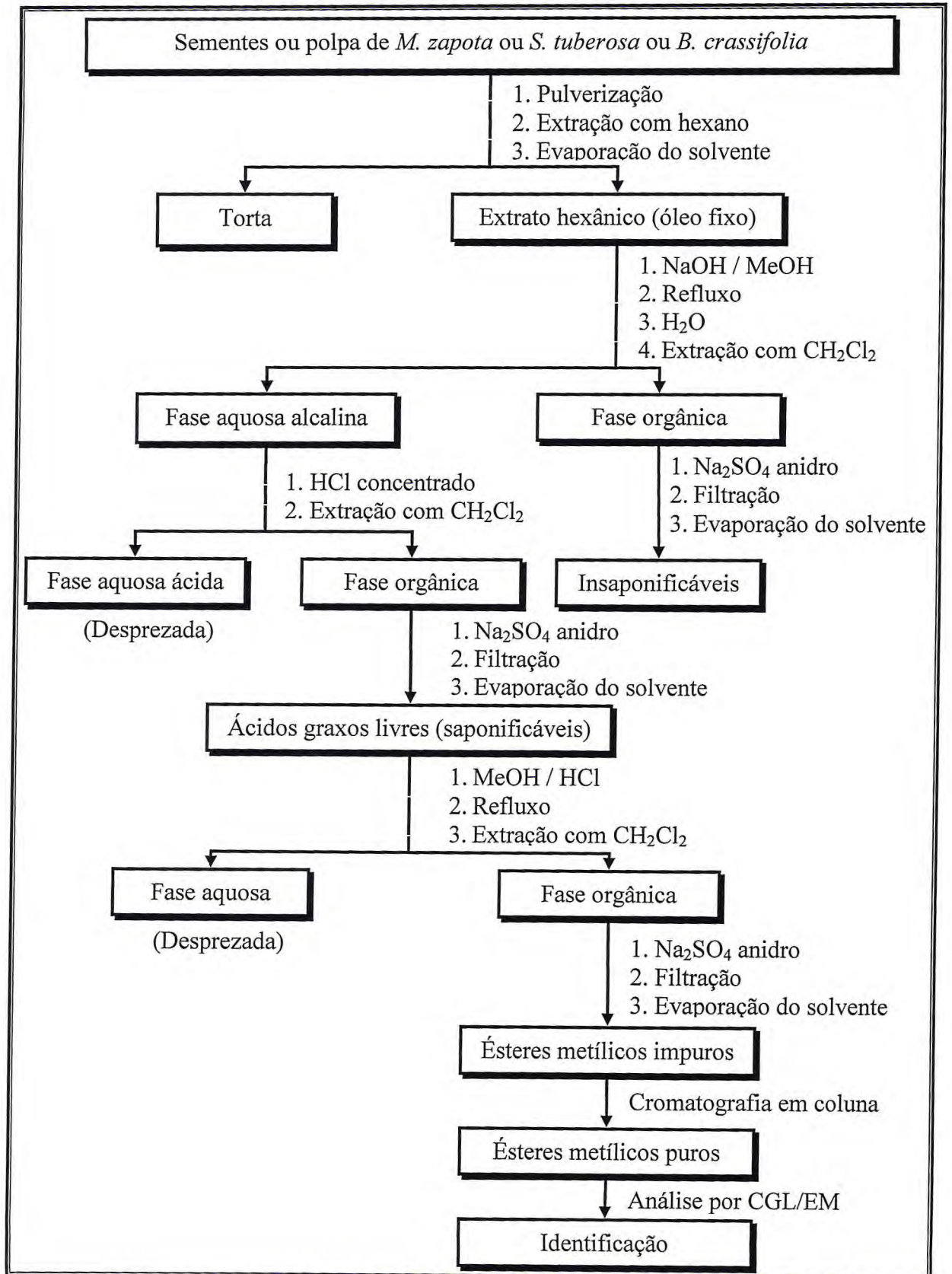
Material botânico		Peso do material botânico (g)	Umidade (%)	Peso do extrato hexânico (óleo) (g)	Rendimento (%)	
					amostra seca <sup>a</sup>	amostra úmida <sup>b</sup>
Sapoti	Polpa	2.409,00	68,81	2,03	0,27	0,08
	Semente	110,02	10,51	7,02	6,38	7,13
Umbu	Polpa	1.860,00	89,91	1,12	0,60	0,06
	Semente	146,34	7,50	0,97	0,66	0,72
Murici	Polpa	1.700,00	73,14	5,65	1,24	0,33
	Semente	310,00	9,02	9,78	3,47	3,15

<sup>a</sup> Rendimento calculado sobre peso seco<sup>b</sup> Rendimento calculado sobre peso úmido

### 5.8.2 Obtenção dos ésteres metílicos das polpas e das sementes de sapoti, umbu e murici

As misturas de ácidos graxos livres foram submetidas à reação de metilação, utilizando-se cerca de 20 mL de metanol e 0,5 mL de HCl concentrado. Após 2 horas sob refluxo, as misturas reacionais foram resfriadas a temperatura ambiente e extraídas com diclorometano (3 x 50 mL). As frações orgânicas foram secas com sulfato de sódio anidro, filtradas e concentradas sob vácuo, resultando nas misturas de ésteres metílicos impuros. Uma alíquota dessa fração foi submetida à cromatografia em gel de sílica, eluída com clorofórmio, obtendo-se um material constituído de uma mistura de ésteres metílicos puros, os quais foram então analisados por cromatografia gás-liquido acoplada a espectrômetro de massas (CGL-EM) (**Fluxograma 5**, pág. 198).

**Fluxograma 5** – Método de obtenção de óleo fixo, ácidos graxos livres e ésteres metílicos da fração lipídica das sementes ou polpa de *M. zapota* ou *S. tuberosa* ou *B. crassifolia*



A identificação dos ácidos graxos livres, através dos seus respectivos ésteres metílicos, encontra-se descrita na **Tabela 15** (pág. 154).

Os dados da quantidade de material utilizado para saponificação e da massa (g) de ácidos graxos livres e ésteres metílicos obtidos das porções lipídicas de sapoti, umbu e murici encontram-se na tabela abaixo (**Tabela 27**).

**Tabela 27** – Dados da quantidade de material utilizado para saponificação e da quantidade de ácidos graxos livres (g) e ésteres metílicos (g) obtidos das porções lipídicas de *M. zapota* (sapoti), *S. tuberosa* (umbu) e *B. crassifolia* (murici)

Material botânico		Alíquotas do óleo tomadas para análise (g)	NaOH (g)	MeOH (mL)	Ácidos graxos livres (g)	Ésteres metílicos (g)
Sapoti	Polpa	2,00	2,00	20	0,06	0,03
	Semente	2,00	2,00	20	0,91	0,89
Umbu	Polpa	0,98	1,00	12	0,49	0,21
	Semente	0,80	1,00	12	0,17	0,15
Murici	Polpa	2,00	2,00	20	1,20	1,14
	Semente	2,80	2,80	25	1,07	1,02

### 5.9 Atividade antioxidante dos extratos e substâncias isoladas dos frutos de *Byrsonima crassifolia*, *Manilkara zapota* e *Spondias tuberosa*

A atividade antioxidante dos extratos etanólicos e de todas as substâncias isoladas dos frutos de *B. crassifolia*, *M. zapota* e *S. tuberosa* foi averiguada pelo método de seqüestro do radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), utilizando-se metodologia semelhante à descrita por Hegazi e El Hady (2002). Para esse procedimento, foi preparada solução etanólica de DPPH (60 µM), de cor violeta intenso, e soluções com as amostras e padrões em três diferentes concentrações (1,00; 0,05 e 0,025 g/L) em etanol. Em uma cubeta de 3 mL foi adicionado 1 mL de DPPH e 1 mL de etanol e realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-vis (Micronal, Modelo B582), ajustando-se o comprimento de onda para 520 nm. Em seguida, colocou-se em outra cubeta 1 mL de amostra (em diferentes concentrações) e 1 mL de DPPH e fez-se uma segunda leitura, após 30 min de incubação da reação a temperatura ambiente, protegida da luz. Foi utilizado o mesmo procedimento com os padrões positivos de referência Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico) e ácido ascórbico (vitamina C). Observa-se o desaparecimento da coloração de DPPH na presença de substâncias antioxidantes.

A atividade antioxidante das amostras analisadas foi determinada através da sua capacidade de seqüestrar o radical DPPH e foi expressa em percentual de inibição (% PI) da oxidação, através do decaimento da absorbância da solução contendo a amostra, em relação a uma solução controle de DPPH sem amostra. O percentual de inibição (% PI) da oxidação é calculado usando-se a fórmula:

$$PI = \frac{A_{DPPH} - A_{amostra}}{A_{DPPH}} \times 100$$

Onde:

$A_{DPPH}$  = Absorbância inicial da solução de DPPH

$A_{amostra}$  = Absorbância final da amostra, decorridos 30 minutos

Os resultados das análises dos extratos e substâncias são mostrados na **Tabela 16** (pág. 164) e **Figura 114** (pág. 164).



## 5.10 Propriedades antioxidantes de frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro

### 5.10.1 Preparação das amostras

As onze frutas tropicais selecionadas para o estudo das propriedades antioxidantes estão relacionadas na **Tabela 17** (pág. 165).

As frutas frescas (cerca de 500 g de cada espécie) foram coletadas nas proximidades da cidade de Fortaleza–Ceará, nos meses de janeiro a março de 2006. Todas as frutas, exceto *Spondias purpurea* L. (serigüela) e *Spondias tuberosa* Arruda Camara (umbu) foram retiradas a pele. A parte comestível de cada fruta (cerca de 50 g) foi homogeneizada usando um blender e centrifugada a 15000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi recolhido, filtrado e analisado seu potencial antioxidante pelo método do DPPH ou ABTS. As polpas frescas foram usadas para análise de fenólicos totais, antocianinas totais, ácido ascórbico e teores de Zn e Se.

### 5.10.2 Determinação da atividade antioxidante usando os métodos do ABTS e DPPH

Para o método do ABTS o procedimento seguiu a metodologia descrita por Re et al. (1999), com algumas modificações. O cátion radical (ABTS•+) foi gerado através da reação de 5 mL de solução aquosa de ABTS (7 mM) e 88 µL de solução de persulfato de potássio a 140 mM (2,45 mM concentração final). A mistura permaneceu no escuro por 14 horas e, só depois, foi diluída com etanol, para obter absorvância de  $0,7 \pm 0,02$  a 734 nm, usando espectrofotômetro UV-vis (Micronal, modelo B582). Os extratos das frutas (30 µL) ou a substância tomada como referência (Trolox, vitamina C) reagiram com 3 mL da solução resultante do radical verde-azulado ABTS, sem a presença da luz. O decréscimo da absorvância a 734 nm foi medida depois de 6 min. A curva padrão foi linear entre 0-15 µM de Trolox (concentração final) e 0-20 mg de ácido ascórbico / 100 mL. Os resultados foram expressos como Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox (TEAC) em µM/g de amostra fresca e Capacidade Antioxidante Equivalente a Vitamina C (VCEAC) em mg/100g, no último caso por se tratar de alimentos, segundo Kuskoski et al. (2005).

A determinação de atividade antioxidante usando o radical DPPH foi realizada de acordo com o procedimento de Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), com pequenas

modificações, e seguindo metodologia similar ao do método ABTS descrito acima. A solução etanólica de DPPH (600  $\mu\text{M}$ ) foi diluída com etanol até obter absorvância de  $0,7 \pm 0,02$  unidades a 517 nm. Os extratos de frutas (30  $\mu\text{L}$ ) ou os padrões (Trolox, vitamina C) foram colocados para reagir com 3 mL da solução do radical DPPH, durante 30 min, no escuro. Em seguida, foi realizada a medida de absorvância a 517 nm. A curva padrão foi linear entre 0-20  $\mu\text{M}$  de Trolox e 0-20 mg de ácido ascórbico / 100 mL. Os resultados foram expressos em TEAC ( $\mu\text{M/g}$  de amostra fresca) e como VCEAC (mg/100mL). As atividades dos extratos foram avaliadas com no mínimo três concentrações diferentes e todos os testes foram realizados em triplicata.

Os resultados da determinação da atividade antioxidante pelos métodos do ABTS e DPPH são apresentados na **Tabela 19** (pág. 169).

#### 5.10.3 Determinação dos Fenólicos Totais (FT)

O conteúdo de fenólicos totais nas frutas foi determinado segundo o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu (ZIELINSKI; KOZLOWSKA, 2000), com pequenas modificações. As amostras (5 g) foram dissolvidas em 40 mL de água destilada (6:4 v/v) e, depois, colocadas em balão volumétrico de 100 mL, o qual foi aferido com água destilada e a solução filtrada. Em seguida, tomou-se 5 mL do filtrado, 5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu e 10 mL da solução saturada de carbonato de sódio e colocou-se em um balão volumétrico de 100 mL, aferindo-o com água destilada. Decorridos 60 min, a temperatura ambiente, a absorvância foi lida a 750 nm, usando espectrofotômetro UV-vis (Micronal, Modelo B582). Todas as determinações foram realizadas em triplicata e os valores calculados através de curva de calibração obtida com ácido gálico. Os resultados foram expressos como miligrama equivalente de ácido gálico (EAG) por 100 g de amostra fresca (**Tabela 18**, pág. 168).

#### 5.10.4 Determinação de Antocianinas Totais (AT)

Para a quantificação de antocianinas totais (AT), as polpas frescas das frutas (1 g) foram homogeneizadas com 30 mL de solução extratora (etanol-95 %:HCl-1,5M; 85:15, v/v). Em seguida, o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL, aferido o volume com etanol-HCl (1,5M) e estocado por cerca de 12 h a 4 °C. As amostras foram então filtradas e a absorvância medida em espectrofotômetro UV-vis a 535 nm (FRANCIS, 1982). O conteúdo de antocianinas totais foi calculado como mg/100g de amostra fresca (**Tabela 18**, pág. 168).

#### 5.10.5 Determinação de Ácido Ascórbico (AA)

O conteúdo de ácido ascórbico (AA) foi determinado usando método titulométrico de 2,6-diclorofenol indofenol (DCFI), descrito por Brasil (2005b). Devido à possibilidade de este método superestimar o conteúdo de AA, todos os extratos foram testados para interferentes, tais como substâncias básicas (usando indicador de pH azul de timol) e íons redutores como Fe(II), Sn(II) and Cu(II) (usando os indicadores azul de metileno e indigo de carmina) antes da determinação de AA, de acordo com AOAC (1990). Nenhum dos extratos indicou a presença dos interferentes, de modo que o método titulométrico pode ser aplicado para a determinação de AA em todas as frutas avaliadas. As amostras (5 g) foram diluídas com 40 mL de solução aquosa de ácido oxálico 4 %, e, em seguida, tituladas com solução padrão de 2,6-diclorofenol indofenol, até a obtenção de coloração rosa persistente. O resultado foi expresso mg/100g de massa fresca (**Tabela 18**, pág. 168).

#### 5.10.6 Determinação do conteúdo de Zn e Se

O procedimento experimental para a determinação dos teores dos minerais Zn e Se está descrito no item 5.11 (pág. 205), juntamente com os demais micro e macrominerais que foram avaliados nesse trabalho.

#### 5.10.7 Análises estatísticas

Os coeficientes de correlação foram determinados entre a concentração de antioxidantes de cada fruta e os conteúdos de fenólicos, antocianinas e ácido ascórbico. Para isso, foi utilizado o programa estatístico SAEG versão 9.1 (2007).

## 5.11 Avaliação de macro e microminerais nas frutas tropicais cultivadas no Nordeste Brasileiro

### 5.11.1 Tratamento das amostras

As amostras das frutas selecionadas (**Tabela 17**, pág. 165), depois de lavadas com água corrente e água destilada, foram secas à temperatura ambiente e submetidas a processo de extração das polpas, separando-as das cascas e sementes, à exceção de serigüela e umbu, nas quais a pele foi mantida. O material assim obtido para cada fruta (cerca de 2,5 g) foi então dessecado (105 °C) e mineralizado em solução digestora composta por ácido nítrico e ácido perclórico na proporção HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub> (3:1 v/v), conforme descrito por Silva (1999). As misturas foram adicionadas a tubos digestores, onde permaneceram durante toda noite a temperatura ambiente. Em seguida, a temperatura foi aumentada gradativamente por 12 horas, até 220 °C, utilizando bloco digestor (TECNAL modelo TE007D V), até redução de volume para aproximadamente 1,5 mL. Os tubos foram esfriados a temperatura ambiente e a solução transparente resultante foi filtrada, diluída com água deionizada para 50 mL e usada para análise dos minerais.

### 5.11.2 Determinações dos teores dos elementos minerais

Os macronutrientes (Ca e Mg) e os micronutrientes (Mn, Zn, Fe, Co Se e Ni) foram determinados quantitativamente por espectrometria de absorção atômica. Para os minerais Mn, Zn, Fe, Ca e Mg, foi utilizado um espectrômetro com chama, modelo ATOMICA-GBC 933 PLUS, calibrado em condições específicas de comprimento de onda, fenda e mistura dos gases para cada elemento. Na quantificação de Co, Se e Ni, utilizou-se um espectrômetro VARIAN, Modelo SpectrAA 220, com sistema de correção de fundo por efeito Zeeman longitudinal, equipado com forno de grafite como atomizador e lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação, seguindo o programa de aquecimento do tubo recomendado pelo fabricante. Para a construção das curvas de calibração, foram utilizadas ampolas de padrões para absorção atômica Merck, devidamente diluídas com água deionizada. Os macronutrientes Na e K foram analisados por fotometria de chama (ANALYSER, 910M), enquanto o P foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular (Método Azul de Molibdênio), utilizando um espectrofotômetro UV-visível (Micronal, modelo B582). Todas as análises

foram realizadas em triplicata. As condições operacionais das análises são sumarizadas na **Tabela 28**.

**Tabela 28** – Condições operacionais utilizadas para a determinação de minerais em frutos tropicais estudados

Elemento	Técnica	$\lambda_{nm}$	Faixa linear	Referências
Na	FC	589,0	-	AOAC (1990)
K	FC	766,5	-	AOAC (1990)
Ca	EAAC	422,7	1,0 - 5,0 mg.L <sup>-1</sup>	Welz (1999)
Mg	EAAC	285,2	0,1 - 0,5 mg.L <sup>-1</sup>	Welz (1999)
P	EAM	660,0	0,03 - 0,4 mg.L <sup>-1</sup>	Silva (1999)
Fe	EAAC	248,3	1,0 - 5,0 mg.L <sup>-1</sup>	Christian (2003)
Mn	EAAC	279,5	1,0 - 5,0 mg.L <sup>-1</sup>	Welz (1999)
Cu	EAAC	324,7	0,03 - 10 mg.L <sup>-1</sup>	Welz (1999)
Zn	EAAC	213,9	0,1 - 0,4 mg.L <sup>-1</sup>	Welz (1999)
Ni	EAAFG	232,5	0 - 33 $\mu$ g.L <sup>-1</sup>	Welz (1999)
Co	EAAFG	242,5	0 - 35 $\mu$ g.L <sup>-1</sup>	Welz (1999)
Se	EAAFG	196,2	0 - 33 $\mu$ g.L <sup>-1</sup>	Welz (1999)

EAAC: Espectrofotometria de Absorção atômica com Chama

EAAFG: Espectrofotometria de Absorção atômica com Forno de Grafite

EAM: Espectrofotometria de Absorção molecular

FC: Fotometria de Chama

### 5.11.3 Análises estatísticas

As relações entre os conteúdos dos minerais foram averiguadas através do teste de correlação de Pearson, usando o programa estatístico SAEG (2007), versão 9.1.

# Capítulo 6



# Conclusão



## 6 CONCLUSÃO

Através de pesquisa bibliográfica realizada sobre os constituintes fixos dos gêneros *Manilkara*, *Spondias* e *Byrsonima*, foram encontrados poucos estudos fitoquímicos, verificando-se, também, que as investigações abrangeram poucas espécies desses gêneros. Constatou-se a predominância das classes dos triterpenos e aminoácidos nas espécies de *Manilkara*; de benzenóides e carotenóides em espécies de *Spondias* e de triterpenos e flavonóides em *Byrsonima*.

As investigações fitoquímicas das polpas dos frutos de *Manilkara zapota* (L.) P. Royen, *Spondias tuberosa* Arruda Câmara e *Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth resultaram no isolamento e caracterização de treze constituintes químicos, pertencentes a várias classes de metabólitos. Na espécie *M. zapota*, sete substâncias foram isoladas: quatro triterpenos, um carboidrato, um poliol e um polímero (**Quadro 8**, pág. 210). De *S. tuberosa*, foram isolados três constituintes: um esteróide, um carboidrato e uma mistura de ácidos graxos (**Quadro 9**, pág. 211). Os metabólitos especiais isolados de *B. crassifolia* foram dois: uma mistura binária de triterpenos e um flavonóide (**Quadro 10**, pág. 211). Esses resultados confirmam o perfil químico encontrado no levantamento bibliográfico realizado relativamente aos gêneros estudados.

Apesar dos constituintes fixos isolados neste trabalho serem já conhecidos, vale ressaltar que a presença da grande maioria dessas substâncias nas espécies investigadas é, aqui, relatada pela primeira vez. Em adição, os compostos *proto-quercitol* (**137**) e ácido heneicosenóico (**145**) são citados pela primeira vez como presentes nos gêneros *Manilkara* e *Spondias*, respectivamente.

O perfil de ácidos graxos das polpas de *S. tuberosa* (umbu) e *B. crassifolia* (murici) apresentou constituintes majoritários semelhantes: ácido palmítico e oléico. Já na polpa de *M. zapota* (sapoti), os principais compostos foram os ácidos palmítico, esteárico e oléico. Destaca-se, portanto, a presença comum dos ácidos oléico e palmítico nos frutos dessas três espécies. Este é o primeiro relato de caracterização de ácidos graxos em polpas de frutas tropicais. Nos óleos das sementes das espécies estudadas, diferentemente das polpas, os ácidos insaturados representam, em média, cerca de 70 % da composição total dos ácidos graxos, sendo o ácido oléico o principal representante em *M. zapota* e *S. tuberosa* e o ácido linoléico o majoritário em *B. crassifolia*. Dos resultados apresentados, sugere-se o aprofundamento de estudos sobre os óleos dessas sementes, resíduo agroindustrial da extração



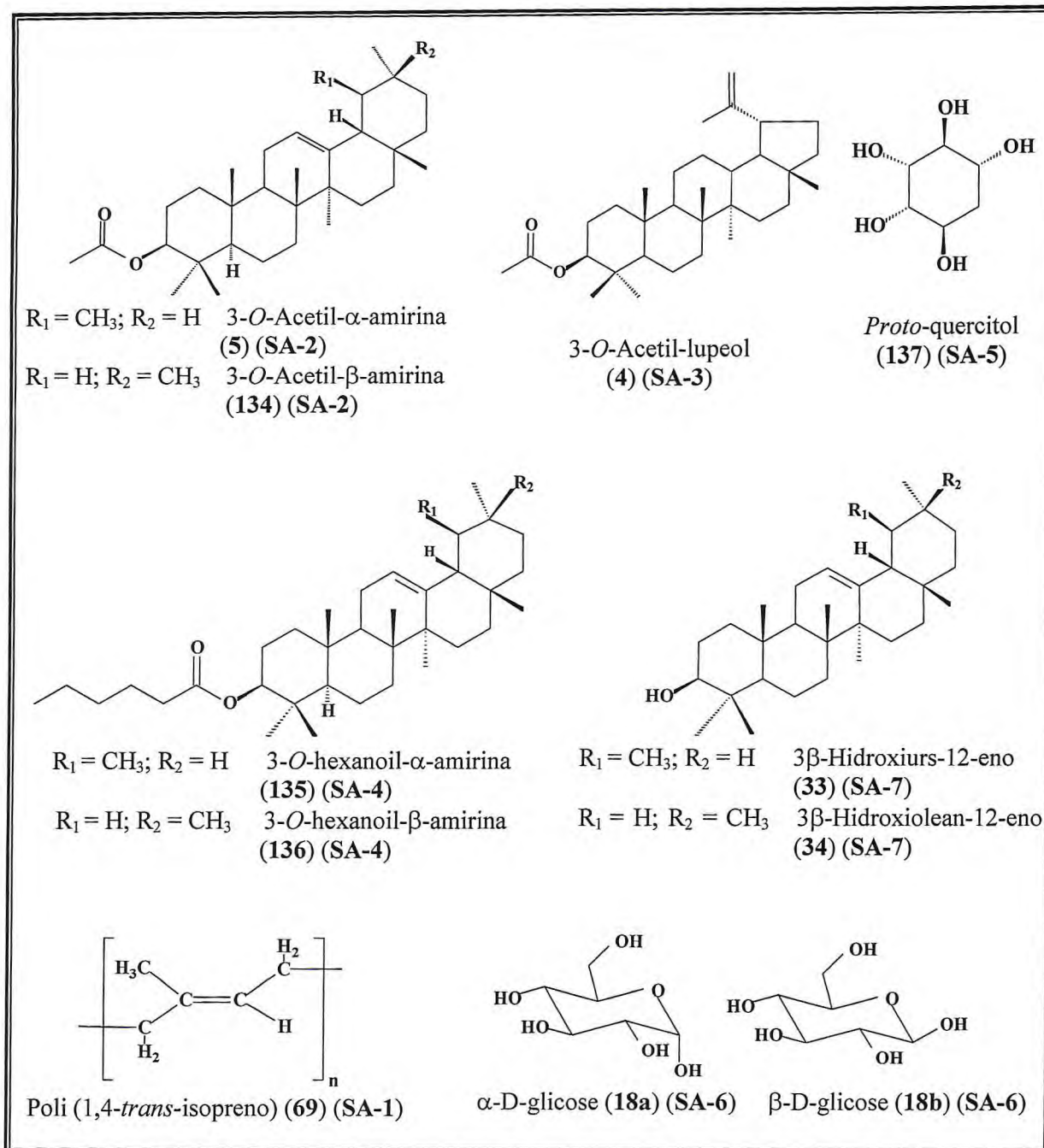
do suco, de pouco ou nenhum valor econômico, para avaliação do potencial de aproveitamento na indústria de cosméticos, tintas, sabões, bem como na alimentação humana e/ou animal.

O estudo da capacidade antioxidante de onze frutas consumidas no Nordeste do Brasil, avaliada pelos métodos ABTS e DPPH, demonstrou que, de modo geral, o consumo de frutas tropicais pode ser benéfico à saúde, por proporcionar suprimento de antioxidantes naturais, principalmente no caso da mangaba (*Hancornia speciosa*) e do murici (*Byrsonima crassifolia*), dados seus elevados potenciais antioxidantes.

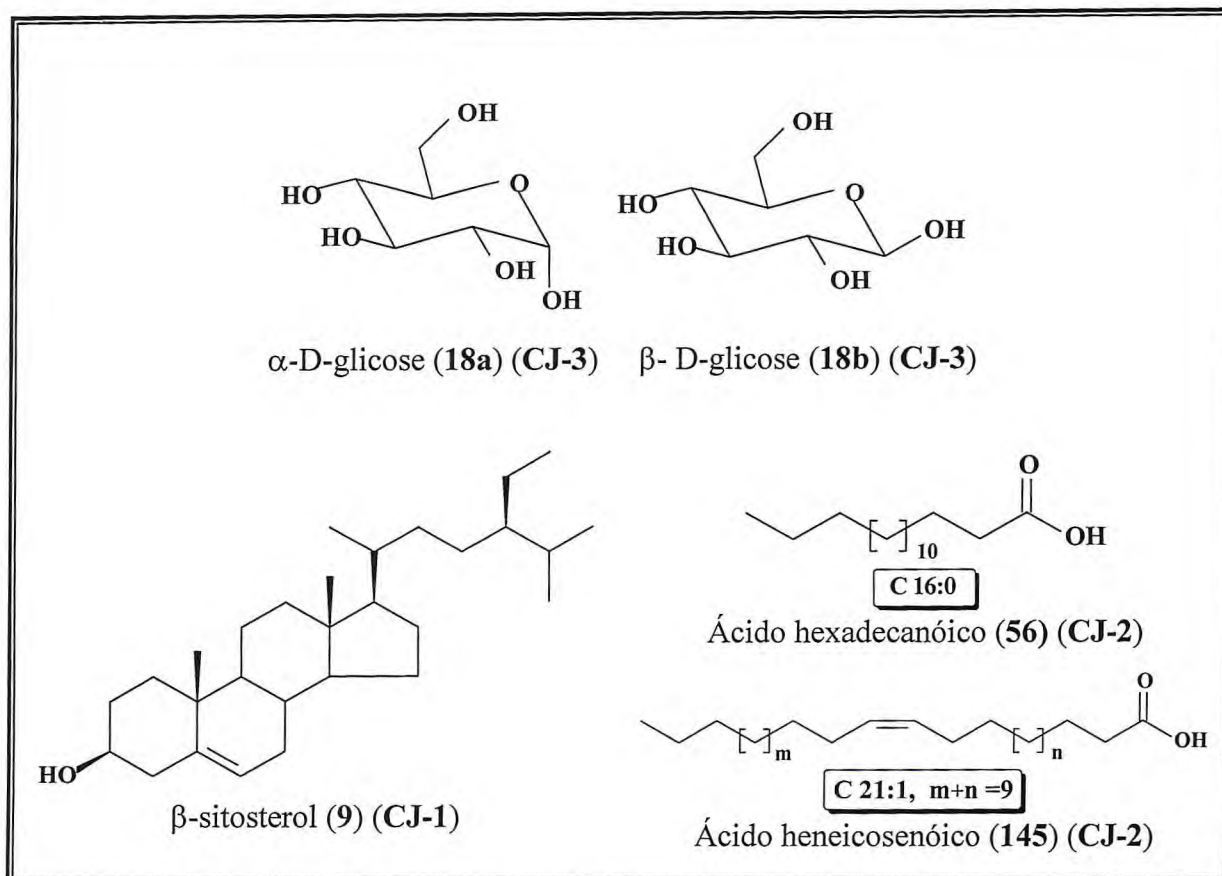
Observou-se uma correlação positiva entre a capacidade antioxidante e o conteúdo de fenólicos totais. Por outro lado, no concernente aos teores de vitamina C e antocianinas, não foi observada esta correlação. Comparando-se os resultados obtidos para a avaliação da atividade antioxidante com os ensaios ABTS e DPPH, verificou-se uma elevada correlação entre esses dois métodos. Entretanto, a atividade antioxidante detectada por meio do método ABTS apresentou valores mais elevados que aqueles avaliados com o emprego do método DPPH. Considerando-se, ainda, as vantagens do método ABTS em relação ao do DPPH, como menor tempo e menor custo, sugere-se que o ensaio com ABTS seja melhor para avaliar a atividade antioxidante de frutas que o ensaio com DPPH.

Dentre os doze minerais estudados (Na, Ni, Co, Se, Ca, Mg, Fe, P, Cu, Zn, K, Mn) nas onze espécies de frutas tropicais abrangidas neste trabalho, o K é o mais abundante, seguido por Ca e Mg. Considerando-se o consumo diário recomendado desses minerais, ata, graviola, sapoti e murici podem ser classificados como boas fontes de pelo menos dois deles (dentre K, Mg, Cu, Ca), por proverem de 10 a 19 % da IDR. Mangaba e abacaxi são, respectivamente, excelentes fontes de Mg e Mn, enquanto ata e jaca destacam-se por seus elevados teores de Cu, satisfazendo, todas elas, mais do que 20 % de IDR. Conteúdos encontrados de Na e Zn foram sempre menores que 10 % da IDR, indicando não serem as amostras analisadas boas fontes destes elementos. Finalmente, destaca-se o tamarindo, por ser a mais rica em praticamente todos os nutrientes minerais analisados. Assim, as frutas investigadas podem ser consideradas fontes valiosas de muitos minerais, sugerindo-se sua incorporação mais freqüente à dieta da população nordestina.

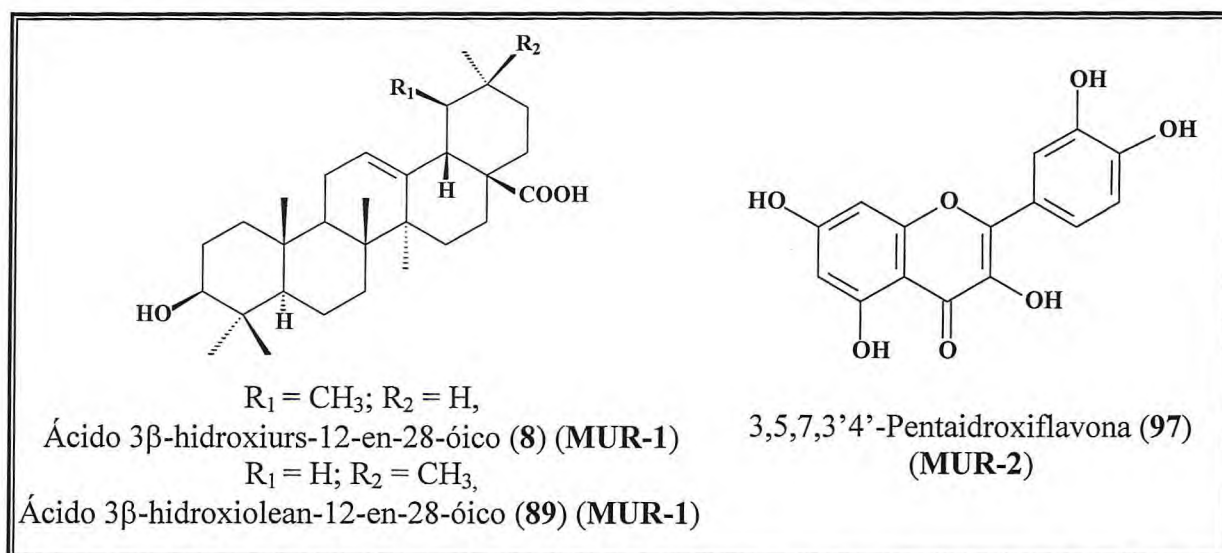
As frutas, portanto, continuam sendo um tema promissor para novas investigações científicas com vistas à identificação dos componentes responsáveis pelo efeito de proteção contra os riscos de muitos processos patológicos, bem como à apuração da forma de ação de cada um desses constituintes no organismo humano.



**Quadro 8** – Estruturas dos constituintes químicos isolados de *Manilkara zapota*



Quadro 9 – Estruturas dos constituintes químicos isolados de *Spondias tuberosa*



Quadro 10 – Estruturas dos constituintes químicos isolados de *Byrsonima crassifolia*

# Referências



## REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, P. K. **Carbon-13 NMR of flavonoids**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 564 p.
- AGUIAR, R. M.; DAVID, J. P.; DAVID, J. M. Unusual naphthoquinones, catechin and triterpene from *Byrsonima microphylla*. **Phytochemistry**, v. 66, n. 19, p. 2388-2392, 2005.
- AHMAD, M.; MANZOOR, A.; JAVED, M. A.; KHURSHID, P; RAIE, M. Y. Lipid studies of *Sapodilla plum*. **Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 38, n.11-12, p. 407-409. 1995.
- AHMAD, V. U.; ATTA-UR-RAHMAN. **Handbook of natural products data**. Amsterdam: Elsevier, 1994. v. 2.
- AHMED, R.; IFZAL, S. M.; USMANGHANI, K. Studies on *Achras sapota* L.: part IV - chemistry and pharmacology of wood. **Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 14, n. 1, p. 39-40, 2001.
- AHMED, R.; IFZAL, S. M.; ZAIDI, Z. H. Studies on *Achras sapota* L.: Part II - The chemical constituents of the leaves of *Achras sapota*. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 4, n. 3, p. 171-173, 1982.
- AHMED, R.; IFZAL, S. M.; ZAIDI, Z. H. The chemical constituents of the leaves of *Achras sapota*. **Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 26, n. 5, p. 312-315, 1983.
- AHMED, R.; TABASSUM, S.; IFZAL, S. M. Studies on *Achras sapota* L: part III - isolation and identification of some triterpenoids from the leaves of *Achras sapota* L. **Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 2, n. 2, p. 33-36, 1989.
- AJAO, A. O.; SHONUKAN, O.; FEMI-ONADEKO, B. Antibacterial effect of aqueous and alcoholic extracts of *Spondias mombin* and *Alchornea cordifolia* – Two local antimicrobial remedies. **International Journal of Crude Drug Research**, v. 23, n. 2, p. 67-72, 1985.
- ALMEIDA, S. C. X. **Contribuição ao conhecimento químico de plantas do Nordeste do Brasil – *Cochlospermum vitifolium* (Willdenow) Sprengel**. 2003. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.
- ALVES, G. L.; FRANCO, M. R. B. Headspace gas chromatography-mass spectrometry of volatile compounds in murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich). **Journal of Chromatography A**, v. 985, n. 1-2, p. 297-301, 2003.
- ALVES, J. S.; CASTRO, J. C. M.; FREIRE, M. O.; CUNHA, E. V. L.; BARBOSA FILHO, J. M.; SILVA, M. S. Complete assignment of the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of four triterpenes of the ursane, artane, lupane and friedelane groups. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 201-206, 2000.

AMARQUAYE, A.; CHE, C.; BEJAR, E.; MALONE, M. H.; FONG, H. H. S. A new glycolipid from *Byrsonima crassifolia*. **Planta Medica**, v. 60, n. 1, p. 85-86, 1994.

ANUÁRIO - Anuário Brasileiro da Fruticultura. Erna Regina Reetz. [et al.]. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2007. 136 p.

\_\_\_\_\_. Sílvia Corrêa. [et al.]. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2002. 165 p.

ARAGÃO, P. C. A.; TOLEDO, J. B.; MORAIS, A. A.; BRAZ FILHO, R. Natural substances isolated from *Stigmaphyllon tomentosum* and *Byrsonima variabilis*. **Química Nova**, v. 13, n. 4, p. 254-259, 1990.

ARAÚJO, M. R. S. **Contribuição ao conhecimento químico de plantas do Nordeste do Brasil: *Ximenia americana* Linn.** 2007. 207 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

ARJUNAN, V.; SUBRAMANIAN, S.; MOHAN, S. Fourier transform Infrared and Raman spectral analysis of *trans*-1,4-polyisoprene. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, n. 13, p. 2547-2554, 2001.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends in Food Science and Technology**, v. 11, n. 11, p. 419-421, 2000.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists.** 15th ed. Arlington, Virginia, USA: Association of Official Analytical Chemists, 1990. 1141 p.

AZERÊDO, G. A.; BRUNO, R. L. A.; LOPES, K. P.; SILVA, A.; BRUNO, G. B. Desempenho de sementes de sapoti (*Achras sapota* L.) submetidas a diferentes tratamentos pré-germinativos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 1, p. 147-150, 2002.

BANDEIRA, P. N.; LEMOS, T. L. G.; COSTA, S. M. O.; SANTOS, H. S. Obtenção de derivados da mistura triterpenoídica  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 17, n. 2, p. 204-208, 2007.

BARAN, E. J. Suplementação de elementos-traços. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 6, p. 7-12, 2005.

BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.

BARROSO, G. M. **Sistemática de angiospermas do Brasil.** Viçosa – MG: Imprensa Universitária da Universidade Federal de Viçosa, 1991. v. 2.

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1978. v. 1.

BASU, S. Some structural studies on degraded *Spondias dulcis* gum. **Carbohydrate Research**, v. 81, n. 1, p. 200-201, 1980.

- BASU, S.; RAO, C. V. N. Structure of *Spondias dulcis* gum. **Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry including Medicinal Chemistry**, v. 21B, n. 6, p. 537-541, 1982.
- BEJAR, E.; AMARQUAYE, A.; CHE, C.; MALONE, M. H.; FONG, H. H. S. Constituents of *Byrsonima crassifolia* and their spasmogenic activity. **International Journal of Pharmacognosy**, v. 33, n. 1, p. 25-32, 1995.
- BENEZAR, R. M. C.; PESSONI, L. A. Biologia floral e sistema reprodutivo de *Byrsonima coccolobifolia* (Kunth) em uma savana amazônica. **Acta Amazonica**, v. 36, n. 2, p. 159-168, 2006.
- BERDANIER, C. D.; FAILLA, M. L. **Advanced nutrition micronutrients**. CRC Press LLC: Boca Raton – Florida, 1998. p. 236.
- BERGER, I.; BARRIENTOS, A. C.; CÁCERES, A.; HERNÁNDEZ, M.; RASTRELLI, L.; PASSREITER, C. M.; KUBELKA, W. Plants used in Guatemala for the treatment of protozoal infections - II. Activity of extracts and fractions of five Guatemalan plants against *Trypanosoma cruzi*. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 62, n. 2, p. 107-115, 1998.
- BONDET, V.; BRAND-WILLIAMS, W.; BERSET, C. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH• free radical method. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie = Food Science and Technology**, v. 30, n. 6, p. 609-615, 1997.
- BORGES, S. V.; MAIA, M. C. A.; GOMES, R. C. M.; CAVALCANTI, N. B. Chemical composition of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) seeds. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 49-52, 2007.
- BORGUINI, R. G. **Avaliação do potencial antioxidante e de algumas características físico-químicas do tomate (*Lycopersicon esculentum*) orgânico em comparação ao convencional**. 2006. 178 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- BRAGA, R. **Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará**. 2. ed. Fortaleza – Ceará: Imprensa Oficial, 1960, 540 p.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie = Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo: Brasília, DF, 23 set. 2005a.
- BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4. ed. Brasília, DF: Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Instituto Adolfo Lutz, 2005b.
- CÁCERES, A.; CANO, O.; SAMAYOA, B.; AGUILAR, L. Plants used in Guatemala for the treatment of gastrointestinal disorders. 1. Screening of 84 plants against enterobacteria. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 30, n. 1, p. 55-73, 1990.

CÁCERES, A.; LÓPEZ, B.; JUÁREZ, X.; DEL AGUILA, J.; GARCÍA, S. Plants used in Guatemala for the treatment of dermatophytic infections. 2. Evaluation of antifungal activity of seven American plants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 40, n. 3, p. 207-213, 1993.

CARBALLEIRA, N. M.; SHALABI, F. Unusual lipids in the caribbean sponges *Amphimedon viridis* and *Desmapsamma anchorata*. **Journal of Natural Products**, v. 57, n. 8, p. 1152-1159, 1994.

CARDOSO, L. G. V. **Características físico-químicas e avaliação do perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas em Minas Gerais – Brasil**. 2006. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

CAVALCANTI, N. B.; RESENDE, G. M.; BRITO, L. T. L. Processamento do fruto do imbuzeiro (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 24, n.1, p. 252-259, 2000.

CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G.; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 441-449, 2007.

CETINUS, S. A.; GÖZE, I.; SARAÇ, B.; VURAL, N. Sacavenging effect and antispasmodic activity of the essential oil of *Ciclotrichium niveum*. **Fitoterapia**, v. 78, n. 2, p. 129-133, 2007.

CHAUGHULE, R. S.; MALI, P. C.; PATIL, R. S.; JOSHI, G. D.; LO, Y. M. Magnetic resonance spectroscopy study of sapota fruits at various growth stages. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 3, n. 2, p. 185-190, 2002.

CHRISTIAN, G. D. **Analytical Chemistry**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2003. 848 p.

CHRISTIE, W. W. **Mass Spectrometry of fatty acid derivatives, 2008**. Disponível em: <<http://www.lipidlibrary.co.uk/ms/masspec.html>>. Acesso em: 9 mar. 2008.

CHUNG, M.; KIM, N.; LONG, L.; SHAMON, L.; AHMAD, W.; SAGRERO-NIEVES, L.; KARDONO, L. B. S.; KENNELLY, E. J.; PEZZUTO, J. M.; SOEJARTO, D. D.; KINGHORN, A. D. Dereplication of saccharide and polyol constituents of candidate sweet-tasting plants: isolation of the sesquiterpene glycoside mukurozioside IIb as a sweet principle of *Sapindus rarak*. **Phytochemical Analysis**, v. 8, n. 2, p. 49-54, 1997.

COATS, N. J.; GILPIN, M. L.; GWYNN, M. N.; LEWIS, D. E.; PETER, P. H.; SPEAR, S. R.; TYLER, J. W. A novel  $\beta$ -lactamase inhibitor isolated from *Spondias mombin*. **Journal of Natural Products**, v. 57, n. 5, p. 654-657, 1994.

CORRÊA, M. P. **Dicionário de plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1984. v. 6, p. 59.

CORTÉS, C.; ESTEVE, M. J.; FRÍGOLA, A. Color of orange juice treated by High Intensity Pulsed Electric Fields during refrigerated storage and comparison with pasteurized juice. **Food Control**, v. 19, n. 2, p. 151-158, 2008.



- CORTHOUT, J.; PIETERS, L. A.; CLAEYS, M.; VANDEN BERGHE, D. A.; VLIETINCK, A. J. Plant antiviral agents. Part 8. Antiviral ellagitannins from *Spondias mombin*. **Phytochemistry**, v. 30, n. 4, p. 1129-1130, 1991.
- CORTHOUT, J.; PIETERS, L.; CLAEYS, M.; GEERTS, S.; VANDEN BERGHE, D.; VLIETINCK, A. Antibacterial and molluscicidal phenolic acids from *Spondias mombin*. **Planta Medica**, v. 60, n. 5, p. 460-463, 1994.
- CORTHOUT, J.; PIETERS, L.; CLAEYS, M.; VANDEN BERGHE, D.; VLIETINCK, A. Plant antiviral agents. 9. Antiviral caffeoyl esters from *Spondias mombin*. **Phytochemistry**, v. 31, n. 6, p. 1979-1981, 1992.
- DE PINTO, G. L.; MARTINEZ, M.; MENDOZA, J. A.; ÁVILA, D.; OCANDOT, E.; RIVAS, C. Structural study of the polysaccharide isolated from *Spondias purpurea* gum exudate. **Carbohydrate Research**, v. 290, n. 1, p. 97-103, 1996.
- DE PINTO, G. L.; MARTINEZ, M.; MENDOZA, J. A.; OCANDOT, E.; RIVAS, C. Comparison of three Anacardiaceae gum exudates. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 23, n. 2, p. 151-156, 1995.
- DEMBITSKY, V. M.; REZANKOVÁ, H.; REZANKA, T.; HANUS, L. O. Variability of the fatty acids of the marine green algae belonging to the genus *Codium*. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 31, n. 10, p. 1125-1145, 2003.
- DI MATTEO, V.; ESPOSITO, E. Biochemical and therapeutic effects of antioxidants in the treatment of Alzheimer's disease, Parkinson's disease, and amyotrophic lateral sclerosis. **Current Drug Targets – CNS and Neurological Disorders**, v. 2, n.2, p. 95-107, 2003.
- DONADIO, L. C.; NACHTIGAL, J. C.; SACRAMENTO, C. K. **Frutas exóticas**. Jaboticabal: FUNEP, 1998. 279 p.
- DOSSEH, C.; MORETTI, C.; TESSIER, A. M.; DELAVEAU, P. Chemical study on the leaves of *Byrsonima verbascifolia* Rich. ex Juss. **Plantes Medicinales et Phytotherapie**, v. 14, n. 3, p. 136-142, 1980.
- EINBOND, L. S.; REYNERTSON, K. A.; LUO, X-D.; BASILE, M. J.; KENNELLY, E. J. Anthocyanin antioxidants from edible fruits. **Food Chemistry**, v. 84, n.1, p. 23-28, 2004.
- EL FIKI, N. M. Chemical composition and biological activity of *Spondias lutea* L. cultivated in Egypt. **Al-Azhar Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 25, p. 206-221, 2000.
- EPSTEIN, L. A riqueza do umbuzeiro. **Bahia agrícola**, v. 2, n. 3, p. 31-34, 1998.
- FERREIRA, P. H. A.; GOMES, J. I. Caracterização anatômica e durabilidade natural da madeira de duas espécies de *Manilkara* (Sapotaceae), *M. bidentata* (Huber) Standl. e *M. huberi* (Ducke) Standl. In: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA, 54., 2003, Belém. **Anais...** Ananindeua, PA: Universidade Federal Rural da Amazônia, 2003. CD-ROM.
- FIGUEIREDO, M. E.; MICHELIN, D. C.; SANNOMIYA, M.; SILVA, M. A.; SANTOS, L. C.; ALMEIDA, L. F. R.; BRITO, A. R. M. S.; SALGADO, H. R. N.; VILEGAS, W. Avaliação química e da atividade antidiarréica das folhas de *Byrsonima cinera* DC. (Malpighiaceae). **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 1, p. 79-83, 2005.

- FOURIE, P. C. Fruit and human nutrition. In: ARTEY, D.; ASHURST, P. R. **Fruit Processing: nutrition, products and quality management**. Gaithersburg, Maryland: An Aspen Publication, 2001. p. 37-52.
- FRANCIS, F. J. Analysis of Anthocyanins. In: MARKAKIS, P. **Anthocyanins as food colors**. New York: Academic Press, 1982. p. 181-207.
- FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos**. Rio de Janeiro: Livraria Atheneu, 1999. 307 p.
- FURTADO, J.; SILES, X.; CAMPOS, H. Carotenoid concentrations in vegetables and fruits common to the Costa Rican diet. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 55, n. 2, p. 101-113, 2004.
- GARDNER, P. T.; WHITE, T. A. C.; McPHAIL, D. B.; DUTHIE, G. G. The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices. **Food Chemistry**, v. 68, n. 4, p. 471-474, 2000.
- GIL, M. I.; TOMAÄS-BARBERAÄN, F.A.; HESS-PIERCE, B.; KADER, A. A. Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 4976-4982, 2002.
- GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Occurrence of *cis*-Isomers of Provitamin A in Brazilian Fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 6, p. 1306-1313, 1994.
- GOMES R.; PINHEIRO, M. C. B. Biologia floral de *Pouteria venosa* (Martius) Baehni (Sapotaceae) na restinga de Maricá – RJ. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, p. 108-110, 2007. Supl. 1.
- GONÇALVES, E. C. B. A.; TEODORO, A. J.; TAKASE, I. Teores de cobre em extratos de carne *in natura* e processada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 298-302, 2007.
- GOTTLIEB, O. R.; MENDES, P. H.; MAGALHÃES, M. T. Triterpenoids from *Byrsonima verbascifolia*. **Phytochemistry**, v. 14, n. 5-6, p. 1456, 1975.
- GUO, C.; YANG, J.; WEI, J.; LI, Y.; XU, J.; JIANG, Y. Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay. **Nutrition Research**, v. 23, n. 12, p. 1719-1726, 2003.
- GUPTA, R. S.; BHATNAGER, A. K.; JOSHI, Y. C.; SHARMA, M. C.; KHUSHALANI, V.; KACHHAWA, J. B. S. Induction of antifertility with lupeol acetate in male albino rats. **Pharmacology**, v. 75, n. 2, p. 57-62, 2005.
- HAMANO, P. S.; MERCADANTE, A. Z. Composition of Carotenoids from Commercial Products of Caja (*Spondias lutea*). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, n. 4, p. 335-343, 2001.
- HARAGUCHI, H.; HAYASHI, R.; ISHIZU, T.; YAGI, A. A Flavone from *Manilkara indica* as a Specific Inhibitor against Aldose Reductase *In Vitro*. **Planta Medica**, v. 69, n. 9, p. 853-

855, 2003.

HARDISSON, A.; RUBIO, C.; BAEZ, A.; MARTIN, M.; ALVAREZ, R.; DIAZ, E. Mineral composition of the banana (*Musa acuminata*) from the island of Tenerife. **Food Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 153-161, 2001.

HART, N. K.; LAMBERTON, J. A.; TRIFFETT, A. C. K. Triterpenoids of *Achras sapota* (Sapotaceae). **Australian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 1827-9, 1973.

HASSIMOTTO, N. M. A.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant Activity of Dietary Fruits, Vegetables, and Commercial Frozen Fruit Pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 2928-2935, 2005.

HEGAZI, A. G.; EL HADY, F. K. A. Egyptian propolis: 3. Antioxidant, antimicrobial activities and chemical composition of propolis from reclaimed lands. **Zeitschrift fur Naturforschung C**, v. 57c, p. 395-402, 2002.

HIANE, P. A.; RAMOS, M. I. L.; RAMOS FILHO, M. M.; BARROCAS, G. E. G. Teores de minerais de alguns frutos do Estado de Mato Grosso do Sul. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 10, n. 2, p. 208-214, 1992.

HOLLOSY, F.; IDEI, M.; CSORBA, G.; SZABO, E.; BOKONYI, G.; SEPRODI, A.; MESZAROS, G.; SZENDE, B.; KERI, G. Activation of caspase-3 protease during the process of ursolic acid and its derivative-induced apoptosis. **Anticancer Research**, v. 21, n. 5, p. 3485-3491, 2001.

HOSOMI, K.; FUKUZUMI, T.; YOSHIMOTO, T.; ITOH, T. Studies on tissue culture of *Achras sapota*. I. Triterpene in tissue-culture cells. **Mokuzai Gakkaishi**, v. 29, n. 9, p. 617-620, 1983.

IJIMA, H.; KASAI, N.; CHIKU, H.; MURAKAMI, S.; SUGAWARA, F.; SAKAGUCHI, K.; YOSHIDA, H.; MIZUSHINA, Y. The inhibitory action of long-chain fatty acids on the DNA binding activity of p53. **Lipids**, v. 41, n. 6, p. 521-527, 2006.

IMEH, U.; KHOKHAR, S. Distribution of conjugated and free phenols in fruits: antioxidant activity and cultivar variations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 22, p. 6301-6306, 2002.

ISMAIL, A.; MARJAN, Z. M.; FOONG, C. W. Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables. **Food Chemistry**, v. 87, n. 4, p. 581-586, 2004.

JAKOBSEN, A. N.; AASEN, I. M.; STRØM, A. R. Endogenously synthesized (-)-proto-Quercitol and glycine betaine are principal compatible solutes of *Schizochytrium* sp. strain S8 (ATCC 20889) and three new isolates of phylogenetically related thraustochytrids. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 18, p. 5848-5856, 2007.

JEREMY F.; XINIA S.; HANNIA, C. Carotenoid concentrations in vegetables and fruits common to the Costa Rican diet. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 55, n. 2, p. 101-113, 2004.

- JOHANN, S.; SOLDI, C.; LYON, J. P.; PIZZOLATTI, M. G.; RESENDE, M. A. Antifungal activity of the amyirin derivatives and *in vitro* inhibition of *Candida albicans* adhesion to human epithelial cells. **Letters in Applied Microbiology**, v. 45, n. 2, p. 148-153, 2007.
- JOLY A. B. **Botânica**: introdução à taxonomia vegetal. 4. ed. São Paulo: Editora Nacional, 1977. 777 p.
- KALT, W.; FORNEY, C. F.; MARTIN, A.; PRIOR, R. L. Antioxidant capacity, Vitamin C, phenolics and anthocyanins after fresh storage of small fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 4638-4644, 1999.
- KAN, C. C.; BITTMAN, R. Spontaneous rates of sitosterol and cholesterol exchange between phospholipid vesicles and between lysophospholipid dispersions: evidence that desorption rate is impeded by the 24a-ethyl group of sitosterol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 17, p. 6650-6656, 1991.
- KENJI, K.; ATSUSHI, T.; CHIYUKI, H.; KIYOSHI, H.; SEI, S.; YUICH, K. **Production of quercitol and use thereof**. Patent n. JP2000004890, 11 jan. 2000.
- KHATRI, L. M.; NASIR, M. K. A.; SALEEM, R.; NOOR, F. Characteristics and chemical composition of the fixed oil of *Achras zapota* seeds. **Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 38, n. 11-12, p. 428-429, 1995.
- KIM, D-O.; LEE, K. W.; LEE, H. J.; LEE, C. Y. Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Phenolic Phytochemicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 3713-3717, 2002.
- KISHORE, K.; PANDEY, H. K. Indian sapota tree rubber. **Polymer Letters**, v. 24, n. 8, p. 393-397, 1986.
- KLIPPEL, K. F.; HILTL, D. M.; SCHIPP, B. A multicentric, placebo-controlled, double-blind clinical trial of  $\beta$ -sitosterol (phytosterol) for the treatment of benign prostatic hyperplasia. **British Journal of Urology**, v. 80, n. 3, p. 427-432, 1997.
- KNOTHE, G. **<sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy of fatty acids and their derivatives, 2006**. Disponível em: <<http://www.lipidlibrary.co.uk/nmr/1NMRsat/index.htm>>. Acesso em: 2 mar. 2008.
- KOURY, J. C.; DONANGELO, C. M. Zinco, estresse oxidativo e atividade física. **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 4, p. 433-441, 2003.
- KULKARNI, A. P.; POLICEGOUDRA R. S.; ARADHYA, S. M. Chemical Composition And Antioxidant Activity of Sapota (*Achras Sapota* Linn.) Fruit. **Journal of Food Biochemistry**, v. 31, n. 3, p. 399-414, 2007.
- KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p.726-732, 2005.
- KWEIFIOOKAI, G.; CARROLL, A. R. Antiarthritic effect of lupeol acetate. **Phytotherapy Research**, v. 7, n. 2, p. 213-215, 1993.

- KWEIFIOOKAI, G.; MACRIDES, T. A. Antilipoxygenase activity of amyirin triterpenes. **Research Communications in Chemical Pathology and Pharmacology**, v. 78, n. 3, p. 367-372, 1992.
- LAUTHIER, F.; TAILLET, L.; TROUILLAS, P.; DELAGE, C.; SIMON, A. Ursolic acid triggers calcium-dependent apoptosis in human Daudi cells. **Anti-Cancer Drugs**, v. 11, n. 9, p. 737-745, 2000.
- LEE, Y. J.; LEE, K.; JUNG, S. I.; JEON, H. B.; KIM, K. S. Synthesis of enantiopure cyclitols from ( $\pm$ )-3-bromocyclohexene mediated by intramolecular oxyselenenylation employing (S,S)-hydrobenzoin and (S)-mandelic acid as chiral sources. **Tetrahedron**, v. 61, n. 8, p. 1987-2001, 2005.
- LEITE, J. P. V.; LOMBARDI, J. A.; CHIARI, E.; OLIVEIRA, A. B. Isolamento biomonitorado de uma substância tripanossomicida de *Arrabidaea triplinervia* (Bignoniaceae), o ácido ursólico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 11, n. 2, p. 77-87, 2001.
- LEMONS, T. L. G.; NOGUEIRA, P. C. L.; ALENCAR, J. W.; CRAVEIRO, A. A. Composition of the leaf oils of four *Spondias* species from Brazil. **Journal of Essential Oil Research**, v. 7, n. 5, p. 561-563, 1995.
- LEONG, L. P.; SHUI, G. An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets. **Food Chemistry**, v. 76, n. 1, p. 69-75, 2002.
- LETERME, P.; BULDGEN, A.; ESTRADA, F.; LONDOÑO, A. M. Mineral content of tropical fruits and unconventional foods of the Andes and the rain forest of Colombia. **Food Chemistry**, v. 95, n. 4, p. 644-652, 2006.
- LIMA, F. E. L.; MENEZES, T. N.; TAVARES, M. P.; SZARFARC, S. C.; FISBERG, R. M. Ácidos graxos e doenças cardiovasculares: uma revisão. **Revista de Nutrição**, v. 13, n. 2, p. 73-80, 2000.
- LIU, J. Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid (Review article). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 49, n. 2, p. 57-68, 1995.
- LOPEZ, A.; HUDSON, J. B.; TOWERS, G. H. N. Antiviral and antimicrobial activities of Colombian medicinal plants. **Journal of Ethnopharmacology**, 77, p. 189-196, 2001.
- LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil**. Nova Odessa-SP: Editora Plantarum, 1992. v. 1.
- MA, J.; LUO, X-D.; PROTIVA, P.; YANG, H.; MA, C.; BASILE, M. J.; WEINSTEIN, I. B.; KENNELLY, E. J. Bioactive novel polyphenols from the fruit of *Manilkara zapota* (sapodilla). **Journal of Natural Products**, v. 66, n. 7, p. 983-986, 2003.
- MACHADO, M. B.; LOPES, L. M. X. Chalcone-flavone tetramer and biflavones from *Aristolochia ridicula*. **Phytochemistry**, v. 66, n. 6, p. 669-674, 2005.
- MACIEL, J. S. **Caracterização e modificação por reticulação da goma exsudada da *Spondias cytherea***. 2001. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

- MAHATO, S. B.; KUNDU, A. P. C-13 NMR-Spectra of pentacyclic triterpenoids - A compilation and some salient features. **Phytochemistry**, v. 37, n. 6, p. 1517-1575, 1994.
- MAHATTANATAWEE, K.; MANTHEY, J. A.; LUZIO, G.; TALCOTT, S. T.; GOODNER, K.; BALDWIN, E. A. Total Antioxidant Activity and Fiber Content of Select Florida-Grown Tropical Fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 19, p. 7355-7363, 2006.
- MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; LIMA, A. S. **Processamento de Sucos Frutas Tropicais**. Fortaleza: Edições UFC, 2007. 320 p.
- MARTINEZ, M.; DE PINTO, G. L.; SANABRIA, L.; BELTRÁN, O.; IGARTUBURU, J. M.; BAHASAS, A. Structural features of an arabinogalactan gum exudates from *Spondias dulcis* (Anacardiaceae). **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 7, p. 619-624, 2003.
- MARTINEZ-VAZQUEZ, M.; GONZALEZ-ESQUINCA, A. R.; LUNA, L. C.; GUTIERREZ, M. N. M.; GARCIA-ARGAEZ, A. N. Antimicrobial activity of *Byrsonima crassifolia* (L.) HBK. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 66, n. 1, p. 79-82, 1999.
- MATOS, F. J. A. Cajazeira *Spondias mombin* Jacq. (Anacardiaceae). In: \_\_\_\_\_. **Farmácia viva: sistema de utilização de plantas medicinais projetado para pequenas comunidades**. Fortaleza: Edições UFC, 1994. p. 67-68.
- \_\_\_\_\_. **Introdução à Fitoquímica Experimental**. 2. ed. Fortaleza: Edições UFC, 1997. p. 125-126.
- MENDES, C. C.; CRUZ, F. G.; DAVID, J. M.; NASCIMENTO, I. P.; DAVID, J. P. Triterpenos esterificados com ácidos graxos e ácidos triterpênicos isolados de *Byrsonima microphylla*. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 185-188, 1999.
- MIDDLETON JUNIOR, E.; KANDASWAMI, C.; THEOHARIDES, T. C. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. **Pharmacological Reviews**, v. 52, n. 4, p. 673-751, 2000.
- MILLER-IHLI, N. J. Atomic Absorption and Atomic Emission Spectrometry for the determination of the trace element content of selected fruits consumed in the United States. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 9, n. 4, p. 301-311, 1996.
- MORAIS, S. M. Antioxidantes naturais. In: MORAIS, S. M.; BRAZ FILHO, R. **Produtos naturais: estudos químicos e biológicos**. Fortaleza: Edições UECE, 2007. p. 123-148.
- MORS, W. B.; NASCIMENTO, M. C.; PEREIRA, B. M. R.; PEREIRA, N. A. Plant natural products active against snake bite - the molecular approach. **Phytochemistry**, v. 55, n. 6, p. 627-642, 2000.
- MOURE, A.; CRUZ, J. M.; FRANCO, D.; DOMÍNGUEZ, J. M.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M. J.; PARAJÓ, J. C. Natural antioxidants from residual sources (Review). **Food Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 145-171, 2001.
- NADIA, T. L.; MACHADO, I. C.; LOPES, A. V. Polinização de *Spondias tuberosa* Arruda (Anacardiaceae) e análise da partilha de polinizadores com *Ziziphus joazeiro* Mart.

(Rhamnaceae), espécies frutíferas e endêmicas da caatinga. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 30, n. 1, 2007.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Livro de Química na Web, 2005**. Disponível em: < <http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 9 mar. 2008.

NGUYEN, T. X. T.; OGAWA, K.; OGIWARA, I. Morphological characteristics and sugar composition of fruits of three sapodilla cultivars grown in Vietnam. **Nettai Nogyo**, v. 47, n. 3, p. 169-174, 2003.

NIELSEN, P. E.; NISHIMURA, H.; LIANG, Y.; CALVIN, M. Steroids from *Euphorbia* and other latex-bearing plants. **Phytochemistry**, v. 18, n. 1, p. 103-104, 1979.

OLIVARES, M.; PIZARRO, F.; PABLO, S.; ARAYA, M.; UAUY, R. Iron, zinc, and copper: contents in common chilean foods and daily intakes in Santiago, Chile. **Nutrition**, v. 20, n. 2, p. 205-212, 2004.

OLIVEIRA, F. A.; LIMA JUNIOR, R. C. P.; CORDEIRO, W. M.; VIEIRA JUNIOR, G. M.; CHAVES, M. H.; ALMEIDA, F. R. C.; SILVA, R. M.; SANTOS, F. A.; RAO, V. S. N. Pentacyclic triterpenoids,  $\alpha,\beta$ -amyrins, suppress the scratching behavior in a mouse model of pruritus. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 78, n. 4, p. 719-725, 2004.

OTUKI, M. F.; FERREIRA, J.; LIMA, F. V.; SILVA, C. M.; MALHEIROS, A.; MULLER, L. A.; CANI, G. S.; SANTOS, A. R. S.; YUNES, R. A.; CALIXTO, J. B. Antinociceptive Properties of mixture of  $\alpha$ -Amyrin and  $\beta$ -Amyrin triterpenes: evidence for participation of protein kinase C and protein kinase A pathways. **The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 313, n. 1, p. 310-318, 2005.

PANT, P.; RASTOGI, R. P. Hexandrin, a new triterpene from *Manilkara hexandra* (Roxb.) Dub. **Indian Journal of Chemistry**, Section B: Organic Chemistry including Medicinal Chemistry, v. 15B, n. 10, p. 911-913, 1977.

PAPAS, A. M. Diet and antioxidant status. **Food Chemistry Toxicology**, v. 37, n. 9-10, p. 999-1007, 1999.

PERVEZ, H.; AHMED, R.; IFZAL, S. M. Studies on *Achras sapota* L.: Part I - the amino acids and carbohydrates contents of the fruits of *Achras sapota*. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 4, n. 1, p. 27-31, 1982.

PONTES, P. V.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. The content of chlorogenic acids in tropical fruits. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, n. 10, p. 1177-1181, 2002.

POUCHERT, C. J.; BEHNKE, J. The Aldrich Library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT NMR Spectra. USA: **Aldrich Chemical Company**, v. 1, p. 300, 1993.

PRADYOT, K. G.; SWAPNADIP, T. Structural features of the acidic polysaccharide of *Spondias pinnata* gum exudate. **Carbohydrate Research**, v. 98, n. 1, p. 75-83, 1981.

- PRISCILA, V. P.; RICARDO, F. A. M.; LUIZ, C. T.; CARLOS, A. B. M. The content of chlorogenic acids in tropical fruits. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, n. 10, p. 1177-1181, 2002.
- PROTEGGENTE, A. R.; PANNALA, A. S.; PAGANGA, G.; BUREN, L. V.; WAGNER, E.; WISEMAN, S.; PUT, F. V.; DACOMBE, C.; RICE-EVANS, C. A. The Antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. **Free Radical Research**, v. 36, n. 2, p. 217-233, 2002.
- QUEIROZ, V. A. V.; FERREIRA, K. S.; MONNERAT, P. H.; QUEIROZ, L. R.; DOLINSKI, C. Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu and Se contents in fruits consumed in Brazil. **Nutrire**, v. 31, n. 1, p. 61-73, 2006.
- RASTRELLI, L.; TOMMASI, N.; BERGER, I.; CACERES, A.; SARAVIA, A.; SIMONE, F. Glycolipids from *Byrsonima crassifolia*. **Phytochemistry**, v. 45 n. 4, p. 647-550, 1997.
- RAYMAN, M. P. The importance of selenium to human health. **Lancet**, v. 356, n. 9225, p. 223-241, 2000.
- RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.
- REZENDE, C. M.; FRAGA, S. R. G. Chemical and Aroma Determination of the Pulp and Seeds of Murici (*Byrsonima crassifolia* L.). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 3, p. 425-428, 2003.
- RIMM, E. B. Fruit and vegetables-building a solid foundation. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 76, n. 1, p. 1-2, 2002.
- RIOS, M. Y.; GONZALEZ-MORALES, A.; VILLARREAL, M. L. Sterols, triterpenes and biflavonoids of *Viburnum jucundum* and cytotoxic activity of ursolic acid. **Planta Medica**, v. 67, n. 7, p. 683-684, 2001.
- ROCHA, J. H. C.; CARDOSO, M. P.; DAVID, J. P.; DAVID, J. M. A novel chlorinated diphenyl ether from *Byrsonima microphylla* (Malpighiaceae). **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 70, n. 11, p. 2759-2761, 2006.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. Carotenoids and vitamin A value of hog plum (*Spondias lutea*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 9, n. 2, p. 148-62, 1989.
- ROSLUND, M. U.; TÄHTINEN, P.; NIEMITZ, M.; SJÖHOLM, R. Complete assignments of the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts and  $J_{\text{H,H}}$  coupling constants in NMR spectra of D-glucopyranose and all D-glucopyranosyl-D-glucopyranosides. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 1, p. 101-112, 2008.
- ROVER JÚNIOR, L.; HÖEHR, N. F.; VELLASCO, A. P.; KUBOTA, L. T. Sistema antioxidante envolvendo o ciclo metabólico da glutatona associado a métodos eletroanalíticos na avaliação do estresse oxidativo. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 112-119, 2001.
- SAEG. **Sistema para Análises Estatísticas**. Versão 9.1. Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, Fundação Arthur Bernardes, 2007.

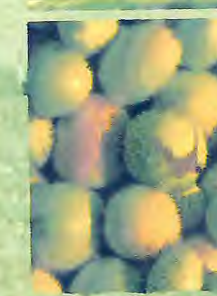


- SALAMCI, E.; SEÇEN, H.; SÜTBEYAZ, Y.; BALCI, M. Concise and convenient synthesis of DL-*proto*-quercitol and DL-*gala*-quercitol *via* Ene Reaction of singlet oxygen combined with [2 + 4] cycloaddition to cyclohexadiene. **Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 8, p. 2453-2457, 1997.
- SANCHEZ-CASTILLO, C. P.; DEWEY, P. J. S.; AGUIRRE, A.; LARA, J. J.; VACA, R.; BARRA, P. L.; ORTIZ, M.; ESCAMILLA, I.; JAMES, W. P. T. The mineral content of Mexican fruits and vegetables. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 11, n. 4, p. 340-356, 1998.
- SANNOMIYA, M.; CARDOSO, C. R. P.; FIGUEIREDO, M. E.; RODRIGUES, C. M.; SANTOS, L. C.; SANTOS, F. V.; SERPELONI, J. M.; CÓLUS, I. M. S.; VILEGAS, W.; VARANDA, E. A. Mutagenic evaluation and chemical investigation of *Byrsonima intermedia* A. Juss. leaf extracts. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 112, n. 2, p. 319-326, 2007.
- SANNOMIYA, M.; FONSECA, V. B.; SILVA, M. A.; ROCHA, L. R. M.; SANTOS, L. C.; HIRUMA-LIMA, C. A.; BRITO, A. R. M. S.; VILEGAS, W. Flavonoids and antiulcerogenic activity from *Byrsonima crassa* leaves extracts. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 97, n. 1, p. 1-6, 2005.
- SANNOMIYA, M.; RODRIGUES, C. M.; COELHO, R. G.; SANTOS, L. C.; HIRUMA-LIMA, C. A.; BRITO, A. R. M. S.; VILEGAS, W. Application of preparative high-speed counter-current chromatography for the separation of flavonoids from the leaves of *Byrsonima crassa* Niedenzu (IK). **Journal of Chromatography A**, v. 1035, n. 1, p. 47-51, 2004.
- SAXENA, V. K.; MUKHARYA, S. Echinocystic acid-3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 5)-O- $\beta$ -D-xylofuranoside from root of *Spondias mangifera* Willd. **Asian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 253-260, 1997.
- SAXENA, V. K.; SINGH, R. B. Amino acid contents of the fruit of *Spondias mangifera*. **Journal of the Institution of Chemists**, v. 49, p. 107-8, 1977.
- SETIAWAN, B.; SULAEMAN, A.; GIRAUD, D. W.; DRISKELL, J. A. Carotenoid content of selected Indonesian fruits. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, n. 2, p. 169-176, 2001.
- SHIH, T. L.; KUO, W. S.; LIN, Y. L. A facile synthesis of a new trihydroxy piperidine derivative and (+)-*proto*-quercitol from D-(-)-quinic acid. **Tetrahedron Letters**, v. 45, n. 29, p. 5751-5754, 2004.
- SILVA JÚNIOR, J. B. A. **Estudo da degradação térmica da Guta-percha (1,4-trans-poliisopreno) e de cones de Guta-percha utilizados em endodontia**. 2007. 109 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- SILVA, E. M.; SOUZA, J. N. S.; ROGEZ, H.; REES, J. F.; LARONDELLE, Y. Antioxidant activities and polyphenolic contents of fifteen selected plant species from the Amazonian region. **Food Chemistry**, v. 101, n. 3, p. 1012-1018, 2007.
- SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**, Brasília - DF: EMBRAPA, 1999. 370 p.

- SILVA, J. R. A.; REZENDE, C. M.; PINTO, A. C.; PINHEIRO, M. L. B.; CORDEIRO, M. C.; TAMBORINI, E.; YOUNG, C. M.; BOLZANI, V. S. Ésteres Triterpênicos de *Himatanthus Sucusuba* (Spruce) Woodson. **Química Nova**, v. 21, n. 6, 1998.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2007. 490 p.
- SINGH, P. D.; SIMON, W. R.; WEST, M. E. Acute toxicity of seeds of the sapodilla (*Achras sapota* L.). **Toxicon: Official Journal of the International Society on Toxicology**, v. 22, n. 1, p. 145-7, 1984.
- SINGH, R. B.; SAXENA, V. K. Chemical investigations on *Spondias mangifera*. **Journal of the Institution of Chemists**, v. 48, p. 299, 1976.
- SMOLIN, L. A.; GROSVENOR, M. B. **Nutrition: science and applications with bloklet package**. Orlando: John Wiley & Sons Inc., 2007. 864 p.
- SMRKOLJ, P.; POGRAJC, L.; HLASTAN-RIBIC, C.; STIBILJ, V. Selenium content in selected Slovenian foodstuffs and estimated daily intakes of selenium. **Food Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 691-697, 2005.
- SOLDI, C.; PIZZOLATTI, M. G.; LUIZ, A. P.; MARCON, R.; MEOTTI, F. C.; MIOTO, L. A.; SANTOS, A. R. Synthetic derivatives of the alpha- and beta-amyrin triterpenes and their antinociceptive properties. **Bioorganic Medical Chemistry**, v. 8, 2007.
- SOUZA, F. X. de. **Crescimento e desenvolvimento de clones enxertados de cajazeira na chapada do Apodi, Ceará**. 2005. 80 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- SOUZA, F.X. de; INNECCO, R.; ARAÚJO, C. A. T. **Métodos de enxertia recomendados para a produção de mudas de cajazeira e de outras fruteiras do gênero *Spondias***. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 1999. 8 p. (EMBRAPA-CNPAT. Comunicado Técnico, 37).
- SOUZA, J. N. S.; SILVA, E. M.; LOIR, A.; REES, J-F.; ROGEZ, H.; LARONDELLE, Y. Antioxidant capacity of four polyphenol-rich Amazonian plant extracts: A correlation study using chemical and biological *in vitro* assays. **Food Chemistry**, v. 106, n. 1, p. 331-339, 2008.
- TANAKA, Y. Structural characterization of naturally occurring *cis*- and *trans*-polyisoprenes by carbon-13 NMR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium**, v. 44, p. 1-9, 1989a.
- \_\_\_\_\_. Structure and biosynthesis mechanism of natural polyisoprene. **Progress in Polymer Science**, v. 14, n. 3, p. 339-371, 1989b.
- TANDON, S.; RASTOGI, R. P. Studies on the chemical constituents of *Spondias pinnata*. **Planta Medica**, v. 29, n. 2, p. 190-192, 1976.
- TANGPAKDEE, J.; TANAKA, Y.; SHIBA, K-I.; KAWAHARA, S.; SAKURAI, K.; SUZUKI, Y. Structure and biosynthesis of *trans*-polyisoprene from *Eucommia ulmoides*. **Phytochemistry**, v. 45, n. 1, p. 75-80, 1997.

- TEIXEIRA, D. M. A.; BRAGA, R. C.; HORTA, A. C. G.; MOREIRA, R. A.; DE BRITO, A. C. F.; MACIEL, J. S.; FEITOSA, J. P. A.; DE PAULA, R. C. M. *Spondias purpurea* exudate polysaccharide as affinity matrix for the isolation of galactose-binding-lectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p. 369-377, 2007.
- THAIPONG, K.; BOONPRAKOB, U.; CROSBY, K.; CISNEROS-ZEVALLOS, L.; BYRNE, D. H. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 6-7, p. 669-675, 2006.
- TOPUZ, A.; TOPAKCI, M.; CANAKCI, M.; AKINCI, I.; OZDEMIR, F. Physical and nutritional properties of four orange varieties. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 519-523, 2005.
- TORRES-SANTOS, E. C.; LOPES, D.; OLIVEIRA, R. R.; CARAUTA, J. P. P.; FALCAO, C. A. B.; KAPLAN, M. A. C.; ROSSI-BERGMANN, B. Antileishmanial activity of isolated triterpenoids from *Pourouma guianensis*. **Phytomedicine**, v. 11, n. 2-3, p. 114-120, 2004.
- UNITED STATES. Department of Agriculture (USDA). **Release 20 (2007)**. Disponível em: <[http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-bin/list\\_nut\\_edit.pl](http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-bin/list_nut_edit.pl)>. Acesso em: 08 nov. 2007.
- VALSTA, L. M.; TAPANAINEN, H.; MÄNNISTÖ, S. Meat fats in nutrition. Review. **Meat Science**, v. 70, n. 3, p. 525-530, 2005.
- VALLILO, M. I.; PASTORE, J. A.; ESTON, M. R.; GARBELOTTI, M. L.; OLIVEIRA, E. Caracterização química e valor nutricional dos frutos de *Byrsonima myricifolia* Griseb (Malpighiaceae) – Alimento de aves silvestres. **Revista do Instituto Florestal**, v. 19, n. 1, p. 39-45, 2007.
- VAN DER HAAR, A. W. The occurrence of d-quercitol in the seeds of *Achras sapota* L. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique**, v. 41, p. 784-786, 1922.
- VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 400-407, 1996.
- WANG, J-F.; FALKE, J. J.; CHAN, S. I. A proton NMR study of the mechanism of the erythrocyte glucose transporter. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 83, n. 10, p. 3277-3281, 1986.
- WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3th ed. Deerfield: VCH, 1999. 965 p.
- ZHU, Y-M.; SHEN, J-K.; WANG, H-K.; COSENTINO, L. M.; LEE, K-H. Synthesis and anti-HIV activity of oleanolic acid derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 11, p. 3115-3118, 2001.
- ZIELINSKI, H.; KOZLOWSKA, H. Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 6, p. 2008-2016, 2000.

# Anexos



## PRODUÇÃO CIENTÍFICA (2008 a 2005)

MARIA MOZARINA BESERRA ALMEIDA

### ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS:

1. ALMEIDA, M. M. B.; ARRIAGA, A. M. C.; SANTOS, A. K. L.; LEMOS, T. L. G.; BRAZ-FILHO, R.; VIEIRA, I. J. C. Ocorrência e atividade biológica de quassinóides da última década. **Química Nova**, v. 30, p. 935-951, 2007.
2. ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; FONSECA, M. L.; MAGALHÃES, C. E. C.; LOPES, M. F. G.; LEMOS, T. L. G. Avaliação de macro e microminerais em frutas tropicais do Nordeste Brasileiro. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Trabalho aceito (em 14/01/2008) e aguardando publicação.
3. ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; ARRIAGA, A. M. C.; PRADO, G. M.; MAGALHÃES, C. E. C.; MAIA, G. A.; LEMOS, T. L. G. Bioactive compounds and antioxidant activity of tropical fruits from Brazil. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**. Trabalho enviado para Revista e aguardando resposta.

### COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS:

1. ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; PRADO, G. M.; FONSECA, M. L.; MAIA, G. A.; LEMOS, T. L. G. Comparação dos métodos ABTS e DPPH para avaliação da capacidade antioxidante de frutas do Nordeste Brasileiro. 7º SLACA – Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos, 04-07/11/2007, Unicamp, Campinas – SP – Brasil. Resumo.
2. ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; FONSECA, M. L.; MAGALHÃES, A. C.; MAIA, G. A.; LEMOS, T. L. G. Quantificação de nutrientes minerais (K e Mn) em frutas tropicais brasileiras. 7º SLACA – Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos, 04-07/11/2007, Unicamp – Campinas – SP – Brasil. Resumo.
3. ALMEIDA, M. M. B.; PRADO, G. M.; SOUSA, P. H. M.; MAIA, G. A.; FONSECA, M. L.; LEMOS, T. L. G. Frutas tropicais do Nordeste Brasileiro: potencial antioxidante x fenólicos toais e ácido ascórbico. ENAAL - Encontro Nacional de Analistas de Alimentos e Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos, 11-13/06/2007, Fortaleza – CE. Resumo expandido.
4. ALMEIDA, M. M. B.; TAVARES, L. C.; BEZERRA, F. S.; SOUZA, J. S. N.; MACHADO, L. L.; LEMOS, T. L. G. Estudo Fitoquímico dos Frutos de *Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth (murici). XLVII Congresso Brasileiro de Química, ABQ/RN, 17-21/09/ 2007, Natal – RN, v. único, p. PN-485. Resumo expandido.

5. SOUSA, P. H. M.; ALMEIDA, M. M. B.; FERNANDES, A. G.; MAIA, G. A.; MAGALHÃES, A. C.; LEMOS, T. L. G. Correlação entre a atividade antioxidante e os conteúdos de vitamina C e fenólicos totais em frutas tropicais do Nordeste Brasileiro. XLVII Congresso Brasileiro de Química, ABQ/RN, 17-21/09/2007, Natal – RN, v. único, p. Q, Alim-515. Resumo expandido.
6. ALMEIDA, M. M. B.; TAVARES, L. C.; SOUZA, J. S. N.; LOPES, M. F. G.; LEMOS, T. L. G. Composição de ácidos graxos em frutas tropicais (polpa e semente) do estado do Ceará. XLVII Congresso Brasileiro de Química, ABQ/RN, 17- 21/09/ 2007, Natal – RN, v. único, p. Q, Org. 420. Resumo expandido.
7. ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; MEIRA, T. R.; FONSECA, M. L.; LOPES, M. F. G.; LEMOS, T. L. G. Estudo do conteúdo de Sódio, Magnésio, Cálcio e Fósforo em frutas tropicais do Ceará. XX Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologia de Alimentos – Alimentos e Agroindústrias no Contexto Internacional, 8-11/10/2006, 2006, Curitiba – PR. Resumo.
8. SOUSA, P. H. M.; ALMEIDA, M. M. B.; PRADO, G. M.; LEMOS, T. L. G.; MAIA, G. A. Quantificação de antocianinas em dez frutas tropicais. XX Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologia de Alimentos – Alimentos e Agroindústrias no Contexto Internacional, 8-11/10/2006, 2006, Curitiba – PR. Resumo
9. ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; FONSECA, M. L.; MAGALHÃES, C. E. C.; LOPES, M. F. G.; MAGALHÃES, A. C.; LEMOS, T. L. G. Avaliação do teor de microminerais em frutas tropicais do estado do Ceará. 46º Congresso Brasileiro de Química, 25-29/09/2006, Salvador – BA. Resumo expandido.
10. ALMEIDA, M. M. B.; FONSECA, A. M.; SANTOS, A. K. L.; MAIA, F. J. N.; TAVARES, L. C.; ARRIAGA, A. M.; LEMOS, T. L. G. Atividade antioxidante e abordagem fitoquímica de frutas do estado do Ceará. XIX Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, 19-22/10/2006, Salvador – BA. Resumo.
11. SANTOS, A. K. L.; ALMEIDA, M. M. B.; MAGALHÃES, T. S.; LEMOS, T. G. Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de alcalóides de *Peschiera affinis* – Parte II. XIX Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, 19-22/10/2006, Salvador – BA. Resumo.
12. ALMEIDA, M. M. B.; TAVARES, L. C.; BEZERRA, F. S.; SOUSA, P. H. M.; ARRIAGA, A. M. C.; LEMOS, T. L. G. Estudo da composição química e atividade antioxidante dos frutos da *Manilkara zapota* (sapoti) e *Spondias aff. tuberosa* (cajá-umbu). 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19/05 a 22/05/2006, Águas de Lindóia – SP. Resumo (PN-024).
13. SANTOS, A. K. L.; ALMEIDA, M. M. B.; MAGALHÃES, T. S.; MONTE, F. J. Q.; BRAZ-FILHO, R.; LEMOS, T. L. G. Dados de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de alcalóides de *Peschiera affinis*. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19/05 a 22/05/2006, Águas de Lindóia – SP. Resumo (PN-026).
14. BEZERRA, F. S.; SOUSA DE, A. H.; ANDRADE NETO, M.; ALMEIDA, M. M. B.; FONSECA, A. M.; OLIVEIRA, M. C. F.; LEMOS, T. L. G.; Isolamento e atividade antioxidante de flavonóides de *Pilocarpus alatus* (Rutaceae). 29ª Reunião Anual da

Sociedade Brasileira de Química, 19/05 a 22/05/2006, Águas de Lindóia – SP. Resumo (PN-261).

15. SANTIAGO, G. M. P.; ARRIAGA, A. M. C.; LIMA, J. Q.; MAFEZOLI, J.; OLIVEIRA, M. C. F.; LEMOS, T. L. G.; RODRIGUES, A. C. P.; ALMEIDA, M. M. B. Estudo químico e biológico de *Tephrosia egregia* Sandw (Fabaceae). 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19/05 a 22/05/2006, Águas de Lindóia – SP. Resumo (PN-195).
16. ALMEIDA, M. M. B.; LOPES, M. F. G.; LEMOS, T. L. G.; TAVARES, L. C. FONSECA, M. L.; Fe, Zn e Cu: quantificação em frutas tropicais. 13º Encontro Nacional de Química Analítica, 1º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, 12-16/09/2005, Niterói – RJ – Brasil. Resumo.
17. ALMEIDA, M. M. B.; MACHADO, L. L.; FONSECA, A. M.; LEMOS, T. L. G.; BRAZ-FILHO, R. Constituintes químicos e atividade antioxidante dos frutos da *Manilkara zapota* (L.) P. Royen (sapoti). 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30/05 a 02/06/2005, Poços de Caldas – MG. Resumo (PN-071).
18. LOPES, M. F. G.; ALMEIDA, M. M. B.; LEMOS, T. L. G.; SOUSA, P. H. M.; TAVARES, L. C.; FONSECA, M. L. Determinação espectrofotométrica de taninos em plantas medicinais. XLV Congresso Brasileiro de Química, 19-23/09/2005, Belém – PA. Resumo.
19. SANTOS, A. K. L.; ALMEIDA, M. M. B.; FONSECA, A. M.; LEMOS, T. L. G.; MONTE, F. J. Q.; PESSOA, O. D. L.; BRAZ-FILHO, R. Atividade Antioxidante e dados de RMN 1H e 13C do isocatalpanol e um derivado da tecomquinona de *Lippia sidoides*. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30/05 a 02/06/2005, Poços de Caldas – MG. Resumo (PN -072).
20. LEMOS, T. L. G.; MACHADO, L. L.; ALMEIDA, M. M. B.; MARTINS, A. M. C.; RODRIGUES, M. G. Constituintes Químicos Fixos e Voláteis dos frutos de *Passiflora edulis* e Atividade Hipolipemiante. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30/05 a 02/06/ 2005, Poços de Caldas – MG. Resumo (PN -069).

## OCORRÊNCIA E ATIVIDADE BIOLÓGICA DE QUASSINÓIDES DA ÚLTIMA DÉCADA

Maria Mozarina Beserra Almeida\*

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, CP 12200, 60451-970 Fortaleza – CE, Brasil

Ângela Martha Campos Arriaga, Allana Kellen Lima dos Santos e Telma L. G. Lemos

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, CP 12200, 60451-970 Fortaleza – CE, Brasil

Raimundo Braz-Filho e Ivo J. Curcino Vieira

Setor de Química de Produtos Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-600 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 13/1/06; aceito em 9/8/06; publicado na web em 27/4/07

Revisão

OCURRENCE AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF QUASSINOIDS IN THE LAST DECADE. Quassinoids, the bitter principles of the Simaroubaceae family, are a group of structurally complex and highly oxygenated degraded triterpenes. They are divided into five groups according to their basic skeleton, C-18, C-19, C-20, C-22 and C-25. In recent years, attention has been focused on quassinoids because several of them have shown promising biological activities. This paper features a review of some characteristics of these compounds, updating known information with discoveries from the last decade and covering chemical structures, basic skeletons, occurrence in genus and species, besides detailed studies of biological activities such as antitumor, antimalarial, phytotoxic, antifeedant, insecticidal, anti-inflammatory and antiulcer.

Keywords: quassinoid; molecular structure; biological activities.

### INTRODUÇÃO

Os quassinóides constituem uma classe de substâncias encontradas quase que exclusivamente em plantas da família Simaroubaceae e, quimicamente são considerados triterpenos biodegradados com alto padrão de oxigenação, apresentando uma ampla faixa de atividade biológica<sup>1</sup>.

A existência de substâncias com sabor amargo na madeira da espécie *Quassia amara*, nativa das Guianas Francesas, foi primeiramente registrada na literatura em 1835 e, como a maioria das substâncias naturais isoladas de plantas no século XIX, só teve sua estrutura elucidada muitos anos mais tarde, em função do desenvolvimento de técnicas experimentais de análise estrutural<sup>1</sup>. Em 1937 foi isolado o primeiro quassinóide e, somente em 1950, Robertson e colaboradores caracterizaram os constituintes químicos majoritários da *Quassia amara*, denominados de quassina (1) e neoquassina (2). Somente uma década mais tarde, após extensivos estudos, Valenta e colaboradores determinaram a estereoquímica completa desses compostos, sendo estes os primeiros quassinóides relatados na família Simaroubaceae<sup>2</sup> (Figura 1).

Na década de 70, ensaios biológicos com quassinóides revelaram que possuíam uma acentuada atividade antileucêmica, permitindo já na década seguinte que o quassinóide bruceantina (3) (Figura 1) entrasse em uso clínico, nos Estados Unidos, na quimioterapia desse tipo de câncer<sup>1,3</sup>. Esse fato incentivou inúmeras pesquisas nas áreas de química e farmacologia com plantas da família Simaroubaceae, levando à descoberta de vários outros quassinóides bioativos, contribuindo para a ampliação do conhecimento dessas substâncias e, conseqüentemente, da química de produtos naturais. Isso pode ser constatado através de dados obtidos de levantamento bibliográfico, tendo como fonte de consulta principalmente os sites

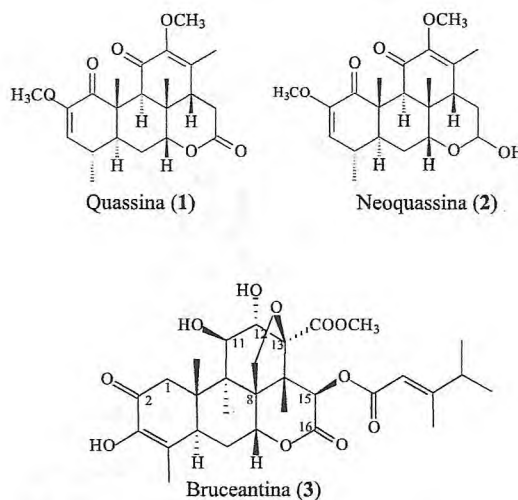


Figura 1. Primeiros quassinóides isolados (Quassina e Neoquassina) e estrutura química da Bruceantina. Reproduzida da ref. 2, com permissão da ACS

científicos de busca, “Web of Science”, “Science@Direct” e Scielo (Figura 2), observando-se um aumento significativo de publicações sobre esta classe de substâncias entre os anos de 1960 e 2005, totalizando 502 trabalhos.

Estruturalmente, os quassinóides podem ser classificados em diferentes grupos, de acordo com seus esqueletos básicos (Figura 3): C-18, C-19, C-20, C-22 e C-25, sendo que a grande maioria se apresenta com esqueleto básico do tipo C-20, onde se inclui a quassina (1). Tais substâncias naturais são derivadas de triterpenos da série eufol/ tirucalol, em sua grande maioria altamente oxigenadas, contendo lactonas em seus esqueletos básicos e, raramente, possuindo mais que uma ligação dupla. Apresentam diferentes grupos funcionais

\*e-mail: mozaba@ufc.br



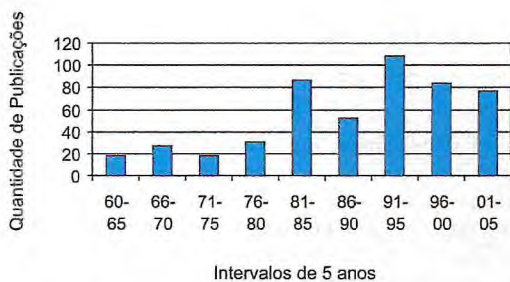


Figura 2. Número de publicações com quassinóides (1960-2005) por período de 5 anos. 60-65 significa o período de 1960 a 1965

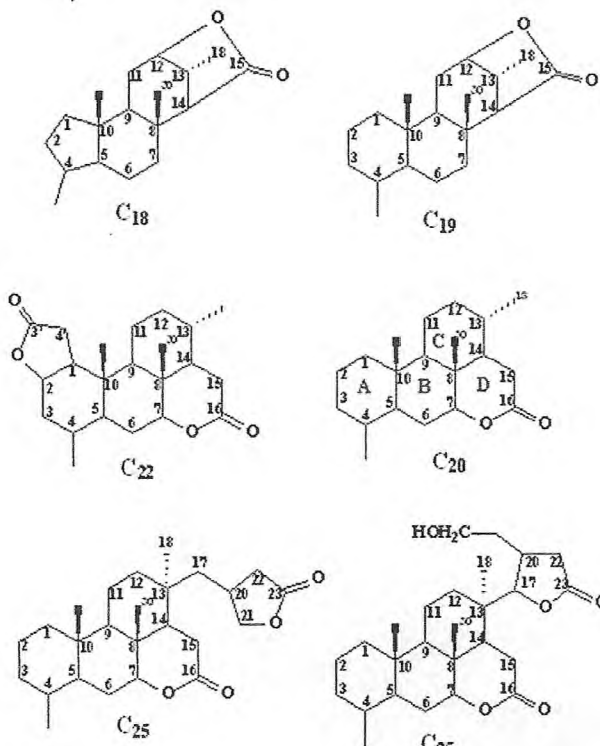


Figura 3. Esqueletos básicos dos quassinóides

oxigenados em seus esqueletos, com exceção das posições C-5, C-9 e dos grupos metilas nas posições C-4 e C-10<sup>1</sup>.

A elucidação estrutural dos quassinóides representa um desafio para os espectroscopistas, despertando interesse de muitos grupos de pesquisa em todo o mundo. A elucidação estrutural destas substâncias é caracterizada por dados espectrais, principalmente RMN 1D e 2D, para atribuição dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono e hidrogênio<sup>4,5</sup>.

Este trabalho tem como objetivo contribuir para complementar e atualizar as duas revisões existentes publicadas até o momento sobre os quassinóides<sup>1,4</sup>, apresentando dados compilados sobre essas substâncias isoladas nos últimos 10 anos e aspectos importantes de suas diversas atividades biológicas.

## OCORRÊNCIA DOS QUASSINÓIDES

A família Simaroubaceae é constituída por aproximadamente 32 gêneros e 200 espécies, distribuídas em todas as regiões tropicais e subtropicais do globo. No Brasil, está representada pelos gêneros *Quassia* e *Picrolemma*, na região Amazônica; *Castela* e

*Picrasma*, no sul do país; *Simaba* e *Simarouba* em quase todas as regiões brasileiras<sup>6</sup>.

As Simaroubaceae geralmente se apresentam como árvores ou arbustos, tendo como característica marcante um sabor bastante amargo em seu córtex. Assim, muitas espécies dessa família (*Quassia amara*, *Picrasma excelsa*, *Jamaica quassia*) são conhecidas há mais de um século, por conterem substâncias amargas, denominadas de "quassina", nome emprestado a toda esta classe de compostos estruturalmente relacionados, denominados de quassinóides<sup>4</sup>. Estes compreendem um grupo de substâncias naturais quase que exclusivo de espécies das Simaroubaceae, podendo, assim, ser considerado marcador taxonômico desta família<sup>7,8</sup>. A presença ou ausência de quassinóides levou alguns gêneros a serem excluídos da família, sendo este um importante parâmetro de classificação taxonômica de Simaroubaceae. Um exemplo é o gênero *Picramnia*, excluído das Simaroubaceae em 1995 e incluído em uma nova família chamada Picramniaceae, após alguns estudos fitoquímicos<sup>9</sup>.

A atualização bibliográfica sobre a ocorrência dos quassinóides dos últimos 10 anos (1994 a 2005) resultou na Tabela 1, onde constam espécies, estruturas químicas, nomes vulgares e referências. Esta tabela apresenta os quassinóides isolados das espécies de Simaroubaceae, perfazendo um total de 96 compostos.

A Figura 4 mostra, para o período mencionado, os percentuais de ocorrência de quassinóides nos 9 gêneros de Simaroubaceae em que foram encontrados. Observa-se que, dentre as espécies estudadas, o maior registro de quassinóides está no gênero *Brucea* com 20,8%, seguido de *Ailanthus* (18,8%), *Eurycoma* (13,5%), *Quassia* (12,5%), *Castela* e *Picrasma* (10,4%), *Simaba* (7,3%), *Simarouba* (4,2%) e *Picrolemma* (2,1%). A Figura 5 evidencia o percentual de ocorrência de esqueletos básicos dessas substâncias, verificando-se maior incidência de compostos C<sub>20</sub> (76,1%), superior à dos demais, que ocorreram em menores proporções: C<sub>19</sub> (18,8%), C<sub>18</sub> (3,1%), C<sub>22</sub> e C<sub>25</sub> (1,0%).

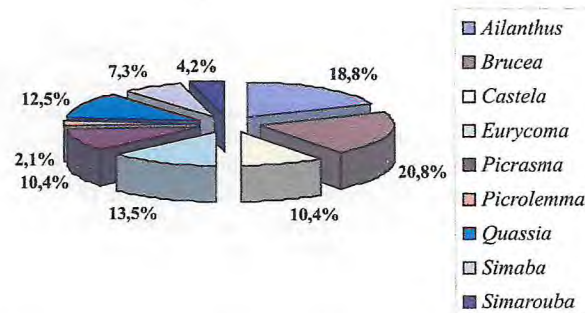


Figura 4. Ocorrência dos quassinóides nos gêneros de Simaroubaceae

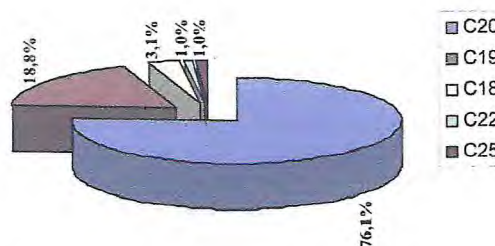


Figura 5. Ocorrência dos esqueletos básicos dos quassinóides em Simaroubaceae

**Tabela 1.** Quassinóides isolados nas espécies de Simaroubaceae (1994-2005)

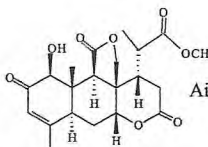
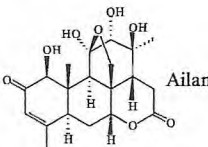
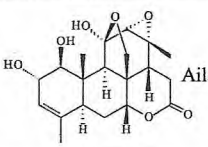
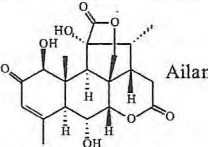
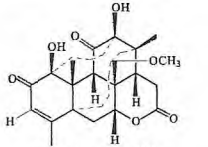
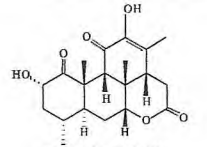
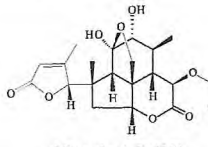
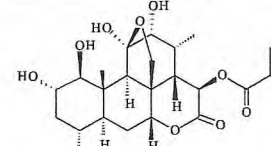
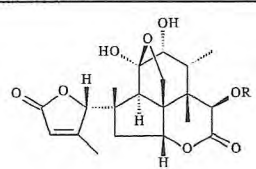
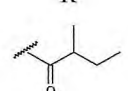
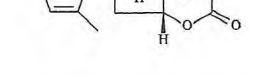
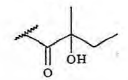
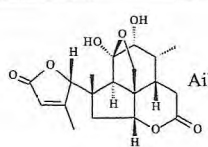
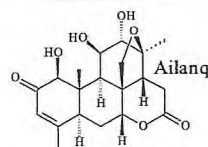
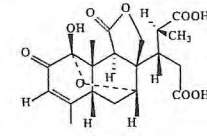
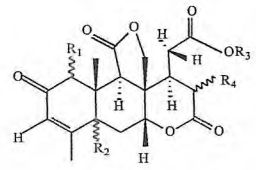
Espécies	Substâncias / Nomes Vulgares	Ref.																															
<i>Ailanthus altissima</i>	 <p>Ailantol A (4)</p>	 <p>Ailantol B (5)</p>	10																														
	 <p>Ailantol C (6)</p>	 <p>Ailantol D (7)</p>	11																														
	 <p>Ailantol E (8)</p>	 <p>Ailantol F (9)</p>	12																														
	 <p>Ailantol G (10)</p>																																
	<i>Ailanthus excelsa</i>	 <p>3,4-dihydroexcelsina (11)</p>		13																													
		 <p>Ailanex A (12)</p>	<p>R</p> 	14																													
 <p>Ailanex B (13)</p>																																	
<i>Ailanthus malabarica</i>	 <p>Ailanquassina A (14)</p>	 <p>Ailanquassina B (15)</p>	15																														
	 <p>Vilmorinina A (16)</p>		16																														
<i>Ailanthus vilmoriniana</i>		<table border="0"> <tr> <td>R<sub>1</sub></td> <td>R<sub>2</sub></td> <td>R<sub>3</sub></td> <td>R<sub>4</sub></td> <td></td> </tr> <tr> <td>β-OH</td> <td>α-H</td> <td>CH<sub>3</sub></td> <td>β-CH<sub>3</sub></td> <td>Vilmorinina B (17)</td> </tr> <tr> <td>β-OH</td> <td>α-H</td> <td>H</td> <td>β-CH<sub>3</sub></td> <td>Vilmorinina C (18)</td> </tr> <tr> <td>α-OH</td> <td>α-H</td> <td>H</td> <td>β-CH<sub>3</sub></td> <td>Vilmorinina D (19)</td> </tr> <tr> <td>β-OH</td> <td>β-H</td> <td>H</td> <td>β-CH<sub>3</sub></td> <td>Vilmorinina E (20)</td> </tr> <tr> <td>β-OH</td> <td>β-H</td> <td>H</td> <td>α-CH<sub>3</sub></td> <td>Vilmorinina F (21)</td> </tr> </table>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		β-OH	α-H	CH <sub>3</sub>	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina B (17)	β-OH	α-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina C (18)	α-OH	α-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina D (19)	β-OH	β-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina E (20)	β-OH	β-H	H	α-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina F (21)	17
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>																													
	β-OH	α-H	CH <sub>3</sub>	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina B (17)																												
	β-OH	α-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina C (18)																												
	α-OH	α-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina D (19)																												
	β-OH	β-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina E (20)																												
β-OH	β-H	H	α-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina F (21)																													
		β-OH	α-H	CH <sub>3</sub>	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina B (17)																											
		β-OH	α-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina C (18)																											
		α-OH	α-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina D (19)																											
		β-OH	β-H	H	β-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina E (20)																											
		β-OH	β-H	H	α-CH <sub>3</sub>	Vilmorinina F (21)																											

Tabela 1. (continuação)

Espécies	Substâncias / Nomes Vulgares	Ref.
	<p>Javanicosida I (22)                      Javanicosida L (23)</p>	
<i>Brucea amaríssima</i>	<p>Javanicosida J (24)                      Javanicosida K (25)</p>	18
<i>Brucea antidysenterica</i>	<p>Bruceanol G (26)                      Bruceanol H (27)</p>	19
<i>Brucea javanica</i>	<p>Javanicosida B (28)                      Javanicosida C (29)</p> <p>Javanicosida D (30)                      Javanicosida E (31)</p> <p>Javanicosida F (32)</p> <p>Javanicolida C (33)                      Javanicolida D (34)</p>	20
	<p>Yadanziolida S (35)</p>	21

Tabela 1. (continuação)

Espécies	Substâncias / Nomes Vulgares						Ref.	
<i>Brucea javanica</i>	<p>Javanicolida A (36)</p>						22	
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>		
	OH	CH <sub>3</sub>	β-OH	H	α-H	OH		Javanicolida B (37)
		-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		β-H	H		Javanicosida A (38)
<i>Castela peninsularis</i>							23	
			Bruceosídeo D (39)					
			Bruceosídeo E (40)					
<i>Castela peninsularis</i>			Peninsularinona (42)				24	
			R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>				
			Ac	α-H	1-epi-holocantona (43)			
<i>Castela polyandra</i>			H	α-H	1-epi-glaucarubolona (44)			
			H	β-H	1-epi-5-iso-glaucarubolona (45)			
					R			
					Ac	15-O-acetil-Δ <sup>4,5</sup> -glaucarubol (47)		
					H	Δ <sup>4,5</sup> -glaucarubol (48)		
<i>Castela polyandra</i>			15-O-acetil-glaucarubol (49)				25	
			Poliandrol (50)					
<i>Castela polyandra</i>			Poliandrol (50)				26	

Tabela 1. (continuação)

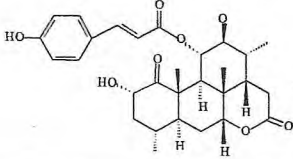
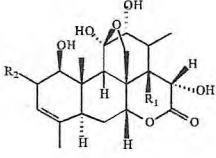
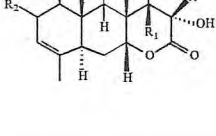
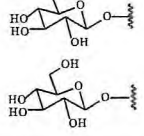
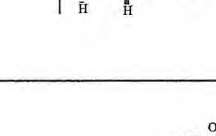
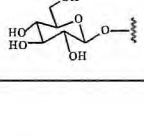
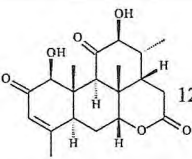
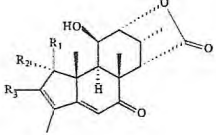
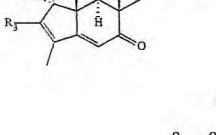
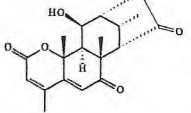
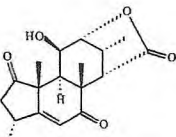
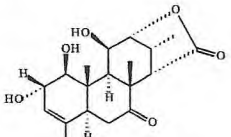
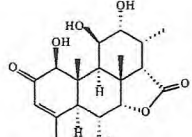
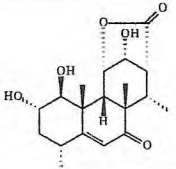
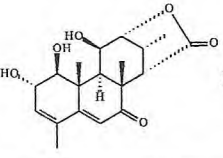
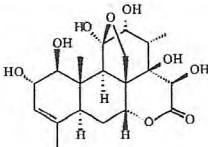
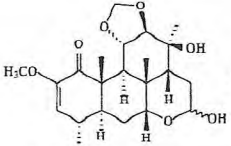
Espécies	Substâncias / Nomes Vulgares	Ref.
<i>Castela texana</i>	 Amarolidio- <i>trans</i> -p-cumaroil (51)	27
<i>Eurycoma harmandiana</i>	 R <sub>1</sub> = OH, R <sub>2</sub> = =O Iandonona (52)	28
	 R <sub>1</sub> = H, R <sub>2</sub> =  Iandonosida A (53)	
	 R <sub>1</sub> = OH, R <sub>2</sub> =  Iandonosida B (54)	
	 12- <i>epi</i> -11-dihydroclaineanona (55)	29
<i>Eurycoma longifolia</i>	 R <sub>1</sub> = β-OH, R <sub>2</sub> = α-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = H Euricolactona A (56)	30
	 R <sub>1</sub> = =O, R <sub>2</sub> = —, R <sub>3</sub> = Cl Euricolactona B (57)	
	 Euricolactona C (58)	
	 Euricolactona D (59)	31
 Euricolactona E (60)		
 Euricolactona F (61)		
	 Euricomalida A (62)	32
 Euricomalida B (63)		
	 13β, 18-dihydroeuricomanol (64)	33
<i>Picrasma ailanthoides</i>	 Picrasinol D (65)	34

Tabela 1. (continuação)

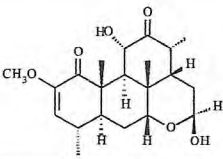
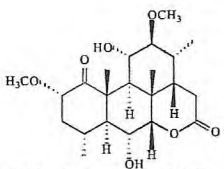
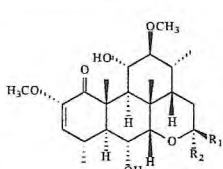
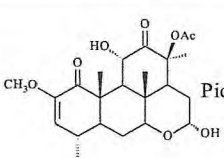
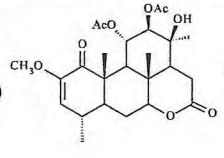
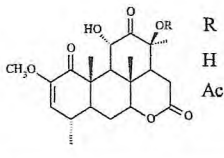
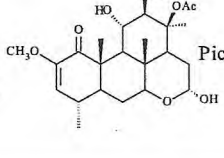
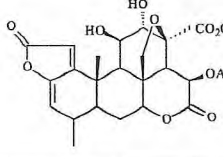
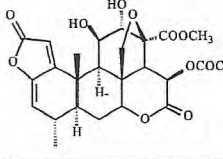
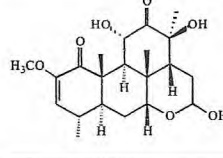
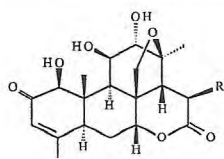
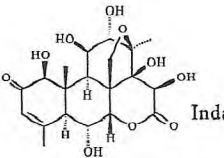
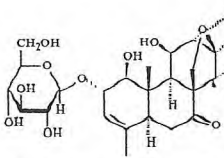
Espécies	Substâncias / Nomes Vulgares	Ref.
<i>Picrasma crenata</i>	 $\beta$ -dihydronorneoquassina (66)	35
<i>Picrasma javanica</i>	 Dihydrojavanicina Z (67)  Javanicina Z (68) Hemiactaljavanicina Z (69)	36
<i>Picrasma quassioides</i>	 Picraqualida A (70)  Picraqualida B (71)  Picraqualida C (72) Picraqualida D (73)  Picraqualida E (74)	37
<i>Picrolemma pseudocoffea</i>	 Neosergeolida (75)	38
<i>Picrolemma sprucei</i>	 (76)	39
<i>Quassia amara</i>	 Quassialactol (77)	40
<i>Quassia indica</i>	 Samaderina X (78) Samaderina Y (79) Samaderina Z (80)  Indaquassina X (81)  2-O-glicosilsamaderina C (82)	41

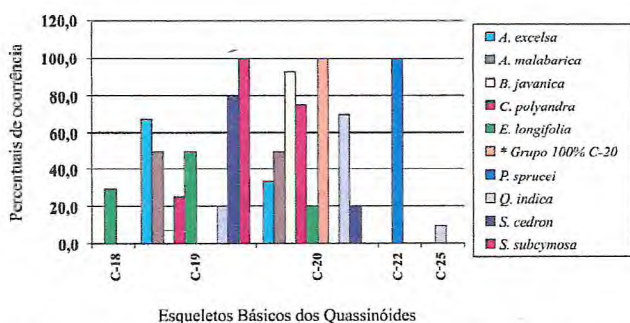
Tabela 1. (continuação)

Espécies	Substâncias / Nomes Vulgares	Ref.	
<i>Quassia indica</i>	 Indaquassina C (83)	R	42
	 Indaquassina D (84)	H	
	 Indaquassina E (85)	OH	
	 Indaquassina F (86)		
	 Indaquassina G (87)		
<i>Quassia</i> sp. aff. <i>bidwillii</i>	 Chaparrinona (88)		43
<i>Simaba cedron</i>	 Cedronolactona A (89)		44
	 Cedronolactona D (90)		
	 Cedronolactona B (91)	R	
	 Cedronolactona C (92)	H	
		OH	
	 Cedronolactona E (93)		45
<i>Simaba orinocensis</i>	 Orinocinolida (94)		46
<i>Simaba subcymosa</i>	 Cymosanina (95)		47

Tabela 1. (continuação)

Espécies	Substâncias / Nomes Vulgares	Ref.
	 11-acetil-amarolídio (96)	48
<i>Simarouba versicolor</i>	 R <sub>1</sub> = O, R <sub>2</sub> = OH Glaucarubina (98)	49
	 R <sub>1</sub> = α-OH, R <sub>2</sub> = OH Glaucarubina (98)	
	 R <sub>1</sub> = α-OH, R <sub>2</sub> = OAc 2'-acetil-glaucarubina (99)	
	 Excelsina (100)	6

Quando se compara a ocorrência dos esqueletos básicos nas diversas espécies (Figura 6), comprova-se a predominância do esqueleto C<sub>20</sub>, uma vez que, de 25 espécies estudadas, 16 delas (*A. altissima*, *A. vilmoriniana*, *B. amarissima*, *B. antidysenterica*, *C. peninsulares*, *C. texana*, *E. harmandiana*, *P. ailanthoides*, *P. javanica*, *P. crenata*, *P. quassioides*, *P. pseudocoffea*, *Q. amara*, *Q. sp. aff. bidwillii*, *S. orinocensis*, *S. versicolor*) apresentaram somente este tipo estrutural. O esqueleto C<sub>19</sub> aparece em um número bem menor de espécies, destacando-se em ordem decrescente de ocorrência, principalmente, as espécies *S. subcymosa* (100%), *S. cedron* (80%), *A. excelsa* (66,7%), *E. longifolia* e *A. malabarica* (50%). A ocorrência de C<sub>18</sub>, C<sub>22</sub> e C<sub>25</sub> apresenta-se consideravelmente reduzida nas espécies estudadas, já que o esqueleto C<sub>18</sub> aparece somente em *E. longifolia*; C<sub>22</sub> é evidenciado apenas em *P. sprucei* e compostos C<sub>25</sub> ocorrem somente na *Q. indica*.



\*Grupo: *A. altissima*, *A. vilmoriniana*, *B. amarissima*, *B. antidysenterica*, *C. peninsularis*, *C. texana*, *E. harmandiana*, *P. ailanthoides*, *P. crenata*, *P. javanica*, *P. pseudocoffea*, *P. quassioides*, *Q. amara*, *Q. sp. aff. bidwillii*, *S. orinocensis*, *S. versicolor*

Figura 6. Ocorrência dos esqueletos básicos dos quassinóides nas espécies de Simaroubaceae

Outra constatação interessante nesse levantamento foi a ocorrência do quassinóide cedifilina (101) na espécie *Cedrelopsis grevei*

(Ptaeroxylaceae)<sup>50</sup>, bem como da quassinarina (102) e da simalikalactona D (103) na *Leitneria floridana* (Leitneriaceae)<sup>51</sup>, os quais foram os primeiros registros fora da família Simaroubaceae (Figura 7).

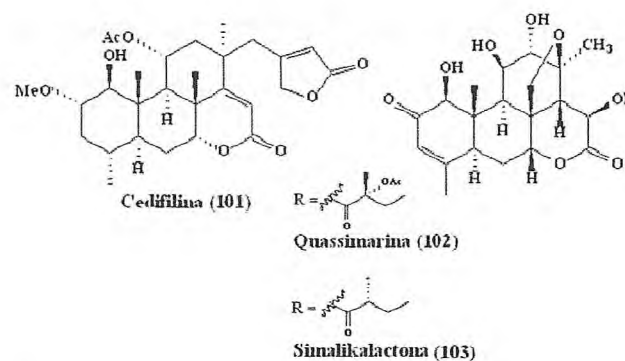


Figura 7. Estrutura química da cedifilina (101) [Reproduzida da ref. 50, com permissão da Elsevier], da quassinarina (102) e da simalikalactona (103), reproduzida da ref. 51, com permissão da ACS

## ASPECTOS BIOLÓGICOS

Os quassinóides apresentam uma ampla faixa de atividade biológica, o que tem despertado grande interesse da comunidade científica. Plantas das Simaroubaceae são utilizadas há bastante tempo na medicina tradicional, com diversas finalidades, e estudos científicos provaram que a maior parte destas atividades se deve à presença dessa classe de substâncias<sup>7</sup>.

Nas próximas seções, faz-se um relato do potencial biológico avaliado e comprovado dessas substâncias, as quais têm suas estruturas apresentadas na Figura 8. Dados de atividade antineoplásica e antimalárica (registrados nos últimos 10 anos) encontram-se na Tabela 2.



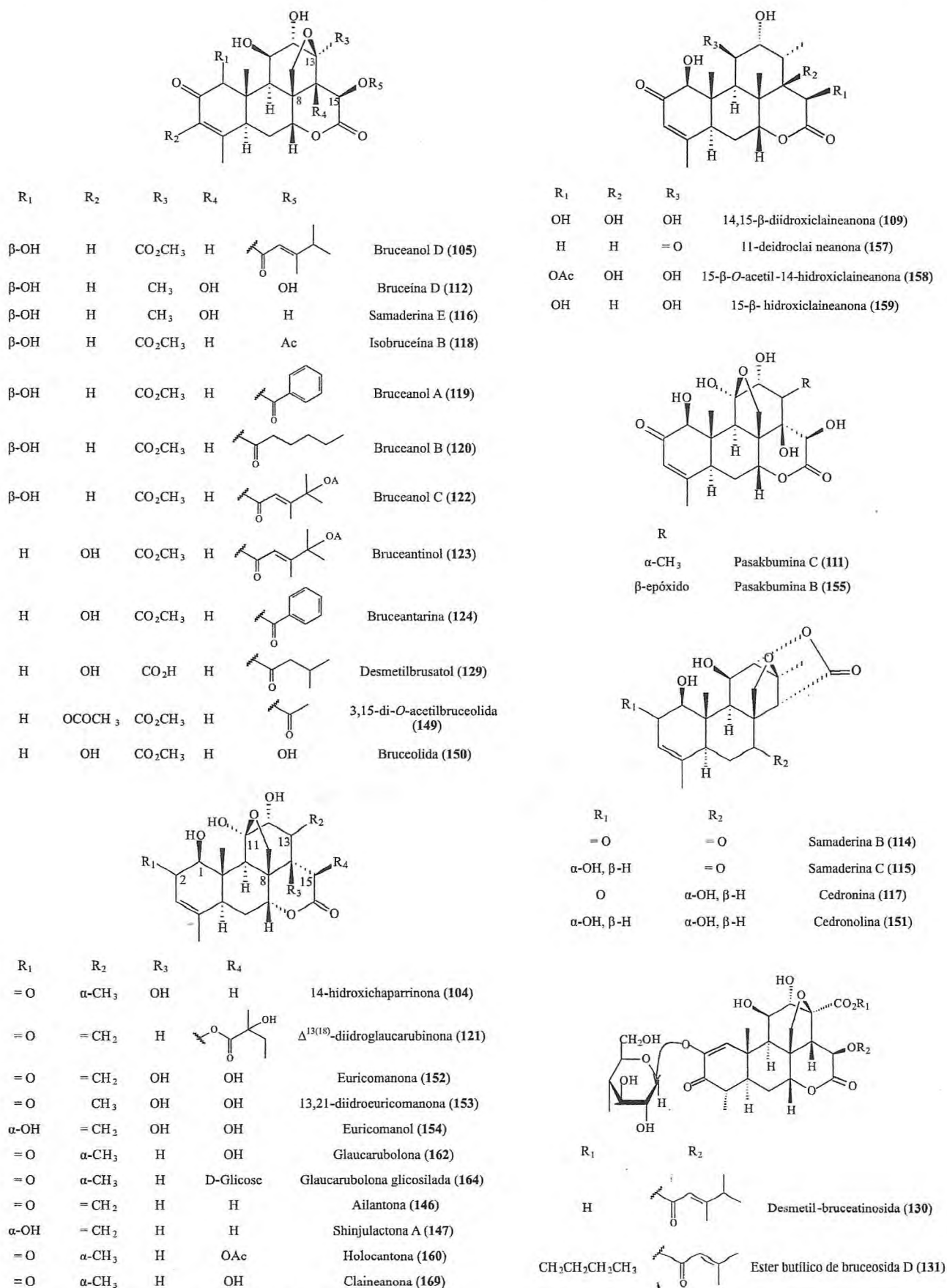


Figura 8. Quassinóides que apresentam atividades biológicas destacadas

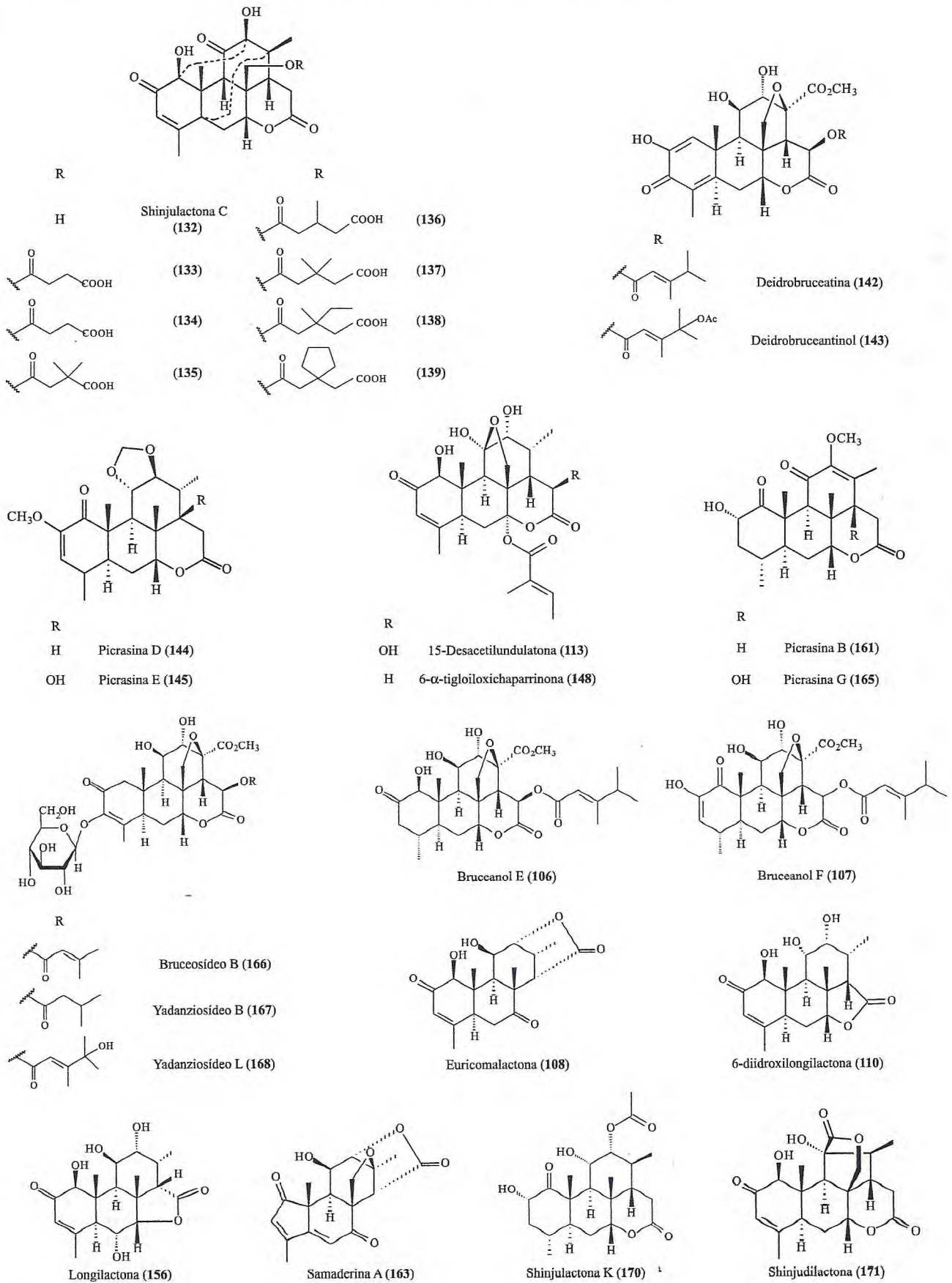


Figura 8. (continuação)

Tabela 2. Quassinóides com atividades citotóxica e antimalárica

Quassinóide	CI <sub>50</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )				DE <sub>50</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )	DE <sub>50</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )		CI <sub>50</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )	DE <sub>50</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )			CI <sub>50</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )	Ref.
	SK <sup>a</sup> MEL	KB <sup>b</sup>	BT- 549 <sup>c</sup>	SK- OV-3 <sup>d</sup>	KB <sup>b</sup>	A-549 <sup>e</sup>	MCF-7 <sup>f</sup>	P-338 <sup>g</sup>	KB- VIN <sup>h</sup>	KB- 7d <sup>b</sup>	KB- CPT <sup>h</sup>	P. <i>falciparum</i>	
Bruceanol A (119)	-	-	-	-	0,0089	-	-	-	0,44	0,0081	0,0100	-	64
Bruceanol B (120)	-	-	-	-	0,0077	-	-	-	1,00	0,0064	0,0080	-	64
Bruceanol D (105)	-	-	-	-	0,0068	0,55	-	0,09	0,51	0,0060	0,0095	-	56, 64
Bruceanol E (106)	-	-	-	-	0,0035	3,75	-	0,57	4,40	0,0050	0,0062	-	56, 64
Bruceanol F (107)	-	-	-	-	0,43	0,55	-	0,36	-	-	-	-	56
Bruceanol G (26)	-	-	-	-	0,334 (*)	-	-	-	-	-	-	-	19
Bruceantarina (124)	-	-	-	-	0,038	-	-	-	3,50	0,0310	0,0750	-	64
Bruceantina (3)	-	-	-	-	0,0052	-	-	-	0,14	0,0044	0,0066	-	64
Bruceantanol (123)	-	-	-	-	0,0059	-	-	-	1,30	0,0062	0,0064	-	64
Cedronina (117)	-	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	63
Cedronolactona A (89)	-	-	-	-	-	-	-	0,0074	-	-	-	-	44
Chaparrinona (88)	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	0,037	55
15-Desacetilundulatona (113)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,047	55
13,21-Diidroeuricomano (153)	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29	77
Δ <sup>13(18)</sup> -Diidroglaucarubina (121)	-	-	-	-	0,22	-	-	-	1,2	0,14	0,13	-	64
11-Deidroclaineanona (157)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,93 (*)	78
14,15β-Diidroclaineanona (109)	-	0,38	-	-	-	<2,5	<2,5	-	-	-	-	7,71	32, 77
6-Diidroxilongilactona (110)	-	-	-	-	-	<2,5	<2,5	-	-	-	-	-	32
Euricomalactona (108)	-	1,30	-	-	-	<2,5	<2,5	-	-	-	-	1,56	32, 77
Euricomano (154)	-	3,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,81	77
Euricomano (152)	-	0,40	-	-	-	8,1	<2,5	-	-	-	-	0,23	32, 77
Excelsina (100)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,096 (*)	14
14-Hidroxicaparrinona (104)	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-	0,188	55
15-β-Hidroxiclaineanona (159)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,02 (*)	78
Indaquassina C (83)	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41
Indaquassina X (81)	-	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41
Isobruceína B (118)	-	-	-	-	0,0088	-	-	-	0,17	0,0079	0,015	-	64
Javanicosida I (22)	-	-	-	-	-	-	-	7,5	-	-	-	-	18
Javanicosida J (24)	-	-	-	-	-	-	-	2,3	-	-	-	-	18
Javanicosida K (25)	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	-	18
Javanicosida L (23)	-	-	-	-	-	-	-	2,9	-	-	-	-	18
Longilactona (156)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,10-5,23 (*)	78
15-β-O-acetil-14-hidroxiclaineanona (158)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,43 (*)	78
Orinocinólida (94)	1,9	1,9	1,7	0,8	-	-	-	-	-	-	-	0,0085 (*)	46
Pasakbumina B (155)	-	-	-	-	-	8,4	<2,5	-	-	-	-	0,0226 (*)	32
Pasakbumina C (111)	-	-	-	-	-	3,6	<2,5	-	-	-	-	0,0934 (*)	32
Samaderina B (114)	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0760 (*)	41
Samaderina C (115)	-	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41
Samaderina E (116)	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0221 (*)	41
Samaderina X (78)	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0061 (*)	41
Samaderina Y (79)	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41
Samaderina Z (80)	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0280 (*)	41
Simalikalactona D (103)	0,28	1,0	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	0,0036 (*)	46
6-α-Tigloiloxicaparrinona (148)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,062	75

<sup>a</sup> - Melanoma (pele); <sup>b</sup> - Carcinoma nasofaríngeal; <sup>c</sup> - Carcinoma ductal de mama; <sup>d</sup> - Carcinoma ovariano; <sup>e</sup> - Carcinoma de pulmão; <sup>f</sup> - Adenocarcinoma de mama; <sup>g</sup> - Leucemia linfocítica; <sup>h</sup> - Multidrogas resistentes; \* Valores convertidos para µg mL<sup>-1</sup>, para melhor comparação dos resultados

### Atividade antitumoral

Já era conhecido que vários quassinóides apresentam atividade citotóxica<sup>1-3</sup> e no período relativo a este trabalho foram registrados outros casos de quassinóides com essa atividade antitumoral<sup>32,52-55</sup>.

Dentre os quassinóides que exibiram significativa atividade *in vitro* contra a leucemia linfocítica P-388, destaca-se cedronolactona A (89)<sup>44</sup>, seguida, em ordem decrescente de atividade, pela 14-

hidroxicaparrinona (104) e chaparrinona (88)<sup>55</sup>. Javanicosida I (22), J (24), K (25) e L (23), quassinóides glicosilados da *Brucea amarissima* mostraram moderada atividade contra P-338<sup>18</sup>. Já Bruceanol D (105), E (106) e F (107) apresentaram potente citotoxicidade *in vitro* em cinco linhagens de células tumorais (KB, A-549, HCT-8, RPMI-7951 e TE-671) e ainda leucemia linfocítica (P-338)<sup>56</sup>. Os compostos euricomalactona (108), 14,15β-diidroxiclaineanona (109), 6-diidroxilongilactona (110), pasakbumina C

(111) mostraram também significativa atividade contra câncer de pulmão (A-549), porém menor que os quassinóides bruceanol D e F e de mama MCF-7<sup>32</sup>.

A citotoxicidade dos bruceosídeos D (39), E (40) e F (41) foi avaliada em 58 linhagens de células tumorais, representando 9 tipos de câncer. Estas substâncias mostraram atividade seletiva contra leucemia, melanoma, câncer ovariano, de cólon e câncer de não-pequenas células do pulmão, com  $\log GI_{50}$  (Log da concentração que reduz o crescimento das células em 50%) variando de -4,31 a -4,72M<sup>23</sup>.

Vários compostos foram estudados com relação à capacidade de induzir a diferenciação celular frente à leucemia promielocítica humana (HL-60), sendo que somente a bruceína D (112) (43,1% a 0,1  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) apresentou significativa atividade inibitória (>40%)<sup>21</sup>.

O estudo da atividade de um novo quassinóide, orinocinólida (94), recentemente isolado de *Simaba orinocensis*, demonstrou que este composto inibia o crescimento das células cancerígenas SK-MEL (pele), KB (nasofaríngeal), BT-549 (mama), SK-OV-3 (ovário), porém era menos potente contra todas essas células que o conhecido simalikalactona D (103)<sup>46</sup>. As atividades antimalárica<sup>57,58</sup>, anticâncer<sup>1,59</sup> e amebicida<sup>54</sup> de 103 foram previamente registradas e vários análogos foram sintetizados para confirmação dessas atividades biológicas<sup>58-60</sup>.

A peninsularinona (42) apresentou excelente atividade *in vivo* contra adenocarcinoma ductal pancreático (P-03) (4,3 mg/kg) e adenocarcinoma do cólon (C-38) (3,2 mg/kg), com T/C de 3%<sup>61</sup>.

Dentre cinco quassinóides isolados de *Hannoa klaineana*, somente 15-desacetilundulatonina (113) mostrou significativa atividade *in vivo* contra P-338 e C-38. A relação estrutura-atividade foi estudada, observando-se que 113 apresentava no anel A um grupo cetol nas posições 1 e 2, um grupo hidroxila livre em C-1, C-11 e C-12, e no anel B um grupamento éster em C-6. A inatividade do outro quassinóide estudado foi atribuída à redução da carbonila em C-2. Portanto, a presença da cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada é essencial para a deficiência de elétrons em C-4, onde as funções nucleofílicas do DNA da célula tumoral poderão ser fixadas e a duplicação das células malignas, impedida<sup>62</sup>.

As samaderinas B (114), C (115), E (116), X (78), Y (79), isoladas da *Q. indica* da Indonésia, mostraram citotoxicidade *in vitro* ( $CI_{50} = 0,04-1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) contra carcinoma nasofaríngeal (KB)<sup>41</sup>, enquanto cedronina (117), um quassinóide de esqueleto C<sub>19</sub>, exibiu atividade relativamente baixa ( $CI_{50} = 4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), quando comparada com os quassinóides C<sub>20</sub> biologicamente ativos<sup>63</sup>.

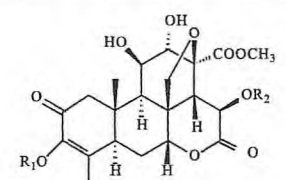
O tratamento quimioterapêutico bem sucedido é severamente dificultado pela resistência das multidrogas. Assim sendo, 23 quassinóides foram avaliados com relação à citotoxicidade contra 3 linhagens de células cancerígenas de multidrogas-resistentes (KB-VIN, KB-7d, KB-CPT) e de carcinoma nasofaríngeal com células do tipo KB. Nove compostos (3, 105, 106, 118-121, 123, 124) mostraram atividade significativa ( $DE_{50} \leq 4 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) contra todas as 3 linhagens de multidrogas-resistentes, sendo a bruceantina (3) o mais potente (Tabela 2). Estudos da relação estrutura-atividade, baseada nesses dados, resultaram nas seguintes características necessárias para essa atividade citotóxica: uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada e um grupo hidroxila vizinho à carbonila, no anel A; um esqueleto básico com quatro anéis, com o anel D lactônico; um grupo éster em C-15 e/ou C-6. Observou-se ainda que, a troca de posição da hidroxila no C-1 e carbonila no C-2 reduz a atividade sensivelmente e que os quassinóides glicosilados se mostram menos ativos que suas correspondentes moléculas agliconas<sup>64</sup>.

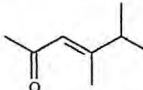
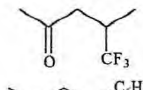
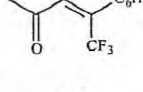
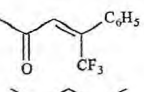
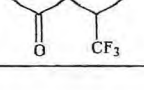
A bruceantina (3), um quassinóide com esqueleto básico do tipo C<sub>20</sub>, muito relatado na literatura por suas atividades *in vivo* contra melanoma, câncer de cólon e leucemia<sup>53,65</sup>, teve sua ação

comparada à do taxol e camptotecina e entrou em fase de uso clínico como candidata a fármaco anticâncer. Entretanto, nenhuma regressão objetiva do tumor foi observada e o desenvolvimento da droga foi encerrado. Recentemente, a ação da bruceantina foi novamente estudada e observou-se que esta interfere no crescimento de 11 linhagens de células leucêmicas, sugerindo que seja novamente investigada quanto a sua eficácia clínica em doenças malignas hematológicas<sup>53</sup>.

A atividade biológica de 4 quassinóides sintetizados (125-128), os quais apresentam fluoreto em C-3 ou C-15 da cadeia lateral (Tabela 3), mostrou significativa potencial citotóxico contra 8 tipos de linhagens de células, incluindo o câncer de pequenas células e de não-pequenas células do pulmão, de cólon, do sistema nervoso central (SNC), do ovário, renal, leucemia e melanoma. Notadamente, a atividade citotóxica de 125 é cerca de 100 vezes mais elevada que 126 e 128. O composto 125 esterificado em C-15 com o grupo 4,4,4-trifluoro-3-metilbutanoil mostrou-se muito mais ativo que o análogo com substituinte em C-3 (128) e foi aproximadamente tão ativo quanto a bruceantina (3)<sup>66,67</sup>.

Tabela 3. Citotoxicidade de quassinóides fluorados



Composto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Log GI <sub>50</sub>
Bruceantina (3)	H		-7,7 - -8,6
(125)	H		-7,0 - -8,7
(126)	H		-5,0 - -6,0
(127)		H	-4,8 - -5,9
(128)		H	-4,5 - -6,4

A atividade antitumoral de vários quassinóides foi também avaliada através do efeito inibitório contra a ativação do antígeno do vírus Epstein-Barr (EBV-EA) induzido por 12-O-tetradecanoilforbol-13-acetato (TPA) em células do tipo Raji<sup>12,68,69</sup>. Os quassinóides ailantinol E (8), F (9) e G (6), isolados de *A. altissima*<sup>12</sup>, os desmetilbrusatol (129), desmetilbruceantinosida A (130) e o éster butílico da bruceosida D (131), isolados de *B. javanica*<sup>69</sup>, e os quassinóides isobruceína B (118), bruceanol A (119) e B (120), isolados da *B. antidysenterica*<sup>64</sup>, mostraram elevada atividade, sem apresentar nenhuma citotoxicidade.

A shinjulactona C (132), seus derivados (133-139) e a shinjulactona B (140) foram avaliados por seus efeitos quimiopreventivos contra ativação de EBV-EA. Entre todos os compostos testados, 3',3'-dimetilsuccinato (135) derivado de 132 exibiu o maior efeito inibitório. Do ponto de vista da relação estrutura-atividade, os derivados succinatos (133, 135) demonstraram maior

atividade que os derivados glutaratos (134, 136, 139). Como os substituintes na posição 3' tornam as moléculas mais volumosas (maior impedimento estérico), o efeito inibitório dos derivados glutaratos (138, 139) decresce significativamente<sup>68</sup>.

A atividade inibitória contra a ativação de EBV-VA de 45 quassinóides das espécies *B. antidysenterica*, *B. javanica* e *P. ailanthoides* foi avaliada. Os 10 compostos mais ativos incluem bruceanol A (119), B (120), C (122), D (105), E (106), G (26), isobruceína B (118), bruceantina (3), deidrobruceantina (142) e deidrobruceantanol (143). Todos esses compostos foram isolados da *B. antidysenterica*, são agliconas contendo os grupos carbonila e hidroxila no anel A, uma ponte oximetileno entre C-8 e C-13 e um grupo éster em C-15. Dentre os menos eficientes estão quassina (1), neoquassina (2), picrasinol D (65), picrasinas D (144) e E (145). Todas essas substâncias foram obtidas de *P. ailanthoides* e não apresentam a ponte oximetilênica nem a função éster na cadeia lateral<sup>70</sup>.

Quatorze quassinóides isolados de *Ailanthus altissima* foram também investigados com relação a essa atividade antitumoral. Os compostos ailantol B(5), C(6), ailantona (146) e shinjulactona A (147) mostraram moderada atividade, sendo 6 (que apresenta um grupo epóxido entre os carbonos C-12 e C-13) o quassinóide mais potente dentre os 14 estudados<sup>71</sup>. Demais estudos da relação estrutura-atividade indicaram resultados semelhantes àqueles registrados anteriormente<sup>70</sup>.

#### Atividade antimalárica

A resistência criada pelo parasita da malária humana, *Plasmodium falciparum*, à cloroquina e outros fármacos antimaláricos tem incentivado a busca por novos fármacos para o combate à doença<sup>7</sup>. Vários quassinóides apresentaram acentuada atividade *in vitro* contra este parasita e existe muito registro na literatura acerca da atividade antimalárica em Simaroubaceae<sup>1,58,72,73</sup>. Estudos mais recentes mostram um número significativo de quassinóides com essa atividade (Tabela 2).

Os compostos samaderinas X(78), Z(80), E (116) e B (114) apresentam completa inibição do parasita ( $CI_{50} = 0,014-0,21 \mu\text{M}$ ;  $0,0061-0,0760 \mu\text{g mL}^{-1}$ )<sup>41</sup>. A excelsina (100) é também muito ativa ( $0,2 \mu\text{M}$ ;  $0,096 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), uma vez que a cloroquina (droga comercial) mostra-se efetiva na concentração de  $0,025 \mu\text{M}$  ( $0,008 \mu\text{g mL}^{-1}$ )<sup>14</sup>.

Testes realizados com 4 quassinóides da espécie *Hannoa chorantha* indicaram alto potencial antiplasmodial com valores de  $CI_{50} < 0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Dois deles, chaparrinona (88) e 15-desacetilundulatonona (113) tiveram valores muito mais promissores ( $0,037$  e  $0,047 \mu\text{g mL}^{-1}$ , respectivamente). Chaparrinona (88) mostrou-se cinco vezes mais eficiente que a 14-hidroxi-chaparrinona (104) indicando, assim, que a presença da hidroxila no C-14 não favorece esta atividade<sup>55</sup>.

O quassinóide 6 $\alpha$ -tigloiloxichaparrinona (148), isolado pela primeira vez da *A. altissima* e já relatado como antineoplástico<sup>74</sup>, também apresentou elevada atividade antimalárica<sup>75</sup>.

Recentemente, foi registrado o isolamento de um novo quassinóide, a orinocinólida (94), da *Simaba orinocensis*, planta nativa da Amazônia com acentuada atividade antimalárica ( $0,00853 \mu\text{g mL}^{-1}$ )<sup>46</sup>. Resultados promissores desta atividade *in vitro* levaram à pesquisa *in vivo* contra *Plasmodium berghei*. O 3,15-di-*O*-acetil-bruceolida (149) mostrou potente atividade, com o dobro da eficiência ( $DE_{50} = 0,46 \text{ mg/kg}$ ) daquela encontrada para a bruceolida ( $DE_{50} = 1,1 \text{ mg/kg}$ ) (150)<sup>76</sup>.

A cedronina (117) foi avaliada com relação ao seu potencial *in vitro* e *in vivo*, mostrando-se ativa contra cloroquina-resistente, com valores de  $CI_{50} = 0,23 \mu\text{g mL}^{-1}$ , e também contra *Plasmodium vinkei*, com um valor de  $DE_{50}$  de  $1,8 \text{ mg/kg/dia}$ , a uma menor concentra-

ção que a dose letal ( $DL_{50} = 10 \text{ mg/kg/dia}$ ). Entretanto, a cedronina (151) não mostrou significativa atividade *in vivo*, como esperado para os quassinóides contendo grupos hidroxila<sup>63</sup>.

Estudos do potencial antiplasmodial de 5 quassinóides (108, 109, 152-154) isolados da *Eurycoma longifolia* e suas relações estrutura-atividade mostraram que o exometileno no C-13 faz com que a euricomanoona (152) tenha potência antimalárica cerca de 1,3 vez maior que seu análogo saturado (153); os compostos 152 e 153, contendo a ponte oximetilênica entre os átomos de carbono C-8 e C-11, apresentaram-se mais eficientes que aqueles que não a possuíam (108, 109) - por ex., o 153 mostrou-se cerca de 27 vezes mais potente que 109; a presença da cetona  $\alpha,\beta$  insaturada no átomo de carbono C-2 do anel A, na euricomanoona (152) torna o composto mais ativo que o euricomanol (154), cujo o substituinte é uma hidroxila; a euricomolactona (108), quassinóide com esqueleto  $C_{10}$ , mostrou significativa atividade (semelhante à cloroquina), porém menor que a atividade do quassinóide  $C_{20}$ , a euricomanoona (152)<sup>77</sup>.

Outros pesquisadores encontraram que a euricomanoona (152) e a pasakbumina B (155), também isolados da *E. longifolia*, apresentaram potente atividade antimalárica contra *P. falciparum*<sup>32</sup>. Entretanto, vários quassinóides (156 a 159), isolados dessa mesma espécie, mostraram atividade com  $CI_{50}$  entre 5,3 e  $23,8 \mu\text{M}$  ( $1,93$  a  $10,43 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Esses valores foram bem superiores aos registrados para outros quassinóides  $C_{20}$  com ponte oximetilênica entre C-8 e C-11, também encontrados *E. longifolia*<sup>78</sup>.

A partir dos resultados obtidos, foi possível relacionar várias características estruturais à atividade antimalárica, tais como a presença de uma hidroxila livre e o padrão de substituição e oxidação no anel A; a presença da ponte de éter entre C-8 e C-11 ou C-13<sup>77,78</sup> e, a presença de substituintes em C-15<sup>76</sup>.

#### Atividade fitotóxica

Os defensivos agrícolas usados no controle de ervas daninhas atingem um número limitado de sítios de ação nas moléculas<sup>79</sup>. A evolução do surgimento de ervas resistentes a muitos herbicidas comerciais tem se tornado cada vez mais problemático, porque a resistência a um herbicida pode tornar impossível o uso de outras classes de moléculas que apresentem aquele mesmo sítio de ação. Além disso, vários herbicidas comerciais têm sido removidos do mercado devido ao impacto ambiental ou ao custo de registro. Assim, produtos naturais, como os quassinóides, podem ser úteis no controle de ervas daninhas<sup>80</sup>.

Estudos demonstram que alguns extratos das raízes de *Ailanthus altissima* possuem aleloquímicos, os quais inibem a germinação e o crescimento de diferentes espécies, como rabanete (*Raphanus sativus* L.), agrião mastruço (*Lepidium sativum* L.) e beldroega (*Portulaca oleracea* L.)<sup>81-83</sup>.

Ailantona (146), chaparrinona (88) e holocantona (160) foram identificadas como os constituintes mais ativos das espécies *Ailanthus altissima*, *Castela tortuosa* e *Castela emoryi*, respectivamente. Comparando-se com a atividade de herbicidas comerciais metribuzina ( $500 \mu\text{M}$ ) e trifluralina ( $150 \mu\text{M}$ ), a ailantona (146) foi o quassinóide que apresentou maior potencial fitotóxico, com a concentração de  $0,9 \mu\text{M}$  causando 50% de inibição em ensaios com mostarda parda (*Brassica juncea*)<sup>83,84</sup>.

A ailantona (146) exibiu potente atividade herbicida pré- e pós-emergência. Observando-se sua atividade pós-emergência verificou-se que baixa taxa de aplicação ( $0,5 \text{ kg/ha}$ ) causou completa mortalidade de 5 dentre 7 tipos de plantas testadas, com 5 dias de tratamento. Por outro lado, alta taxa de aplicação ( $8 \text{ kg/ha}$ ) não causou nenhum dano às sementes de *A. altissima*, indicando existir um mecanismo de proteção da espécie que previne a autotoxicidade.

A aplicação de **146** no solo perde sua fitotoxicidade, devido à atividade microbiana, em 5 dias. Portanto, o alto nível de atividade herbicida pós-emergente, em conjunto com a rápida biodegradação no solo, sugere a possibilidade do uso de ailantona (**146**) como um herbicida natural<sup>82,84</sup>.

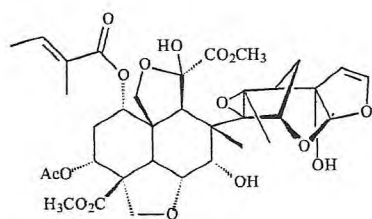
Analisando a fitotoxicidade de 6 quassinóides, verificou-se uma importante discrepância em seus resultados. Os quassinóides do tipo picrasana (quassina (**1**), neoquassina (**2**), picrasina B (**161**)) mostraram-se inativos, enquanto os do tipo chaparrinona (chaparrinona (**88**), glaucarubolona (**162**), holocantona (**160**)) apresentaram níveis elevados de fitotoxicidade. Constatou-se que a ponte oximetilênica entre C-8 e C-11 em alguns quassinóides (**88**, **162**, **160**) acarreta um grande efeito na conformação tridimensional, aumentando sua atividade biológica. A ausência da ponte oximetilênica observada nos quassinóides **1**, **2** e **161** torna estes compostos mais planares, levando a inatividade fitotóxica dessas moléculas<sup>90</sup>.

### Atividade fagoïnibidora e inseticida

Alguns quassinóides apresentam propriedades inseticida e fagoïnibidora ("antifeedant") ou supressora de apetite em insetos. Desde o final do século XVII, a quassina (**1**) começou a ser usada como inseticida, com a aplicação dos extratos do caule e cascas de plantas da *Quassia amara*<sup>85</sup>. Estudos mais recentes demonstram essa atividade também em outras espécies e/ou outros quassinóides<sup>43,86,87</sup>.

A chaparrinona (**88**), isolada de uma nova espécie australiana *Quassia* sp. aff. *bidwillii*, previamente relatada por suas atividades inseticida e "antifeedant" contra lagarta do algodão (*Heliothis virescens*)<sup>88</sup>, lagarta militar (*Spodoptera frugiperda*) e besouro do feijão mexicano (*Epilachna varivestis*)<sup>89</sup>, mostrou ser potencial inseticida contra as pragas aranha de duas manchas (*Tetranychus urticae*) e pulgão verde da batata (*Myzus persicae*)<sup>43</sup>.

A atividade fagoïnibidora contra a lagarta do fumo (*Spodoptera litura*) por parte dos quassinóides indaquassina C (**83**), samaderina A (**163**), B (**114**) e C (**115**), isolados da *Samadera indica*, indicaram ser **83** o mais ativo, mesmo na concentração de 0,5 µg/cm<sup>2</sup>, quando comparado com o conhecido "antifeedant" azadiractina A<sup>86</sup> (**I**) (Figura 9).



Azadiractina A (I)

Figura 9. Estrutura química da azadiractina A

A glaucarubolona glicosilada (**164**), isolada da *Castela emoryi* em plantações em terras áridas nos USA, mostrou atividade fagoïnibidora contra cupins subterrâneos (*Reticulitermes flavipes*), espécie preocupante por acarretar prejuízo anual de bilhões de dólares<sup>87</sup>.

A atividade "antifeedant" e inseticida de 16 quassinóides de *Picrasma ailanthoides* foi investigada contra a larva da traça-das-crucíferas no seu 3° estágio (*Plutella xylostella*) e a relação estrutura-atividade foi relatada. Dos compostos estudados, destacaram-se quassina (**1**), picrasina B (**161**) e D (**144**), por seus elevados potenciais "antifeedant" e inseticida, enquanto picrasina G (**165**) mostrou moderada atividade "antifeedant" a altas concentrações<sup>90</sup>. A traça-das-crucíferas é considerada como uma das mais impor-

tantes pragas das plantas da família Brassicaceae, por acarretar elevados prejuízos, principalmente em couve e repolho<sup>91</sup>.

Dando continuidade ao estudo de atividade "antifeedant" e inseticida contra essa importante praga agrícola, foram testados 4 quassinóides semi-sintéticos e 14 naturais<sup>92</sup>. Os resultados indicaram que os grupos metoxila em C-2 e/ou C-12 ou o grupo oximetilênico entre os carbonos C-11 e C-12 são necessários para ambas atividades e que um sistema de duplas conjugadas de C-11 a C-16 não contribui para essas atividades. Os compostos que mostraram potente atividade nas concentrações de 16-63,7 µg/cm<sup>2</sup> apresentaram as seguintes características estruturais: uma carbonila α/β-insaturada no anel A; grupos hidroxilas vicinais em C-11 e C-12; ponte oximetilênica entre C-8 e C-13 e, a presença de uma cadeia lateral na posição C-15. Em seguida, esses compostos foram testados a concentrações menores de 1,0-4,0 µg/cm<sup>2</sup> e seus resultados foram assim sumarizados: aglicona, isobruceína B (**118**), mostrou-se como o mais ativo "antifeedant" e inseticida; os glicosídeos, bruceosídeo B (**166**), yadanziosídeo B (**167**) e L (**168**), não apresentaram atividade inseticida no primeiro dia, entretanto, no segundo dia mostraram-se muito ativos. Esse resultado sugere a possibilidade da formação de agliconas através de uma gradual hidrólise dos glicosídeos<sup>92</sup>.

### Atividade antiparasitária

O extrato aquoso de *Castela texana*, conhecida como "chapparro amargo", é tradicionalmente usado no México e China, na forma de chás ou cápsulas, no tratamento de disenterias e amebíases<sup>54,93,94</sup>. Diferentemente dos fármacos amebicidas comumente usados, o extrato aquoso de *C. texana* mostrou propriedades antimutagênicas. Isso justifica, portanto, o uso dessa planta no tratamento de amebíases<sup>93</sup>.

Estudo da atividade *in vitro* contra o parasita intestinal *Blastocystis hominis*, em 20 tipos de extratos brutos usados na medicina tradicional chinesa, demonstrou ser o extrato de *Brucea javanica* um dos mais ativos (500 µg mL<sup>-1</sup>) dentre os extratos avaliados, quando comparado com o fármaco padrão, metronidazole (10 µg mL<sup>-1</sup>)<sup>95</sup>.

Os quassinóides longilactona (**156**), 11-diidroclaineanona (**157**) e 14,15β-diidroclaineanona (**109**), isolados de *Eurycoma longifolia*, foram analisados com relação à ação esquistossomocida, usando *Schistosoma japonicum*. A longilactona (**156**) mostrou significativa atividade na concentração de 200 µg/mL<sup>78</sup>.

Os nematóides fitoparasíticos que atacam principalmente as raízes das plantas estão entre as pragas agrícolas de controle mais difícil, causando sérios danos a muitas culturas de importância comercial. É necessário, portanto, o desenvolvimento de novos nematicidas. Os quassinóides chaparrinona (**88**), claineanona (**169**) e glaucarubolona (**162**) das sementes de *Hannoa undulata* inibiram a ação dos nematóides causadores de galhas (*Meloydogyne javanica*) em tomateiros, concentração de 1-5 µg/mL<sup>96</sup>.

A ação nematicida de 38 quassinóides contra a espécie de Diplogastridae mostrou que samaderinas B (**114**) e E (**116**) foram os compostos mais ativos com a concentração letal mínima (CLM) de 2,0 x 10<sup>-5</sup> M. A atividade dos quassinóides **114** e **116**, quando comparada com conhecidas drogas antiparasitárias (albendazol, tiabendazol, tiabendazol) indicou que **114** e **116** são quinze vezes mais ativos que albendazol (3,0 x 10<sup>-4</sup> M), dez vezes mais ativos que tiabendazol (2,0 x 10<sup>-4</sup> M) e sete vezes mais ativos que tiabendazol (1,5 x 10<sup>-4</sup> M). Portanto, samaderinas B (**114**) e E (**116**) podem ser usados como exemplares nematicidas<sup>97</sup>.

As relações entre o mecanismo de ação dos quassinóides e a morfologia das larvas têm sido estudadas e um desses mecanismos

pode estar relacionado com o receptor ácido  $\gamma$ -aminobutírico (GABA)<sup>97,98</sup>.

### Outras atividades biológicas

Um estudo da atividade antituberculose de 46 quassinóides indicou as substâncias shinjulactona K(170), ailantona (146), shinjudilactona (171) e deidrobruceantina (142) como os compostos mais ativos, embora tenham mostrado uma baixa eficiência (0-19%)<sup>99,100</sup>.

Os quassinóides pasakbumina A (= euristicomanona) (152) e pasakbumina B (155), isolados da *Eurycoma longifolia*, exibiram potente atividade antiúlcera. Essa atividade foi constatada ainda na ailantona (146), quassinóide majoritário da *Ailanthus altissima*, e em seu  $\alpha$ -epóxido<sup>101</sup>.

O potencial inibitório da replicação do vírus da imunodeficiência humana (HIV) nas células H9 linfocíticas, testado em 27 quassinóides, revelou que a shinjulactona C (132) mostrou ser a mais ativa ( $CE_{50} = 10,6 \mu\text{M}$ ) contra o vírus HIV, com ausência de citotoxicidade<sup>102</sup>. Investigações realizadas com quassina (1) e simalikalactona D (103)<sup>103</sup>, bem como com 19 quassinóides isolados de *E. longifolia*, revelaram que esses compostos são inativos contra HIV<sup>32</sup>.

A simalikalactona D (103) mostrou significativa atividade antiviral contra os vírus *Herpes simplex* tipo 1 e *Vesicular stomatitis* com um fator de redução de 100 e a uma concentração de somente 0,2  $\mu\text{g/mL}$ <sup>103</sup>.

Certos quassinóides apresentam também atividade antiinflamatória, como por ex., samaderinas X (78) e B(114), que mostram ainda efeito *in vivo*<sup>41</sup>.

Os quassinóides mostram ainda outras atividades, entre elas antifertilidade masculina<sup>104,105</sup> afrodisíaco<sup>106-109</sup>, ansiolítico<sup>110</sup> e antioxidante<sup>12</sup>. Destacam-se a quassina (1), como o mais potente quassinóide com propriedades de antifertilidade masculina, e os ailantinol E (8) e F (9), com significativos níveis de atividade antioxidante.

### CONCLUSÕES

Os quassinóides apresentam vasta gama de atividades biológicas como anticâncer, antimalárica, fitotóxica, fagoinibidora em insetos, inseticida, amebicida, nematocida, antiviral, antiúlcera, antituberculose, afrodisíaco, antifertilidade masculina, antioxidante, antiinflamatória, entre outras.

Para que essas substâncias se apresentem com atividades biológicas, especialmente a citotóxica e a antimalárica, fazem-se necessárias algumas características estruturais, tais como um esqueleto de quatro anéis, com uma lactona no anel D; uma ponte oximetileno entre C-8 e C-11 ou entre C-8 e C-13, no anel C; uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada no C-2 e a presença de um grupo hidroxila livre, no anel A; um grupo éster em C-15 e/ou C-6.

A atualização bibliográfica realizada nos últimos dez anos demonstrou a presença dessas moléculas bioativas predominantemente em nove gêneros (*Brucea*, *Eurycoma*, *Ailanthus*, *Castela*, *Simaba*, *Simarouba*, *Quassia*, *Picrasma*, *Picrolemma*) da família Simaroubaceae. Este levantamento constatou, ainda, ser o esqueleto C<sub>20</sub> o de maior ocorrência (76,1%) nos quassinóides pesquisados.

À vista das informações apuradas, conclui-se que os quassinóides apresentam grande variedade de atividades biológicas, constituindo um grupo de substâncias cujo estudo tem despertado muito interesse científico, pela possibilidade de larga utilização em diversas atividades agrícolas, pecuárias e, especialmente, médicas. Sugere-se, portanto, a continuidade dos estudos fitoquímicos

de novos quassinóides, notadamente das Simaroubaceae, objetivando aprofundar o conhecimento dos potenciais de aplicação dessa classe de substâncias.

### REFERÊNCIAS

- Polonsky, J.; *Fortschr. Chem. Org. Nat.* **1985**, *47*, 221.
- Grieco, P. A.; Ferriño, S.; Vidari, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7586.
- Rodrigues Filho, E.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1992.
- Polonsky, J.; *Fortschr. Chem. Org. Nat.* **1973**, *30*, 101.
- Vieira, I. J. C.; Braz Filho, R.; Rodrigues Filho, E.; Vieira, P. C.; Silva, M. F. G. F.; Fernandes, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 76.
- Hall, I. H.; Lee, K. H.; Imakura, Y.; Okano, M.; Johnson, A.; *J. Pharm. Sci.* **1983**, *72*, 1282.
- Murgu, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1998.
- Saraiva, R. C. G.; Pinto, A. C.; Nunomura, S. M.; Pohlit, A. M.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 264.
- Jacobs, H.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2003**, *31*, 773; Balderrama, L.; Braca, A.; Garcia, E.; Melgarejo, M.; Piza, C.; De Tommasi, N.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2001**, *29*, 331; Rodríguez-Gamboa, T.; Fernandes, J. B.; Rodrigues Filho, E.; Silva, M. F. G. F.; Vieira, P. C.; Ch., M. B.; Castro-Castillo, O.; Victor, S. R.; Pagnocca, F. C.; Bueno, O. C.; Hebling, M. J. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 386; Fernando, E. S.; Quinn, C. J.; *Taxon* **1995**, *44*, 177.
- Kubota, K.; Fukamiya, N.; Hamada, T.; Okano, M.; Tagahara, K.; *J. Nat. Prod.* **1996**, *59*, 683.
- Kubota, K.; Fukamiya, N.; Okano, M.; Tagahara, K.; Lee, K. H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3613.
- Tamura, S.; Fukamiya, N.; Okano, M.; Koyama, J.; Koike, K.; Tokuda, H.; Aoi, W.; Takayasu, J.; Kuchide, M.; Nishino, H.; *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 385.
- Joshi, B.; Pandey, A.; Sharma, R. P.; Khare, A.; *Phytochemistry* **2003**, *62*, 579.
- Pandey, A.; Joshi, B. C.; Sharma, R. P.; Khare, A.; *Med. Chem. Res.* **2004**, *781*.
- Aono, H.; Koike, K.; Kaneko, J.; Ohmoto, T.; *Phytochemistry* **1994**, *37*, 579.
- Takeya, K.; Kobata, H.; Ozeki, A.; Morita, H.; Itokawa H.; *J. Nat. Prod.* **1997**, *60*, 642.
- Takeya, K.; Kobata, H.; Ozeki, A.; Morita, H.; Itokawa H.; *Phytochemistry* **1998**, *48*, 3, 565.
- Kim, I. H.; Hitotsuyanagi, Y.; Takeya, K.; *Phytochemistry* **2004**, *65*, 3167.
- Imamura, K.; Fukamiya, N.; Nakamura, M.; Okano, M.; *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 1915.
- Kim, I. H.; Takashima, S.; Hitotsuyanagi, Y.; Hasuda, T.; Takeya, K.; *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 863.
- Su, B.-N.; Chang, L. C.; Park, E. J.; Cuendet, M.; Santarsiero, B. D.; Mesezar, A. D.; Mehta, R. G.; Fong, H. H. S.; Pezzuto, J. M.; Kinghorn A. D.; *Planta Med.* **2002**, *68*, 730.
- Kim, I. H.; Susuki, R.; Hitotsuyanagi Y.; Takeya, K.; *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9985.
- Ohnishi, S.; Fukamiya, N.; Okano, M.; *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 1032.
- Grieco, P. A.; Moher, E. D.; Seya, M.; Huffman, J. C.; Grieco, H. J.; *Phytochemistry* **1994**, *37*, 1451.
- Grieco, P. A.; Haddad, J.; Piñeiro-Núñez, M. M.; Huffman, J.; *Phytochemistry* **1999**, *50*, 637.
- Grieco, P. A.; Roest, J. M. V.; Piñeiro-Núñez, M. M.; Campaigne, E. E.; Carnack, M.; *Phytochemistry* **1995**, *38*, 1463.
- Dou, J.; McChesney, J. D.; Sindelar, R. D.; Goins, D. K.; Walker, A.; *J. Nat. Prod.* **1996**, *59*, 73.
- Kanchanapoom, T.; Kasai, R.; Chumsri, P.; Yamasaki, K.; *Phytochemistry* **2001**, *57*, 1205.
- Jiwajinda, S.; Santisopasri, V.; Murakami, A.; Hirai N.; Ohigashi, H.; *Phytochemistry* **2001**, *58*, 959.
- Ang, H. H.; Hitotsuyanagi, Y.; Takeya, K.; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6849.
- Ang, H. H.; Hitotsuyanagi, Y.; Fukaya, H.; Takeya, K.; *Phytochemistry* **2002**, *59*, 833.
- Kuo, P.-C.; Damu, A. G.; Lee, K.-H.; Wu, T.-S.; *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 537.
- Chan, K. L.; Lee, S. P.; Sam, T. W.; Tan, S. C.; Noguchi, H.; Sankawa, U.; *Phytochemistry* **1991**, *30*, 3138.
- Daido, M.; Fukamiya, N.; Okano, M.; *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 605.
- Novello, C. R.; Ferreira, A. G.; Marques, L. C.; Cortez, D. A. G.; *Nat. Prod. Res.* **2003**, *17*, 145.
- Koike, K.; Yokoh, M.; Furukawa, M.; Ishi, S.; Ohmoto, T.; *Phytochemistry* **1995**, *40*, 233.

37. Yang, S-P; Yue, J-M.; *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 1591.
38. Zukerman-Schpector, J.; Castellano, E. E.; Rodrigues Filho, E.; Vieira, I. J. C.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 794.
39. Vieira, I. J. C.; Rodrigues-Filho, E.; Fernandes, J. B.; Silva, M. F. G. F.; Vieira, P. C.; *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 805.
40. Dou, J.; McChesney, J. D.; Sindelar, R. D.; Goins, D. K.; Khan, I. A.; Walker, L. A.; *Int. J. Pharm.* **1996**, *34*, 349.
41. Kitagawa, I.; Mahmud, T.; Yokota, K.; Nakagawa, S.; Mayumi, T.; Kobayashi, M.; Shibuya, H.; *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 2009.
42. Koike, K.; Ohmoto, T.; *Phytochemistry* **1994**, *35*, 459.
43. Latif, Z.; Craven, L.; Hartley, T. G.; Kemp, B. R.; Potter, J.; Rice, M. J.; Waigh, R. D.; Waterman, P. G.; *Biochim. Syst. Ecol.* **2000**, *28*, 183.
44. Ozeki, A.; Hitotsuyanagi, Y.; Hashimoto, E.; Itokawa, H.; Takeya, K.; Alves, S. M.; *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 776.
45. Hitotsuyanagi, Y.; Ozeki, A.; Itokawa, H.; Alves, S. M.; Takeya, K.; *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 1583.
46. Muhammad, I.; Bedir, E.; Khan, S. I.; Tekwani, B. L.; Khan, I. A.; Takamatsu, S.; Pelletier, J.; Walker, L. A.; *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 772.
47. Sousa, R. P.; Barbosa, L. F.; Oliveira, A. F.; Mathias, L.; Braz Filho, R.; Vieira, I. J. C.; *Nat. Prod. Res.* **2005**, *19*, 151.
48. Arriaga, A. M. C.; Mesquita, A. C.; Pouliquen, Y. B. M.; Lima, R. A.; Cavalcante, S. H.; Carvalho, M. G.; Siqueira, J. A.; Alegrio, L. V.; Braz-Filho, R.; *An. Acad. Bras. Ciênc.* **2002**, *74*, 415.
49. Ghosh, P. C.; Larrahondo, J. E.; Quesne, P. W.; Raffauf, R. F.; *J. Nat. Prod.* **1977**, *40*, 364.
50. Mulholland, D. A.; Naidoo, D.; Randrianarivelojosa, M.; Cheplogoi, P. K.; Coombers, P. H.; *Phytochemistry* **2003**, *64*, 631.
51. Xu, Z.; Chang, F-R.; Wang, H-K.; Kashiwada, Y.; McPhail, A. T.; Bastow, K. F.; Tachibana, Y.; Cosentino, M.; Lee, K-H.; *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 1712.
52. Cuendet, M.; Gills, J. J.; Pezzuto, J. M.; *Cancer Lett.* **2004**, *206*, 43.
53. Cuendet, M.; Pezzuto, J. M.; *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 269.
54. Vieira, I. J. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1995.
55. François, G.; Diakanamwa, C.; Timperman, G.; Bringmann, G.; Steenackers, T.; Atassi G.; Looveren, M. V.; Holenz, J.; Tassin, J-P.; Assi, L. A.; Vanhaelen-Fastré, R.; Vanhaelen, M.; *Int. J. Parasitology* **1998**, *28*, 635.
56. Imamura, K.; Okano, M.; Fukamiya, N.; Tagahara, K.; Lee, K.; *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 2091.
57. Cabral, J. A.; McChesney, J. D.; Milhous, W. K.; *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 1954.
58. Trager, W.; Polonsky, J.; *J. Am. Trop. Med. Hyg.* **1981**, *30*, 531.
59. Pezzuto, J. M.; McChesney, J. D.; Cuendet, M. A.; Helson, L.; *US pat* 2003149096, **2003**.
60. Grieco, P. A.; Morre, D. J.; Corbett, T. H.; Valeriote, F. A.; *CAN pat* 125:105154, **1996**.
61. Moher, E. D.; Reilly, M.; Grieco, P. A.; Corbett, T. H.; Valeriote, F. A.; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3508.
62. Lumonadio, L.; Atassi, G.; Vanhaelen, M.; Fastré, R. V.; *J. Ethnopharmacol.* **1991**, *31*, 59.
63. Moretti, C.; Deharo, E.; Sauvain, M.; Jardel, C.; David, P. T.; Gasquet, M.; *J. Ethnopharmacol.* **1994**, *43*, 57.
64. Murakami, C.; Fukamiya, N.; Tamura, S.; Okano, M.; Bastow, K. F.; Tokuda, H.; Mukainaka, T.; Nishino, H.; Lee, K-H.; *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 4963.
65. Kupchan, S. M.; Britton, R. W.; Ziegler, M. F.; Sigel, C. W.; *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 178.
66. Ohno, N.; Fukamiya, N.; Okano, M.; Tagahara, K.; Lee, K-H.; *Bioorg. Med. Chem.* **1997**, *5*, 1489.
67. Lee, K-H.; *Med. Res. Rev.* **1999**, *19*, 569.
68. Tamura, S.; Fukamiya, N.; Okano, N.; Tokuda, H.; Aoi, W.; Mukainaka, T.; Nishino, H.; Tagahara, K.; Koike, K.; *Cancer Lett.* **2002**, *185*, 47.
69. Rahman, S.; Fukamiya, N.; Tokuda, H.; Nishino, H.; Tagahara, K.; Lee, K-H.; Okano, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 751.
70. Okano, M.; Fukamiya, N.; Tagahara, K.; Tokuda, H.; Iwashima, A.; Nishino, H.; Lee, K-H.; *Cancer Lett.* **1995**, *94*, 139.
71. Kubota, K.; Fukamiya, N.; Tokuda, H.; Nishino, H.; Tagahara, K.; Lee, K-H.; Okano, M.; *Cancer Lett.* **1997**, *113*, 165.
72. O'Neill, M. J.; Bray, D. H.; Boaedman, P.; Phillipson, J. D.; Warhurst, D. C.; Peters, W.; Suffness, M.; *Antimicrob. Agents Chemother.* **1986**, *30*, 101.
73. Ang, H. H.; Chan, K. L.; Mak, J. W.; *Planta Med.* **1995**, *61*, 177.
74. Arisawa, M.; Kinghorn, A. D.; Cordel, G. A.; Farnsworth, N. R.; *J. Nat. Prod.* **1983**, *46*, 218.
75. Okunade, A. L.; Bikoff, R. E.; Casper, S. J.; Oksman, A.; Goldberg, D. E.; Lewis, W. H.; *Phytother. Res.* **2003**, *17*, 675.
76. Kim, H-S.; Shibata, Y.; Ko, N.; Ikemoto, N.; Ishizuka, Y.; Murakami, N.; Sugimoto, M.; Kobayashi, M.; Wataya, Y.; *Parasitol. Int.* **2000**, *48*, 271.
77. Chan, K-L.; Choo, C-Y.; Abdullah, N. R.; Ismail, Z.; *J. Ethnopharmacol.* **2004**, *92*, 223.
78. Jiwajnda, S.; Santisopasri, V.; Murakami, A.; Kawanaka, H.; Grasquet, M.; Eilas, R.; Balansard, G.; Ohigashi, H.; *J. Ethnopharmacol.* **2002**, *82*, 55.
79. Duke, S. O.; Dayan, F. E.; Hernández, A.; Duke, M. V.; Abbas, H. K.; *Proc. Brighton Crop Protect. Conf.* **1997**, 579.
80. Dayan, F. E.; Watson, S. B.; Galindo, J. C. G.; Hernández, A.; Dou, J.; McChesney, J. D.; Duke, S. O.; *Pestic. Biochem. Physiol.* **1999**, *65*, 15.
81. Feo, V.; Martino, L.; Quaranta, E.; Pizza, C.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 1177.
82. Heisey, R. M.; *Am. J. Bot.* **1996**, *83*, 192.
83. Heisey, R. M.; Heisey, T. K.; *Plant Soil* **2003**, *256*, 85.
84. Lin, L-J.; Peiser, G.; Ying, B-P.; Mathias, C.; Karasina, F.; Wang, Z.; Itatani, J.; Green, L.; Hwang, Y-S.; *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 1708.
85. Viegas Jr., C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 390; Simões, C. M. O.; Schenkel, E. P.; Gosmann, G.; Mello, J. C. P.; Mentz, L. A.; Petrovick, P. R.; *UFMAGNOSIA - da planta ao medicamento*, 5ª ed., Ed. Universidade/UFRRGS/Ed. UFSC: Porto Alegre/Florianópolis, 2004, cap. 35.
86. Govindachari, T. R.; Kumari, G. N. K.; Gopalakrishnan, G.; Suresh, G.; Wesley, S. D.; Sreelatha, T.; *Fitoterapia* **2001**, *72*, 568.
87. Gutiérrez, C.; Gonzalez-Coloma, A.; Hoffmann, J. J.; *Ind. Crop. Prod.* **1999**, *10*, 35.
88. Klocke, J. A.; Arisawa, M.; Handa, S. S.; Kinghorn, A. D.; Cordel, G. A.; Farnsworth, N. R.; *Experientia* **1985**, *41*, 379.
89. Leskinen, V.; Polonsky, J.; Bhatnagar, S.; *J. Chem. Ecol.* **1984**, *10*, 1497.
90. Daido, M.; Fukamiya, N.; Okano, M.; Tagahara, K.; Hatakoshi, M.; Yamazaki, H.; *Biosci., Biotechnol., Biochem.* **1993**, *57*, 244.
91. Monnerat, R. G.; Leal-Bertioli, S. C. M.; Bertioli, D. J.; Butt, T. M.; Bordat, D.; *Hortic. Bras.* **2004**, *22*, 607.
92. Daido, M.; Ohno, N.; Imamura, K.; Fukamiya, N.; Hatakoshi, M.; Yamazaki, H.; Tagahara, K.; Lee, K-S.; Okano, M.; *Biosci., Biotechnol., Biochem.* **1995**, *59*, 974.
93. Reyes-López, M.; Villa-Treviño, S.; Arriaga-Alba, M.; Alemán-Lazarini, L.; Rodríguez-Mendiola, M.; Arias-Castro, C.; Fattel-Fazenda, S.; Garza, M.; *Toxicol. in Vitro* **2005**, *19*, 91.
94. Heinrich, M.; Kuhn, M.; Wright, C. W.; Rimpler, H.; Phillipson, J. D.; Schandelmaier, A.; Warhurst, D. C.; *J. Ethnopharmacol.* **1992**, *36*, 81.
95. Yang, L. Q.; Singh, M.; Yap, E. H.; Ng, G. C.; Xu, H. X.; Sim, K. Y.; *J. Ethnopharmacol.* **1996**, *55*, 35.
96. Chitwood, D. J.; *Annu. Rev. Phytopathol.* **2002**, *40*, 221.
97. Watanabe, I.; Koike, K.; Satou, T.; Nikaido, T.; *Biol. Pharm. Bull.* **2000**, *23*, 723.
98. Kuriyama, T.; Ju, X-L.; Fusazaki, S.; Hishinuma, H.; Satou, T.; Koike, K.; Nikaido, T.; Ozoe, Y.; *Pestic. Biochem. Physiol.* **2005**, *81*, 176.
99. Rahman, S.; Fukamiya, N.; Okano, M.; Tagahara, K.; Lee, K-H.; *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 1527.
100. Newton, S.; Lau, C.; Wright, C. W.; *Phytother. Res.* **2000**, *14*, 303.
101. Tada, H.; Yasuda, F.; Otani, K.; Doteuchi, M.; Ishihara, Y.; Shiro, M.; *Eur. J. Med. Chem.* **1991**, *26*, 345.
102. Okano, M.; Fukamiya, N.; Tagahara, K.; Cosentino, M.; Lee, T. T-Y. Morris-Natschke, S.; Lee, K-H.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 701.
103. Apers, S.; Cimanga, K.; Berghe, D. V.; Meenen, E. V.; Longanga, A. O.; Foriers, A.; Vlietinck, A.; Pieters, L.; *Planta Med.* **2002**, *68*, 20.
104. Parveen, S.; Das, S.; Kundra, C. P.; Pereira, B. M. J.; *Reprod. Toxicol.* **2003**, *17*, 45.
105. Raji, Y.; Bolarinwa, A. F.; *Life Sci.* **1997**, *61*, 1067.
106. Ang, H. H.; Sim, M. K.; *Exp. Anim.* **1997**, *46*, 287.
107. Ang, H. H.; Sim, M. K.; *Biol. Pharm. Bull.* **1998**, *21*, 153.
108. Ang, H. H.; Ikeda, S.; Gan, E. K.; *Phytother. Res.* **2001**, *15*, 435.
109. Ang, H. H.; Lee, K. L.; *Fundam. Clin. Pharmacol.* **2002**, *16*, 479.
110. Ang, H. H.; Cheang, H. S.; *Jpn. J. Pharmacol.* **1999**, *79*, 497.



Pasta Atual: Entrada

Desconectar

Escrever Endereços Pastas Opções Procurar Ajuda Calendário  
Buscar

UFC

Lista de Mensagens | Apagar | Anterior | Próxima | Encaminhar | Encaminhar como anexado | Responder | Responder a todos

**Assunto:** 3042-07: Parecer Final - Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos

**De:** "Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos" <revista@sbcta.org.br>

**Data:** Seg, Janeiro 14, 2008 12:39 pm

**Para:** mozaba@ufc.br

**Prioridade:** Alta

**Opções:** Ver cabeçalho completo | Ver Versão para Impressão | Baixar como um arquivo | Ver detalhes da mensagem

Prezado(a) Profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida,

Tenho o prazer de lhe informar que o trabalho abaixo referenciado foi ACEITO.

Código: 3042-07

Título: AVALIAÇÃO DE MACRO E MICROMINERAIS EM FRUTAS TROPICAIS DO NORDESTE BRASILEIRO

Autores: Profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida, Dr. Paulo Henrique Machado

Sousa, Profa. Maria Luciana Fonseca, Dr. Carlos Emanuel Carvalho Magalhães, Profa.

Maria de Fátima Gomes Lopes, Dra. Telma Leda Gomes Lemos

\*\*\*\*\*  
Caso necessário entraremos em contato novamente.

Agradecemos sua valiosa contribuição.

atenciosamente,

Suzana C.S.Lannes  
Editora Chefe

-----  
Diretoria de Publicações  
sbCTA - Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos  
-----

Av. Brasil 2880  
13001-970 Campinas - SP - Brasil  
Caixa Postal: 271  
Fone/Fax: +55 19 3241-0527  
Fone: +55 19 3241-5793

2  
3 **Avaliação de Minerais em Frutas Tropicais**

4  
5 ALMEIDA, M.M.B.<sup>1,2</sup>; SOUSA, P.H.M. SOUSA<sup>3</sup>; FONSECA, M. L.<sup>1</sup>; MAGALHÃES, C.E.C.<sup>4</sup>;  
6 LOPES, M. F. G.<sup>1</sup>; LEMOS, T. L. G.<sup>2</sup>

7 **RESUMO**

8 O Brasil tem grande importância no mercado de frutas; porém há escassez de dados acerca da  
9 composição das frutas tropicais brasileiras, principalmente daquelas produzidas no Nordeste. No  
10 presente estudo, determinaram-se macro e microminerais de 11 frutas tropicais cultivadas no  
11 Nordeste brasileiro: abacaxi, ata, graviola, jaca, mamão, mangaba, murici, sapoti, serigüela,  
12 tamarindo e umbu. As amostras foram desidratadas e mineralizadas em HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> (3:1). Os  
13 minerais Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co Se e Ni foram analisados por espectrofotometria de absorção  
14 atômica, Na e K por fotometria de chama e P por método colorimétrico. Os resultados indicaram  
15 que o tamarindo pode ser considerado excelente fonte de Mg, Cu e K; além de boa fonte em Ca, P,  
16 Fe e Se. Dentre os minerais avaliados nas frutas estudadas, K apresentou o maior conteúdo,  
17 seguido pelo Ca e Mg. Ata, graviola, sapoti e murici são boas fontes de dois ou mais minerais.  
18 Correlações elevadas foram obtidas entre K e os minerais P, Co e Fe; e entre Co e Fe. Portanto,  
19 sugere-se o consumo dos frutos tropicais estudadas, como auxiliares na reposição de nutrientes  
20 minerais.

21 **Palavras-chaves:** *frutas tropicais, macrominerais, microminerais, Ingestão Diária Recomendada,*  
22 *correlação de Pearson.*

---

<sup>1</sup> Departamento de Química Analítica e Físico-Química, CP: 12168, CEP 60356-000, Fortaleza, CE, Brasil. (mozaba@ufc.br)

<sup>2</sup> Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará, CP: 12168, CEP 60356-000, Fortaleza, CE, Brasil. (tlemos@dqoi.ufc.br)

<sup>3</sup> Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Av. Mister Hull, 2977, CP: 12168, Campus do Pici, CEP: 60356-000, Fortaleza, Ce, Brasil (phenriquemachado@gmail.com)

<sup>4</sup> Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciência e Tecnologia, Campus do Itaperi, Av. Paranjana, 1700, CEP.: 60740-903, Fortaleza, CE, Brasil (cecmagal@yahoo.com.br)

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26

**SUMMARY**

**Evaluation of macro and micro-mineral content in tropical fruits cultivated in Northeast of Brazil.** Brazil has great importance in the fruits market; however, data about the composition of Brazilian tropical fruits, mainly of those produced on Northeast, is scarce. In the present study, it was determined the macro- and micro-minerals of 11 tropical fruits cultivated in the Northeast of Brazil: pineapple, sweetsop, soursop, jackfruit, papaya, mangaba, murici, sapodilla, ciruela, tamarind and umbu. The samples were dehydrated and mineralized in HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> (3:1) solution. The minerals Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Se and Ni were analyzed by atomic absorption spectrophotometry, Na and K by flame photometry and P by the colorimetric method. The results indicated that tamarind is a rich source of all minerals available, being excellent source of Mg, Cu and K, in addition to good source of Ca, P, Fe and Se. Among the minerals evaluated in the studied fruits, K presented the highest content, followed by Ca and Mg. Sweetsop, soursop, sapodilla and murici are good sources of two or more minerals. High correlations were obtained between K and the minerals P, Co and Fe and among Co and Fe. Therefore, the consumption of the studied tropical fruits is suggested as an assistant on the reposition of mineral nutrients.

**Keywords:** *tropical fruits, macro-minerals, micro-minerals, Dietary Reference Intakes, Pearson's correlation.*

Pasta Atual: **Entrada**

**Desconectar**

[Escrever](#) [Endereços](#) [Pastas](#) [Opções](#) [Procurar](#) [Ajuda](#) [Calendário](#)  
[Buscar](#)

**UFC**

Lista de Mensagens | [Apagar](#) | [Anterior](#) | [Próxima](#) | [Encaminhar](#) | [Encaminhar como anexado](#) | [Responder](#) | [Responder a todos](#)

**Assunto:** International Journal of Food Sciences and Nutrition - Manuscript -2008-0081

**De:** mpratt@brookes.ac.uk

**Data:** Sex, Abril 11, 2008 4:10 pm

**Para:** mozaba@ufc.br

**Prioridade:** Normal

**Opções:** [Ver cabeçalho completo](#) | [Ver Versão para Impressão](#) | [Baixar como um arquivo](#) | [Ver detalhes da mensagem](#)

11-Apr-2008

Dear Professor Almeida:

Your manuscript entitled "Bioactive compounds and antioxidant activity of tropical fruits from Brazil" has been successfully submitted online and is presently being considered for publication in International Journal of Food Sciences and Nutrition.

Please quote the above manuscript ID in all future correspondence. If your contact details change please log in to Manuscript Central at <http://mc.manuscriptcentral.com/cijf> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Centre after logging in to <http://mc.manuscriptcentral.com/cijf> .

Thank you for submitting your manuscript to International Journal of Food Sciences and Nutrition.

Kind regards

International Journal of Food Sciences and Nutrition Editorial Office

1 Bioactive compounds and antioxidant activity of tropical fruits from Brazil

2  
3 MARIA MOZARINA BESERRA ALMEIDA<sup>1,2\*</sup>, PAULO HENRIQUE MACHADO DE  
4 SOUSA<sup>3</sup>, ÂNGELA MARTHA CAMPOS ARRIAGA<sup>2</sup>, GIOVANA MATIAS DO PRADO<sup>3</sup>,  
5 CARLOS EMANUEL DE CARVALHO MAGALHÃES<sup>4</sup>, GERALDO ARRAES MAIA<sup>3</sup>,  
6 TELMA LEDA GOMES DE LEMOS<sup>2</sup>

7  
8 <sup>1</sup> *Department of Analytical Chemical and Phisicochemical, Federal University of Ceará, CP*  
9 *12200, 60451-970, Fortaleza, CE, Brazil. [mozaba@ufc.br](mailto:mozaba@ufc.br)*

10 <sup>2</sup> *Departament of Organic and Inorganic Chemical, Federal University of Ceará, CP 12200,*  
11 *60451-970, Fortaleza, CE, Brazil. [ang@ufc.br](mailto:ang@ufc.br); [tlemos@ufc.br](mailto:tlemos@ufc.br)*

12 <sup>3</sup> *Departament of Food Technology, Federal University of Ceará, CP 12168, 60356-000,*  
13 *Fortaleza, CE, Brazil. E-mails: [phenriquemachado@gmail.com](mailto:phenriquemachado@gmail.com); [vanaprado@yahoo.com.br](mailto:vanaprado@yahoo.com.br);*  
14 *[gmaia@secrel.com.br](mailto:gmaia@secrel.com.br)*

15 <sup>4</sup> *Center of Science and Technology, State University of Ceará, Campus do Itaperi, Av.*  
16 *Paranjana, 1700, CEP.: 60740-903, Fortaleza, CE, Brazil. [cecmagal@yahoo.com.br](mailto:cecmagal@yahoo.com.br);*

17  
18 \* Address for correspondence:

19 Maria Mozarina Beserra Almeida

20 *Departamento de Química Analítica e Físico-Química*

21 *Universidade Federal do Ceará, CP 12200, 60451-970, Fortaleza, CE, Brazil*

22 *Phone: +55-85-33669962; Fax: +55-85-33669982*

23 *Email: [mozaba@ufc.br](mailto:mozaba@ufc.br); [mozarina@gmail.com](mailto:mozarina@gmail.com)*

1 **Abstract**

2 Food rich in antioxidants plays an essential role in the prevention of diseases. The  
3 present study compared the phenolics, vitamin C, anthocyanin, Zn and Se contents and  
4 antioxidant capacities of 11 tropical fruits consumed in the Northeast of Brazil. The  
5 antioxidant activities were evaluated using two antioxidant systems 2,2-diphenyl-1-  
6 picrylhydrazyl (DPPH) and 2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) and  
7 their results were expressed as TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) and VCEAC  
8 (Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity) values. The results indicated that the fruits  
9 murici and mangaba are good sources of natural antioxidants. Phenolics contents showed  
10 positive correlation with the investigated antioxidant capacity. However, this correlation was  
11 not observed when examining vitamin C and anthocyanins contents. The 11 studied fruits had  
12 comparable antioxidant activity in both the ABTS and DPPH assays. Nevertheless, it is  
13 suggested that the ABTS assay is better for evaluating the antioxidant activity of fruits than  
14 the DPPH assay.

15

16 *Keywords:* ABTS and DPPH methods; antioxidant activity; total phenolics; vitamin C; Zn and  
17 Se contents; tropical fruits.

# Certificado

## 7º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos

Ciência e Tecnologia de Alimentos em Benefício a Sociedade: **Ligando a Agricultura à Saúde**

Certificamos que o trabalho intitulado **COMPARAÇÃO DOS**

**MÉTODOS ABTS E DPPH PARA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE**

**ANTIOXIDANTE DE FRUTAS DO NORDESTE BRASILEIRO** de

autoria **ALMEIDA, M.M.B.; SOUSA, P. H. M.; PRADO, G. M.;**

**FONSECA, M.L.; MAIA, G. A.; LEMOS, T.L.G** foi apresentado na

sessão de posters no **7º Simpósio Latino Americano de Ciência**

**de Alimentos - Ciência e Tecnologia de Alimentos em**

**Benefício a Sociedade: Ligando a Agricultura à Saúde,**

realizado de 04 a 07 de Novembro de 2007, Campinas – São Paulo –

**Brasil.**



**SBCTA**

**Dra. Délia Rodriguez Amaya**  
Coordenadora do Comitê de Programação

**Dra. Gabriela Alves de Macedo**  
Coordenadora do Comitê Científico

Realização:



**Dra. Gláucia Maria Pastore**  
Presidente do Evento

# Certificado

**7º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**  
Ciência e Tecnologia de Alimentos em Benefício a Sociedade: **Ligando a Agricultura à Saúde**

Certificamos que o trabalho intitulado **QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES MINERAIS (K E MN) EM FRUTAS TROPICAIS BRASILEIRAS** de autoria **ALMEIDA, M.M.B.; SOUSA, P. H. M.; FONSECA, M.L.; MAGALHÃES, A.C; MAIA, G. A.; LEMOS, T.L.G** foi apresentado na sessão de posters no **7º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos - Ciência e Tecnologia de Alimentos em Benefício a Sociedade: Ligando a Agricultura à Saúde**, realizado de 04 a 07 de Novembro de 2007, Campinas – São Paulo – Brasil.



**SBACCA**

**Dra. Délia Rodriguez Amaya**  
Coordenadora do Comitê de Programação

**Dra. Gabriela Alves de Macedo**  
Coordenadora do Comitê Científico

Campanas, 04 de novembro de 2007.

Realização:



**Dra. Gláucia Maria Pastore**

Presidente do Evento

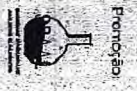




**XV ENAAL**  
**C O N G R E S S O**  
**LATINO AMERICANO**  
**DE ANALISTAS DE ALIMENTOS**

Certificamos que o trabalho científico **FRUTAS TROPICAIS DO NORDESTE BRASILEIRO: POTENCIAL ANTIOXIDANTE x FENÓLICOS TOTAIS E ÁCIDO ASCÓRBICO** de autoria de Maria Mozarina Beserra Almeida, Giovana Matias do Prado, Paulo Henrique Machado de Sousa, Geraldo Arraes Maia, Maria Luciana Fonseca e Telma Leda Gomes de Lemos foi apresentado na forma de pôster e resumo expandido no XV ENAAL e Congresso Latino Americano de Alimentos, realizados de 10 a 13 de junho de 2007, no Hotel Oásis Atlântico Fortaleza.

Fortaleza-CE, 13 de junho de 2007.



Promoção

Apoio

Ministério da Saúde  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

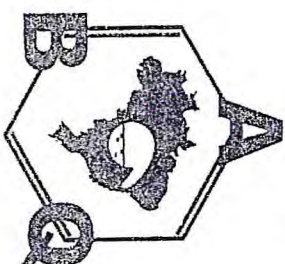


Presidente U  
XV ENAAL e CONGRESSO  
LATINO AMERICANO DE ANALISTAS DE ALIMENTOS

Presidente U  
SOCIEDADE BRASILEIRA DE  
ANALISTAS DE ALIMENTOS - SBAAL



## Associação Brasileira de Química



### *Certificado*

Certificamos que ALMEIDA, M. M. B. ; TAVARES, L. C.; BEZERRA, F. S.; SOUZA, J. S. N.; MACHADO, L. L.; LEMOS, T. L. G. apresentaram trabalho "ESTUDO FITOQUÍMICO DOS FRUTOS DE *Byrsonima crassifolia* (L.) Kunth (murici)" no

---

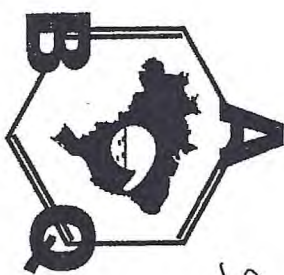
**XLVII Congresso Brasileiro de Química – CBQ**, realizado de 17 a 21 de setembro de 2007, no Centro de Eventos do Hotel Praia Mar, na Cidade de Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

Natal, 21 de setembro de 2007.

**Maria de Fátima Vitória de Moura**  
Presidente do XLVII CBQ



## Associação Brasileira de Química



S/S

### *Certificado*

Certificamos que SOSA, P. H. M.; ALMEIDA, M. M. B.; FERNANDES, A. G.; MAIA, G. A.; MAGALHÃES, A. C.; LEMOS, J. L. G. apresentaram trabalho "CORRELAÇÃO ENTRE A ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E OS CONTEÚDOS DE VITAMINA C E FENÓLICOS TOTAIS EM FRUTAS TROPICAIS DO NORDESTE BRASILEIRO" no

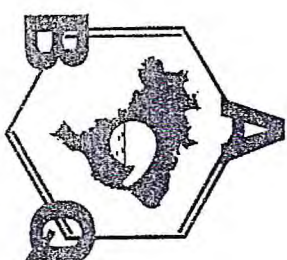
**XLVII Congresso Brasileiro de Química – CBQ**, realizado de 17 a 21 de setembro de 2007, no Centro de Eventos do Hotel Praia Mar, na Cidade de Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

Natal, 21 de setembro de 2007.

**Maria de Fátima Vitória de Moura**  
Presidente do XLVII CBQ



## Associação Brasileira de Química



### *Certificado*

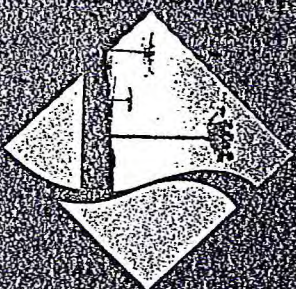
Certificamos que \_\_\_\_\_ o trabalho "COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM FRUTAS TROPICIAS (POLPA E SEMENTE) DO ESTADO DO CEARÁ" dos autores ALMEIDA M. M. B.; TAVARES, L. C.; SOUZA, J. S. N.; LOPES, M. E. G.; LEMOS, I. L. G. foi apresentado em COMUNICAÇÃO ORAL no \_\_\_\_\_

---

**XLVII Congresso Brasileiro de Química – CBQ**, realizado de 17 a 21 de setembro de 2007, no Centro de Eventos do Hotel Praia Mar, na Cidade de Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

Natal, 21 de setembro de 2007.

**Maria de Fátima Vitória de Moura**  
Presidente do XLVII CBQ



XX

Congresso Brasileiro de

Ciência e Tecnologia de Alimentos

C E R T I F I C A D O

### **Certificamos que o trabalho**

"ESTUDO DO CONTEÚDO DE SÓDIO, MAGNÉSIO, CÁLCIO E FÓSFORO EM FRUTAS TROPICAIS DO CEARÁ", de autoria de MARIA MOZARINA BESERRA ALMEIDA; PAULO HENRIQUE MACHADO DE SOUSA; TATYANE RIBEIRO MEIRA; MARIA LUCIANA FONSECA; MARIA DE FÁTIMA GOMES LOPES; TELMA LEDA GOMES DE LEMOS

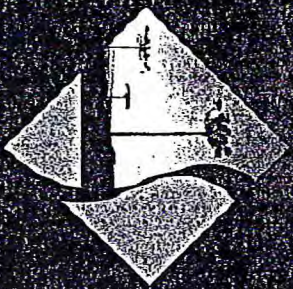
**foi apresentado no XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, realizado no período de 8 a 11 de outubro de 2006, no EXPO TRADE Convention & Exhibition Center, em Curitiba – PR.**

Curitiba, 11 de outubro de 2006.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elza Jonko Ida  
Coordenadora da Programação Científica

Prof. Dr. Renato João Sossela de Freitas  
Presidente do XX CBCTA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gláucia Maria Pastore  
Presidente da SBCTA



**XX**  
Congresso Brasileiro de  
**Ciência e Tecnologia de Alimentos**  
**C E R T I F I C A D O**

**Certificamos que o trabalho**

"QUANTIFICAÇÃO DE ANTOCIANINAS EM DEZ FRUTAS TROPICAIS", de autoria de PAULO HENRIQUE MACHADO DE SOUSA; MARIA MOZARINA BESERA ALMEIDA; GIOVANA MATIAS DO PRADO ; TELMA LEDA GOMES DE LEMOS ; GERALDO ARRAES MAIA

**foi apresentado no XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, realizado no período de 8 a 11 de outubro de 2006, no EXPO TRADE Convention & Exhibition Center, em Curitiba – PR.**

**Curitiba, 11 de outubro de 2006.**

# CERTIFICADO

## CERTIFICAMOS QUE

Maria Mozarina Beserra Almeida , Aluísio Marques Fonseca , Allana Kellen Lima Santos ,  
Francisco Jonas Nogueira Maia , Leonardo Carvalho Tavares , Ângela Martha C. Arriaga  
e Telma Leda G. Lemos

PARTICIPOU DO XIX SIMPÓSIO DE PLANTAS MEDICINAIS DO BRASIL, NO BAHIA OTHON PALACE  
HOTEL, NO PERÍODO DE 19 A 22 DE SETEMBRO DE 2006 - SALVADOR - BAHIA.

Apresentaram o trabalho "Atividade Antioxidante e Abordagem Fitoquímica de Frutas do  
Estado do Ceará".

JUCENI DAVID  
PRESIDENTE DO XIX SIMPÓSIO

ANTÔNIO JOSÉ LAPA  
PRESIDENTE DA SOCIEDADE BRASILEIRA  
DE PLANTAS MEDICINAIS

# CERTIFICADO

## CERTIFICAMOS QUE

Allana Kellen Lima Santos , Maria Mozarina Beserra Almeida , Ticiane da Silva  
Magalhães , Telma Leda G. Lemos

PARTICIPOU DO XIX SIMPÓSIO DE PLANTAS MEDICINAIS DO BRASIL, NO BAHIA OTHON PALACE  
HOTEL, NO PERÍODO DE 19 A 22 DE SETEMBRO DE 2006 - SALVADOR - BAHIA.

Dados de RMN 1H e 13C de alcalóides de *Peschiera affinis* - parte II.

JUCENI DAVID  
PRESIDENTE DO XIX SIMPÓSIO

ANTÔNIA JOSÉ LAPA  
PRESIDENTE DA SOCIEDADE BRASILEIRA  
DE PLANTAS MEDICINAIS





**Sociedade Brasileira de Química**  
29<sup>ª</sup> Reunião Anual

**ATESTADO**

Atestamos que foi apresentado na 29<sup>ª</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,  
o trabalho  
Estudo da composição química e atividade antioxidante dos frutos da *Manilkara zapota*  
(sapoti) e *Spondias aff. tuberosa* (cajá-umbu)

de autoria de

Almeida, M. M. B.  
Tavares, L. C.  
Bezerra, F. S.  
Sousa, P. H. M.

Arriaga, A. M. C.  
Lemos, T. L. G.

Águas de Lindóia, 22 de maio de 2006

**Paulo Cezar Vieira**  
Presidente da SBQ  
29<sup>ª</sup> Reunião Anual SBQ

**Vanderlan da Silva Bolzani**  
Presidente da Comissão Organizadora  
29<sup>ª</sup> Reunião Anual SBQ



# Sociedade Brasileira de Química

## 29ª Reunião Anual

### ATESTADO

Atestamos que foi apresentado na 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, o trabalho

Dados de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C de alcalóides de *Peschiera affinis*

de autoria de

Santos, A. K. L.  
Almeida, M. M. B.  
Magalhães, T. S.  
Monte, F. J. Q.

Braz-Filho, R.  
Lemos, T. L. G.

Águas de Lindóia, 22 de maio de 2006

**Paulo Cezar Vieira**  
Presidente da SBQ  
29ª Reunião Anual SBQ

**Vanderlan da Silva Bolzani**  
Presidente da Comissão Organizadora  
29ª Reunião Anual SBQ



# Sociedade Brasileira de Química

## 29ª Reunião Anual

### ATESTADO

Atestamos que foi apresentado na 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, o trabalho Isolamento e Atividade Antioxidante de Flavonóides de *Pilocarpus alatus* (Rutaceae)

PN:261  
de autoria de

Bezerra, F. S.  
Sousa de, A. H.  
Andrade Neto, M.  
Almeida, M. M. B.

Fonseca, A. M.  
Oliveira de, M. C. F.  
Lemos, T. L. G.

Águas de Lindóia, 22 de maio de 2006

*Paulo Cesar Vieira*  
Presidente da SBQ  
29ª Reunião Anual SBQ

*Vanderlan da Silva Boizani*  
Presidente da Comissão Organizadora  
29ª Reunião Anual SBQ



**Sociedade Brasileira de Química**  
29ª Reunião Anual

**ATESTADO**

Atestamos que foi apresentado na 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,  
o trabalho  
Estudo químico e biológico de Tephrosia egregia Sandw. (Fabaceae)

PN-195  
de autoria de

Santiago, G. M. P.  
Arriaga, A. M. C.  
Lima, J. Q.  
Mafezoli, J.

Oliveira, M. C. F.  
Lemos, T. L. G.  
Rodrigues, A. C. P.  
Almeida, M. M. B.

Águas de Lindóia, 22 de maio de 2006

**Paulo Cezar Vieira**  
Presidente da SBQ  
29ª Reunião Anual SBQ

**Vanderlan da Silva Bolzani**  
Presidente da Comissão Organizadora  
29ª Reunião Anual SBQ



## CERTIFICADO



Certifico que o trabalho

**Fe, Zn e Cu: QUANTIFICAÇÃO EM FRUTAS TROPICAIS**

Maria Mozarina B. Almeida, Maria de Fátima G. Lopes, Leonardo Carvalho Tavares, Maria Luciana Fonseca e  
Telma Leda Gomes de Lemos

foi apresentado no 13º Encontro Nacional de Química Analítica / 1º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica,  
realizado na Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, de 12 a 16 de setembro de 2005.

Silvia Maria Sella  
Comissão Organizadora



**Sociedade Brasileira de Química**  
**28ª Reunião Anual**

**ATESTADO**

**Atestamos que foi apresentado na 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química o trabalho**  
**Constituintes Químicos e Atividade Antioxidante dos frutos da Manilkara zapota L.P.Royen (Sapoti)**

**PN-071**  
**de autoria de**

Almeida, M. M. B.  
Machado, L. L.  
Lemos, T. L. G.  
Fonseca, A. M.

Braz-Filho, R.  
Paula, R. C. M.

Poços de Caldas, 02 de junho de 2005

**Paulo Cezar Vieira**  
Presidente da SBQ  
28ª Reunião Anual SBQ

**Vanderlan da Silva Bólzani**  
Presidente da Comissão Organizadora  
28ª Reunião Anual SBQ



**Sociedade Brasileira de Química**  
28ª Reunião Anual

**ATESTADO**

Atestamos que foi apresentado na 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química o trabalho  
Atividade Antioxidante e dados de RMN 1H e 13C do isocatalpanol e um derivado da tecomaquinona de Lippia sidoides

PN-072  
de autoria de

Santos, A. K. L.  
Almeida, M. M. B.  
Fonseca, A. M.  
Lemos, T. L. G.

Monte, F. J. O.  
Pessoa, O. D. L.  
Braz-Filho, R.

Poços de Caldas, 02 de junho de 2005

**Paulo Cezar Vieira**  
Presidente da SBQ  
28ª Reunião Anual SBQ

**Vanderlan da Silva Bolzani**  
Presidente da Comissão Organizadora  
28ª Reunião Anual SBQ



**Sociedade Brasileira de Química**  
28ª Reunião Anual

**ATESTADO**

Atestamos que foi apresentado na 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química o trabalho  
Constituintes Químicos Fixos e Voláteis dos frutos de Passiflora edulis e Atividade Hipolipemiante

PN-069  
de autoria de

Lemos, T. L. G.  
Machado, L. L.  
Almeida, M. M. B.  
Martins, A. M. C.

Rodrigues, M. G.

Poços de Caldas, 02 de junho de 2005

**Paulo Cezar Vieira**  
Presidente da SBQ  
28ª Reunião Anual SBQ

**Vanderlan da Silva Bólzani**  
Presidente da Comissão Organizadora  
28ª Reunião Anual SBQ