



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

FRANCISCO ALISSON VIEIRA DE SOUSA

CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NA FIBRA DE CAJU
USANDO RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (*Anacardium occidentale L*).

FORTALEZA
2022

FRANCISCO ALISSON VIEIRA DE SOUSA

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NA FIBRA DE CAJU
USANDO RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (*Anacardium occidentale L*).**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a Obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil (UFC)

Orientador Profissional: Dr. Kirley Marques Canuto (EMBRAPA)

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S696c Sousa, Francisco Alisson Vieira de.

Caracterização de compostos fenólicos na fibra de caju usando ressonância magnética nuclear (*Anacardium occidentale* L). / Francisco Alisson Vieira de Sousa. – 2022.
34 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil.

Coorientação: Prof. Dr. Kirley Marques Canuto.

1. Compostos fenólicos. 2. Caju. 3. Ressonância magnética nuclear. I. Título.

CDD 540

FRANCISCO ALISSON VIEIRA DE SOUSA

CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS NA FIBRA DE CAJU
USANDO RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (*Anacardium occidentale L.*).

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a Obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil (UFC)

Orientador Profissional: Dr. Kirley Marques Canuto (EMBRAPA)

Aprovado em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Dr. Kirley Marques Canuto
EMBRAPA Agroindústria Tropical

Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil
Universidade Federal do Ceará(UFC)

Dr. Paulo Riceli Vasconcelos Ribeiro
EMBRAPA Agroindústria Tropical

Aos meus pais e amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que me deram suporte durante toda essa estrada e incentivaram que eu corresse atrás dos meus objetivos.

Aos meus amigos, em especial, Andrezza, Tayná, Hiago, Lidya e Alan que me acompanharam, suportaram e aconselharam em cada problema e vitória durante toda graduação e além dela.

À professora Antônia Pimenta por ter me dado a primeira oportunidade dentro de um laboratório, que me trouxe, além da paixão pela vida no laboratório, vários conhecimentos práticos que me ajudaram e ajudam em vários momentos fora da UFC.

À professora Nilce pela orientação e por ser uma pessoa inspiradora, com vários projetos, pesquisas, aulas e ainda aceitando orientar 6 meses antes do início do estágio.

Ao professor Kirley, da EMBRAPA, pelos vários ensinamentos dentro do laboratório e pela dedicação, sempre pensando em alternativas para que não fosse necessário atrasar a pesquisa.

Às pessoas do teatro, música e jiu-jitsu que foram minha terapia nos momentos ruins.

Por fim, à UFC por ter dado todas condições, mais que suficientes, pra que esse sonho se tornasse real.

RESUMO

O caju, pseudofruto do cajueiro (*Anacardium occidentale*), tem grande importância econômica e alto valor nutritivo. A castanha é rica em lipídios, enquanto no pedúnculo podemos encontrar grande quantidade de carboidratos, fibras, vitaminas e antioxidantes. Os compostos fenólicos são metabólitos secundários encontrados em todas as plantas e existem diversos estudos que comprovam suas atividades anti-inflamatórias, contra malária, mal de Parkinson e diversos tipos de câncer. No presente estudo foram utilizados dois métodos de extração na fibra do bagaço de caju. Primeiramente foram preparados extratos metanólicos utilizando ultrassom, em que a extração foi realizada por três vezes na mesma fibra e o segundo método de extração consistiu em partições líquido-líquido da água de decocção de um processo de hidrodestilação utilizando a fibra de caju. Os extratos foram comparados quanto ao seu rendimento de massa após todas as extrações e analisados em ressonância magnética nuclear, onde foram identificados ácido gálico e ácido anacárdico nas amostras. O ácido anacárdico, presente nos extratos metanólicos da fibra de caju, pode ser quantificado utilizando ressonância magnética nuclear e partir da sua concentração nos extratos pode ser determinada a concentração de 4,16 mg/g de ácido anacárdico na fibra de caju seca.

Palavras-chave: Compostos fenólicos; Caju; Ressonância Magnética Nuclear.

ABSTRACT

The pseudo-fruit of the cashew tree (*Anacardium occidentale*) represents great economic relevance as well as high nutritive value. The cashew nut is rich in lipids while a variety of carbohydrates, fiber, vitamins and antioxidants can be found in the cashew apple. Phenolic compounds are secondary metabolites present in all plants and a number of studies showed their anti-inflammatory effect and activity against malaria, Parkinson's disease and different types of cancer. In this study two distinct methods of cashew apple fiber extraction were adopted. First, methanol extraction was carried out taking a single fiber sample to ultrasonic bath three times and the second set of extracts were obtained by solvent partitioning using the distilled water from the cashew apple decoction. The extracts were compared by their mass yields after each extraction process and analyzed by nuclear magnetic resonance, where gallic and anacardic acids were identified on the samples. The anacardic acid on the methanol extract of cashew apple fiber could be quantified by means of nuclear magnetic resonance and from its concentration on the sample it was calculated the concentration of 4,16 mg/g of anacardic acid in the starting cashew apple dried fiber.

Keywords: Phenolic compounds; Cashew; Nuclear Magnetic Resonance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Imagem do fruto do cajueiro.....	15
Figura 2	Estrutura dos principais grupos de compostos fenólicos.....	16
Figura 3	Esquema simplificado do processo de RMN.....	17
Figura 4	Esquemática do aparelho de Clevenger.....	18
Figura 5	Fibra do bagaço de caju.....	20
Figura 6	Processo de hidro destilação usando aparelho de Clevenger.....	20
Figura 7	Esquema de preparação dos extratos metanólicos da fibra de caju.....	21
Figura 8	Equipamento de Ressonância Magnética Nuclear.....	22
Figura 9	Espectro de RMN de ^1H [600 MHz, DMSO- d_6] de FC-fAcOEt.....	23
Figura 10	Expansão do espectro de RMN de ^1H [600 MHz, DMSO- d_6] de FC-fAcOEt.....	24
Figura 11	Espectro RMN HSQC [600 MHz x 150 MHz, DMSO- d_6] do FC-fAcOEt.....	24
Figura 12	Expansão do espectro RMN HSQC [600 MHz x 150 MHz, DMSO- d_6] do FC-fAcOEt.....	25
Figura 13	Espectro RMN HMBC [600 MHz x 150 MHz, DMSO- d_6] de FC-fAcOEt.....	25
Figura 14	Expansão do Espectro RMN HMBC [600 MHz x 150 MHz, DMSO- d_6] de FC-fAcOEt.....	26
Figura 15	Expansão do Espectro RMN HMBC [600 MHz x 150 MHz, DMSO- d_6] de FC-fAcOEt.....	26
Figura 16	Estrutura do ácido gálico.....	27
Figura 17	Estrutura do ácido anacárdico dieno e valores de deslocamentos químicos dos hidrogênios na estrutura.....	29
Figura 18	Espectro de RMN de ^1H [600 MHz, DMSO- d_6] de FC-ExtMeOH.....	29
Figura 19	Espectro de RMN de ^1H [600 MHz] de ácido anacárdico dieno.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados de RMN da Fração AcOEt da água de decocção da Fibra de Caju(DMSO-d ₆).....	27
Tabela 2	Massa dos FC-ExtMeOH, sua média e desvio padrão.....	28
Tabela 3	Média da concentração de AcAnac no RMN, concentração na fibra seca, seu teor e massa nos extratos.....	30

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Comparativo entre a massa, em gramas, dos extratos metanólicos após cada extração.....	28
-----------	--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcAnac	Ácido Anacárdico
DMSO	Dimetilsulfóxido
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FC-ExtMeOH	Extrato Metanólico da fibra de caju
FC-fAcOEt	Fração Acetato de Etila da água de decocção da fibra de caju
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MeOH	Metanol
MHz	<i>Megahertz</i>
mL	Mililitros
mg	Miligramas
g	Gramas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
δ	Deslocamento Químico
dB	Decibéis
ppm	Partes por milhão

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivos gerais.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3.	ESTADO DA ARTE.....	15
3.1	Caju.....	15
3.2	Compostos fenólicos.....	16
3.3	Ressonância magnética nuclear.....	17
3.4	Hidrodestilação usando aparelho de Clevenger.....	18
3.5	Extração assistida por ultrassom.....	19
4.	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	20
4.1	Partição líquido-líquido da água de decocção.....	20
4.2	Extrato metanólico assistido por ultrassom.....	21
4.3	Análise em ressonância magnética nuclear.....	22
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1	Rendimento e análise química da fração acetato de etila da água dedecocção da fibra de caju (FC-fAcOEt).....	23
5.2	Rendimento dos extratos metanólicos.....	28
5.3	Identificação do ácido anacárdico e determinação da sua concentração na fibra de caju.....	29
6.	CONCLUSÃO.....	32
	REFERÊNCIAS.....	33

1. INTRODUÇÃO

O Nordeste é a região com maior produção de caju no Brasil, destacando-se os estados do Ceará (o maior produtor), Piauí e Rio Grande do Norte. O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma planta originária da região litorânea do Brasil, que tem facilidade de adaptação à lugares com solo pouco fértil e pouca disponibilidade de água e dela pode se aproveitar praticamente tudo. As folhas têm ação anti-inflamatória. A madeira é usada na construção civil e o caju é usado na alimentação, mas existe um forte interesse no aproveitamento dos coprodutos de frutas, visto que são grandes fontes de compostos bioativos (RODRIGUES *et al.*, 2017).

O caju é constituído do pedúnculo, um pseudofruto carnoso e succulento, que corresponde à 90% do caju e que é comumente confundido com o fruto, que na verdade é a castanha. Do caju faz-se o suco, bolo, hambúrguer, massas, doces, a castanha é torrada e usada como petisco, porém o bagaço tem pouca utilização, geralmente é usado como biocombustível ou ração. Um melhor aproveitamento desse subproduto se dá através da sua utilização como biocombustível e principalmente como alimento, já que mesmo após a extração do suco, o bagaço ainda contém carboidratos, lipídios, carotenóides e compostos fenólicos, importantes antioxidantes, que protegem as células da ação de radicais livres, além do que seu aproveitamento diminui custos no descarte (INFANTE *et al.*, 2013).

Entre os anos de 1945 e 2018, apenas 9% dos artigos científicos publicados eram relacionados ao pedúnculo do caju na área de química (OLIVEIRA, 2019). Em 2007 foi realizado o primeiro estudo aprofundado sobre os flavonoides constituintes no caju, onde foram identificados e quantificados, pela primeira vez no pedúnculo, uma antocianina e treze flavonóis glicosilados (BRITO *et al.*, 2007), demonstrando que ainda é escasso o número de pesquisas analisando o pseudofruto. Em vista disso, o presente trabalho tem como objetivo a extração e caracterização de compostos fenólicos presentes na fibra do caju, realizando análises de sua extração em diferentes solventes, posteriormente será realizada a comparação dos rendimentos das extrações e do perfil químico utilizando ressonância magnética nuclear.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Caracterizar compostos fenólicos da fibra de caju utilizando ressonância magnética nuclear.

2.2 Objetivos específicos

- Obter fração acetato de etila da água de decocção da fibra de caju através de partição líquido-líquido;
- Preparar o extrato metanólico da fibra de caju e determinar o rendimento de extração;
- Caracterizar compostos fenólicos presentes na fibra de caju através de Ressonância Magnética Nuclear.

3. Estado da arte

3.1 Caju

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma planta típica do nordeste brasileiro, resistente ao calor e possui grande capacidade adaptativa em ambientes secos. O caju (figura 1) é normalmente confundido com o fruto do cajueiro, porém ele é um pseudofruto, formado pela castanha, que é o fruto e a parte carnososa, que é comumente confundido com o fruto, é o pedúnculo floral (ARAÚJO, 2018).

Do caju, praticamente, tudo se aproveita, da castanha se extrai o óleo, do pedúnculo se faz sucos, doces, a resina retirada do tronco e folhas tem capacidade gastroprotetora e até os galhos podem ser usados como adubo. A polpa é rica fibras, em vitamina E, magnésio, zinco, além de compostos bioativos como vitamina C, compostos fenólicos e carotenóides (DAS; ARORA, 2017). A castanha contém um perfil com maior quantidade de lipídeos, contendo em sua maioria gorduras monoinsaturadas e poli-insaturadas, que apresentam benefícios para as funções neurológicas.

Os povos indígenas já consumiam o caju muito antes dos colonizadores chegarem ao Brasil, mas os portugueses espalharam a planta em outros continentes. Atualmente, os maiores produtores de castanha de caju do mundo são Vietnã e Índia, enquanto o Brasil ocupa o 9º lugar no ranking dos países produtores. No entanto é responsável por 90% da produção mundial, pois a maioria dos países não aproveitam a polpa. O Ceará é responsável por quase 50% da produção de caju no Brasil. (SERRANO; PESSOA, 2016).

Figura 1 – Imagem do fruto do Cajueiro.



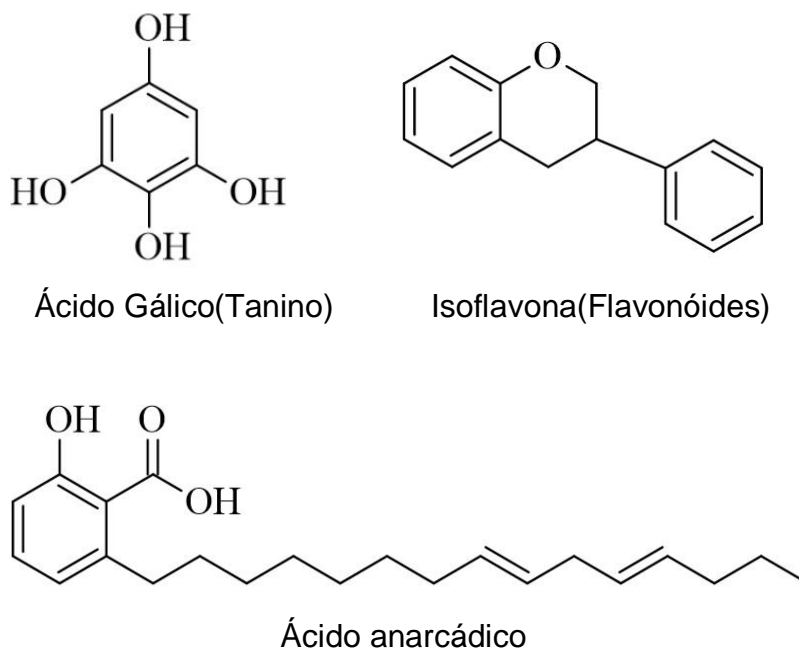
Fonte: <https://saberhortifruti.com.br/>

São conhecidas mais de vinte variedades de cajueiros, sendo os dois principais o tipo comum e anão, sendo o comum o de maior porte, podendo ter 20 metros de diâmetro na copa e o anão sendo de menor porte, apresentando cerca de 4 metros de diâmetro em sua copa (SEBRAE, 2016)

3.2 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos podem ser encontrados em todos os vegetais, pois são gerados a partir do metabolismo secundário das plantas e têm importante função antioxidante. São caracterizados pela presença de um anel aromático ligados à uma ou mais hidroxilas, estando organizados na forma simples ou de polímero (ANGELO; JORGE, 2007). Entre eles podemos citar os ácidos anacárdicos, taninos, flavonóides como principais grupos de compostos fenólicos (figura 2).

Figura 2 – Estruturas dos principais grupos de compostos fenólicos.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Apesar do ácido ascórbico ser o antioxidante mais abundante no caju, os ácidos anarcádicos são encontrados em grande quantidade no caju, sua estrutura geral apresenta um fenol ligado à uma cadeia lateral que pode ter de um a três insaturações. A variação no tamanho e na posição das insaturações da cadeia lateral podem mudar a função biológica do composto fenólico (TREVISAN *et al.*, 2006).

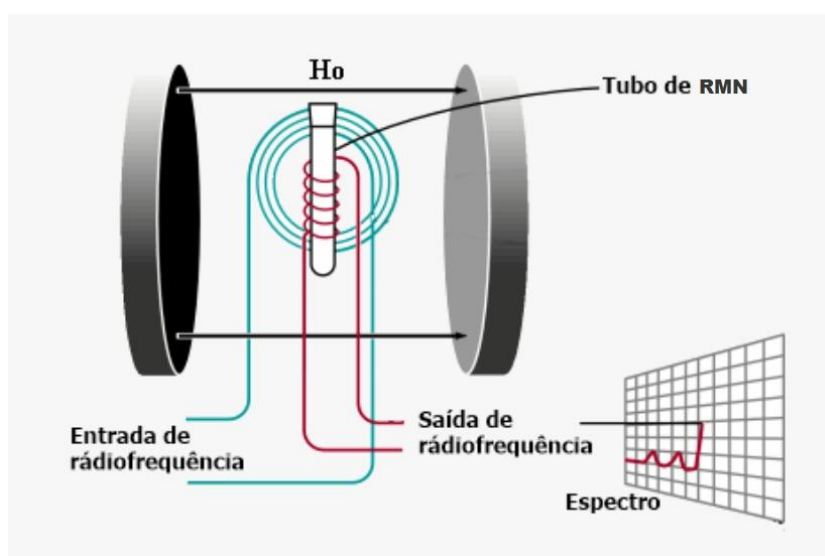
A presença de duplas ligações e anéis aromáticos conferem a esses compostos capacidade de participar de reações de oxidação-redução com espécies radicalares, sequestrando-as do meio.

Além da conhecida atividade antioxidante, diversos estudos evidenciaram que os compostos fenólicos, em especial o ácido anacárdico, presente na *Anacardium occidentale L.*, apresentam funções anti-inflamatórias (VISWANATH *et al*, 2015), contra doença de Parkinson (LINARD, 2014), contra malária (CASCAES, 2017) e no tratamento de câncer de ovário. (AAL, 2021).

3.3 Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica analítica importante na elucidação de estruturas de compostos químicos. No equipamento de ressonância, o núcleo do átomo é alinhado com um campo magnético e são induzidos a absorver energia, mudando a orientação do spin em relação ao campo aplicado e ao desligar a fonte de radiação eletromagnética os núcleos emitem radiação ao voltar para sua orientação original, essa radiação emitida origina um sinal elétrico, que após tratamento matemático é traduzido em um espectro de RMN (PAVIA *et al.*, 2015). O esquema simplificado está explicado na figura 3.

Figura 3 – Esquema simplificado do processo de RMN.



Fonte: Adaptado de www.nanobusiness.com

Para que um determinado isótopo possa ser analisado por RMN ele deve ter *spin* específico, massa e/ou número atômico ímpar. As análises geralmente são feitas usando os isótopos ^1H e ^{13}C por conta da abundância desses isótopos, é possível analisar outros átomos, porém a disponibilidade é um fator limitante (PAVIA *et al.*, 2015)

3.4 Hidrodestilação usando aparelho de Clevenger

Os óleos essenciais são substâncias responsáveis pelas características odoríferas das plantas, principalmente encontradas nas folhas e estes se vaporizam rapidamente com o aumento da temperatura, ou seja, são voláteis (PINHEIRO, 2003). A extração de óleo essencial por hidrodestilação é uma técnica de separação, onde partes do vegetal ficam em contato com água em ebulição em balões de fundo redondo, o vapor força a abertura das paredes celulares e o óleo evapora juntamente com a água. Após a formação da mistura vapor d'água e óleo essencial, ocorre condensação dos gases, formando duas fases, uma aquosa e outra orgânica com óleo essencial, que são coletadas no aparelho de Clevenger (SILVA, 2011). A figura 4 mostra a esquematização do destilador de Clevenger.

Figura 4 –Imagem do aparelho de Clevenger



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5 Extração assistida por ultrassom.

Existem diferentes metodologias para extração de compostos químicos de alimentos, como tentativa de extrair o máximo de material com o mínimo de degradação. O aparelho de ultrassom atua numa frequência acima de 16 kHz e é um equipamento que tem sido utilizado para homogeneização, quebra de emulsificações, limpeza de materiais, promover reações químicas e rompimento de células. As ondas geradas pelo equipamento rompem tecidos vegetais, liberando uma maior quantidade de compostos bioativos. Estudos comprovam a eficiência da extração com auxílio de ultrassom em coprodutos de uvas, onde foi evidenciada um alto rendimento na extração (GOULA; THYMIATIS; KADERIDES, 2016).

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados, inicialmente, utilizando a fibra do bagaço do caju desidratada fornecida pela EMBRAPA e preparados extratos a partir de um processo de hidrodestilação e extração assistida por ultrassom. A figura 5 mostra a fibra do bagaço do caju.

Figura 5 – Fibra do bagaço de caju.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 Partição líquido-líquido da água de decocção

Realizou-se o processo de hidrodestilação usando 150 gramas de fibra de caju e 2 litros de água destilada em 3 balões de fundo redondo de 3 litros acoplados ao aparelho de Clevenger, figura 6.

Figura 6 – Processo de hidrodestilação usando aparelho de Clevenger



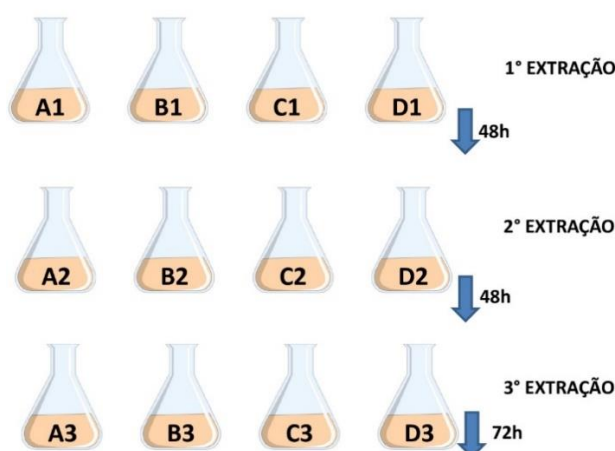
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os balões foram aquecidos por uma manta aquecedora até a ebulição da água e mantidos à temperatura constante por 3 horas. Após isso, o hidrolato foi recolhido e armazenado para análises futuras, enquanto que após a filtração, 900 mL da água de decocção de cada balão foi submetida à partição líquido-líquido com 600 mL de acetato de etila, realizando-se esse processo por três vezes. Em seguida, o solvente foi eliminado em rotoevaporador a 40 °C, rendendo três sólidos escuros denominados FC-fAcOEt, que foram posteriormente transferidos para frascos tarados e pesados: 136,7 mg, 98,8 mg e 58,1 mg. Uma alíquota de cada amostra foi analisada por RMN ¹H.

4.2 Extrato metanólico assistido por ultrassom

Pesaram-se 50 gramas de fibra do bagaço do caju em quatro erlenmeyers de 1 litro denominados A, B, C e D, posteriormente adicionando 600mL de metanol em cada. As amostras foram submetidas a banho em equipamento de ultrassom por 30 minutos e filtradas após 48 horas. Em seguida, o solvente foi eliminado em rotaevaporador e os extratos transferidos para frascos previamente tarados. Este procedimento foi repetido mais duas vezes, sendo a última extração filtrada após 72 horas, resultando em doze extratos metanólicos (FC-ExtMeOH). O processo é mostrado na figura 7.

Figura 7 – Esquema de preparação dos extratos da fibra de caju.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Análise em ressonância magnética nuclear

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN ^1H e ^{13}C), uni e bidimensionais, foram efetuadas em um espectrômetro Agilent DD2 (14,1 Tesla), equipado com uma sonda de detecção híbrida de 5 mm, operando nas frequências do ^1H e ^{13}C a 599,94 e 150,87 MHz, respectivamente. As amostras (aproximadamente 5 mg) foram dissolvidas em 1 mL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6 , Aldrich) e analisadas em tubos de vidro de 5mm. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados pelo sinal de hidrogênio das moléculas residuais não deuteradas do solvente deuterado (δ_{H} 2,50) e pelo pico central de carbono do solvente deuterado (δ_{C} 39,51). As análises foram realizadas a 26°C.

Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos sob parâmetros quantitativos em triplicata usando a sequência de pulsos PRESAT para supressão do pico da água não deuterada, dados espectrais com 32 varreduras usando 48.000 pontos de domínio de tempo para uma janela espectral de 16,0 ppm, pulso calibrado para 90° (7,78 μs de comprimento de pulso a 58 dB de potência), tempo de aquisição de 5,0 s, com intervalos de reciclagem (*recycling delay*) de 25,0 s. O equipamento de ressonância utilizado é mostrado na figura 8.

Figura 8 – Equipamento de Ressonância Magnética Nuclear.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento e análise química da fração acetato de etila da água de decocção da fibra de caju (FC-fAcOEt)

A FC-fAcOEt apresentou um rendimento médio de extração de 97,83 mg. A análise de RMN de ^1H da fração FC-fAcOEt mostrou muitos sinais de hidrogênio na região de aromáticos (δ 6-8 ppm) que são compatíveis com os de compostos fenólicos (figuras 9 e 10). Além disso, combinando-se os dados RMN obtidos através dos experimentos bidimensionais (HSQC-figura 11 e HMBC-figura 13), foi possível caracterizar a presença de ácido gálico (tabela 1) como sendo o constituinte majoritário do extrato.

Figura 9 – Espectro de RMN de ^1H [600 MHz, DMSO- d_6] de FC-fAcOEt.

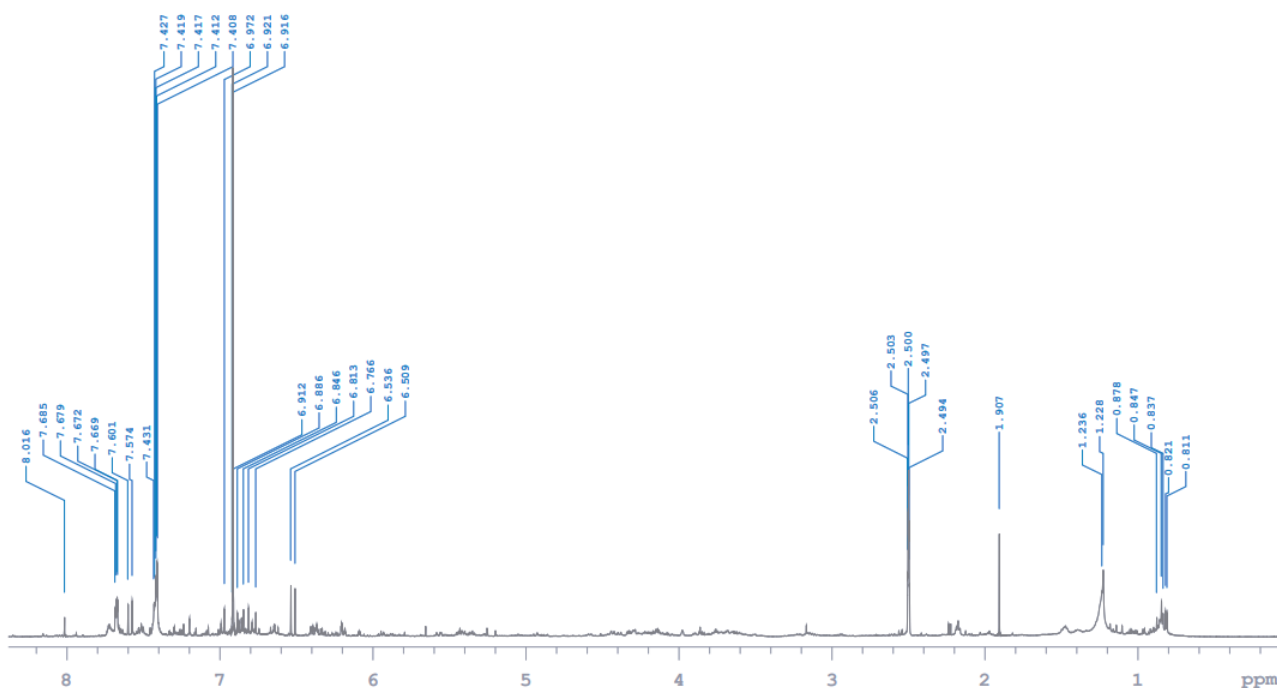


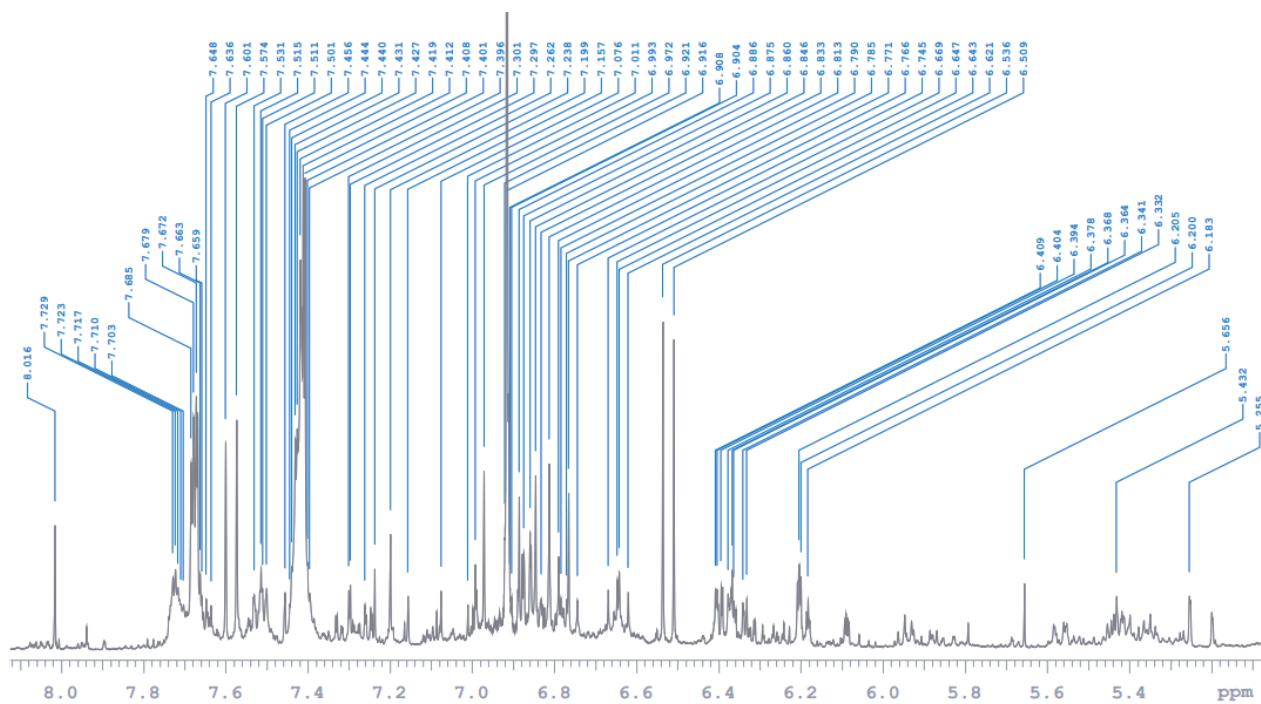
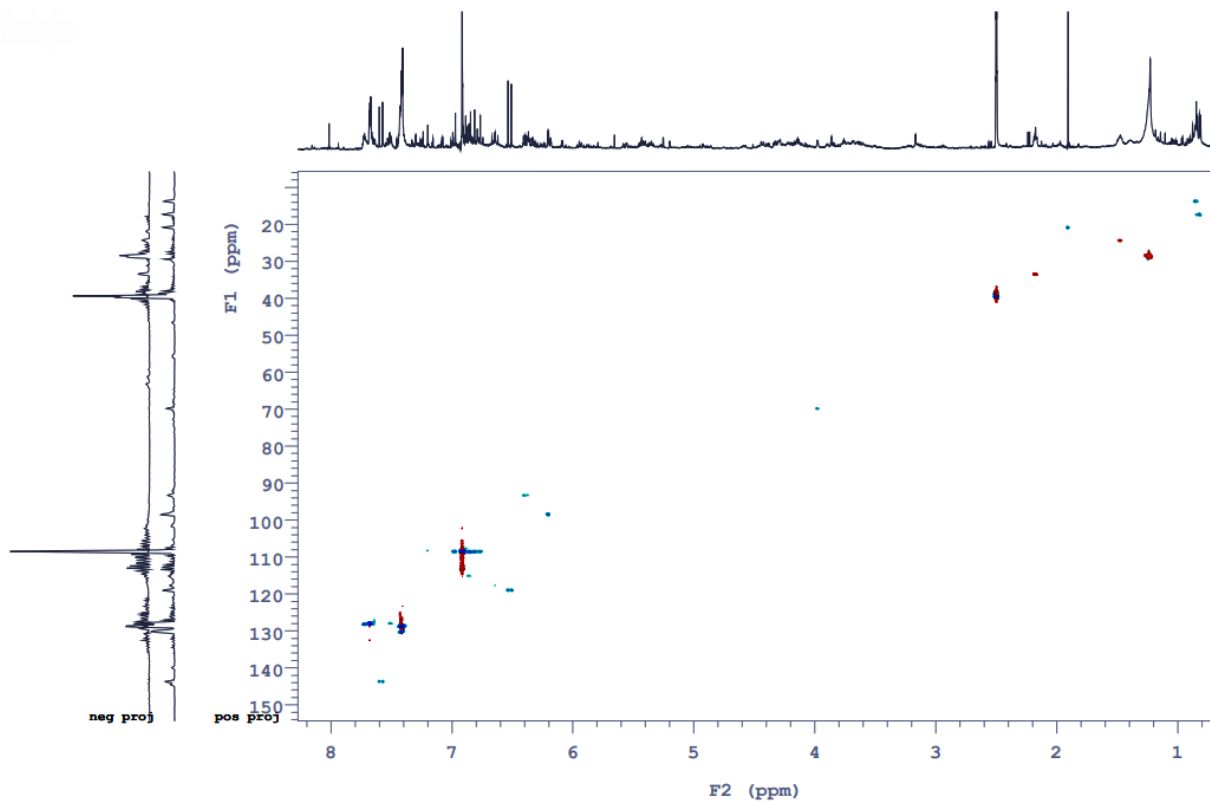
Figura 10 – Expansão do espectro de RMN de ^1H [600 MHz, DMSO- d_6] de FC-fAcOEt.**Figura 11** – Espectro RMN HSQC [600 MHz x 150 MHz, DMSO- d_6] do FC-fAcOEt.

Figura 12 – Expansão do espectro RMN HSQC [600 MHz x 150 MHz, DMSO-d₆] do FC-fAcOEt .

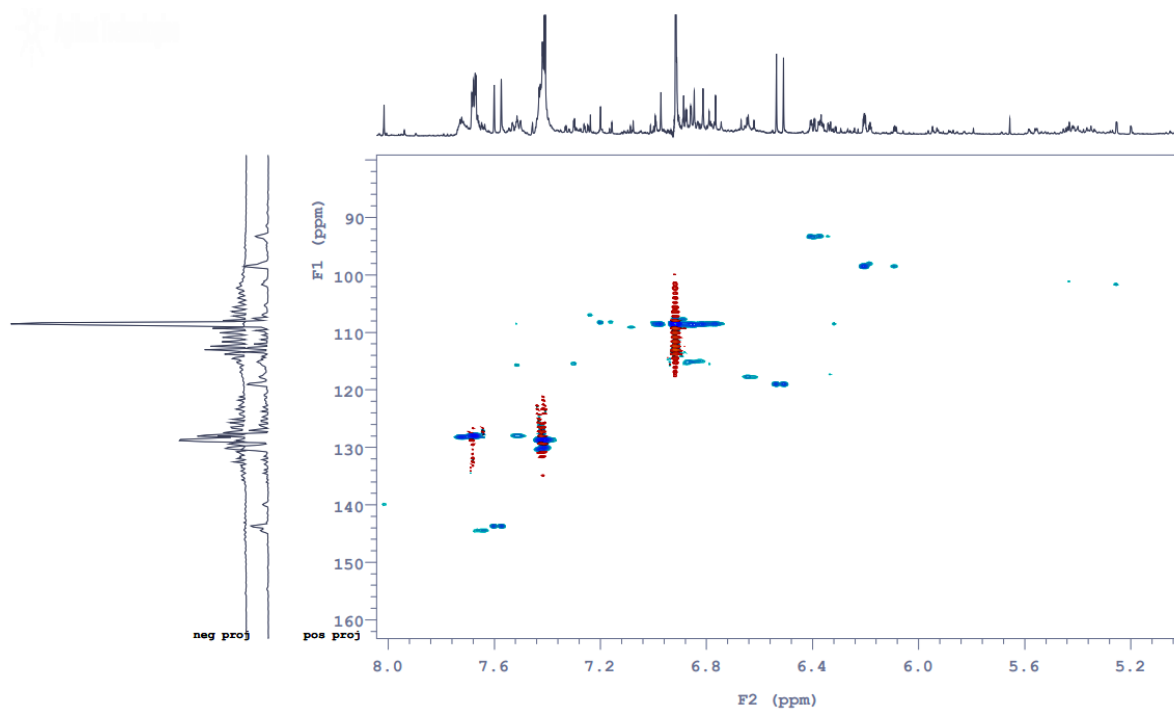


Figura 13 – Espectro RMN HMBC [600 MHz x 150 MHz, DMSO-d₆] de FC-fAcOEt.

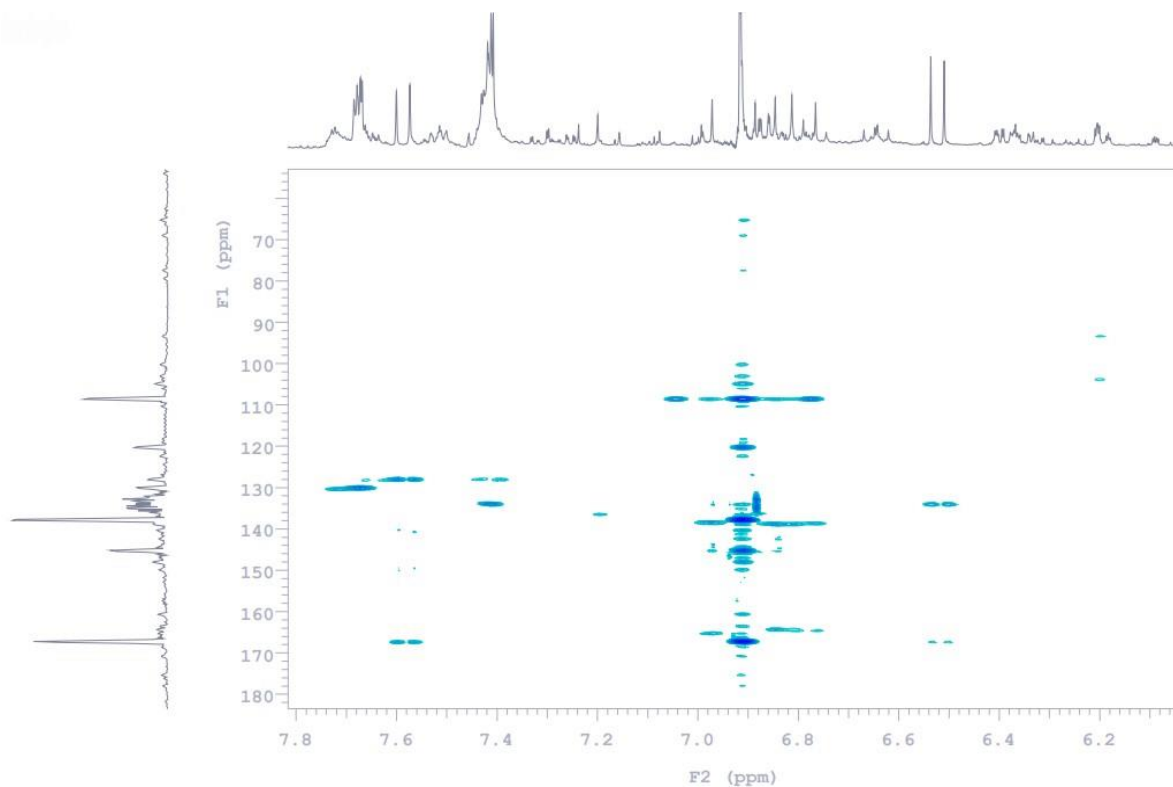


Figura 14 – Expansão do Espectro RMN HMBC [600 MHz x 150 MHz, DMSO-d₆] de FC-fAcOEt.

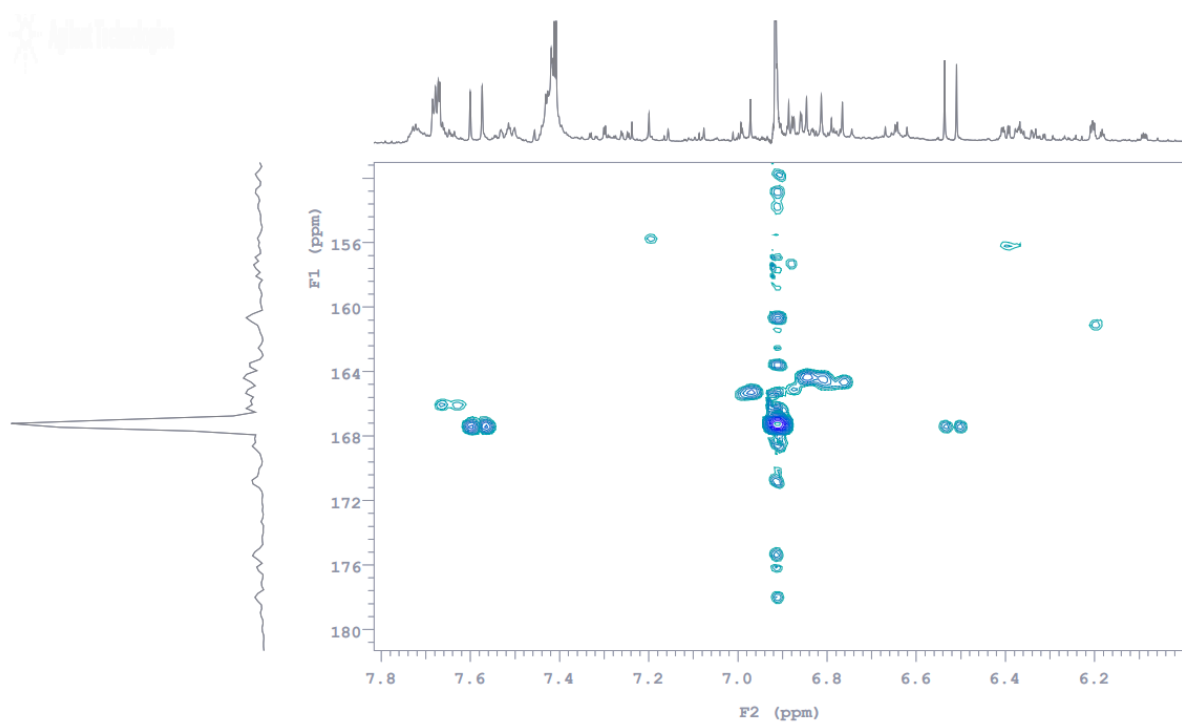
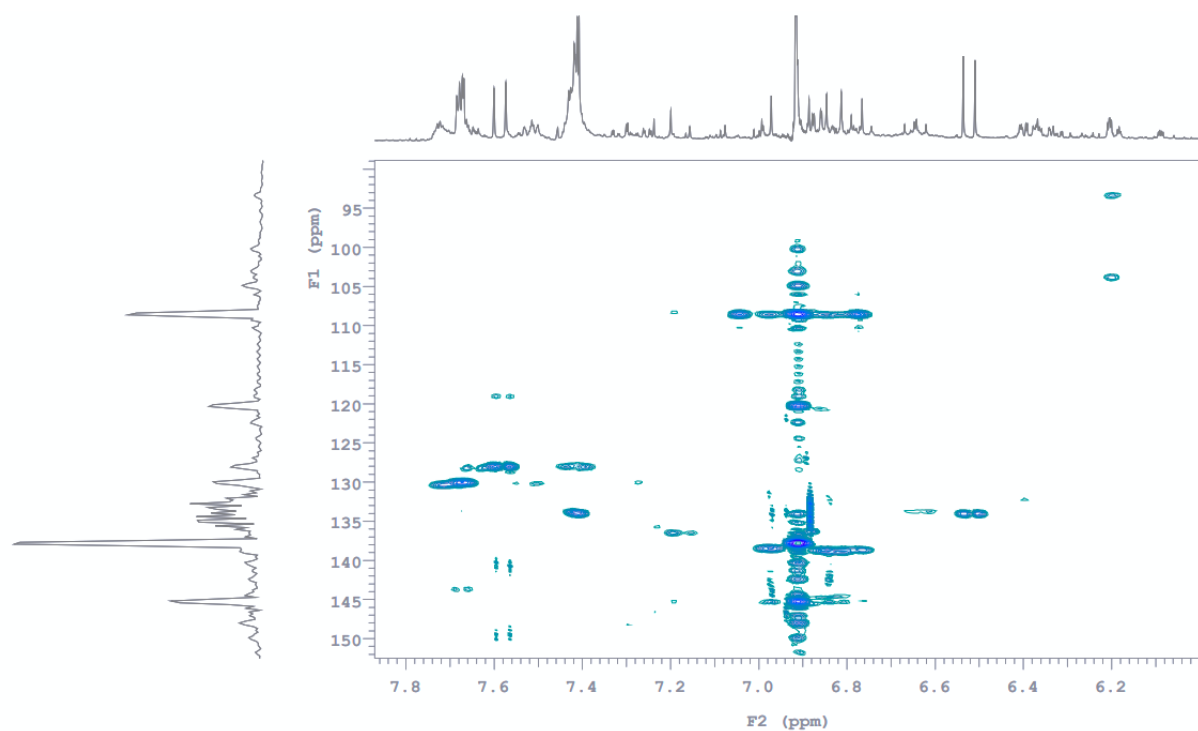


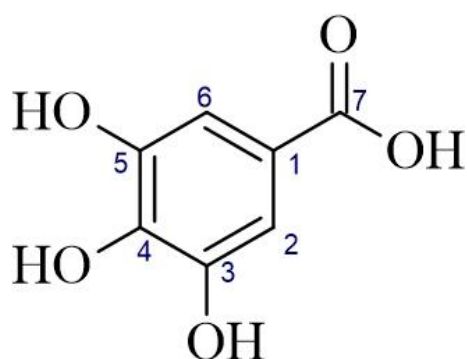
Figura 15 – Expansão do Espectro RMN HMBC [600 MHz x 150 MHz, DMSO-d₆] de FC-fAcOEt.



O ácido gálico já foi identificado anteriormente na polpa e fibra de caju (BROIZINI, 2007) e o estudo de sua atividade farmacológica demonstrou que ele promove a desinflamação de tecidos, além de diminuir o crescimento de células malignas em câncer de bexiga, próstata, mama, leucemia e fígado (ALBINI, 2007).

Os valores de deslocamentos químicos atribuídos ao ácido gálico estão de acordo com os da literatura (NGUYEN *et al.*, 2013).

Figura 16 – Estrutura do ácido gálico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1- Dados de RMN da Fração AcOEt da água de decocção da Fibra de Caju (DMSO-d₆)

Posição	δ C	δ H	HMBC	Ác. Gálico (NGUYEN <i>et al.</i> , 2013)
1	120,2		6,91	122,1
2	108,5		6,91	110,5
3	145,3		6,91	146,5
4	137,8		6,91	139,3
5	146,3	6,52		146,5
6	108,5	6.91	6,91	110,5
7	167,3			170,6

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2 Rendimento dos Extratos metanólicos.

O processo de extração usando ultrassom e metanol como solvente apresentou rendimentos muito maiores quando comparado ao FC-fAcOEt, mesmo se considerarmos somente a primeira extração. A tabela 2 mostra os rendimentos das três extrações metanólicas em cada erlenmeyer.

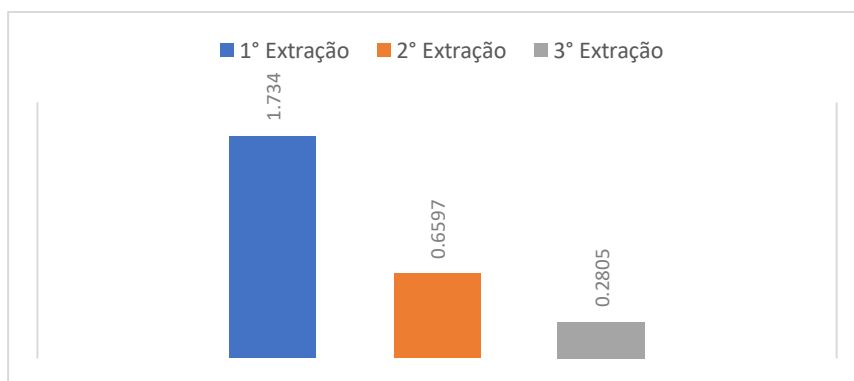
Tabela 2 – Massa dos FC-ExtMeOH, sua média e desvio padrão.

MASSA DO EXTRATO(g)						
EXTRAÇÃO	A	B	C	D	Média(g)	DP(g)
1°	1,57	1,77	1,77	1,83	1,73	0,095
2°	0,81	0,61	0,49	0,73	0,66	0,384
3°	0,38	0,26	0,15	0,34	0,28	0,090

Fonte: Elaborado pelo autor

Houve diminuição média de 61,95% da massa do extrato metanólico da segunda extração em relação à primeira e 83,85% da terceira extração em relação à primeira. A seguir, o gráfico 1 mostra a relação entre as massas de cada extração.

Gráfico 1 – Comparativo entre a massa, em gramas, dos extratos metanólicos após cada extração.



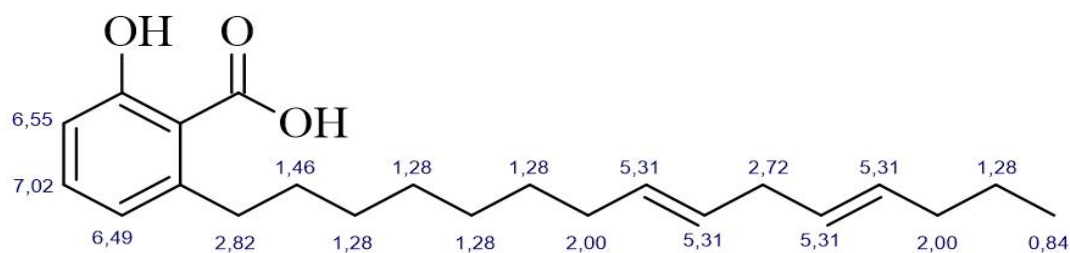
Fonte: Elaborado pelo autor

Os extratos metanólicos renderam um total de 10,69 gramas de material bruto, provenientes de 150 gramas de fibra seca.

5.3 Identificação do ácido anacárdico e determinação da sua concentração na fibra de caju.

Os espectros de RMN ^1H (figura 18) dos extratos metanólicos apresentaram perfis químicos muito semelhantes: sinais em δ 7,02, 6,55 e 6,49 atribuídos à hidrogênios aromáticos, multiplete em δ 5,31 associado a hidrogênios olefínicos, duplete em δ 2,82 associado a hidrogênios benzílicos, sinal em δ 2,72 e 2,00 relacionados à hidrogênio alílicos, sinais em δ 1,46 e 1,28 referentes a hidrogênios metilênicos, além de um sinal em δ 0,84 correspondente a hidrogênio metílico. Estes dados foram compatíveis com os de ácido anacárdico dieno e corroborados através de um padrão autêntico (figura 19).

Figura 17 – Estrutura do ácido anacárdico dieno e valores de deslocamentos químicos dos hidrogênios na estrutura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – Espectro de RMN de ^1H [600 MHz, DMSO- d_6] do FC-ExtMeOH.

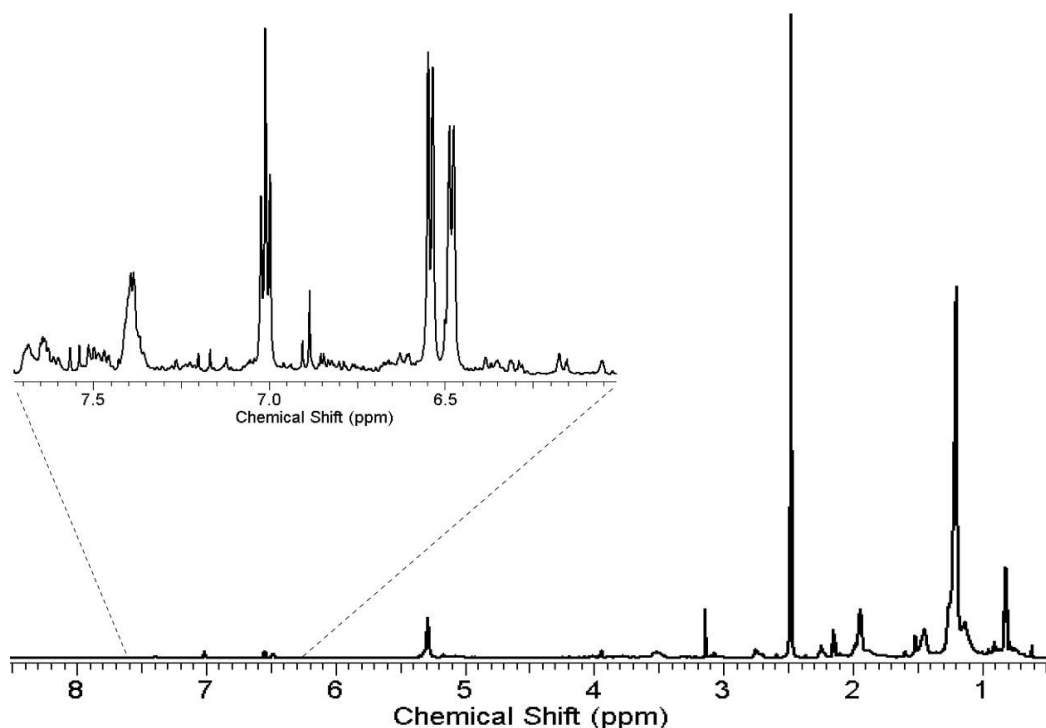
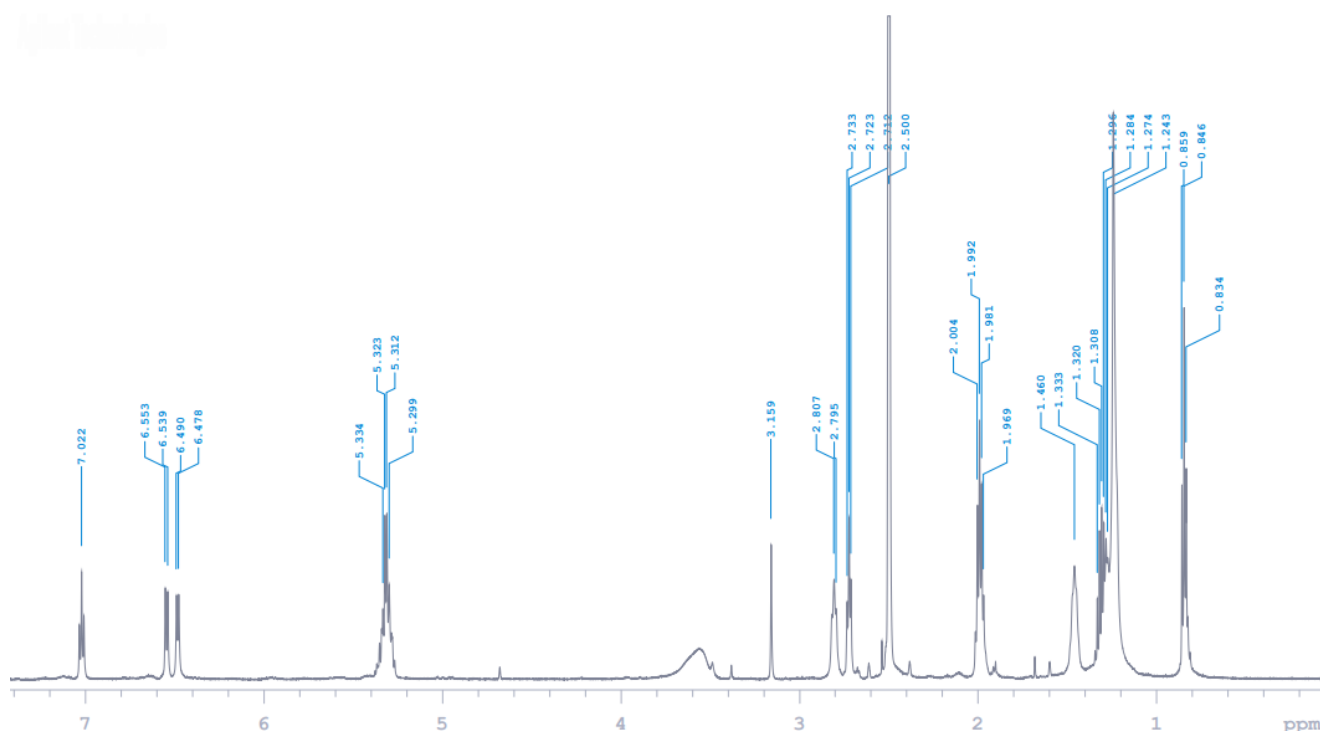


Figura 19 – Espectro de RMN de ^1H [600 MHz] de ácido anacárdico dieno.



Através da integração da área dos picos dos hidrogênios do anel aromático, nos espectros de RMN, foi possível determinar a concentração nos tubos de RMN e a partir dos valores de massa e volume usados na preparação da solução dos tubos, foi calculado o seu teor no extrato e na fibra a partir dos 50 gramas usados inicialmente, tal parâmetro permite estimar a quantidade de matéria-prima necessária em estudos futuros. A **tabela 3** mostra a média de concentração das amostras, o teor no extrato bruto, a massa do ácido anacárdico em cada extrato e sua concentração na fibra de caju.

Tabela 3 – Média da concentração de AcAnac no RMN, concentração na fibra seca, seu teor e massa nos extratos.

Extrato	Concentração no RMN (mg/mL)	Teor no extrato	Massa de AcAnac no extrato(mg)	Concentração de AcAnac na fibra (mg/g)
A	0,41	7,47%	212,61	4,25
B	0,63	7,34%	177,18	3,54
D	0,68	7,87%	235,43	4,70

Fonte: Elaborado pelo autor

A média das concentrações de ácido anacárdico na fibra de caju foi de 4,16 mg/g defibra, sendo menor que o valor encontrado por Trevisan *et al.* (2006), onde foi quantificado 6,1 mg/g de ácido anacárdico na fibra de caju, porém o valor é justificado considerando que o valor de referência foi obtido extraíndo o ácido anacárdico através do aparelho de Soxhlet e naturalmente uma extração à quente é mais eficiente, em termos de rendimento, que uma extração à frio.

Já foram relatados estudos onde o ácido anacárdico foi promissor no tratamento de doença de Parkison (LINARD, 2014), no tratamento de câncer de ovário (AAL, 2021) e câncer de mama (ALEXANDRE, 2018), se mostrando uma substância com grande potencial farmacológico.

6. CONCLUSÃO

Os compostos fenólicos mostraram em várias pesquisas um grande potencial antioxidante e estudos mais recentes demonstram também suas atividades de combate à câncer de mama, próstata, ovário, entre outros.

O ácido gálico, identificado no FC-fAcOEt, foi descrito como uma substância com capacidade de combater crescimento de células cancerígenas. Os extratos da água de decocção renderam em média 97,83 mg e uma grande variação nas massas dos extratos foi notada, causada por emulsões entre a fase aquosa e orgânica.

O ácido anacárdico foi identificado em todos os extratos metanólicos com o auxílio da técnica de ressonância magnética nuclear, mostrando que mesmo após o processamento do caju e desidratação do bagaço, a fibra continua sendo uma fonte de ácido anacárdico. A diminuição do rendimento após a segunda e terceira extrações mostra a eficiência da técnica de extração utilizando ultrassom, tendo sua última extração atingido um valor de massa 83,85% menor que à primeira extração.

Através da ressonância magnética nuclear foi possível a quantificação do ácido anacárdico na fibra de caju, sendo encontrado um valor de 4,16 mg/g de fibra. A quantificação desse composto na fibra permite a comparação com valores de ácido anacárdico em outras partes do caju e auxilia na estimativa de extrações em futuras pesquisas complementares.

REFERÊNCIAS

AAL, M. C. E. **Efeito isolado ou combinado do Ácido Anacárdico com Paclitaxel na invasividade de células tumorais ovarianas**. 2021. Dissertação (Mestrado em Biologia Geral e Aplicada) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2021.

AGOSTINI-COSTA, T. S.; SANTOS, J. R.; GARRUTI, D. S.; FEITOSA, T. Caracterização, por cromatografia em camada delgada, dos compostos fenólicos presentes em pedúnculos de caju (*Anacardium occidentale* L.). **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**. [s. l.], v. 18, n. 1, p. 129-137, jan. 2000. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/alimentos/article/viewFile/1130/931>. Acesso em: 18 jan. 2022.

ALBINI, A.; NOONAN, D.M.; FERRARI, N. Molecular pathways for cancer angioprevention. **Clin Cancer Res**. [s. l.] v. 13. n. 15. p. 4320-4325. ago. 2007. Disponível em: doi:10.1158/1078-0432.CCR-07-0069. Acesso: 8 jan. 2022.

ALEXANDRE, T. R. **Efeitos de nanoemulsões à base de óleo de açaí (*Euterpe oleracea* mart.) e ácido anacárdico em células de câncer de mama**. 2018. Dissertação (Mestrado em Nanociência e Nanobiotecnologia) — Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

NGUYEN, D. M. C.; SEO, D. J.; LEE, H. B.; KIM, I. S.; KIM, K. Y.; PARK, R. D.; JUNG, W. J. Antifungal activity of gallic acid purified from Terminalia nigrovenulosa bark against Fusarium solani. **Microbial Pathogenesis**, v. 56, p. 8–15, 2013.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**. v. 66, n. 1, p. 1–9. abr. 2007. Disponível em: [https://www.bvs-vet.org.br/vetindex/periodicos/revista-do-instituto-adolfo-lutz/66-\(2007\)-1/compostos-fenolicos-em-alimentos-uma-breve-revisao/](https://www.bvs-vet.org.br/vetindex/periodicos/revista-do-instituto-adolfo-lutz/66-(2007)-1/compostos-fenolicos-em-alimentos-uma-breve-revisao/). Acesso em: 12 jan. 2022.

ARAÚJO, L. G. S. **Hidrólise enzimática da fibra de caju submetida a diferentes pré-tratamentos: recuperação e reuso do complexo enzimático**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

ASSUNÇÃO, R.; MERCADANTE, A. Carotenoids and ascorbic acid composition from commercial products of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.). **Journal of Food Composition and Analysis**. [s. l.]. v. 16, n. 6, p. 647-657, dec. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0889-1575\(03\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S0889-1575(03)00098-X). Acesso em: 15 jan. 2022.

BRITO, E. S.; ARAÚJO, M. C. P.; LIN, L.; HARNLY, J.; Determination of the flavonoid components of cashew apple (*Anacardium occidentale*) by LC-DAD-ESI/MS. **Food Chemistry**. [s. l.]. v. 105, n. 3, p. 1112-1118, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.02.009>. Acesso em: 23 jan. 2022.

BROINIZI, P. R. B.; ANDRADE-WARTHA, E. R. S.; SILVA, A. M. O.; NOVOA, A. J. V.; TORRES, R. P.; AZEREDO, H. M. C.; ALVES, R. E.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto de caju (*Anacardium occidentale* L.). **Food Science and Technology** [s. l.]. v. 27, n. 4, p. 902-908, fev. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000400035>. Acesso em: 19 jan. 2022.

CASCAES, A. C. G. **Efeito do ácido anacárdico *in vitro* e em modelos experimentais da malária**. 2017. Dissertação (Mestrado em Medicina Tropical) — Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

DAS, I.; ARORA, A. Post-harvest processing technology for cashew apple – A review. **Journal of Food Engineering**. [s. l.]. v.194. n. p. 87-98. fev. 2017. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.09.011>. Acesso em: 10 jan. 2022.

GOULA, A. M.; THYMIATIS, K.; KADERIDES, K. Valorization of grape pomace: Drying behavior and ultrasound extraction of phenolics. **Food and Bioproducts**. [s. l.]. v. 100, n. 1, p. 132–144, out. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.06.016>. Acesso em: 16 jan. 2022

CURSOS CPT. **Produção de óleos essenciais**. Varjota: UFV, 2003. Disponível em: <https://www.cpt.com.br/cursos-agroindustria-biocombustivel/artigos/producao-de-oleos-essenciais>. Acesso em: 16 jan. 2022

INFANTE, J.; SELANI, M. M.; TOLEDO, N.M.V.; SILVEIRA, M. F.; ALENCAR, S.M.; SPOTO, M.H.F. Atividade antioxidante de resíduos agroindustriais de frutas tropicais. **Alimentos e Nutrição Araraquara**. [s. l.]. v. 24, n. 1, p. 87-91, jan. 2013. Disponível em: <http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/view/87/1429>. Acesso em: 13 jan. 2022

LINARD, C. F. B. M. ***Anacardium occidentale*; Estresse oxidativo; Rotenona; Compostos fenólicos; Superóxido dismutase**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

OLIVEIRA, N. N.; MOTHÉ, C. G.; MOTHÉ, M. G.; OLIVEIRA, L. G. Cashew nut and cashew apple: a scientific and technological monitoring worldwide review. **J Food Sci Technol**. [s. l.]. v. 57. p.12–21. Ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04051>. Acesso em: 27 jan. 2022

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; **Introdução à espectroscopia**. ed. 4. Tradução: Pedro Barros. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 723 p.

PINHEIRO, A. L. **Produção de Óleos Essenciais**. ed. CPT. Viçosa. Minas Gerais, 2003.

RODRÍGUEZ, O.; GOMES, W. F.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Effect of indirect cold plasma treatment on cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.). **LWT**. [s. l.]. v. 84, n., p. 457-463, out. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.010>. Acesso em: 17 jan. 2022.

SALEHI, B.; GÜLTEKIN-ÖZGÜVEN, M.; KIRKIN, C.; ÖZÇELİK, B.; MORAIS-BRAGA, M. F. B.; CARNEIRO, J. N. P.; BEZERRA, C. F.; SILVA, T. G. D.; COUTINHO, H. D. M.; AMINA, B.; ARMSTRONG, L.; SELAMOĞLU, Z.; SEVINDIK, M.; YOUSAF, Z.; SHARIFI-RAD, J.; MUDDATHIR, A. M.; DEVKOTA, H. P.; MARTORELL, M.; JUGRAN, A. K.; MARTINS, N.; CHO, W. C. *Anacardium* Plants: Chemical, Nutritional Composition and Biotechnological Applications. **Biomolecules**. [s. l.]. v. 9, n. 9, p. 465. jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/biom9090465>. Acesso em: 28 jan. 2022.

SCHULZE-KAYSERS, N.; FEUEREISENA, M. M.; SCHIEBER, A. Phenolic compounds in edible species of the *Anacardiaceae* family – a review. **RSC Adv**. [s. l.]. v. 5, n. p. 73301-73314. ago.2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA11746A>. Acesso em: 28 jan. 2022.

VISWANATH, V.; LEO, V. V.; PRABHA, S. S.; PRABHAKUMARI, C.; POTTU, V. P.; JISHA, M. S.; Thermal properties of tannin extracted from *Anacardium occidentale* L. using TGA and FT-IR spectroscopy. **Nat Prod Res**. [s. l.]. v. 30, n. 2, p. 223-227. jun. 2015. Disponível em: doi:10.1080/14786419.2015.1040992. Acesso em: 28 jan. 2022.

SEBRAE. **O cultivo e o mercado da castanha de caju**. 2016. Disponível em: <https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-da-castanha-de-caju,64ca9e665b182410VgnVCM100000b272010aRCRD>. Acesso em: 07 jun. 2017.

SERRANO, L. A. L.; PESSOA, P. F. A. P. Aspectos econômicos da cultura do cajueiro. **Sistema de Produção do Caju**. jul. 2016. Disponível em: https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistema_sdeproducaolf6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaold=7705&p_r_p_-996514994_topicold=10308#topodapagina. Acesso em: 22 jan. 2022.

SILVA, A. S. **ÓLEOS ESSENCIAIS - Uma Abordagem Econômica e Industrial**. ed. 1. Editora Interciencia. 2011. 374 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica**. ed. 8. Tradução: Marco Grassi. São Paulo: Cengage Learning, 2000. 1026 p.

TREVISAN, M. T.; PFUNDSTEIN, B.; HAUBNER, R.; WÜRTELE, G.; SPIEGELHALDER, B.; BARTSCH, H.; OWEN, R. W.; Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. **Food Chem Toxicol**. [s. l.]. v. 44, n. 2, p. 97 – 188. ago. 2006. Disponível em: doi: 10.1016/j.fct.2005.06.012. Acesso em: 15 jan. 2022.