

ROSSANA PODESTÁ

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, ANATÔMICA E
POTENCIAL TECNOLÓGICO DE FRUTOS DE RALEIO DA
AMEIXEIRA (*Prunus salicina*) cultivar Harry Pickstone**

FLORIANÓPOLIS

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

ROSSANA PODESTÁ

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, ANATÔMICA E
POTENCIAL TECNOLÓGICO DE FRUTOS DE RALEIO DA
AMEIXEIRA (*Prunus salicina*) cultivar Harry Pickstone

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

ORIENTADORA: Dra. Edna Regina Amante

Florianópolis

2009

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, ANATÔMICA E
POTENCIAL TECNOLÓGICO DE FRUTOS DE RALEIO DA
AMEIXEIRA (*Prunus salicina*) cultivar Harry Pickstone**

Por

ROSSANA PODESTÁ

Dissertação aprovada como requisito final para a obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, pela Comissão formada por:

Presidente: _____

Prof.^ª Dra. Edna Regina Amante (UFSC)

Membro: _____

Prof. Dr. Marcelo Maraschin (UFSC)

Membro: _____

Prof.^ª Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira (UFSC)

Membro: _____

Prof. Dr. Aparecido Lima da Silva

Coordenadora: _____

Prof.^ª Dra. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

Florianópolis, 04 de março de 2009.

*A Deus,
por me iluminar por caminhos maravilhosos.*

*Aos meus pais, Luiz e Rose,
pelo incentivo e motivação, sempre.*

*A minha irmã,
por ser uma pequena grande amiga.*

*Ao Marcelo,
por estar sempre ao meu lado, paciência, amor e compreensão.*

*Aos meus amigos, todos,
anjos de alegria, amizade, companheirismo, fidelidade, risos e
sonhos.*

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de ensino gratuito.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Departamento de Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Laboratório de Tecnologia de Frutas e Hortaliças por ter sido minha casa e contribuído para minha formação durante estes sete anos de convivência.

Ao laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica pela acolhida e confiança, principalmente a Sibebe, Eliane e Natália.

Ao laboratório de Química de Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, a Professora Roseane, em especial ao Luciano.

A Cidasc, estação experimental de Florianópolis, por ter me acolhido no laboratório em especial ao Clóvis de Bem, Clóvis Pires e Alípio por me acompanharem e colaborarem com a realização das análises de minerais.

À professora Edna por me orientar, por me mostrar os verdadeiros ensinamentos, ser sempre um ombro amigo, uma palavra sincera, incentivando, e agora realizando mais este sonho.

À professora Elane pelo apoio com nosso “estimado” Lilico.

À minha amiga e parceira de sempre, Karina Tramonte, pela sua companhia e ouvinte das minhas dúvidas e incertezas.

À Manoela, por sua parceira, nas análises, grande mestre, doutora, comadre e irmãzinha do coração.

Aos colegas de turma de mestrado em especial a Cris e a Bianca pelo apoio e grande amizade.

Às meninas e meninos do LFH, que por lá passaram e os que ainda permanecem Ângela, Ká Simas, Leila, Iolanda, Eloísa, Thiago, Gerson, Luiza, Fabi, Cris, Sandra, Carlise, Aureana, Daniane, Gilson, João, Valeria, Janete, que sempre estiveram ao meu lado, aconselhando, corrigindo e incentivando.

Ao Professor Marcelo Maraschin, por ter colaborado nas análises e por fazer parte da minha banca.

Ao Professor Aparecido por ter me apresentado às maravilhas da fruticultura.

A Priscila, por sua ajuda adorável nas análises no Laboratório de Morfogênese e Bioquímica Vegetal.

A Ana, por suas caronas e conversas pela BR-101 e seu apoio e grande ajuda em análises.

A Professora Sandra Regina Ferreira por me auxiliar em análises e por fazer parte da minha banca.

Ao professor Ricardo Rebelo, ao Ismael, que me receberam tão bem durante as análises realizadas na FURB.

A professora Ana Cláudia por me mostrar a beleza da anatomia vegetal.

Aos meus pais, por entenderem a importância deste trabalho na minha formação.

Ao Marcelo, por me fazer alegre, apoiar-me, e por estar sempre presente na minha vida.

A Marilu, por sempre me desejar proteção.

Ao Carlos, por ser o motorista mais sorridente e mais parceiro nas viagens.

Ao Seu Bento, pela ajuda nos momentos de socorro técnico.

À Dona Inês pelo carinho e confiança.

Ao professor Jorge Barcelos pelo carinho, incentivo e grande amizade.

Aos amigos da Fazenda & Casa, Vegetal Brasil, Carlos, Rosana, Clóvis, Tom, Tito, Luiz, Jane, Dona Olga e Seu João.

Ao Jean Pierre Ducroquet Engenheiro Agrônomo da EPAGRI, pelas informações cedidas.

A todos, amigos, sem os quais não haveria motivação, alegria, prazer em trabalhar e estudar.

A Deus, por me permitir existir, persistir, sonhar e concluir.

A toda comunidade Japonesa do Município de Frei Rogério, principalmente ao Seiki, companhia e parceria admirável, muito obrigada!

“Nós somos feitos da mesma matéria dos sonhos”

Shakespeare

Resumo

O cultivo de ameixas (*Prunus salicina* cultivar Harry Pickstone), no Estado de Santa Catarina, tem grande importância para os pequenos agricultores da colônia japonesa do município de Frei Rogério. Até a colheita, nos meses de janeiro e fevereiro, a cultura passa por diversos processos comuns na fruticultura; sendo um deles a prática do raleio que se caracteriza pela retirada dos frutos ainda verdes, 45 dias após a floração, totalizando em 80 a 90% dos frutos da planta, podendo representar aproximadamente 5 mil toneladas de resíduo por safra no município, estes são descartados em regiões ociosas da propriedade sem utilização definida. O objetivo deste trabalho é analisar as características anatômicas, físico-químicas e potencial tecnológico dos frutos de raleio, avaliando quanto ao pH, acidez, sólidos solúveis (^oBrix), umidade, lipídeos, proteínas, carboidratos totais, fibras, minerais, vitamina C, perfil de (poli)fenóis em diferentes soluções extratoras (etanol 80%, etanol acidificado com HCl 1,5N, metanol 80%, metanol acidificado com HCl 1,5N e água destilada), além de compostos voláteis por hidrodestilação, carotenóides, taninos, atividade antioxidante em extratos metanólicos e aquosos pelo método 2,2-difenil -1-picrilhidrazila (DPPH). A conversão de resíduos em produtos ou a valorização de matérias-primas, conforme preconizam os conceitos e procedimentos em tecnologias limpas requerem o conhecimento profundo destes materiais. Os frutos de raleio são resíduos dos pomares, mas poderiam ser convertidos em novos materiais, com possibilidades de usos diversos, de acordo com suas características químicas. Os resultados obtidos favorecem esta perspectiva, sendo que os frutos de raleio apresentaram compostos interessantes, como minerais, óleos essenciais, carotenóides, poli(fenóis) e importante atividade antioxidante, possibilitando sugerir futuros estudos para a sua aplicação nas indústrias química, farmacêutica e alimentícia.

Palavras-chave: ameixa; raleio; biomassa residual; composição físico-química.

Abstract

The cultivation of plums (*Prunus salicina* cultivar Harry Pickstone) in Santa Catarina state, Brazil, is very important for the small farmers of the Japanese colony in the municipal district of Frei Rogério. In the months of January and February, this culture undergoes several common processes in horticulture. One of them is the practice of thinning, which is the removal of around 80 to 90% of the fruits from the plant 45 days after budding, while they are still green. Per harvest, this could represent approximately 5 thousand tons of residue, which have no specific use and thus farmers eventually discard them in idle areas of their properties. The objective of this work is to analyze the physiochemical and anatomical characteristics of the fruits from the thinning process and their technological potential, evaluating pH, acidity, soluble solids (Brix), moisture, lipids, proteins, total carbohydrates, total fibers, minerals, ascorbic acid, profile of polyphenols in different extracting solutions (ethanol 80%, acidified ethanol with HCl 1.5N, methanol 80%, acidified methanol with HCl 1.5N, and distilled water) as well as carotenoids, tannins, antioxidant activity in methanolic and aqueous extracts through the 2,2-difenil -1-picrilhidrazila (DPPH) method. According to what is recommended by the concepts and procedures in cleaner technologies, profound knowledge of these materials is essential for the conversion of residues into products or for the valorization of raw materials. The fruits from thinning are residues from orchards; however, they could be converted into new materials, with possibilities of several uses according to their chemical characteristics. The results obtained in this work favor this perspective, and the fruits from thinning are a source of interesting compounds, such as minerals, essential oils, carotenoids, and polyphenols as well as compounds that have important antioxidant activity, making their application possible in chemical, pharmaceutical, and nutrition industries.

Keywords: plum; thinning discards; physicochemical characteristics.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1	Mapa do Estado de Santa Catarina com destaque para o município de Frei Rogério (IBGE, 2006).	23
Figura 1.2	Raleio manual dos frutos da ameixeira (acervo do autor, 2007).	27
Figura 1.3	Fórmulas estruturais dos ácidos fenólicos (a - ácido caféico; ácido ferúlico; c - ácido chiquímico; d - ácido mevalônico; e - ácido hidroxibenzóico; f - ácido gálico; g - ácido elágico; h - ácido ρ -cumárico).	33
Figura 1.4	Estruturas químicas dos carotenóides mais comuns encontrados em vegetais, (a) licopeno; (b) α - caroteno; (c) β -caroteno; (d) β -criptoxantina; (e) zeaxantina; (f) luteína.	37
Figura 1.5	Reação de Fenton.	39
Figura 1.6	Reação de Harber-Weiss.	39

Capítulo 2

Figura 2.1	Croqui ilustrando os pontos de coleta dos frutos de raleio.	59
Figura 2.2	Seleção dos frutos para avaliação das características físicas de peso e tamanho médio (acervo do autor, 2007).	60
Figura 2.3	Medidas de diâmetro dos frutos ($D>$ para diâmetro maior e $d<$ para diâmetro menor) (acervo do autor, 2007).	62
Figura 2.4	Figuras 2.4. 1. Frutos de <i>Prunus salicina</i> Hindl. cultivar Harry Pickstone com 45 dias de floração (acervo do autor, 2007).	66
Figura 2.5	Microscopia ótica, 1-11. Pericarpo de <i>Prunus salicina</i> Hindl. cv. Harry Pickstone, 45 dias após a floração (acervo do autor, 2008).	68

Capítulo 4

Figura 4.1 Aparato experimental para a extração de óleo 129
essencial de frutos de raleio da ameixeira por arraste
de vapor, hidrodestilação (acervo do autor, 2008).

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

- Tabela 2.1 Valores médios de peso (g) e diâmetro (cm) dos frutos de raleio. 70
- Tabela 2.2 Composição química dos frutos de raleio em diferentes pomares (g/100g)* e mg/100g)** em base peso seco. 72
- Tabela 2.3 Conteúdo médio de minerais em mg/100g nos frutos de raleio da ameixeira. 75
- Tabela 2.4 Valores de pH, acidez e °Brix das amostras de frutos de raleio da ameixeira. 78

Capítulo 3

- Tabela 3.1 Conteúdo de (poli)fenóis totais dos extratos obtidos dos frutos de raleio entre diferentes pomares (mg/g equivalente em ácido gálico). 98
- Tabela 3.2 Atividade antioxidante de extratos metanólico e aquoso de frutos de raleio da ameixeira TEAC* (µMol/g). 101
- Tabela 3.3 Determinação do perfil cromatográfico de (poli)fenóis no extrato metanólico de frutos de raleio da ameixeira (mg/100g). 105
- Tabela 3.4 Conteúdo de taninos nos frutos de raleio da ameixeira (g/100g) 109
- Tabela 3.5 Conteúdo de carotenóides totais em ameixas de raleio, em extrato bruto (mg/g). 110

Tabela 3.6 Atividade antioxidante dos extratos bruto e saponificado de frutos de raleio da ameixeira TEAC* ($\mu\text{Mol/g}$). 111

Tabela 3.7 Determinação do perfil cromatográfico de carotenóides totais no extrato saponificado de frutos de raleio da ameixeira (mg/g) 112

Capítulo 4

Tabela 4.1 Principais compostos voláteis identificados em frutos de raleio hidrodestilados por 3 horas. 132

LISTA DE ABREVIATURAS

AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
OMS	<i>Organização Mundial da Saúde</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
CAL	Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos
CCA	Centro de Ciências Agrárias
LATESC	Laboratório de Extração Supercrítica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PIB	Produto Interno Bruto
EROs	Espécie Reativas de Oxigênio
Cv	Cultivar
FURB	Universidade Regional de Blumenau

SUMÁRIO

1 Introdução	19
2 Objetivos	21
2.1 Objetivo geral	21
2.2 Objetivo específico	21
Capítulo 1- Revisão Bibliográfica	22
1 Revisão Bibliográfica	23
1.1 Município de Frei Rogério	23
1.1.1 Localização	23
1.1.2 Características climáticas e socioeconômicas	23
1.1.3 Descrição botânica e características da ameixeira (<i>Prunus salicina</i>)	24
1.1.4 Cultivar Harry Pickstone	25
1.1.5 Raleio	26
1.1.6 Tecnologia limpa	28
1.1.7 Compostos fenólicos	31
1.1.8 Compostos carotenóidicos	36
1.1.9 Radicais livres e ação antioxidante	38
Referências	43
Capítulo 2 - Caracterização físico-química e anatômica de frutos de raleio da ameixeira <i>Prunus salicina</i> Lindl. cv. Harry Pickstone	52
Resumo	53
Abstract	55
1 Introdução	57
2 Material e métodos	59
2.1 Material	59
2.1.1 Coleta das amostras	59
2.1.2 Identificação das amostras	60
2.1.3 Caracterização dos pomares	60
2.1.4 Separação e seleção dos frutos	60
2.1.5 Preparo e armazenamento das amostras	61
2.2 Métodos	61
2.2.1 Análise anatômica dos frutos de raleio	61
2.2.2 Avaliação das características físicas dos frutos de raleio	62
2.2.3 Composição química dos frutos de raleio	62
2.2.4 Determinação de ácido ascórbico (vitamina C) em frutos	63

	de raleio	
2.2.5	Determinação de minerais em frutos de raleio	63
2.2.6	Determinação de pH, acidez titulável e sólidos solúveis (°Brix) em frutos de raleio	63
3	Análise estatística	65
4	Resultados e discussão	66
4.1	Análise anatômica dos frutos de raleio	66
4.2	Avaliação das características físicas dos frutos de raleio	69
4.3	Avaliação das características físicas dos frutos de raleio	70
4.4	Composição química dos frutos de raleio	71
4.5	Determinação de minerais em frutos de raleio	74
4.6	Determinação de pH, acidez titulável e sólidos solúveis (°Brix) em frutos de raleio da ameixeira	77
5	Conclusões	80
	Referências	81
Capítulo 3 - Análise dos compostos carotenóidicos, (poli)fenólicos e da atividade antioxidante de extratos de frutos de raleio da ameixeira <i>Prunus salicina</i> cv. Harry Pickstone		86
	Resumo	87
	Abstract	88
1	Introdução	89
2	Material e métodos	91
2.1	Material	91
2.1.1	Preparo das amostras	91
2.2	Métodos	91
2.2.1	Extração de (poli)fenóis totais	91
2.2.1.1	Preparo do extrato	92
2.2.1.2	Determinação de (poli)fenóis totais	92
2.2.1.3	Atividade antioxidante atribuída aos (poli)fenóis	92
2.2.1.4	Métodos para determinação da atividade antioxidante	93
2.2.1.5	Extração em fase sólida (SPE) para o preparo do extrato para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	93
2.2.1.6	Análise de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência	93
2.2.2	Determinação de taninos	94
2.2.2.1	Preparo do extrato	94

2.2.3	Extração de carotenóides totais	94
2.2.3.1	Preparo do extrato de carotenóides totais	94
2.2.3.2	Análise de compostos carotenóídicos por cromatografia líquida de alta eficiência	95
2.2.3.3	Atividade antioxidante de carotenóides totais	95
2.2.3.4	Método para determinação da atividade antioxidante	96
3	Análise estatística	97
4	Resultados e discussão	98
4.1	(Poli)fenóis totais e atividade antioxidante	98
4.2	Extração em fase sólida (SPE) para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	104
4.3	Perfil dos ácidos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência	104
4.4	Taninos	109
4.5	Carotenóides totais e atividade antioxidante	110
4.6	Perfil dos carotenóides totais por CLAE	111
5	Conclusões	115
	Referências	116
Capítulo 4 - Identificação de compostos voláteis em frutos de raleio de ameixeira <i>Prunus salicina</i> cv. Harry Pickstone		124
	Resumo	125
	Abstract	126
1	Introdução	127
2	Material e métodos	129
2.1	Material vegetal	129
2.2	Métodos	129
2.2.1	Extração do óleo essencial	129
2.2.2	Identificação dos compostos voláteis	130
3	Resultados e discussão	131
3.1	Rendimento do óleo essencial	131
3.2	Composição do óleo essencial	131
4	Conclusões	135
	Referências	136
Considerações Finais		139

Anexos	141
Anexo A - Caracterização físico-química de ameixas de raleio (<i>Prunus salicina</i>) cv. Harry Pickstone do município de Frei Rogério - SC para o 1º Simpósio Brasileiro de Alimentos Funcionais, 2008.	142
Anexo B – (Poli)fenóis totais em frutos de raleio de ameixa <i>Prunus salicina</i> cv. Harry Pickstone para XX Congresso Brasileiro de Fruticultura, 2008.	144
Anexo C - Extração e identificação de compostos fenólicos de ameixas de raleio (<i>Prunus salicina</i>) por cromatografia líquida de alta eficiência para o Congresso Latino Americano de Cromatografia, 2008.	146

1 INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se como um dos maiores produtores de frutas, ocupando a terceira posição mundial segundo a Food and Agricultural Organization (FAO, 2005); não apenas de clima tropical, como também as frutas de clima temperado, adaptadas às condições climáticas das regiões Sul e Sudeste (STEINBERG, 1990).

O grupo das frutas de caroço, que reúne pêssegos, nectarinas, ameixas, damascos e cerejas, apresenta uma produção mundial de 17.500, 10.000, 3.500 e 3.000 toneladas, respectivamente; sendo que algumas cultivares de damascos e ameixas, não são produzidas no Brasil.

A produção da ameixa obteve crescimento de 6 % nos últimos seis anos, porém, de acordo com Fernandes (2008), não há estatísticas oficiais brasileiras referentes às produções das diferentes cultivares. Este aumento pode ser devido à procura pelo mercado consumidor brasileiro, no qual, o consumo médio anual é de 1 kg per capita (AGRIANUAL, 2008).

Santa Catarina destaca-se na produção de frutas e, segundo Ducroquet (2006) apresenta boas perspectivas de maior desenvolvimento, já demonstrado em anos anteriores.

O cultivo da maçã, pêra, nectarina, pêssego e ameixa, a qualidade das frutas, bem como o número de agricultores ocupados com estas frutíferas, representa grande importância econômica e social para o Estado de Santa Catarina (EPAGRI, 2007).

Na região Sul, o cultivo de ameixa ganha grande destaque por ser uma atividade de alta rentabilidade econômica e uso intensivo de mão-de-obra, sendo importante para o fortalecimento do processo de expansão da agricultura familiar principalmente na comunidade japonesa do Município de Frei Rogério.

O estágio de desenvolvimento destas culturas no Brasil e, também nos países de origem, não descarta a possibilidade de perdas nos pomares, ainda confundidas com o manejo. É exemplo desta realidade o descarte dos frutos de raleio (frutos verdes), prática indispensável para a qualidade dos frutos remanescentes, porém, até os dias de hoje, negligenciadas como matéria prima.

Com o desenvolvimento na cadeia produtiva da ameixa, acentua-se a busca pela viabilidade técnica para uma produção em larga escala, e com isso, a exigência pelo aumento acentuado da prática de raleio, gerando uma grande quantidade de resíduos.

O raleio representa a remoção de frutos, onde são retirados de 80 a 90 %, ainda verdes; ficando expostos no solo do próprio pomar ou sendo levados a outras regiões sem utilização específica. Esta prática é conduzida no período de 45 dias após a florada, sendo o tamanho dos frutos variável conforme a espécie. O conhecimento detalhado das características físico-químicas desses frutos e o potencial de seu aproveitamento ampliariam as possibilidades de mercado para a ameixa de raleio como matéria prima.

Com essa perspectiva, os frutos de raleio da ameixa foram escolhidos como objeto de estudo deste trabalho, considerando a disponibilidade de uma área rural, cuja escala e organização permitem uma amostragem compatível com o planejamento experimental proposto.

As ameixas raleadas podem ser uma nova alternativa para o desenvolvimento de novos produtos e a melhoria da qualidade de outros já existentes e, também, ao aumento no valor agregado do produto *in natura*, já que, devido ao seu estágio de crescimento, os frutos de raleio não são destinados ao consumo; porém, a quantidade disponível justifica a realização de pesquisas de identificação do seu potencial, podendo servir como opção para novos estudos e produtos direcionados à indústria bioquímica, farmacêutica e alimentícia.

O interesse dos produtores pela pesquisa e o envolvimento destes na organização e desenvolvimento de uma agroindústria na região, é o que incentiva e poderá contribuir para a produção e comercialização de novos produtos a partir dos frutos de raleio.

Uma aplicação racional, que minimize o impacto ambiental, devido à grande quantidade de resíduos (frutos verdes) gerados, é o que o presente trabalho pretende sugerir; buscando uma harmonia entre a produção em larga escala associada ao aproveitamento destes frutos classificados como resíduos.

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar os frutos de raleio da ameixeira cultivar Harry Pickstone, identificar e quantificar compostos químicos que constituem estes frutos; sugerir novos estudos para aplicações dos frutos de raleio segundo as características avaliadas, apontando alternativas para sua utilização como matéria prima para o desenvolvimento de novos produtos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar as características físico-químicas, anatômicas e o potencial tecnológico dos frutos de raleio da ameixeira (*Prunus salicina*) cultivar Harry Pickstone.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as estruturas anatômicas dos frutos de raleio;
- Avaliar as características físico-químicas dos frutos de raleio;
- Avaliar o conteúdo e o perfil de compostos fenólicos, carotenóides e a atividade antioxidante dos frutos de raleio;
- Identificar a presença de óleos essenciais nos frutos de raleio;
- Avaliar o potencial tecnológico de ameixas de raleio como uma nova matéria prima.

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Município de Frei Rogério

1.1.1 Localização

Frei Rogério é um município do Estado de Santa Catarina, localizado a uma latitude 27°10'29" Sul e a uma longitude 50°48'17" Oeste, estando a uma altitude de 950 metros, Figura 1.1 (IBGE, 2006).

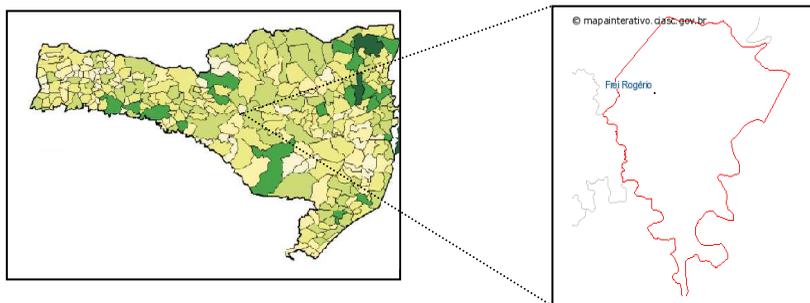


Figura 1.1 Mapa do Estado de Santa Catarina com destaque para o Município de Frei Rogério (IBGE, 2006).

1.1.2 Características climáticas e socioeconômicas

O município de Frei Rogério, considerado até o ano de 1995, como distrito de Curitibanos situa-se no Planalto Serrano de Santa Catarina, a 31 km de Curitibanos. Possui aproximadamente 3000 habitantes em uma área de 156,9 km² e trata-se de uma das maiores colônias japonesas do Sul do Brasil. Um dos eventos mais conhecidos da cidade acontece na época da *Sakura Matsuri*, a Florada da Cerejeira, no mês de setembro (SANTA CATARINA, 2006).

O Município destaca-se nas atividades econômicas relacionadas à agricultura, com ênfase na produção de alho, feijão, ameixa, caqui, pêssego e pêra. Para esta última, o Município detém a maior produção estadual (SANTA CATARINA, 2006).

O clima da região é considerado temperado, com médias entre 17 e 28°C (IBGE, 2006). De acordo com a classificação de Koeppen o clima da região é definido como Cfb, onde as chuvas costumam ser bem distribuídas ao longo do ano com uma pequena diminuição nos meses do inverno. Entretanto, o clima não é igual em todo o Estado e existem diferenças significativas entre as regiões (MONTEIRO, 2001).

1.1.3 Descrição botânica e características da ameixeira (*Prunus salicina*)

A ameixa pertence à divisão espermatófita, subdivisão angiosperma, classe dicotiledônea, subclasse Rósidas, ordem Rosales, família das rosáceas, assim como a framboesa, o pêssego e a maçã; sua subfamília é Prunoideas e seu gênero (*Prunus*) é o mesmo dos pêssegos e das nectarinas (STEINBERG, 1990; FONFRIA, 1999).

As espécies plantadas no Brasil são cientificamente conhecidas como *Prunus salicina*, originárias da China e desenvolvidas para fins alimentares no Japão; e *Prunus domestica*, européia, originárias do sul do Cáucaso (Ásia Menor), muito importante em termos de produção mundial, inclusive para a produção de ameixa passa, entretanto, são pouco cultivadas no Brasil, por ter alta exigência em horas de frio (EPAGRI, 1992).

Como são frutíferas de clima temperado necessitam de determinado número de horas de frio no inverno para florescimento e frutificação (STEINBERG, 1990).

As plantas japonesas, menos exigentes em horas de frio, são cultivadas no sul de Minas, em regiões acima de 600 m de altitude no Estado de São Paulo e, também, no Sul do País (STEINBERG, 1990).

O clima exerce uma influência determinante na cultura, atuando na dormência e na brotação, sobretudo pela ação integrada de: temperatura, fotoperíodo (comprimento do dia), chuva, umidade relativa do ar, vento e granizo (STEINBERG, 1990).

O fenômeno da dormência é uma adaptabilidade dessas espécies às regiões de invernos rigorosos. Atingindo certo número de horas de frio, com temperatura abaixo de 7,2°C, a cultivar inicia o brotamento, saindo da dormência (STEINBERG, 1990).

As temperaturas mais elevadas tendem a aumentar a taxa de crescimento da planta, no entanto, temperaturas acima do adequado para a espécie podem causar problemas na formação dos frutos. A luminosidade tende a aumentar a taxa de fotossíntese, favorecendo o crescimento vegetativo e a qualidade dos frutos (STEINBERG, 1990).

Diferentes cultivares são direcionadas de acordo com as condições ambientais disponíveis, o que também permite saber a época de maturação dos frutos. As cultivares denominadas precoces adquirem maturidade de outubro a novembro; as medianas, do fim de novembro a janeiro e as tardias, do final de janeiro a abril. Locais de clima frio tendem a retardar a maturação dos frutos (STEINBERG, 1990).

Nas regiões mais frias, sujeitas às geadas tardias, não é recomendável o plantio de cultivares precoces, pelo risco dessas geadas ocorrerem durante o florescimento, prejudicando a produção daquele ano (STEINBERG, 1990).

Algumas das principais cultivares desenvolvidas no Brasil são: Carmesim, Gema de Ouro, Golden talismã, Irati, Letícia, Amarelinha, Santa Rosa, SA-86-13, Reubennel, Pluma 7, Centenária, Santa Rita, Ozark Premier e Burbank (STEINBERG, 1990; EPAGRI, 2005).

1.1.4 Cultivar Harry Pickstone

A cultivar Harry Pickstone apresenta formato de coração, película marrom vermelho sobre fundo verde amarelado e polpa amarela esverdeada. É uma das cultivares mais produtivas para as condições do Sul do Brasil (DUCROQUET, 2005; declaração verbal).

Em Santa Catarina, na região do Meio Oeste a exigência em frio é baixa, contrapondo-se ao Sul do Estado. A produção, em ambas as regiões, é considerada alta, assim como as fitopatologias, principalmente, escaldadura, *Xanthomonas* e cancro. A floração ocorre em agosto no Meio Oeste e em setembro no Sul, mas a maturação coincide no mês de janeiro (EPAGRI, 2005).

Em Santa Catarina, a ameixeira foi uma das primeiras frutíferas de clima temperado a ser explorada comercialmente, em especial na região do Vale do Rio do Peixe, onde a área plantada chegou a 400 hectares (EPAGRI, 1992).

Hoje o plantio da ameixa no município de Frei Rogério representa 4 % (270.000 kg/ano) do total produzido no Estado de Santa Catarina, ocupando a 6ª posição no *ranking* estadual (EPAGRI, 2007).

1.1.5 Raleio

A produção de frutas e o seu crescimento vêm sendo observados em todo o mundo. No Brasil, a fruticultura ocupa uma área de aproximadamente 2 milhões de hectares, com uma produção de 32 milhões de toneladas por ano, gerando um valor de Produto Interno Bruto (PIB) de 1,5 milhões de dólares é, portanto, considerado o maior produtor mundial de frutas tropicais, segundo dados da FAO (EMBRAPA, 2005).

O raleio é considerado uma das práticas mais antigas, consiste na retirada do excesso de frutos da planta, de modo que não prejudique a produtividade. Deve ser realizado na época e maneira adequada,

exigindo mão-de-obra qualificada, o que representa um aumento no custo da produção (CULTIVAR, 2005; PETRI; LEITE, 2005). Este processo elimina parte dos frutos ou flores, visando melhorar a qualidade das frutas remanescentes (ex: peso, tamanho e sabor), evita a quebra de ramos, a alternância de produção, otimiza as práticas de controle de pragas e doenças, a conservação dos níveis de nutrientes e fotoassimilados suficientes para uma boa formação e crescimento de gemas de flor para a produção do próximo ano (EMBRAPA, 1984; FAUST, 1989).

Os principais objetivos do raleio estão relacionados com o aumento do tamanho das frutas, pelo oferecimento de maior superfície foliar para cada fruto (cerca de 30 a 35 folhas são necessárias para produzir uma fruta de padrão comercial); melhorar a coloração e qualidade, reduzir o rompimento de galhos, agravado pelo excesso de peso e ventos, melhorar o vigor das árvores, tornando-as resistentes a moléstias, pois as produções excessivas e continuadas podem causar a morte da planta (FACHINELLO, 1996).

Adicionalmente, o maior espaçamento da fruta no pomar permite melhor exposição ao sol, intensificando a coloração, concentração de carboidratos, e por consequência, o sabor torna-se mais acentuado. As técnicas de raleio, portanto, auxiliam na redução do custo da colheita, pois quanto maior for o número de frutas descartadas após a colheita, devido a um pequeno tamanho, maior será o custo desta operação, já que os fruticultores estarão pagando pelo recolhimento de frutas que serão descartadas. Além da colheita, o raleio diminui os custos das operações posteriores, como a classificação, uma vez que possibilita maiores rendimentos, além de reduzir os gastos com conservação e transporte. Para o sucesso do procedimento, deve-se realizá-lo em momento adequado, pois os resultados serão melhores se flores forem raleadas ao invés de frutas ou botões florais. Porém, isso é inviável economicamente em grandes pomares, além dos riscos com perdas posteriores serem muito grandes (FACHINELLO, 1996).

A comercialização de frutas, principalmente para consumo *in natura*, prescinde de um rigoroso sistema para garantir a qualidade. Por sua vez, a qualidade é determinada por um conjunto de características, dentre elas o tamanho, sendo um dos aspectos mais valorizados, a cor, o estado fitossanitário e o sabor dos frutos (FACHINELLO, 1996).

Para manter os requisitos à uma boa aceitação pelo mercado consumidor, os produtores utilizam técnicas que aumentam o tamanho dos frutos o que possibilita maior rendimento econômico. Neste sentido, o raleio é uma prática cultural indispensável usada em todas as áreas

produtoras de pêssegos, ameixas, maçãs entre outras, como forma de aumentar a dimensão do fruto, dada à estreita relação existente entre o número de frutos e o seu tamanho final (JOHNSON; HANDLEY, 1989).

É importante salientar que quando o raleio é realizado dentro do período de divisão celular da fruta ocorre formação de maior número de células, com conseqüente maior tamanho do fruto, comparado ao raleio realizado após a fase de divisão celular, na qual o tamanho é caracterizado, somente, pelo aumento de volume das células. Assim, os efeitos benéficos do raleio serão tanto maiores quanto mais cedo for realizada essa operação (STEINBERG, 1990).

A época de raleio adequada é variável com a espécie, porém, pode-se considerar em torno de 30 a 40 dias após a plena floração ou quando as frutas atingirem 1,5 a 2 cm de diâmetro; sendo este parâmetro utilizado para a maioria das espécies frutíferas (STEINBERG, 1990).

O método de raleio comumente utilizado é o manual, uma vez que o raleio químico não apresenta aplicação comercial, devido às diferentes respostas observadas em distintos climas e cultivares e o número reduzido de produtos químicos eficazes nesta operação (COUTINHO, 1994).

Para o raleio manual, é tomada como base a capacidade produtiva da planta, observando-se a distância de 10 a 15 cm entre os frutos no ramo (Figura 1.2) (SACHS et al., 1984).



Figura 1.2 Raleio manual dos frutos da ameixeira (acervo do autor, 2007)

Segundo Augustí et al. (1997) em estudos com pessegueiros, por exemplo, os melhores efeitos do raleio são alcançados quando 60 – 80 % dos frutos são eliminados no desbaste.

Nos pomares estudados neste trabalho, a prática adquirida pelos fruticultores indica que para um bom rendimento (qualidade e tamanho dos frutos direcionados ao consumo *in natura*) é necessário retirar em torno de 80 a 90 % dos frutos da planta.

1.1.6 Tecnologia limpa

No último século, o homem ampliou o seu domínio sobre a natureza, ao intervir nos processos biológicos com o intuito de modificar funções em seres vivos, de acordo com seu interesse (engenharia genética). A base desta intervenção está em suprir as necessidades de sobrevivência do ser humano, ao tentar produzir mais alimentos e com qualidade superior, para que um número cada vez maior de pessoas tenha acesso e, assim, mantenha as necessidades primárias de existência. Para alguns, esses avanços na área da biotecnologia e agricultura podem ser considerados como a terceira revolução agrícola, a partir do argumento utilizado, sendo o mesmo dos promotores do pacote tecnológico da revolução verde, o qual também tinha como objetivos básicos a redução da fome no mundo (HAZELL, 1995).

A oferta inadequada de alimentos em países em desenvolvimento tem sido invariavelmente um dos problemas mais evidenciados por parte dos organismos internacionais. Abromovay (1996) considerava três aspectos básicos, pelos quais a oferta de alimentos não poderia ser expandida: 1) pelo aumento da área plantada; 2) pelo aumento da área produtiva; 3) pelo aumento do número de safras durante a sazonalidade. Nesta época tratava-se a falta de alimento como parte integrante de qualquer tomada de decisão (segurança alimentar). Entretanto, aumentar a produção de alimentos não se mostrou estratégia eficiente para reduzir a fome e a miséria. O deslocamento dos alimentos deve ser monitorado de tal forma que ocorra um mínimo de perdas. Essa postura quanto à minimização dos desperdícios deve envolver todos os atores participantes da cadeia produtiva. Segundo a FAO, em 1996 já existia um estoque de alimentos com capacidade de atender às reais necessidades de uma dieta. Dessa forma, esse problema está relacionado mais com a distribuição de alimentos, do que com a necessidade por novas tecnologias objetivando níveis extraordinários de produtividade agrícola.

Juntamente com a inadequada distribuição de alimentos ocorre outro ponto bastante preocupante, na maioria dos casos, desperdado, que é o desperdício de alimentos. A geração de resíduos pode ser definida como a diferença no balanço de massa e energia nos processos de transformação de matérias-primas nos produtos finais (QASSIM, 1995). Outro ponto importante está relacionado à baixa inclusão dos resíduos no processo de manufatura industrial, podendo ou não ser utilizados no processo de fabricação final (FURTADO, 1998).

Este cenário torna-se mais evidente em cadeias produtivas onde os produtos são altamente perecíveis, como é o caso das frutas e hortaliças (MARTINS; FARIAS, 2003).

Na compreensão da extensão dos desperdícios, alguns exemplos são citados, como os grãos, frutas e verduras. As perdas que ocorrem em produtos agrícolas equivalem a aproximadamente 8 % do PIB brasileiro, algo próximo aos 50 bilhões de reais (JARDINE, 2002; IBGE, 2008).

Segundo Evangelista (1992), na indústria de alimentos isto não é diferente, os resíduos são caracterizados como a parte da matéria prima não utilizada no processamento do produto principal, onde até pouco tempo tinha o sentido de esbanjamento ou perda, pois de modo geral, pouco deles era aproveitado para o preparo de novos produtos.

Os resíduos dos alimentos como frutas, vegetais, peixes, laticínios, entre outros, contêm 93 % de matéria orgânica biodegradável, em sólidos e líquidos. Estes resíduos aumentam ou potencializam a poluição e representam, também, uma perda de biomassa e potenciais nutrientes (HANG, 1992, citado por VIEIRA, 2006).

A geração de resíduos a partir de matérias-primas vegetais, da produção, à unidade industrial, gira em torno de 30 %. Proporção considerável para as dimensões da agricultura brasileira. Um sistema de gestão ambiental aplicável para a valorização destes resíduos representa efeito direto para o desenvolvimento sustentável, uma vez que o conceito tem recebido muita atenção e, supostamente, tem sido adotado como guia para o futuro desenvolvimento econômico. A definição de desenvolvimento sustentável, em termos práticos, tem sido difícil e a contradição entre desenvolvimento econômico e proteção ambiental necessita ser resolvida (AMANTE, 1997).

Assim, o Programa Ambiental das Nações Unidas, discutiu em Paris, em maio de 1989, uma ampla ação para o conceito e aplicação de tecnologia limpa, como sendo o método de produção, onde todas as fases do ciclo de vida dos produtos e processos devem ser dirigidas com o objetivo de prevenir e minimizar riscos, a curto e longo prazo, ao homem e ao ambiente, o qual enfoca o tratamento dos resíduos durante a

vida do produto (BOONS; HUISINGH, 1992, citados por AMANTE, 1997).

As características químicas, bioquímicas, nutricionais e farmacológicas de grande parte dos resíduos agrícolas e agroindustriais têm implementado inúmeras pesquisas sobre a valorização desses produtos (AMANTE, 1997; PANDEY; SOCOOL, 2000). A produção mais limpa atua no processo produtivo, tornando-o mais eficiente, pois otimiza o consumo de matérias-primas e de insumos de produção, como água e energia, e elimina ou reduz a geração de resíduos. Assim, ela promove a redução de desperdícios e da poluição hídrica, atmosférica e do solo, conservando os recursos naturais (CARDOSO, 2006). Contribui para a retro-alimentação das indústrias em novos processos produtivos e com a sociedade, fornecendo novos produtos, o que reduz significativamente a pressão exercida pela demanda global por matérias-primas, preservando ao máximo os recursos naturais finitos do nosso planeta, em especial água potável e solo de alta fertilidade (AMANTE, 1997; PANDEY; SOCOOL, 2000).

No Brasil, o Nordeste é uma das regiões com destaque quando a questão é fome e má distribuição de renda. No entanto, vem se desenvolvendo em um importante setor, o frutícola; onde nos últimos anos, observou-se um processo de profissionalização, caracterizado pela exploração de áreas mais extensas, utilização da irrigação e também a introdução de novas tecnologias, com elevadas e qualitativas produções de frutos (JÚNIOR et al., 2006).

O aumento significativo do número de agroindústrias instaladas por todas as regiões brasileiras gera um incremento na produção de resíduos agroindustriais não utilizáveis, para a alimentação humana; mas, podendo ser utilizados para a alimentação animal, tornando-se importante fator de redução de custos de produção. Os resíduos gerados chegam a 40 % dos frutos processados, como sucos, geleias, compotas e doces (JÚNIOR et al., 2006). As indústrias aumentam a capacidade de produção, gerando grandes quantidades de subprodutos, que podem ser considerado custos operacionais, ou fonte de contaminação ambiental (BARTHOLO, 1994 citado por JÚNIOR, 2006).

Em 1997, o trabalho de Amante sugeriu a aplicação da metodologia de tecnologias limpas para o setor agroalimentar através da organização de resíduos para cada tipo de indústria. O sistema proposto prevê um esgotamento de possibilidades na utilização de resíduos líquidos e sólidos gerados, e o conhecimento dos efeitos ambientais e econômicos de cada sistema, dentro da realidade tecnológica de cada empresa.

Nos últimos anos, um grande número de trabalhos acadêmicos está sendo voltado para o estudo do potencial e valorização de subprodutos como matéria prima.

Resíduos de matérias-primas vegetais, como cascas, sementes e outros resíduos do processamento de frutas têm recebido atenção, como potenciais componentes para novos produtos (HAYMAN; MANARELLI; LEATHERS, 1995; CÓRDOVA et al., 2005; JÚNIOR et al., 2006).

Shui e Leong (2006) mostraram que resíduos do processamento de sucos de carambola apresentam boa atividade antioxidante e (poli)fenóis totais. Em casca de maracujá amarelo (resíduo da indústria de suco), Córdova et al. (2005) encontraram ótima fonte de cálcio, sódio, ferro e fibras, sendo superiores aos da polpa, o que possibilita o uso destes materiais como fonte de minerais e, paralelamente, reduzindo o impacto ambiental pela quantidade de resíduos gerados por esta indústria. Kobore e Jorge (2005) caracterizaram resíduos industriais para a extração de óleos de semente de laranja, maracujá, tomate e goiaba, obtendo resultados positivos para aplicação destes como uma nova fonte de óleo para consumo humano, já que apresentaram características físico-químicas semelhantes aos óleos tradicionais.

Vieira (2006) caracterizou os resíduos da produção de palmito da palmeira-real, destinando-o para a produção de biscoito fibroso e Simas (2008), utilizou a farinha de palmeira-real para aplicação em biscoitos fibrosos sem glúten.

Partindo da observação desses trabalhos, da ampla dimensão da produção de alimentos e subsequente geração de resíduos, tanto do campo como das indústrias, outros trabalhos devem concentrar-se neste caminho, buscando aperfeiçoar a técnica de reaproveitamento e obter melhores soluções para reduzir investimentos e custos de obtenção de matérias-primas.

1.1.7 Compostos fenólicos

Uma das características dos seres vivos é a atividade metabólica, representada pelo conjunto de reações químicas que ocorrem dentro das células. Nos vegetais, o metabolismo é dividido em primário e secundário (CASTRO; KLUEGE; PERES, 2005), onde o primário desempenha funções essenciais ao vegetal, apresenta distribuição universal, sendo responsável pelo processo de fotossíntese, respiração e transporte de solutos, aminoácidos, nucleotídeos, carboidratos e clorofila. Já o metabolismo secundário não é necessário a

todas as plantas para que estas completem seu ciclo de vida (CASTRO; KLUEGE; PERES, 2005), e sua ação está associada a dois fatores: bióticos, atuando contra ação de patógenos, competição entre plantas, alelopatia, como exemplos, ácido caféico (Figura 1.3a) e ferúlico (Figura 1.3b), atração de organismos benéficos como insetos e pássaros polinizadores, sendo estes importantes como dispersores de sementes e a ação de microrganismos simbiotes; e abióticos que protegem a planta em mudanças de temperatura, conteúdo de água, níveis de luz, exposição à luz ultravioleta e deficiência de nutrientes minerais (CASTRO; KLUEGE; PERES, 2005).

Os metabólitos secundários são divididos em três grandes grupos, terpenos, alcalóides e compostos fenólicos (CASTRO; KLUEGE; PERES, 2005).

Este estudo dará ênfase aos compostos fenólicos, derivados por duas vias, do ácido chiquímico (Figura 1.3c) e do ácido mevalônico (Figura 1.3d), este com menor significância. Podem ser divididos em dois grupos, flavonóides e não flavonóides. O grupo dos flavonóides está bastante presente no dia a dia, representado pelo sabor, odor e cor característicos de muitas plantas, flores e frutos. São moléculas formadas por um ou mais anéis benzênicos, no qual pelo menos um hidrogênio é substituído por grupos hidroxilas e podem, ainda, apresentar como substituintes grupamentos metil, metoxil, amino e monossacarídeos (HARBORNE; WILLIAMS 1998; CASTRO; KLUEGE; PERES, 2005), apresentando intensa absorção na região espectral do ultravioleta. Os compostos não flavonóides são derivados de estruturas químicas específicas como os ácidos hidroxibenzóico (Figura 1.3e), gálico (Figura 1.3f), elágico (Figura 1.3g), caféico, p-cumárico (Figura 1.3h) (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).

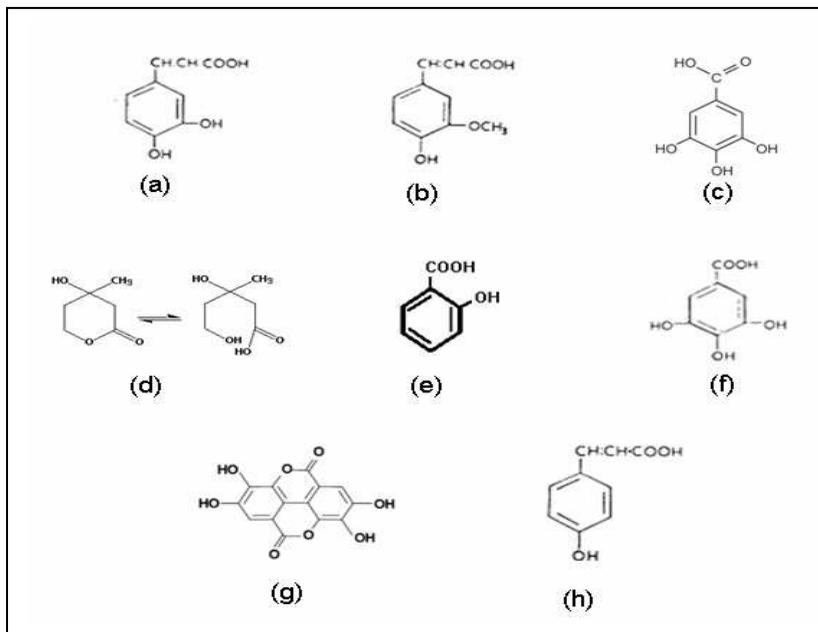


Figura 1.3 Fórmulas estruturais dos ácidos fenólicos (a – ácido caféico; b - ácido ferúlico; c - ácido chiquímico; d - ácido mevalônico; e - ácido hidroxibenzóico; f - ácido gálico; g - ácido elágico; h - ácido p-cumárico).

A presença e a concentração destes fitoquímicos nos vegetais são determinadas por fatores genéticos, cultivares, condições climáticas e edáficas (ROBARDS et al., 1999; GUO et al., 2003).

Alguns compostos fenólicos exercem função estrutural, como a lignina, na parede celular; as antocianinas em pigmentos em flores e os flavonóis na regulação de crescimento (HARBORNE; WILLIAMS, 1998).

Os flavonóides, também conhecidos como (poli)fenóis, apresentam estrutura básica formada por C6-C3-C6, sendo os compostos em maior diversidade no reino vegetal (SOARES, 2002). Têm sua formação influenciada e acelerada pela luz; geralmente ocorrem nas plantas em forma de glicosídeos, solúveis em água, localizados nos vacúolos celulares, sendo responsáveis pela atribuição do perfil sensorial das frutas (HARBORNE; WILLIAMS, 1998; DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).

As frutas, principalmente as que apresentam coloração vermelha a azul, são as mais importantes fontes de compostos fenólicos em dietas alimentares. Muitos destes compostos apresentam uma grande gama de efeitos biológicos, incluindo ações antioxidantes, antimicrobianas, antiinflamatórias e vasodilatadoras, além de efeitos antialérgicos (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).

As substâncias flavonóides presentes em *Prunus* representam potencial benéfico à saúde humana (RISCH; HERMAN, 1998; DONOVAN; MEYER; WATERHOUSE, 1998; ARTS; VAN DE PUTTE; HOLLMAN, 2000 citados por CINQUANTA et al., 2002). Estas substâncias podem inibir enzimas, como a prostaglandina sintetase, lipoxigenase e a cicloxigenase, relacionadas à formação de tumores (KOO; SUHAIA, 2001), além de outras doenças crônico-degenerativas como aterosclerose e câncer (SCHUBERT, 1964, citado por MOREIRA; MANCINI - FILHO, 2004).

Pesquisas epidemiológicas têm demonstrado a associação entre o consumo de alimentos e bebidas ricos em compostos fenólicos e a prevenção de doenças, tais como câncer (STEINMETZ; POTTER, 1996 citados por MOREIRA; MANCINI - FILHO, 2004) e doenças coronarianas isquêmicas (RENAUD; DE LORGERIL, 1992; MOREIRA; MANCINI - FILHO, 2004).

A relação dos compostos fenólicos e sua atuação como antioxidante é tema de muitas pesquisas. Segundo Guo et al. (2003), o consumo regular de frutas e vegetais estão relacionados à diminuição dos casos de doenças degenerativas, devido à presença de compostos fenólicos que atuam como antioxidantes, além de outros compostos presentes principalmente em sementes, cascas e peles (epiderme), frequentemente consideradas resíduos e, normalmente, descartadas. De acordo com Nascimento et al. (2005), os resíduos do processamento industrial de frutas de acerola, caju e goiaba apresentaram-se como excelentes fontes de (poli)fenóis quando comparados ao principal produto comercial: a polpa.

A ação destes compostos em humanos ainda não é bem definida, principalmente em relação à absorção e biodisponibilidade. Alguns estudos já demonstraram que após a ingestão, eles aparecem no plasma em grande parte conjugados com ácido glucurônico ou como compostos sulfatados e metilados (LOTITO; FREI, 2004).

Os taninos são componentes (poli)fenólicos, pertencentes ao metabolismo secundário, amplamente distribuídos em plantas, possuem alto peso molecular e apresentam propriedade de formar complexos insolúveis em água, com alcalóides e proteínas. São classificados em

dois grupos, cujas estruturas são bem distintas. Os taninos hidrolisáveis, que incluem os galitaninos e os elagitaninos, são polímeros derivados dos ácidos gálico e elágico, sendo muito utilizados para o curtimento do couro (FENNEMA, 1993; BECKER, 1998; BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Já os taninos condensados são encontrados em maior quantidade e importância em alimentos, podem ser utilizados como antioxidantes em sucos de frutas e bebidas, clarificantes de vinho, e têm sua estrutura semelhante a dos flavonóides, com coloração variando do vermelho ao marrom. Estes compostos em pequenas quantidades conferem às frutas características sensoriais importantes, no entanto em maior concentração, conferem adstringência, devido à propriedade de precipitar proteína; pois quando entram em contato com a proteína da saliva formam um complexo insolúvel, sendo considerados fatores antinutricionais (BOBBIO; BOBBIO, 1989). Devido a isto, um estudo completo se faz necessário para o uso de fontes de taninos em processos direcionados a aplicação em humanos e animais (PANSERA et al., 2003).

Estes compostos também apresentam importância para as áreas médica e farmacêutica, pois têm sido utilizados no tratamento de algumas doenças; diarreias, hipertensão arterial, reumatismo, hemorragias, feridas, queimaduras, estomatites e enfermidades do sistema urinário, além de outros sistemas inflamatórios (SANTOS; MELLO, 1999 citados por PANSERA et al., 2003).

Em outros setores industriais, a presença dos taninos está relacionada ao uso como corantes têxteis, produção de borracha, e como coagulantes e floculantes em tratamento de água e efluentes (SANTOS; MELLO, 1999).

Visto a importância dos compostos fenólicos como metabólitos secundários nos vegetais; uma das grandes relevâncias da atuação destes compostos *in vivo* está relacionada à sua capacidade antioxidante. Os flavonóides mais estudados são a quercitina, a miricetina e a rutina (HARTIMAN; SHANKEL, 1990; DECKER, 1997), que podem ser encontrados no chá verde e em menores concentrações no chá preto, atuando como inibidores de células carcinogênicas (RICE-EVANS et al., 1995; MUKHERJEE et al., 1997).

Alguns dos compostos fenólicos mais estudados, os ácidos fenólicos, se apresentam na forma natural; ácido caféico, ácido gálico e ácido elágico, encontrados em uva, morango e nozes, sendo efetivos na prevenção do câncer (CARAGAY et al., 1992) e de grande importância na dieta, pois podem inibir o processo de peroxidação lipídica (HARTIMAN; SHANKEL, 1990; HALLIWELL et al., 1995).

Os ácidos fenólicos podem se ligar entre si, ou com outros compostos, como ocorre, por exemplo, com o ácido caféico, que associado ao ácido quínico, origina o ácido clorogênico (SOARES, 2002).

O mecanismo da atividade antioxidante dos compostos fenólicos ainda apresenta lacunas a serem elucidadas, já que não protegem as células de todos os eventos oxidativos. Devido às suas propriedades óxido-redutoras, podem desempenhar um importante papel na absorção e neutralização de radicais livres, quelando o oxigênio triplete e singleto, ou decompondo peróxidos (BRENNA; PAGLIARINI, 2001). No entanto, estes compostos podem, também, promover reação oxidativa *in vitro* agindo como pró-oxidantes ao atuarem sobre metais, reduzindo-os e aumentando a formação de radicais livres e peróxidos (DECKER, 1997; VINSON; DABBAG, 1998).

1.1.8 Compostos carotenóidicos

Os carotenóides formam um grupo de substâncias com a estrutura altamente insaturada de hidrocarbonetos terpênicos, e podem conter grupos hidroxilas, carbonilas e carboxilas, sendo, então, chamados de xantofilas, exemplo: luteína e zeaxantina. Compostos contendo somente carbono e hidrogênio em suas estruturas são conhecidos como carotenos: α e β -caroteno e licopeno. Todos são formados por unidades de isopreno (C_5H_8). Podem formar complexos com proteína, alterando a cor natural do carotenóide livre, porém o complexo confere maior estabilidade ao pigmento (BOBBIO; BOBBIO, 1992; OLIVIER; PALOU, 2000).

Os carotenóides formam um dos grupos de pigmentos mais difundidos na natureza, sendo responsáveis pela coloração amarela, laranja e vermelha de grande número de frutas, folhas e flores (BOBBIO; BOBBIO, 2001) (Figura 1.4). Desempenham função de pigmento acessório na fotossíntese, agindo como coletor de energia e protetor contra a foto-oxidação (KRISKY, 1994). Podem estar presentes também em verduras, raízes, aves, crustáceos, alguns peixes e microrganismos, despertando interesse devido às suas relevantes funções e ações (SILVA et al., 2002).

Alguns carotenóides são capazes de serem convertidos em vitamina A; carotenos, desempenhando um importante papel nutricional, o que beneficia as condições de alimentação dos países em desenvolvimento, onde os vegetais e os frutos ricos em carotenóides

constituem as principais fontes de vitamina A (OLSON, 1989). É importante salientar que dos mais de 600 carotenóides conhecidos, 50 são precursores da vitamina A (AMBRÓSIO et al., 2006).

Estes compostos também estão envolvidos em outras funções relacionadas à saúde humana, como: diminuição do risco de doenças degenerativas, prevenção da formação de catarata, redução da degeneração macular relacionada ao envelhecimento e redução do risco de doenças coronárias (KRISKY, 1994; VAN DEN BERG et al., 2000).

Segundo Marinova et al. (2007), os carotenóides são compostos bioativos com alta capacidade antioxidante, sendo o β -caroteno, licopeno, luteína e a zeaxantina, os mais atuantes. A Figura 1.4 apresenta as estruturas de alguns carotenóides.

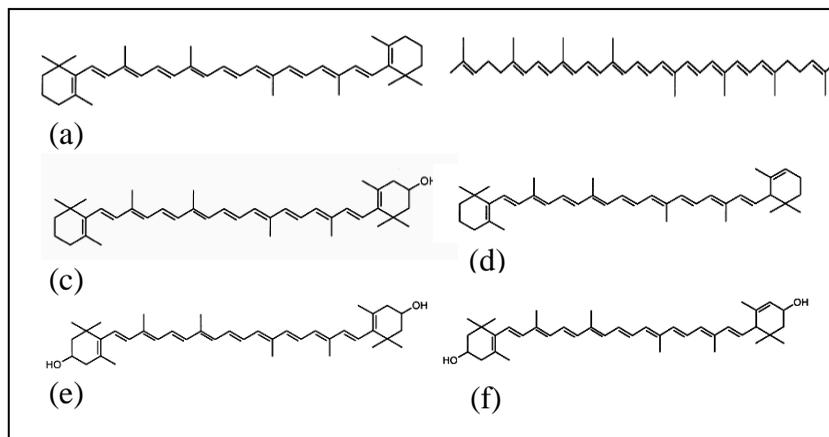


Figura 1.4 Estruturas químicas dos carotenóides mais comuns encontrados em vegetais. (a) licopeno; (b) α – caroteno; (c) β -caroteno; (d) β -criptoxantina; (e) zeaxantina; (f) luteína.

Os carotenóides estão presentes em alimentos como: laranja, tomate, abóbora, milho e pimentão (GAZONNI, 2003), por exemplo.

A ingestão de fontes de carotenóides está relacionada aos benefícios que estes compostos podem proporcionar, já que tanto os carotenóides precursores de vitamina A, como os não precursores, como luteína, zeaxantina e o licopeno, se mostram associados à ação protetora contra câncer, devido a atividade contra os radicais livres, atuando contra o metabolismo do carcinoma, a inibição da proliferação celular e positivamente estimulando a comunicação entre as células e aumento da resposta imune (AMBRÓSIO et al., 2006).

1.1.9 Radicais livres e ação antioxidante

Os radicais livres podem ser classificados como moléculas altamente reativas, orgânicas e inorgânicas, átomos que contêm um ou mais elétrons não pareados na sua última camada eletrônica com existência independente (HALLIWELL, 1992, 1994). Essa configuração faz dos radicais livres, moléculas altamente instáveis; com tempo de meia vida curto e muito reativas quimicamente, o que determina uma atração para um campo magnético, conferindo sua alta reatividade, capaz de reagir com qualquer composto situado próximo a sua órbita externa, o que caracteriza a função oxidante ou redutora (FERREIRA; MATSUBARA, 1997; HALLIWELL; GUTTERIDGE, 1999 citados por SHAMI; MOREIRA, 2004). Os radicais livres podem ser formados no citoplasma, nas mitocôndrias ou na membrana, sendo seu alvo celular as proteínas, lipídeos, carboidratos e o sítio de formação do DNA (ANDERSON, 1996; YU; ANDERSON, 1997) e em resposta a essa ação, podem ocorrer processos de mutação e cânceres (POULSEN et al., 1998), sendo também denominado estresse oxidativo (DESHPANDE et al., 1995). A presença dos radicais livres é crítica para a manutenção de muitas funções fisiológicas normais ao organismo animal (POMPELLA, 1997).

Durante o processo fisiológico do metabolismo celular aeróbico nas mitocôndrias ocorre a redução completa do oxigênio (O_2), formando intermediários reativos, como o radical superperóxido ($O_2^{\cdot-}$), hidroperoxila (HO_2^{\cdot}) e hidroxila (OH^{\cdot}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), este, apesar de não ser um radical livre, pela ausência de elétrons desemparelhados na última camada é um metabólito do oxigênio extremamente danoso, principalmente devido à sua participação na reação que produz o radical OH^{\cdot} (FERREIRA; MATSUBARA, 1997).

Um dos estudos realizados por Bianchi et al. (1999) apresentou alguns exemplos de espécies de radicais livres, como: oxigênio singlete (O_2^{\cdot}) uma das principais formas reativas, que apresenta baixa capacidade de oxidação; o radical hidroxila (OH^{\cdot}) mostra uma pequena capacidade de difusão e é o mais reativo na indução de lesões de moléculas celulares, e devido à sua meia vida curta dificulta o seqüestro por antioxidantes *in vivo* (ANDERSON, 1996; NUNES; OLIVEIRA; MORAIS, 2006).

A geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) pode ser elucidada conforme as reações de Fenton e Haber-Weiss, onde é possível ocorrer a redução completa do oxigênio, como apresentado nas

Figuras 1.5 e 1.6. Portanto, as EROs são as várias formas de oxigênio ativado (singlete), entre as quais se incluem os radicais livres (YILDIRIM; MAVI; KARA, 2002).

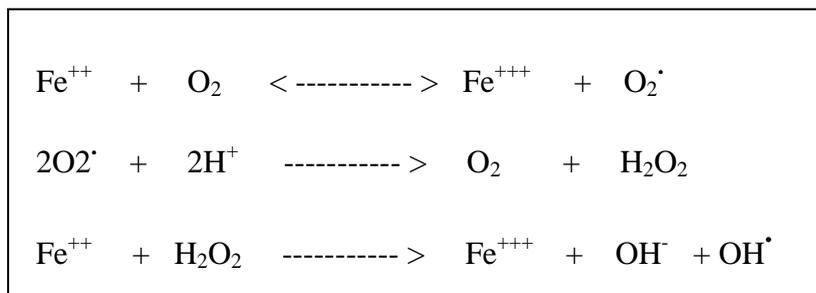


Figura 1.5 Reação de Fenton (FERREIRA; MATSUBARA, 1997).

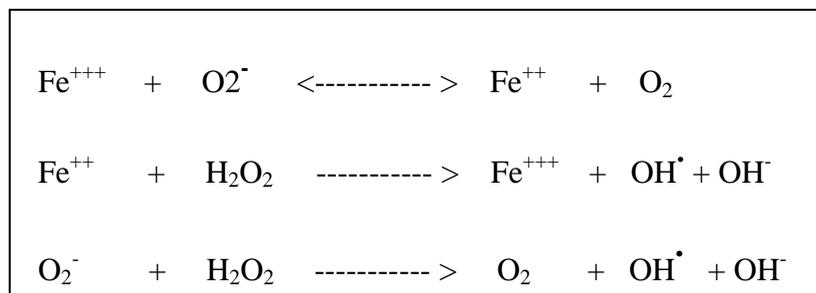


Figura 1.6 Reação de Haber-Weiss (FERREIRA; MATSUBARA, 1997).

No organismo humano a formação de radicais livres ocorre via ação enzimática durante os processos de transferência de elétrons no metabolismo celular e pela exposição a fatores exógenos (CERUTTI, 1991, 1994). Uma exposição prolongada a estes fatores (poluição atmosférica, irradiações, tabagismo, solventes orgânicos, anestésicos, pesticidas), entre outras situações, leva à formação de radicais livres, que contribuem para o desenvolvimento de doenças degenerativas (JACOB, 1996; SOARES, 2002). Uma alta produção destes radicais pode causar danos e morte celular (ANDERSON, 1996). Estes danos às células e aos tecidos são relacionados a várias doenças, dentre elas, diversos tipos de cânceres, cardiopatias, aterosclerose e envelhecimento (AMES et al., 1993; WITZUM, 1994; ROY; KULKARNI, 1996; STAHL; SIES, 1997).

No entanto, as EROs, nem sempre são danosas. Segundo Hatherill, Till e Ward (1991) estas podem estar associadas à defesa do organismo humano contra infecções, como quando as bactérias estimulam os neutrófilos a produzirem espécies reativas com o objetivo de destruir os microrganismos.

A associação dos radicais livres com o desenvolvimento de doenças degenerativas vem aumentando o interesse pelos antioxidantes. A presença de EROs em excesso no organismo é combatida pelos antioxidantes endógenos, produzidos pelo próprio organismo ou exógenos, adquiridos através da alimentação. Os antioxidantes apresentam efeito significativo na redução dos danos oxidativos (DUTHIE et al., 1996), deste modo, são recomendados por causarem efeitos benéficos à saúde (KATALINC et al., 2006). A utilização dos antioxidantes surgiu como uma estratégia de defesa para combater a ação danosa dos radicais livres (SIES, 1993).

Os antioxidantes são compostos (agentes) responsáveis pela inibição e redução das lesões causadas pelos radicais livres (BIANCHI, 1999). Esta definição também pode ser dita como, qualquer substância que mesmo em baixas concentrações e amparada por um substrato oxidável atrasa ou inibe a oxidação deste de maneira eficaz (SIES; STAHL, 1995).

Como forma de contornar a ação dos radicais livres há cada vez mais estudos buscando antioxidantes que possam atuar de maneira eficiente. Assim, a utilização de antioxidantes encontrados na dieta, ou mesmo sintéticos, são mecanismos de defesa que vêm sendo utilizados nas indústrias alimentícias, cosmética, farmacêutica e, também, na medicina (DOROSHOW, 1983; HALLIWELL et al., 1995; WEIJI et al., 1997).

Além da atuação de alguns compostos orgânicos como antioxidantes, os minerais também apresentam sua importância. Um exemplo está relacionado às enzimas antioxidantes dependentes de selênio e zinco, as chamadas superóxido dismutases, que em células tumorais estão em níveis reduzidos (GRICOLO et al., 1998). Apesar deste interesse, deve-se observar a ingestão diária de minerais, principalmente o selênio, se consumido em grande quantidade pode aumentar os processos de carcinogênese (BIRT, 1986). Um fator importante relacionado à ação dos antioxidantes são as enzimas produzidas por seres eucarióticos (superóxido dismutase, catalase e a glutathione peroxidase) que reagem com os compostos oxidantes e protegem as células e tecidos (TRABER, 1997).

Deve-se destacar que muitos alimentos já possuem naturalmente componentes antioxidantes, como: tocoferóis (vitamina E), encontrados no azeite de oliva, ácido ascórbico (vitamina C) presente nas frutas cítricas, tais como o limão, laranja (THIS, 2007).

A importância da atividade antioxidante está na ação contra radicais livres gerados pelo metabolismo celular, ou por fontes exógenas; prevenindo o ataque sobre os lipídeos, ácidos graxos, aminoácidos e bases do DNA, o que evita a formação de lesões. Os antioxidantes ingeridos de forma natural pela dieta, através de vegetais e frutas estão relacionados com a redução do risco de doenças, sendo considerados essenciais no combate aos radicais livres (POMPELLA, 1997).

A preocupação com a substituição de aditivos sintéticos pelos naturais enaltesse estudos sobre compostos antioxidantes, e pesquisas estão sendo realizadas com objetivo de identificar novas fontes naturais com propriedade antioxidante, com a identificação química de seus compostos. No entanto, a aplicação de antioxidantes naturais em alimentos é ainda muito restrita (BEAL, 2006).

A indústria de alimentos apresenta grande destaque no uso de antioxidantes como aditivos, pois reações que ocorrem nos substratos específicos, como ácidos graxos constituintes dos glicerídeos, alteram a qualidade dos produtos (BOBBIO; BOBBIO, 2001). Os antioxidantes são compostos que auxiliam na inibição e diminuição da oxidação de lipídeos e, quando adicionados em alimentos, tendem a minimizar a rancificação, retardar a oxidação a produtos tóxicos, além de manter a qualidade nutricional e aumentar a vida de prateleira do produto (FUKUMOTO; MAZZA, 2000). Assim, como medida de prolongar a estabilidade dos produtos, a indústria alimentícia empregou, inicialmente, compostos que imitavam os naturais, pois tentava sintetizar substâncias de atividade antioxidante superior. Porém, enfrentou restrições por parte dos órgãos de saúde, temendo a toxicidade e os efeitos que estes compostos sintéticos poderiam causar ao organismo em consumo frequente (THIS, 2007).

Os antioxidantes sintéticos mais comuns e largamente distribuídos são o butil-hidroxi-tolueno (BHT) e o butil-hidroxi-anisol (BHA) e em alguns casos com atuação sinérgica do ácido cítrico, quelante de íons metálicos (BIRCH et al., 2001).

A ação antioxidante *in vivo* também deve ser analisada com cautela, pois está atrelada a diversos fatores, como as espécies de radicais formados, onde e como foram formados, métodos para identificação de sua ação e danos. Assim, compostos podem ter ação

antioxidante em um organismo e determinada condição, porém, em outro falhe na proteção, ou até mesmo intensifique o dano (HALLIWELL et al., 1995).

REFERÊNCIAS

- ABROMOVAY, R. A atualidade do método de Josué de Castro e a situação alimentar mundial. **Revista da Economia e Sociologia Rural**. v. 39, n. 3 e 4, p. 81-103, 1996.
- AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. A. C. S.; FARO, Z. P. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**. v. 35, n.2, p. 233-243, 2006.
- AGRIANUAL. **Anuário da Agricultura Brasileira**. FNP Consultoria & Comércio. Mendes & Scotoni, Editora Argos Comunicação, p. 521, 2008.
- AMANTE, E. R. **Proposições metodológicas para a minimização e valorização de resíduos de fecularias e das indústrias processadoras de aves, suínos e pescado do Estado de Santa Catarina**, p. 178, 1997. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.
- AMES, B. N.; SHIGENAGA, M. K.; HAGEN, T. M. Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, Washington DC, v. 90, n. 17, p. 7915-7922, 1993.
- ANDERSON, D. Antioxidant defenses against reactive oxygen species causing genetic and other damage. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 350, n. 1, p. 103-108, 1996.
- AUGUSTÍ, M.; JUAN, M.; ALMEIDA, V.; ANDREU, I.; SPERONI, C. **Estímulo del desarrollo de los frutos de hueso**. Valência: Generalidad Valenciana/Consellería de Agricultura, Pesca y Alimentación, p.78, 1999.
- BEAL, B. H. **Atividade antioxidante e identificação de ácidos fenólicos do gengibre (*Zingiber officinale* ROSCOE)**. Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Pós-graduação em Ciência dos alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2006.
- BIANCHI, M. L. P.; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, n. 12, p. 123-130, 1999.
- BIRCH, A. E. Antioxidant properties of evening primrose seed extracts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4502-4507, 2001.

- BIRT, D. F. Update on the effects of vitamins A, C and E and selenium on carcinogenesis. **Proceedings of the society for experimental biology and medicine**, New York, v. 183, n.3, p. 311-320, 1986.
- BOBBIO, A. P.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 3 ed. São Paulo: Varela, p.143, 2001.
- BRENNA, O. V.; PAGLIARINI, E. Multivariate analyses of antioxidant power and polyphenolic composition in red wines. **Journal of Agricultural and food Chemistry**. v. 49, p. 4841-4844, 2001.
- CARAGAY, A. B. Cancer preventive foods and ingredients. **Food Technology**, v. 46, p. 65-68, 1992.
- CARDOSO, A. P.G. **Análise da produção mais limpa na região Sul do Brasil a partir do premio expressão de Ecologia**, p. 110, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.
- CASTRO, P. R. C., KLUEGE, R.A., PERES, L.E.P. **Manual de Fisiologia Vegetal: Teoria e Prática**. Ed. Agronômica Ceres. p. 640, 2005.
- CERUTTI, P. A. Oxidant stress and carcinogenesis. **European Journal of Clinical Investigation**, Oxford, v.21, n.1, p. 1-5, 1991.
- CERUTTI, P. A. Oxy-radicals and cancer. **Lancet**, London, v. 344, n. 8926, p. 962-863, 1994.
- CINQUANTA, L.; DI MATTEO, M.; ESTI, M. Physical pre-treatment of plums (*Prunus domestica*). Part 2. Effect on the quality characteristics of different prune cultivars. **Food Chemistry**, v. 79, p. 233-238, 2002.
- CÓRDOVA, K. V.; GAMA, T. M. M. T.; WINTER, C. M. G.; NETO, G. K; FREITAS, R.J.S. Características físico-químicas da casca de maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Flavicarpa Degener) obtida por secagem. **Boletim Ceppa**, Curitiba, v. 23, n. 2, p. 221-230, 2005.
- COUTINHO, E. F. **Efeito da cianamida hidrogenada no raleio químico de gemas florais de pessegueiro (*Prunus pérsica* (L.) Batsch.) cv. Diamante**. Pelotas: UFPEL - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, p. 51, 1994. Dissertação de Mestrado.
- CULTIVAR. **Raleio eficiente**. Circular encartado na edição da Cultivar HF **Caderno técnico**, n. 35 - Dezembro 2005/ Janeiro 2006.
- DECKER, E. A. Phenolics: prooxidants or antioxidants? **Nutrition Reviews**, New York, v. 55, n. 11, p. 396-407, 1997.
- DEGÁSPARI, C. H., WASZCZYNSKY, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 5, n.1. p. 33-40, 2004.

DESHPANDE, S. S.; DESHPANDE, U. S.; SALUNKHE, D. K. Nutritional and Health of Food antioxidant. In: Madhavi, D.L.; Deshpande, S.S.; Salunkhe, D.K. **Food antioxidant- technological, toxicological and heal perspectives**. New York: Marcel Dekker, Inc. p. 490, p. 361-469, 1995.

DOROSHOW, J. H. Effect of anthracycline antibiotics on oxygen radical formation in rat heart. **Cancer Research**. Baltimore, v. 43, n. 2, p. 460-472, 1983.

DUCROQUET, J. P. H. J; MONDIN, V. P. **Cadeia Produtiva de Pêssego e Ameixa (Versão Preliminar)**. EPAGRI S. A. Videira, 1995. Conversa pessoal, 2006.

DUTHIE, S. J.; MA, A.; ROSS, M.A.; COLLINS, A.R. Antioxidant supplementation decreases oxidative DNA damage in human *lymphocytes*. **Cancer Reserch**, v. 56, p. 1291-1295, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. (EMBRAPA), **A cultura do Pessegueiro**, 1984.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPACUÁRIA. (EMBRAPA) In: **Importância da produção de fruteiras nativas**. Brasília, 2005.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA S. A (EPAGRI). **Normas Técnicas para o Cultivo de Ameixeira em Santa Catarina**, p. 32. (Epagri. Sistemas de Produção, 220). Florianópolis, 1992.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA S. A (EPAGRI). **Frutas de Clima Temperado: situação da safra 1999/2000 e previsão da safra 2000/2001**. Videira: Epagri, p. 21, 2001.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA S. A (EPAGRI). **Avaliação de cultivares para o Estado de Santa Catarina 2005/2006**. Florianópolis, 2005. 159p. (Epagri. Boletim Técnico, 127). Planta; cultivar; Avaliação; Santa Catarina. ISSN 100-7416.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA S.A. (EPAGRI). **Frutas de Clima Temperado. Situação da Safra 2006/2007 – Previsão da Safra 2007/2008**. Elaboração: Gerência Regional de Videira. Dezembro, 2007.

FACHINELLO, J. C; NACHTIGAL, J. C; KERSTEN, E. **Fruticultura: Fundamentos e Práticas** – Pelotas: Editora UFPEL, 1996.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATION (FAO). **Yearbook - FAO Yearbook** - Production 2003 - FAO Statistic Series n. 177, v. 57, março, 2005.

FAUST, M. **Physiology of Temperate Zone Fruit Trees**. New York: J. Wiley, p. 338, 1989.

FENNEMA, O. R. **Química de los Alimentos**. 2 ed. Zaragoza: Acribia, p.1095, 1993.

FERNANDES, M. S. Oportunidades e mercado para frutas de clima temperado. 8º Seminário Nacional sobre Fruticultura de Clima Temperado. 19 a 21 de maio de 2008. Parque Nacional da Maçã São Joaquim – SC. **Resumos**.

FERREIRA, A. L. A.; MATSUBARA, L. S. Radicais livres: Conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 43, n. 1, p. 61-68, 1997.

FONTRÍA, M. A; FERRER, M. J; ORENGA, V. A; CARLOS, I. A; BRUNETTI, C. S. **Ameixa, Cereja, Damasco e Pêssego – Técnicas avançadas de desbaste , anelamento e fitoreguladores na produção de frutos de primeira qualidade**. 1999.

FUKUMOTO, L. R.; MAZZA, G. Assessing antioxidant and prooxidant activities and phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 48, p. 3597-3604, 2000.

FURTADO, J. S. **Manual de Prevenção de Resíduos na Fonte e Economia de Água e Energia**. In: Fundação Vanzolini & Departamento de Engenharia de Produção, 1ª edição, v. 1, p. 191, 1998.

GRICOLO, B.; LISIGNOLI, G.; TONEGUZZI, S.; MAZZETTI, I.; FACCHINI, A. Copper/zinc superoxide dismutase expression by different human osteosarcoma cell lines. **Anticancer Research**, Athens, v. 18, n. 2A, p. 1175-1180, 1998.

GUO, C.; YANG, J.; WEL, J.; LI, Y.; XU, J.; JIANG, Y. Antioxidant activities of peel, pulp and seed fraction of common fruits as determined by FRAP assay. **Nutrition Research**, v. 23, p. 1719-1726, 2003.

HALLIWELL, B. Reactive oxygen species and the central nervous system. **Journal of Neurochemistry**, v.59, p.1609-1623, 1992.

HALLIWELL, B. Free radicals and antioxidants: a personal view. **Nutrition Reviews**. New York, v. 52, n. 8, p. 253-265, 1994.

HALLIWELL, B.; AESCHBACH, R.; LÖLINGER, J.; ARUOMA, O. I. The characterization on antioxidants. **Food and Chemistry Toxicology**, Oxford , v. 33, n.7, p. 601-617, 1995.

HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A. Advances in flavonoid research since 1992. **Phytochemistry**, v. 52, p. 481-504, 1998.

- HARTMAN, P. E.; SHANKEL, D. M. Antimutagens and anticarcinogens: a survey of putative interceptor molecules. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, New York, v. 15, p. 145-182, 1990.
- HATHERILL, J. R.; TILL, G. O.; WARD, P. A. Mechanisms of oxidant-induced changes in erythrocytes. **Agents-Actions**, v. 32, p. 351-358, 1991.
- HAYMAN, G. T.; MANARELLI, B. M.; LEATHERS, T. D. Production of carotenoids by *Phaffia rhodozyma* grown on media composed of corn wet-milling co-products. **Journal Industry Microbiology**, v. 11, n. 5, p. 389-395, 1995.
- HAZELL, P. Intervenção na mesa redonda sobre “Technology’s contribution to feeding the world in 2020”. In: **A 2020 Vision for Food Agriculture and the Environment**, Conferencia Internacional de 13 a 14 de junho de 1995, Washinton, IFPRI, p. 70-82, 1995.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. MUNICÍPIOS BRASILEIROS. 2005. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php> em 18 de agosto de 2006.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidência/noticias> em 18 de outubro de 2008.
- JACOB, R. A. The integrated antioxidant system. **Nutrition Research**, New York, v. 15, n. 5, p. 755-766, 1995.
- JARDINE, C. **Perdas: quando a produção não vai para o saco.** O Brasil Agrícola: A Granja. n. 639, p. 12-21, 2002.
- JOHNSON, R. S.; HANDLEY, D. F. Thinning response of early and late-season peaches. **American Society for Horticultural Science Journal**, Alexandria, v.114, p.852-855, 1989.
- JÚNIOR, J. E. L.; COSTA, J. M. C.; NEIVA, J. N. M.; RODRIGUEZ, N. M. Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal. **Revista Ciência Agronômica**, v.37, n.1, p.70-76, 2006.
- KATALINIC, V.; MILOS, M.; KULISIC, T.; JUKIE, M. Screening of 70 medical plant extracts for antioxidant capacity and total phenols. **Food Chemistry**, v. 94, p. 550-557, 2006.
- KOBORE, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, 2005.

- KOO, H. M.; SUHAIA, M. Flavonoid (mircetin, quercitin, kaempferol, luteolin and apigenin) content of edible tropical plants. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. Chicago: v. 49, n. 6, p. 3106-3112, 2001.
- KRISKY, N. I. The biological properties of carotenoids. **Pure & Applied Chemistry**, v. 66, p. 1003-1010, 1994.
- LOTITO, S. B.; FREI, B. The increase in human plasma antioxidant capacity after apple consumption is due the metabolic effect of fructose on urate, not apple-derived antioxidant flavonoids. **Free Radical Biology and Medicine**. v. 37, p. 251-258, 2004.
- MARINOVA, D.; RIBAROVA, F. HPLC determination of carotenoids in Bulgarian berries. **Journal of Food Composition and Analysis**, n. 20, p. 370-374, 2007.
- MARTINS, C. R.; FARIAS, R. M. Produção de alimentos x desperdício: Causas e como reduzir perdas na produção agrícola – Revisão. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia** v. 9, n. 1, p. 20-32, 2002.
- MONTEIRO, M. A. Caracterização climática do estado de Santa Catarina: uma abordagem dos principais sistemas atmosféricos que atuam durante o ano. **Geosul**. Revista do Departamento de Geociências da UFSC, Florianópolis, Editora da UFSC, n. 31, p. 69-78, 2001.
- MOREIRA, A.V.B.; MANCINI-FILHO, J. Influência dos compostos fenólicos de especiarias sobre a lipoperoxidação e o perfil lipídico de tecidos de ratos. **Revista Nutrição**, Campinas, v.17, n. 4, p. 411-427 outubro/ dezembro, 2004.
- MUKHERJEE, J.; SARKAR, D.; SHARMA, A. Effects of dietary consumption of black tea infusion alone and in combination with known elastogens on mouse bone marrow chromosomes *in vivo*. **Food Chemical Toxicology**, Oxford, v.35, n. 5, p. 657-661, 1997.
- NASCIMENTO, R. J.; MÉLO, E. A.; LIMA, V. L. A. G.; MACIEL, M. I. S. Propriedade antioxidante de polpas frescas, congeladas e de resíduos de frutas. **Trabalho de iniciação científica da Universidade Federal Rural de Pernambuco**, 2005.
- NUNES, E.; OLIVEIRA, S. C; MORAIS, R. N. Radicais livres: conceito, doenças, estresse oxidativo e antioxidantes. **Open Journal Systems**, v. 1, n. 6, 2006.
- OLSON, J. A. Biological actions of carotenoids. **Journal of Nutrition**, v. 119, p. 94-95, 1989.
- OLIVIER, J.; PALOU, A. Chromatographic determination of carotenoids in foods. **Journal of Chromatography A**, n. 881, p. 543-555, 2000.

- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Economic utilization of crop residues for residues for value addition: A futurist approach. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 59, p. 12-22, 2000.
- PANSERA, M. R.; SANTOS, A. C. A.; PAESE, K.; WASUM, R.; ROSSATO, M.; ROTA, L. D.; PAULETTI, G. F.; SERAFINI, L.A. Análise de taninos totais em plantas aromáticas e medicinais cultivadas no nordeste do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 13, n. 1, p. 17-22, jan-jun, 2003.
- PETRI, J. L.; LEITE, G. B. Excesso descartado. Caderno técnico. **Cultivar HF**. Raleio eficiente. Circular encartado na edição da Cultivar HF, Dezembro de 2005/Janeiro n. 35, p. 2-6, 2006.
- POMPELLA, A. Biochemistry and histochemistry of oxidant stress and lipid peroxidation. **International Journal of Vitamin and Nutrition Research**, Bern, v.67, n. 5, p. 289-297, 1997.
- QASSIM, R.Y. Minimização de resíduos. In: Seminário de transferência de tecnologia. Gerenciamento de resíduos industriais. III, Búzios, 1995. **Anais**. ABES (Org.) Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e ambiental. Rio de Janeiro, Búzios, 1995.
- RICE-EVANS, C. A.; MILLER, N. J.; BOLWELL, P. G.; BRAMLEY, P. M.; PRIDHAM, J. B. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. **Free Radical Research**. v. 22. p. 375-383, 1995.
- ROBARDS, K.; PRENZLER, P. D.; TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER, W. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. **Food Chemistry**. v. 66, p. 401-436, 1999.
- SACHS, S.; HERTER, F. G.; NAKASU, B. H.; RASEIRA, M. C. B.; FELICIANO, A. G.; CAMELLATO, D.; MEDEIROS, A. R. M.; RASEIRA, A.; FONSECA, V. O; PEREIRA, J. F. M.; FINARDI, N. L.; MAGNANI, M.; FEHN, L. M.; SALLES, L. A. B.; FELICIANO, A.; CANTILLANO, R. F. F.; SPERRY, S. **A cultura do pessegueiro**. Pelotas: EMBRAPA - CNPFT, p.156, 1984. (EMBRAPA - CNPFT. Circular Técnica, 10).
- SANTA CATARINA, 2006. Disponível em: <http://www.sc.gov.br/cidades>, 27/06/2006, 18:00 horas.
- SHAMI, N. J. I. E.; MOREIRA, E. A. M. Licopeno como agente antioxidante. **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 2, p. 227-236, 2004.
- SHUI, G.; LEONG, L. P. Residue from star fruit as valuable source for functional food ingredients and antioxidant nutraceuticals. **Food Chemistry**. v. 97. p. 277-284, 2006.

- SIES, H.; STAHL, W. Vitamins E and C, β -carotene, and other carotenoids as antioxidants. **American Journal of clinical Nutrition**, Bethesda, v. 62, n. 6, p. 1315-1321, 1995.
- SILVA, S. R.; MERCADANTE, A.Z. Composição de carotenóides de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa) *in natura*. **Ciência e Tecnologia Alimentar**, v. 22, p. 254-258, 2002.
- SIMAS, N, K. **Resíduo do processamento da palmeira-real (*Archontophoenix alexandrae*) orgânica: caracterização físico-química, aplicação em biscoitos fibrosos sem glúten e avaliação sensorial pelo consumidor celíaco**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- STEINBERG, E. **Ameixa**. Ed Parma Ltda, p. 64. 1990.
- STHAL, W.; SIES, H. Antioxidant defense: vitamins E and C and carotenoids. **Diabetes**, New York, v.46, p. S14-S18, 1997.
- THIS, H. A Ciência na Cozinha. Os agentes antioxidigenio. **Scientific American Brasil**. São Paulo: Duetto Editorial, 2007.
- TRABER, M. G. Cellular and molecular mechanisms of oxidants and antioxidants. **Mineral and Electrolyte Metabolism**, Basel, v. 23, n. 3/6, p. 135-139, 1997.
- VAN DEN BERG, H.; FAULKS, R.; GRANADO, F. H.; HIRSSCHBERG, J.; OLMEDILLA, B.; SANDMANN, G. The potential for improvement of carotenoid levels in food and the likely systems effects. **Journal of the Science of Food Agriculture**, n.80, p. 880-912, 2000.
- VIEIRA, M. A. **Caracterização de farinhas obtidas dos resíduos da produção de palmito da palmeira-real (*Arcontophoenix alexandrae*) e desenvolvimento de biscoito fibroso**. 2006. Dissertação. (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.
- VINSON, J. A.; DABBAG, Y.A. Tea phenols: Antioxidant effectiveness of teas, tea components, tea fractions and their binding with lipoproteins. **Nutrition Research**, n. 18, p. 1067-1077, 1998.
- WEIJL, N. I.; CLETON, F. J.; OSANTO, S. Free radicals and antioxidants in chemotherapy-induced toxicity. **Cancer Treatment Reviews**, London, v.23, n.4, p.209-240, 1997.
- WITZUM, J. L. The oxidative hypothesis of atherosclerosis. **Lancet**. London, v. 344, n. 8926, p.793-795, 1994.

YIİDIRIM, A.; MAVI, A.; KARA, A. A. Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. extracts. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 49, p. 4083-4089, 2001.

YU, T-W.; ANDERSON, D. Reactive oxygen species induced DNA damage and its modification: a chemical investigation. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 379, n. 2, p. 201-210, 1997.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ANATÔMICA DE FRUTOS DE RALEIO DA AMEIXEIRA *Prunus salicina* cultivar Harry Pickstone

Caracterização físico-química e anatômica dos frutos de raleio da ameixeira *Prunus salicina* cv. Harry Pickstone

Resumo

Estudos recentes mostram o interesse da sociedade científica pela composição química de plantas, frutos e principalmente de seus subprodutos, seja para a redução de custos e/ou agregação de valor, por estes resíduos deterem quantidades e qualidade de compostos nutricionais economicamente interessantes. Apesar desta preocupação, até o momento não existem trabalhos relacionados à aplicação ou caracterização dos resíduos gerados pela fruticultura da ameixeira. A ameixeira pertence a família Rosaceae, considerada cosmopolita com 3000 espécies, com destaque para a framboesa, pêssego, maçã e a ameixa. A espécie estudada neste trabalho, *Prunus salicina* cultivar Harry Pickstone, apresenta fruto simples, carnoso ou semi carnoso. Quando madura, apta para consumo a fruta tem forma de coração, película marrom vermelha e polpa amarela esverdeada. Para uma maior qualidade dos frutos comerciais, 45 dias após a floração as plantas são submetidas à prática de manejo denominada de raleio, onde são removidos e descartados 80-90 % dos frutos ainda verdes. Sendo assim o objetivo deste trabalho é utilizar a biomassa residual (frutos verdes) como uma nova matéria prima, deste modo foram realizadas análises de identificação de compostos químicos bem como a descrição morfoanatômica dos frutos jovens (verdes) através de parâmetros físicos, de peso médio, diâmetro médio, longitudinal e transversal e parâmetros químicos, umidade, cinzas, proteína, extrato etéreo, minerais e ácido ascórbico (vitamina C). Os frutos apresentam peso médio de $7,81 \pm 1,71$ g, $2,7 \pm 0,2$ cm de diâmetro médio longitudinal e, $2,05 \pm 0,18$ cm de diâmetro transversal. Os valores de pH, acidez e Brix foram de 3,40 a 3,49; 22,50 a 23,31 e 6,00, respectivamente, nos quatro pomares avaliados. Quanto à composição química, os valores de umidade foram de 89,33 a 91,30 %; proteínas de 1,39 a 1,58 %; extrato etéreo de 1,32 a 1,83 % e cinzas de 3,79 a 5,00 %. Os minerais determinados em maior quantidade foram: manganês (1475,95 - 1765,47 mg/100g); potássio (109,32 - 132,99 mg/100g); cálcio (0,08 - 0,10 mg/100g); ferro (2,18 - 2,72 mg/100g); sódio (154,64 - 198,17 mg/100g); magnésio (0,10 - 0,13 mg/g); cobre (0,12 a 0,37 mg/g) e zinco (1,35 - 2,41 mg/g). Os valores de vitamina C para todos os pomares foram inferiores a 2 mg/100g. Em secção transversal o

pericarpo apresenta-se subdividido em exocarpo, mesocarpo externo, médio e interno e endocarpo. Células do mesocarpo interno próximas ao endocarpo começam a se lignificar. Os testes histoquímicos indicam a presença de compostos fenólicos nas células do mesocarpo e substâncias lipofílicas na cutícula. As características anatômicas observadas condizem com outras espécies do gênero.

Palavras-chave: *Prunus salicina*, raleio, anatomia vegetal, composição físico-química.

Anatomical and Physicochemical characterization of discards from the thinning of the plum trees *Prunus salicina* cv. Harry Pickstone

Abstract

Recent studies show the interest of scientists for the chemical composition of plants, fruits, and especially their by-products, whether for cost reduction or for aggregation of value. That happens because these residues contain good quantity and quality of nutritional compounds that are economically interesting. However, there have been no works related to the application or characterization of the residues produced by horticulture of plum trees. The plum tree belongs to the family Rosaceae, which is deemed to be cosmopolitan with its 3000 species, especially the raspberry, peach, apple, and plum trees. The species studied in this work, *Prunus salicina* cultivar Harry Pickstone, yields simple, fleshy or semi-fleshy fruits. When they ripen and are adequate for consumption, the fruits have a heart-shaped form, with a reddish brown peel and greenish yellow pulp. For greater quality of the commercial fruits, the plants undergo a management practice known as thinning. The thinning is performed 45 days after flowering, where 80-90% of the fruits are removed and discarded while they are still green. Therefore, the objective of this work is to use this residual biomass (green fruits) as a new raw material. Analyses were performed for botanical characterization of the anatomical structures of the young fruits (green) as well as for the identification of chemical compounds in these structures through cuts and coloring, utilizing optic microscopy, respectively. Analyses were also performed for physical parameters: average weight, average diameter, longitudinal and transversal diameters, and also for chemical parameters: humidity, ashes, protein, ethereal extract, minerals and ascorbic acid (vitamin C).

The thinning discards from the four orchards evaluated showed average weight of 7.81 ± 1.71 g, average longitudinal diameter of 2.7 ± 0.2 cm and average transversal diameter of 2.05 ± 0.18 cm. The values for pH, acidity, and Brix were from 3.40 to 3.49; 22.50 to 23.31, and 6.00, respectively. As for their chemical composition, humidity values were from 89.33 to 91.30%; proteins from 1.39 to 1.58%; ethereal extract from 1.32 to 1.83% and ashes from 3.79 to 5.00%. The minerals found in larger amounts were: manganese (1475.95 – 1765.47 mg/100g); potassium (109.32 – 132.99 mg/100g); calcium (0.08 – 0.10 mg/100g); iron (2.18 – 2.72 mg/100g); sodium (154.64 – 198.17 mg/100g); magnesium (0.10 – 0.13 mg/g); copper (0.12 to 0.37 mg/g)

and zinc (1.35 – 2.41 mg/g). Vitamin C values in the thinning discards from all the four orchards were below 2 mg/100g.

Keywords: *Prunus salicina*, thinning discards, vegetable anatomy, physicochemical composition.

1 INTRODUÇÃO

A família Rosaceae é cosmopolita com 85 gêneros e 3000 espécies (JUDD et al., 1999). Caracteriza-se principalmente por apresentar espécies frutíferas de interesse comercial como a framboesa, o pêssego, a maçã e a ameixa (STEINBERG, 1990; FONFRIA, 1999).

Dentre as principais espécies destaca-se a ameixeira *Prunus salicina*, originária da China e desenvolvida, para fins alimentares no Japão (EPAGRI, 1992) é caracterizada por ter fruto simples, carnoso ou semicarnoso, proveniente de um ovário súpero, raramente ínfero, unicarpelar ou pluricarpelar. Parte do pericarpo é altamente esclerificado e fortemente aderido à semente, formando o caroço, caracterizando o fruto do tipo drupa (SOUZA, 2006).

Na região Sul do Brasil, o cultivo desta espécie destaca-se como atividade de alta densidade e rentabilidade econômica e uso intensivo de mão-de-obra, constituindo-se em uma importante opção para fortalecer um processo de expansão da agricultura familiar, funcionando como viés para a sustentabilidade destes produtores.

A cultivar Harry Pickstone foi lançada na África do Sul, após cruzamentos genéticos, segundo Hunter e Tonder (1973) citados por Ducroquet (2005) (declaração verbal). Esta cultivar apresenta forma de coração, película marrom avermelhada e polpa amarela esverdeada. Sendo uma das cultivares mais produtivas para as condições do Sul do Brasil (DUCROQUET, 2005, declaração verbal).

Segundo a Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI, 2001), a cultura da ameixeira japonesa (*Prunus salicina*) ocupava uma área de 3.920 hectares, com uma produção de aproximadamente 32.000 toneladas no Estado. Porém, nos últimos anos, a expansão da ameixeira tem sido limitada, devido à incidência de fitopatologias como a *Xilella fastidiosa*; além da ação danosa de geadas tardias, o que resultou em uma redução da safra 2006/2007, onde a área atual ocupada passou a aproximadamente 2.000 ha e, a produção para aproximadamente 7.000 toneladas (EPAGRI, 2007).

Uma prática comum utilizada nos pomares, que elimina parte das frutas, ou até mesmo das flores, é conhecida como raleio. Tal procedimento visa melhorar a qualidade das frutas remanescentes, aumentando o tamanho do fruto, evitando a quebra de ramos, a alternância de produção, controle de pragas e doenças, conservação dos níveis de nutrientes e carboidratos, suficientes para uma boa formação e crescimento de gemas de flor para a produção do próximo ano

(EMBRAPA, 1984; FAUST, 1989). Entretanto, essa prática elimina grande quantidade de frutos sem fins comerciais.

A preocupação e o interesse no estudo da composição química de plantas e frutas estão em crescente evidência, devido às publicações científicas relacionando o consumo de frutas com aspectos funcionais de proteção à saúde, tais como atividade antioxidante (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004). O uso de cascas e sementes tem sido valorizado não somente para a alimentação humana e animal, mas também, como alternativa de novas matérias-primas para os diversos segmentos industriais.

O aproveitamento de subprodutos vem se difundindo, juntamente com as necessidades da manutenção de recursos naturais em vias de extinção. Essa realidade torna crescente o interesse em estudar detalhadamente plantas, frutos e, inclusive os subprodutos gerados, seja para redução de custos internos da indústria e/ou agregação de valor, por ainda deterem compostos economicamente interessantes (OLIVARES; MARTINEZ; ROS; MARTIN, 2001; MARTIN et al., 2007).

Apesar desta preocupação, até o momento não existem trabalhos relacionados à aplicação ou caracterização físico-química dos resíduos gerados pela fruticultura da ameixeira. Deste modo, é de fundamental importância o estudo destes frutos, sustentando as bases científicas para a transformação destes resíduos em novas oportunidades como matéria prima na elaboração de produtos ainda inexplorados no setor frutícola.

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar as estruturas anatômicas em frutos jovens de *Prunus salicina*, com 45 dias após a floração, provenientes do raleio dos pomares, a fim de ampliar os conhecimentos sobre a estrutura destes órgãos na família Rosaceae e identificar a participação de compostos químicos nestas estruturas; caracterizar físico-quimicamente a biomassa residual, com ênfase na determinação de seus teores de elementos minerais, proteínas, lipídeos, fibras e carboidratos totais e ácido ascórbico. De modo a definir eventuais potenciais de uso que esta nova matéria prima poderá alcançar.

2 MATERIAL E MÉTODOS

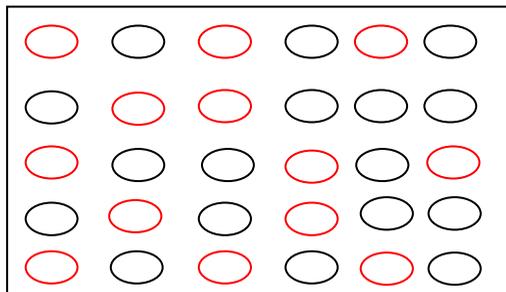
2.1 Material

Para o presente trabalho, foram utilizados frutos de ameixa (*Prunus salicina* cultivar Harry Pickstone) coletados através do método de raleio manual, de forma aleatória no dia 26 de outubro de 2007; dentro do período destinado ao raleio (45 dias após a floração) em quatro pomares pertencentes à comunidade japonesa do Município de Frei Rogério, no Estado de Santa Catarina (27°10'29" Sul e 50°48'17" Oeste) altitude de 950 metros (IBGE, 2005).

2.1.1 Coleta das amostras

As amostras foram coletadas em quatro propriedades de produtores no Município de Frei Rogério. A coleta foi realizada seguindo os princípios do raleio (manualmente), selecionando os menores frutos de cada ramo e deixando o espaço de aproximadamente oito centímetros entre um fruto e outro.

Os frutos foram coletados em árvores distintas de diferentes pontos do pomar, seguindo o procedimento de rotina utilizado nos pomares pelos colaboradores, demonstrado na Figura 2.1.



○ - Plantas sem coletas de frutos de raleio

○ - Plantas com coletas de frutos de raleio

Figura 2.1 Croqui ilustrando os pontos de coleta dos frutos de raleio.

2.1.2 Identificação das amostras

As frutas foram acondicionadas em caixas de isopor, com gelo gel, ainda no pomar, codificadas com letras A, B, C e D, referentes aos quatro pomares e em seguida, transportadas para o Laboratório de Frutas e Hortaliças do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos (CAL) da Universidade Federal de Santa Catarina.

2.1.3 Caracterização dos pomares

As características dos pomares (tipo de porta enxerto, de pêssego; idade das plantas, manejo do solo, adubação, tratos culturais, podas) onde as amostras foram coletadas são semelhantes devido à proximidade e à troca de experiências entre os produtores.

Os dados referentes à idade, manejo, tratos culturais e época de raleio foram obtidos através de consultas aos produtores/proprietários, onde se constatou a mesma idade dos pomares com cerca de 10 anos, características de manejo, o momento e tipo de raleio, sendo manual e, grande parte por mão-de-obra familiar.

2.1.4 Separação e seleção dos frutos

As amostras foram identificadas pelas letras A, B, C e D de acordo com os pomares de onde foram coletadas e, de maneira aleatória, separaram-se vinte frutos de cada pomar para avaliação de peso e tamanho médio dos frutos (Figura 2.2).



Figura 2.2 Seleção dos frutos para avaliação das características físicas de peso e tamanho médio (acervo do autor, 2007).

2.1.5 Preparo e armazenamento das amostras

Os frutos foram lavados em água corrente, separados em sacos de polipropileno de 500 g e, acondicionados em câmara frigorífica durante três dias, à temperatura de $5 \pm 2^\circ\text{C}$.

Para a realização dos ensaios analíticos de interesse, dois tipos de amostras foram preparadas: 1) amostra úmida (polpa descongelada e homogeneizada), para as análises de composição físico-química e hidrodestilação 2) amostras liofilizadas para ácido ascórbico e (poli)fenóis totais e carotenóides.

A amostra úmida foi obtida a partir dos frutos *in natura* que permaneceram na câmara frigorífica, triturados em liquidificador (Walita®). A polpa obtida foi congelada em congelador de placas (Frigostrella Indústria Brasileira modelo PF-5) e armazenada em freezer Electrolux® modelo, FE 22 a $-16 \pm 2^\circ\text{C}$, até a utilização para as análises.

A amostra liofilizada foi obtida dos frutos *in natura* retirados da câmara frigorífica, cortados em fatias de aproximadamente um centímetro e colocados no congelador de placas até o congelamento. Em seguida, foram colocadas em bandejas de aço inoxidável e levadas ao liofilizador (Terroni modelo, LD 3000) até a obtenção do produto desidratado. As amostras liofilizadas foram trituradas em moedor de grãos (Walita®), acondicionadas em embalagens aluminizadas a vácuo (Embaladora Selovac modelo, 200 B) e armazenadas em freezer Electrolux® modelo, FE 22 a $-16 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.2 Métodos

2.2.1 Análise anatômica dos frutos de raleio

Os frutos verdes foram fixados em gluteraldeído, em tampão fosfato pH 7,2 (FEDER; O' BRIEN, 1968) durante 48 horas, posteriormente foram lavados 3 vezes em tampão fosfato, desidratados em série alcoólica crescente até álcool 70% o qual serviu para armazenar o material.

Foram confeccionadas lâminas semipermanentes com secções realizadas à mão livre com lâmina de barbear. Em seguida, as secções foram coradas com azul de astra e safranina (KRAUS; ARDUIN 1997) e montados em lâmina e lamínula em glicerina 50 %.

Para a identificação das estruturas e compostos químicos foram realizados testes citoquímicos utilizando solução de Lugol para observar a presença de amido, Sudan III para substâncias lipofílicas (SASS, 1951

citado por KRAUS; ARDUIN, 1997) e cloreto férrico para substâncias fenólicas (JOHANSEN, 1940). As fotomicrografias foram realizadas em microscópio Leica MPS 30 DMLS acoplado com câmera digital Sony Cyber-Shot 5.1.

2.2.2 Avaliação das características físicas dos frutos de raleio

Os vinte frutos separados aleatoriamente foram pesados em balança semi - analítica (Marte® modelo AS 5500C) para avaliação do peso médio. A determinação do diâmetro transversal médio ($D >$) e longitudinal ($d <$) foi realizada com o auxílio de paquímetro (Métrica Itália) Figura 2.3.

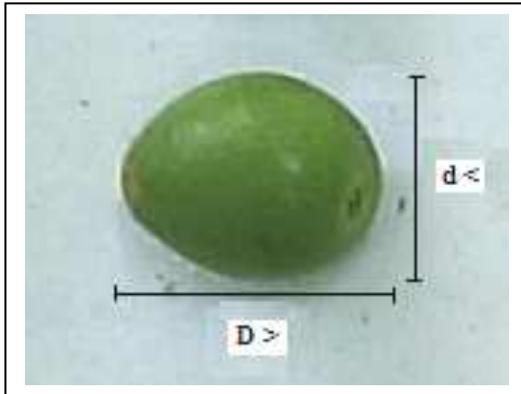


Figura 2.3 Medidas de diâmetro dos frutos ($D >$ para diâmetro maior e $d <$ para diâmetro menor) (acervo do autor, 2007).

2.2.3 Composição química dos frutos de raleio

Para a composição química foi utilizada amostra úmida (polpa) descongelada sobre refrigeração e homogeneizada.

O teor de umidade, cinzas, extrato etéreo e proteínas ($N \times 6,25$) foi determinado de acordo com os métodos 925.09, 923.03, 920.85 e 920.87, respectivamente, descritos pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005). O conteúdo de fibras totais foi determinado pelo método enzimático-gravimétrico (AOAC, 2005). As análises foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados como média das três repetições.

O teor de carboidratos totais foi determinado por diferença entre 100g do produto e a soma dos valores encontrados para umidade, cinzas, extrato etéreo e proteínas (AOAC, 2005).

2.2.4 Determinação de ácido ascórbico (vitamina C) em frutos de raleio

A determinação de vitamina C foi adaptada do método de Tillmans, baseado na redução do 2,6-diclorofenol indofenol-sódio (DCFI) pelo ácido ascórbico. O DCFI em meio básico ou neutro tem coloração azulada, meio ácido é azul e quando reduzido é incolor, indicando o ponto de viragem (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005) e AOAC (1990).

2.2.5 Determinação de minerais em frutos de raleio

Para a determinação de minerais, as amostras foram calcinadas a 600°C em forno mufla (Quimis Q - 318 M 24) *overnight*. O resíduo mineral fixo (cinzas) obtido, foi solubilizado em solução de ácido nítrico. Os teores de cálcio (Ca), ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e magnésio (Mg) foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica através de espectrofotômetro Perkin-Elmer Analyst 300. Para determinação de cálcio e magnésio foi adicionado óxido de lantânio para prevenir as interferências causadas por íons fosfato. Os minerais sódio (Na) e potássio (K) foram determinados por espectrofotometria de emissão atômica (Perkin-Elmer Analyst 300).

Os minerais detectados nas amostras foram calculados a partir da construção de curvas de calibração específicas para cada elemento, com um total de, no mínimo, 5 pontos e apresentando um coeficiente de regressão linear superior a 0,99. Os conteúdos minerais foram determinados de acordo com o método 985.35 descrito pela AOAC (2005).

2.2.6 Determinação de pH, acidez titulável e sólidos solúveis (^oBrix) em frutos de raleio

O pH das amostras foi determinado em pHmetro (Quimis – modelo, Q-400 A, Diadema - SP) calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e pH 7,0. A acidez titulável foi determinada mediante titulação com NaOH 0,1N, até pH 8,2, sendo os resultados expressos em solução normal por cento v/m. A partir dos resultados da titulação, os valores

também foram convertidos em acidez total titulável (ATT) (g/100 g de ácido málico) através da conversão: 1 mL de NaOH 1N equivalente a 0,067 g de ácido málico anidro (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

O teor de sólidos solúveis das amostras foi determinado através de refratômetro (Tropen modelo I Carlzeiss Jena).

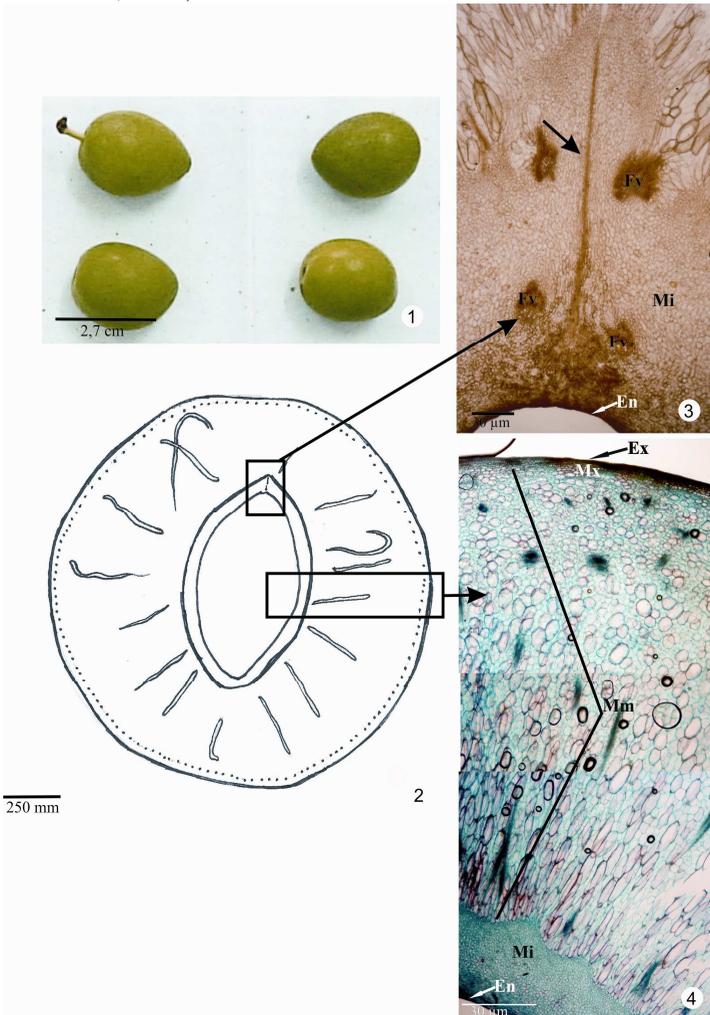
3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas em triplicata. As médias e desvios padrões foram calculados e os dados submetidos à análise de variância (ANOVA), ao nível de 5 % de significância seguida pelo teste de Tukey para comparação entre médias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise anatômica dos frutos de raleio

Os frutos de raleio (Figura 2.4 1) são do tipo drupa, simples carnosos, proveniente de ovário súpero, unilocular, unispérmico. Parte do pericarpo, que é esclerificado, é fortemente aderido à semente, formando um único putâmen ou pirênio, vulgarmente chamado de “caroço” (SOUZA et al., 2006).



Figuras 2.4. 1. Frutos de *Prunus salicina* Hindl. cultivar Harry Pickstone com 45 dias de floração (acervo do autor, 2007). 2. Desenho esquemático do fruto em secção transversal. 3. Detalhe da região de fusão das folhas carpelares (seta), por microscopia ótica. 4. Detalhe do pericarpo. Ex – exocarpo; Mx – mesocarpo externo; Mm – mesocarpo médio; Mi – mesocarpo interno; En – endocarpo, por microscopia ótica.

Em secções transversais do pericarpo (Figura 2.5 1-9) observa-se o exocarpo, o mesocarpo e o endocarpo. O exocarpo (Figuras 2.5 2-3) é unisseriado, as células são relativamente pequenas, com paredes finas, retas e com cutícula conspícua (camada lipídica) (Figura 2.5 4). Em vista frontal (Figura 2.5 10-11) observam-se os estômatos paracíticos, cujas células-guarda apresentam amido. As células-guarda de muitas plantas têm cloroplastos com quantidades flutuantes de amido, o que para alguns autores está relacionado com a turgescência dessas células (HEATH APUD ESAÚ 1974). Outros, entretanto, duvidam, pois o amido pode não ocorrer nas células-guarda da cebola, por exemplo, (SHAW, 1954 apud ESAU, 1974).

O mesocarpo é parenquimático podendo ser subdividido em três regiões distintas: mesocarpo externo, médio e interno (Figura 2.5 1). O mesocarpo externo (Figura 2.5 2-3) está constituído de poucas camadas de células, pequenas, levemente alongadas tangencialmente, com paredes finas, poucos espaços intercelulares, podendo apresentar idioblastos com substâncias fenólicas (Figura 2.5 3). O mesocarpo médio (Figura 2.5 1) apresenta vários extratos de células grandes, que vão mudando de forma, de ovais arredondadas (Figura 2.5 2) para cilíndricas, alongadas no sentido radial (Figura 2.5 5), apresentam muitos idioblastos com compostos fenólicos (Figura 2.5 6). Nesta região ocorrem os feixes vasculares colaterais (Figura 2.5 9), nele podemos identificar proto e metaxilema e entre xilema e floema ocorre região meristemática semelhante ao câmbio.

As substâncias fenólicas representam a classe mais comum de metabólitos secundários das plantas e sua concentração, muitas vezes alta, confere vantagem seletiva, pois inibe a presença de herbívoros e patógenos (McKEY et al., 1978). Isso ocorre principalmente porque os taninos reduzem a digestibilidade dos tecidos das plantas minimizando perdas para os herbívoros e patógenos (HOWE; WESTLEY, 1988). As substâncias fenólicas também podem atrair insetos, funcionar como sinais entre plantas (alelopatia) e simbiotas (bactéria nitrificante) ou organismos patógenos e ainda podem proteger a planta contra o estresse

abiótico como a poluição e a radiação UV-B (HUTZLER et al., 1998). Segundo Bengoechea et al. (1997) e Beckman (2000), a distribuição dos compostos fenólicos nos tecidos vegetais pode ser celular ou subcelular, não sendo uniforme. Os fenólicos insolúveis são encontrados na parede celular, enquanto, que os compostos fenólicos solúveis estão nos vacúolos celulares.

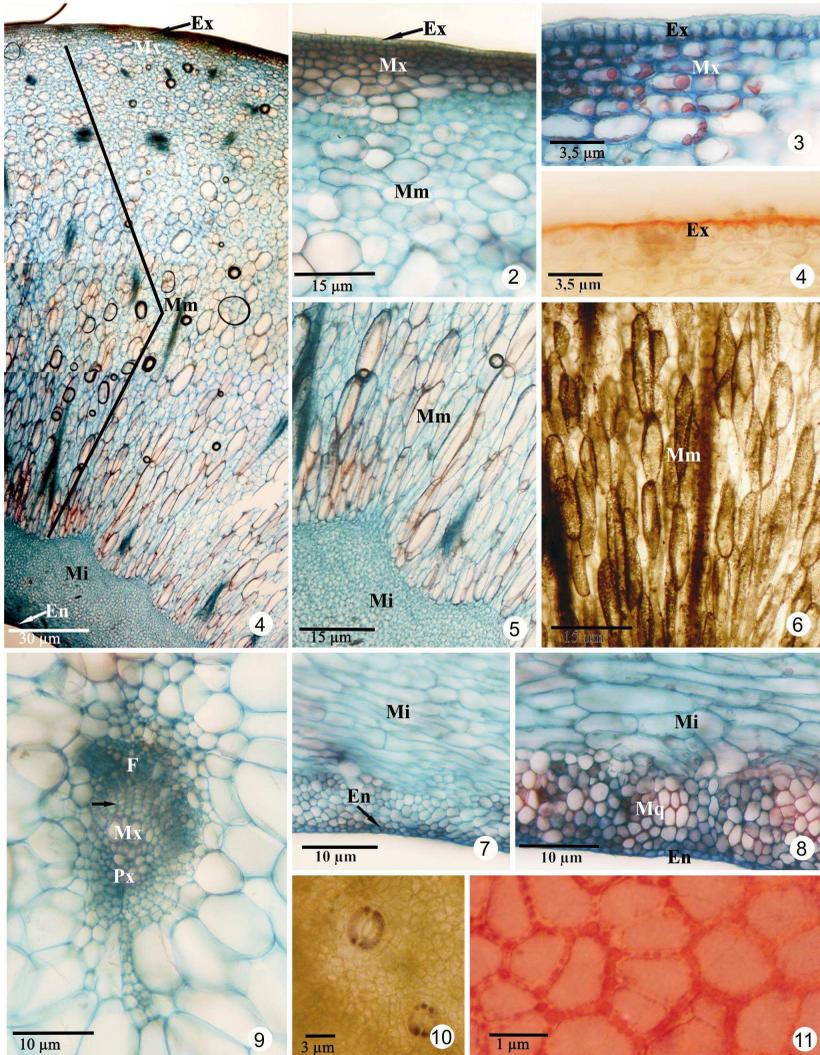


Figura 2.5 Microscopia ótica, 1-11. Pericarpo de *Prunus salicina* Hindl. cv. Harry Pickstone, 45 dias após a floração e 1-9. Secções transversais. 1. Observam-se exocarpo, mesocarpo externo, médio, interno e endocarpo. 2. Detalhe do exocarpo, mesocarpo externo e mesocarpo médio com células ovais arredondadas. 3. Observam-se células do exocarpo e compostos fenólicos em células do mesocarpo externo. 4. Em detalhe, membrana cuticular nas células do exocarpo. 5. Detalhe das células alongadas radialmente do mesocarpo médio e mesocarpo interno. 6. Idioblastos com compostos fenólicos no mesocarpo médio. 7-8. Mesocarpo interno e exocarpo. No mesocarpo interno observam-se células alongadas no sentido tangencial e camadas celulares mais internas em processo de lignificação formando um mesocarpo esclerenquimático. 9. Feixe vascular colateral no mesocarpo médio; com região meristemática semelhante ao câmbio vascular (seta). 10-11. Vista frontal das células do exocarpo, observam-se paredes celulares retas e complexos estomáticos. Ex – exocarpo; Mx – mesocarpo externo; Mm – mesocarpo médio; Mi – mesocarpo interno; Mq – mesocarpo esclerenquimático; En – endocarpo; Px – protoxilema; Mx – metaxilema; F – floema.

O mesocarpo interno (Figura 2.5 1) também apresenta vários extratos celulares. As células mais externas são arredondadas (Figura 2.5 6), em seguida ocorrem algumas camadas de células alongadas tangencialmente, semelhante a um meristema (Figura 2.5 7-8) e por último, mais internamente, células arredondadas se esclerificam posteriormente (Figura 2.5 7-8).

O endocarpo é unisseriado, as células são pequenas e as paredes finas (Figura 2.5 7-8). As drupas assim se classificam por apresentar tecido esclerificado que envolve a semente. Esse esclerênquima pode ser formado por fibras e/ou esclereídes, geralmente lignificadas. Os resultados encontrados condizem com outras espécies da família que apresentam o mesmo tipo de fruto (STERLING 1953; TUKEY; YOUNG, 1939).

4.2 Avaliação das características dos frutos de raleio

Os frutos de raleio, conforme estudados no presente trabalho, ainda não foram alvo de pesquisas anteriores, não havendo dados comparativos publicados até a presente data. Portanto, para as discussões, os resultados foram comparados com aqueles publicados para frutas como acerola, carambola, polpa e casca de maracujá, polpa

de morango e polpa de banana verde, quanto aos teores de proteínas, cinzas, extrato etéreo, umidade, pH, acidez e minerais.

A comparação entre os frutos de raleio e os dados publicados para outras frutas normalmente de consumo *in natura* ou sucos, pode acarretar significativas diferenças, pois segundo Potter (1968) citado por Oliveira et al. (1989), a composição química e as propriedades físicas dos frutos variam não somente com a cultivar botânica, mas devido às condições de cultivo, tipo de solo, adubações e, também, o estágio de maturação.

4.3 Avaliação das características físicas dos frutos de raleio

Com a finalidade de comparar a forma física dos frutos de raleio com os frutos adultos, a Tabela 2.1 ilustra os valores médios obtidos para peso e diâmetro maior e menor, longitudinal e transversal, respectivamente. Cada ameixa pronta para colheita apresenta diâmetro em média de 4,77 a 6,0 cm e pesa 52 a 73,66 gramas, podendo variar conforme as condições de mercado e cultivar (KLUGE et al., 1995; ILHA et al., 1999).

Tabela 2.1 Valores médios de peso (g) e diâmetro (cm) dos frutos de raleio.

Parâmetros	Pomares*				Média
	A	B	C	D	
Peso médio (g)	10,37 ± 2,55 ^b	7,53 ± 2,07 ^a	6,93 ± 1,27 ^a	6,42 ± 1,71 ^a	7,81 ± 1,76
Diâmetro médio (cm) D>	3,02 ± 0,30 ^b	2,74 ± 0,32 ^a	2,61 ± 0,13 ^a	2,51 ± 0,35 ^b	2,72 ± 0,22
Diâmetro médio (cm) d<	2,32 ± 0,25 ^b	1,98 ± 0,20 ^a	1,95 ± 0,19 ^a	1,95 ± 0,28 ^a	2,05 ± 0,18

*Foram avaliados vinte frutos de cada pomar.

Valores médios na mesma linha seguidos por letras diferentes são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

Os resultados das características físicas apresentam peso médio dos frutos de raleio correspondente a aproximadamente 15 % do peso das frutas no ponto de colheita. Se considerarmos a produção média anual de ameixas no Município de Frei Rogério, em 150 toneladas (SEBRAE, 2005), pode-se afirmar que ocorre um desperdício de 22,5 toneladas por safra. Este volume de material é tratado como resíduo, havendo investimento para a sua remoção. A projeção das perdas do raleio para a produção catarinense de ameixa, de 32.000 toneladas, resulta em 4.800 toneladas de um material ainda desconhecido.

A identificação do potencial tecnológico poderá converter os frutos de raleio de resíduos a matérias-primas. Esta massa pode ser inexpressiva por representar apenas as ameixas de raleio catarinenses, no entanto novas descobertas sobre os frutos de raleio poderão representar perspectivas para o emprego de outros frutos de raleio ainda não estudados.

4.4 Composição química dos frutos de raleio

Não há trabalhos visando a valorização dos frutos de raleio da ameixeira como matéria prima, no entanto, devido à intensa atividade metabólica do fruto em formação, é esperada a ocorrência de compostos típicos do processo bioquímico, onde há uma atividade enzimática característica para o desenvolvimento da fruta, que requer mecanismos fisiológicos tanto de defesa quanto de produção de compostos químicos de síntese celular.

Segundo Righetto (2003) não é comum o uso de frutas não maduras para consumo, principalmente devido ao sabor desagradável; porém os frutos verdes podem representar uma nova alternativa de obtenção de compostos químicos.

A composição química dos frutos de raleio da ameixeira (*Prunus salicina* cv. Harry Pickstone) está apresentada na Tabela 2.2.

O teor de umidade detectado nas amostras demonstrou diferença significativa ($p < 0,05$) entre os pomares; os teores de cinzas e carboidratos apresentaram diferenças significativas somente entre o pomar A e os demais pomares. Não houve diferença significativa ($p > 0,05$) para os teores de extrato etéreo, proteínas e vitamina C.

Tabela 2.2 Composição química dos frutos de raleio em diferentes pomares (g/100g)* e (mg/100g)** em base peso seco.

Composição	Pomar A	Pomar B	Pomar C	Pomar D
	Média ±Desvio Padrão			
Umidade	91,30 ± 0,12 ^a	89,86 ± 0,19 ^b	89,72 ± 0,12 ^{bc}	89,33 ± 0,19 ^c
Cinzas totais*	5,00 ± 0,16 ^a	3,89 ± 0,18 ^b	3,79 ± 0,24 ^b	3,97 ± 0,35 ^b
Extrato Etéreo*	1,32 ± 0,05 ^a	1,58 ± 0,47 ^a	1,83 ± 0,04 ^a	1,59 ± 0,44 ^a
Proteína* (N x 6,25)	1,57 ± 0,10 ^a	1,39 ± 0,04 ^a	1,43 ± 0,20 ^a	1,58 ± 0,04 ^a
Carboidratos Totais¹	0,79 ± 0,14 ^a	3,24 ± 0,58 ^b	3,21 ± 0,22 ^b	3,51 ± 0,35 ^b
Vitamina C **	1,84 ± 0,16 ^a	1,57 ± 0,52 ^a	1,90 ± 0,10 ^a	1,77 ± 0,21 ^a

Valores médios na mesma linha, seguidos por letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

¹ calculado por diferença em relação à média.

A maioria das frutas possui elevado teor de umidade e baixo teor de proteínas e extrato etéreo. Os teores de umidade geralmente são superiores a 70 %, conteúdo protéico inferior a 3,5 % e lipídico menor que 0,5 % (POTTER, 1968, citado por OLIVEIRA et al., 1989).

As amostras de ameixas de raleio apresentaram valores de umidade (89,33 a 91,30 %) e proteínas (1,39 a 1,58 %), sendo compatíveis aos teores de umidade referidos para frutas.

De acordo com Mitchel et al. (1978) a maioria dos vegetais e frutas contém menos de 1 % de gordura, com exceção de abacates e azeitonas. Porém, os frutos de raleio apresentaram valores acima da média (1,32 a 1,83 %), mas inferiores aos determinados em carambolas, que possuem teor de extrato etéreo em torno de 6,8 % (OLIVEIRA et al., 1989) e aos observados para polpa de morango de 2,1 % (OZCAN et al., 2006). As amostras dos frutos de raleio analisadas, representam todas as partes da ameixa, embora a semente não tenha sido formada, neste estágio de maturação, o material analisado tende a possuir mais lipídeo do que a polpa da maioria das frutas.

Os teores de proteína dos frutos de raleio foram superiores aos de carambolas, cujo teor é de 0,43 % (OLIVEIRA et al., 1989) e

inferiores, quando comparados à polpa de morango (3,36 %) (OZCAN et al., 2006).

No que se refere aos valores de cinzas, os resultados indicam a presença de quantidades expressivas de minerais, como pode ser observado na Tabela 2.3.

Os teores de cinzas dos frutos de raleio variam de 3,79 a 5,00 %, sendo superiores aos valores de carambolas, cujo teor é de 0,40 % (OLIVEIRA et al., 1989) e, também, aos da polpa de morango de 2,82 % (OZCAN et al., 2006). Segundo Córdova et al. (2005) o teor de cinzas na casca de maracujá amarelo foi de 0,94 % e, 0,40 % na polpa da fruta *in natura*. Os teores de cinzas das ameixas de raleio possivelmente estão relacionados à característica do fruto, uma vez que o material em formação exige a presença de metais reguladores do processo metabólico. Existe, portanto, a necessidade de maior investigação sobre a natureza destes metais, estando estes relacionados com a função de co-fatores, bem como, em sistemas hormonais da planta.

O conteúdo de fibras alimentares detectados de 4,74 g/100g do *pool* dos quatro pomares foi superior ao encontrado por Oliveira et al. (1989) em polpa de carambolas de 0,56 g/100g e em polpa de banana verde de 0,10 g/100g (IZIDORO et al., 2008), indicando, portanto, a necessidade de caracterização das fibras, já que estas exercem uma função importante na regulação do sistema gastrointestinal, redução dos níveis de colesterol e triglicérides e, também de doenças crônicas degenerativas (NAWIRSKA; KWASNIEWSKA, 2005).

A vitamina C ocorre amplamente nos tecidos de plantas, porém ainda com função desconhecida, podendo ser sintetizada por quase todos os mamíferos, exceto primatas, porco da índia e alguns morcegos vegetarianos. É uma das vitaminas de mais fácil determinação analítica, porém de baixa estabilidade, está presente em frutas, legumes, cereais, podendo ocorrer perdas no processamento, cozimento ou estocagem (COULTATE, 2004).

O baixo valor comercial desta vitamina e sua aceitabilidade como nutriente, torna o ácido ascórbico um valioso aditivo alimentar, uma vez que apresenta alta atividade antioxidante (COULTATE, 2004).

A vitamina C nos frutos de raleio apresentou baixa concentração, valores inferiores a 2 mg/100g de polpa (base peso seco), valores relativamente baixos como fonte de vitamina C, considerando que a ingestão diária recomendada (IDR) para um adulto é de 45 mg (BRASIL, 2005).

Estes valores podem ser justificados pelo estágio de maturação dos frutos, aliado às condições climáticas, uma vez que a formação do ácido ascórbico está relacionada à intensidade de radiação solar (EMBRAPA, 2009).

Ito et al. (1990) citado por Righetto (2003) constataram que o conteúdo de vitamina C decresce com a maturação do fruto, o que demonstra que o reduzido teor de vitamina C encontrado nos frutos de raleio podem ter sofrido perdas durante o transporte (campo – laboratório), armazenamento em câmara fria e nos processos de preparo de amostra, trituração e/ou cortes, congelamento e liofilização.

Em frutos de acerola verde já foram encontrados valores de 2150 a 3200 mg/100g. Resultados similares também foram reportados por Carvalho e Manica (1994), onde frutos verdes apresentavam 3096 mg/100g e caíam para 1201 mg/100g quando maduros.

4.5 Determinação de minerais em frutos de raleio

Os elementos minerais são importantes para a nutrição humana e de outros mamíferos, desempenhando funções específicas no organismo (HARPER et al. 1982; FRANCO, 1998). Os elementos minerais analisados na presente pesquisa são reconhecidos como essenciais e comumente divididos entre macromelementos (Ca, K, Na e Mg); microelementos de acordo com Sgabieri (1987) e, segundo Favier (1991), oligoelementos (Fe, Cu, Mn e Zn).

Tabela 2.3 Conteúdo médio de minerais em mg/100g nos frutos de raleio da ameixa (*Prunus salicina* cv. Harry Pickstone).

Elementos	Pomar A	Pomar B	Pomar C	Pomar D
	Média ± Desvio Padrão			
Sódio	198,17 ± 0,003 ^a	154,64 ± 0,005 ^b	162,70 ± 0,006 ^b	159,93 ± 0,003 ^b
Potássio	163,99 ± 0,008 ^a	109,32 ± 0,008 ^b	130,89 ± 0,014 ^b	134,88 ± 0,008 ^{ab}
Cálcio	0,09 ± 0,002 ^a	0,08 ± 0,004 ^a	0,08 ± 0,002 ^a	0,10 ± 0,003 ^a
Magnésio	0,12 ± 0,013 ^{ba}	0,13 ± 0,010 ^a	0,12 ± 0,077 ^{ab}	0,10 ± 0,068 ^a
Cobre	0,37 ± 0,001 ^a	0,28 ± 0,004 ^a	0,12 ± 0,005 ^a	0,29 ± 0,002 ^a
Ferro	2,36 ± 0,001 ^b	2,42 ± 0,001 ^b	2,18 ± 0,001 ^b	2,72 ± 0,001 ^a
Manganês	1765,47 ± 0,006 ^a	1617,86 ± 0,08 ^a	1556,22 ± 0,04 ^{bc}	1475,95 ± 0,04 ^c
Zinco	2,41 ± 0,002 ^a	2,03 ± 0,002 ^{ab}	1,82 ± 0,002 ^{ab}	1,35 ± 0,002 ^b

Valores médios na mesma linha seguidos por letras diferentes são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

Os valores foram convertidos para base peso seco.

Os minerais avaliados em maior teor foram: manganês, variando de 1475,95 a 1765,47 mg/100g, essencial na formação óssea, no metabolismo de carboidratos e colesterol. O sódio com valores entre 154,64 a 198,17 mg/100g, cuja função está relacionada à manutenção do equilíbrio hídrico e ácido-básico, transmissão dos impulsos nervosos e estímulo muscular. E, finalmente, o potássio com valores de 109,32 a 163,99 mg/100g, sua interação e proporção estão diretamente relacionadas à transmissão de impulsos nervosos e neurais (COZZOLINO, 2007).

Os teores de cálcio encontrados para os quatro pomares A, B, C e D variaram de 0,08 a 0,10 mg/100g, semelhantes aos encontrados para frutos de acerola (0,13 mg/100g) segundo (BRUNINI et al. 2004) e subprodutos de goiaba (0,15 mg/100g) (JUNIOR et al. 2006), porém, inferiores quando comparados ao abacaxi (0,47mg/100g), maracujá

(0,42 mg/100g) e melão (0,56 mg/100g) de acordo com Junior (2006). Os teores de cálcio obtidos por Oliveira et al. (1989), para carambolas foram de 22,6 mg/100g. Em frutos de amora foi de 139mg/100g (ERCISLI, 2007) e em polpa de morango foi 495,90 mg/100g (OZCAN et al., 2006).

Cabe ressaltar que, a importância do cálcio está diretamente ligada à formação de ossos e dentes, constituintes do sangue e fluido extracelular, músculos e outros tecidos, além de ser atuante na atividade enzimática e formação de importantes macromoléculas (COZZOLINO, 2007).

O conteúdo de ferro determinado em frutos de raleio foi de 2,18 a 2,72 mg/100g. A deficiência de ferro no organismo caracteriza uma condição patológica de alta severidade conhecida como anemia, uma vez que a principal função deste mineral é o transporte de oxigênio através da hemoglobina nos eritrócitos e da mioglobina nas células musculares (COZZOLINO, 2007). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) estas deficiências na idade infantil, causam alterações no desenvolvimento mental, apatia, irritabilidade, redução da capacidade de concentração e aprendizado (WHO, 2000). Os valores de ferro obtidos neste estudo foram superiores aqueles avaliados por Oliveira et al. (1989) em carambola (0,44 mg/100g) e em polpa de morango com 1,21mg/100g (OZCAN et al., 2006), entretanto, foi inferior ao fruto de amora que apresentou 4,3 mg/100g (ERCISLI; OZCAN, 2006) e a frutos de acerola (33,24 mg/100g) de acordo com Brunini et al. (2004).

Os valores de sódio variaram de 154,64 a 198,17 mg/100g, sendo superiores à polpa de morango (70,12 mg/100g), segundo Ozcan et al. (2006) e ao fruto de amora (60 mg/100g) como avaliada por Ercisli (2007) e Ozcan (2006). Este mineral quando associado ao potássio regulariza o funcionamento do sistema muscular e os batimentos cardíacos (FRANCO, 1998).

Os frutos de raleio dos diferentes pomares apresentaram teores de potássio e magnésio de 109,32 a 163,99 mg/100g e 0,10 a 0,13 mg/100g, respectivamente. O teor de potássio mostrou-se maior que aquele determinado para acerola (1,85 mg/100g) determinado por Brunini et al. (2004). Potássio e magnésio, avaliados na ameixa de raleio, foram inferiores aos teores destes minerais na polpa de morango e fruto da amora (OZCAN, 2006; ERCISLI, 2007).

Os teores de cobre das ameixas de raleio de diferentes pomares ficaram entre 0,12 e 0,37 mg/100g, dos quais o pomar C apresentou o menor valor e os pomares A, B e D foram semelhantes. O teor de cobre mostrou-se superior aos obtidos em polpa de morango (0,16 mg/100g)

determinado por Ozcan et al. (2006) e, inferior ao conteúdo de cobre de frutos de amora (0,40 mg/100g) e acerola (1,48 mg/100g) obtidos por Ercisli (2007) e Ozcan (2006).

Os valores para manganês obtidos para os frutos de raleio foram de 1475,95 a 1765,47 mg/100g. O manganês e o zinco são minerais que atuam como ativadores essenciais em uma série de reações metabólicas catalisadas por enzimas, sendo, portanto, elementos muito importantes para a reprodução e crescimento (BURTON, 1979, citado por ALMEIDA et al., 2002). Os resultados para manganês demonstraram teores superiores aos encontrados por Ozcan et al. (2006) em polpa de morango (0,44 mg/100g), em amora (4,0 mg/100g) (ERCISLI et al., 2006) e acerola (0,99 mg/100g) citado por Brunini (2004).

O conteúdo de zinco determinado em ameixas de raleio variou de 1,35 a 2,41 mg/100g. Estes valores mostraram-se superiores aqueles avaliados por Ozcan et al. (2006) em polpa de morango (0,80 mg/100g) e, semelhantes à amora e acerola com teores de zinco de 3,1 mg/100g (ERCISLI et al., 2006) e 4,98 mg/100g (BRUNINI, 2004), respectivamente.

4.6 Determinação de pH, acidez titulável e sólidos solúveis (°Brix) em frutos de raleio

Os resultados de pH, acidez e sólidos solúveis para os frutos de raleio da ameixeira (*Prunus salicina* cv. Harry Pickstone) estão apresentados na Tabela 2.4.

Quanto ao pH, os pomares apresentaram valores baixos, relativamente próximos, variando entre 3,40 a 3,49, assemelhando-se aos valores encontrados para carambola (3,33) segundo Oliveira et al. (1989), acerolas (2,39 e 4,0) (BRUNINI et al., 2004) e inferiores ao da polpa de banana verde, em torno de 5,20 (IZIDORO et al., 2008).

Tabela 2.4 Valores de pH, acidez e Brix das amostras de ameixa de raleio (*Prunus salicina* cv. Harry Pickstone).

Determinações	Pomares			
	A	B	C	D
	Média ± desvio padrão			
pH	3,40 ± 0,01 ^b	3,49 ± 0,04 ^a	3,46 ± 0,01 ^{ab}	3,49 ± 0,01 ^a
Acidez (NaOH N/100g)	22,50 ± 0,33 ^a	22,53 ± 0,03 ^a	23,22 ± 0,23 ^a	23,31 ± 0,68 ^a
Acidez em ácido málico (g/100g) *	1,51	1,51	1,56	1,56
°Brix	6,00	6,00	6,00	6,00

Valores médios na mesma linha seguidos por letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

* valores de referência da literatura.

A acidez titulável e os teores de sólidos solúveis foram estatisticamente semelhantes para todos os pomares.

O teor de sólidos solúveis (°Brix) para todos os pomares foi de 6,00, valor próximo aos determinados por outros autores para polpa de carambola (5,1 a 9,9) (WAGNER et al., 1975 citado por OLIVEIRA et al., 1989), polpa de acerola de 5,6 a 8,22 (BRUNINI et al., 2004) e polpa de banana verde de 5,15 (IZIDORO et al., 2008). Os valores de °Brix para frutos de ameixa mandura da mesma espécie, *Prunus salicina* cv. Reubennel estão em torno de 15.

O alto valor da acidez sugere a presença de um conjunto de ácidos orgânicos da fruta de raleio, que no método titulométrico foram registrados como presentes em 100 g de amostra capazes de neutralizar a solução de hidróxido de sódio 1 N. Este parâmetro físico-químico possui muita importância na identificação do material. Os valores obtidos para pH e acidez sugerem estudos para investigação de ácidos orgânicos. O interesse nestes estudos deve-se aos valores encontrados e a possibilidade de utilização destes ácidos na própria matriz vegetal,

assim como extraído, se for demonstrada viabilidade técnica e econômica.

Os ácidos orgânicos constituem os principais aditivos adicionados em derivados de frutas e de acordo com suas especificidades, são amplamente utilizados na indústria de alimentos como agentes de processamento, para controlar a alcalinidade de muitos produtos, podendo agir como tampões ou simplesmente como agentes neutralizantes (ácido láctico); conservantes, podem atuar desde agentes antimicrobianos até antioxidantes (propionato de sódio ou cálcio e benzoato de sódio). Esses ácidos tornaram-se freqüentes, não apenas na indústria de alimentos, mas também na indústria farmacêutica e de cosméticos, nas quais alguns ácidos têm sido utilizados como constituintes de cremes de rejuvenescimento facial, tratamento de acne, pele fotoenvelhecida, pigmentação e rugas finas, fazendo-se uso do ácido glicólico, que age como esfoliante da pele, promovendo a escamação superficial e ativação de mecanismos biológicos que estimulam a renovação e o crescimento celular (FRANCO, 1998).

Expressando os resultados obtidos em acidez total titulável (g/100g de ácido málico), os valores encontrados estão acima daqueles determinados para ameixas recém-colhidas em torno de 1 g/100g (KLUGE et al., 1995) e, também, para banana madura, com 0,024g/100g (SALLES; NETO; GUSMÃO, 2006) e para a maçã com 0,022g/100g de acordo com Paganini et al. (2004).

A adição de acidulantes em alimentos, em geral obedece a uma dosagem máxima de 200 mg/kg (ANVISA, 2008). Os valores médios de 1,54 g/100g representam 77 vezes a quantidade máxima indicada como acidulante, destacando sua importância e o potencial para futuros trabalhos, a fim de avaliar o valor dos frutos de raleio como acidulantes naturais para alimentos, desde que todos os estudos de segurança alimentar sejam contemplados, devido ao caráter inovador desta matéria prima.

5 CONCLUSÕES

Estudando as características morfológicas das estruturas celulares das ameixas de raleio, foi possível observar a presença de compostos fenólicos, lipídeos e amido. As seções transversais, mostraram a presença de material lipídico na epiderme (casca) dos frutos, possivelmente como cutina e suberina e também na região do meristema, nos espaços e paredes intracelulares. Nas seções dos frutos, no mesocarpo, observa-se uma grande concentração de idioblastos contendo compostos fenólicos. Estes resultados sugerem uma investigação detalhada, para se obter as quantidades e a identificação destes compostos presentes nos frutos de raleio, considerados resíduos nos pomares e, assim, destiná-los a uma aplicação efetiva, para indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias, sugerindo a utilização desta nova matéria prima.

Os frutos de ameixa verde, obtidos através da prática de raleio manual, são potenciais matérias-primas por serem geradas em grandes quantidades a cada safra e por apresentarem componetes químicos de interesse.

A composição química demonstrou valores protéicos semelhantes ao de frutas maduras prontas para o consumo, e consideráveis valores de extrato etéreo, indicando o interesse na caracterização química, inclusive óleos essenciais, mesmo que apresentando valores de rendimentos reduzidos. Os teores de cinzas elevados foram atribuídos à presença de elementos minerais essenciais como $Mn > Na > K > Zn > Fe > Cu > Mg > Ca$, porém estudos mais criteriosos devem ser efetuados com o objetivo de avaliar suas biodisponibilidades, caso venham a ser direcionados para ingestão humana ou animal.

Os valores de baixo pH e acidez indicam a presença de ácidos orgânicos, o que justifica futuros estudos para a identificação química, visando aplicação em produtos com valor agregado, com destaque para a elevada acidez, com perspectivas como acidulante, conservante ou antioxidante natural, sendo necessários ensaios comparativos entre os derivados dos frutos de raleio e os aditivos mais utilizados na indústria de alimentos, como acidulantes e conservantes.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. M. B.; LOPES, M. F. G.; NOGUEIRA, C. M. D.; MAGALHAES, C. E. C.; MORAIS, N. M. T. Determinação de nutrientes minerais em plantas medicinais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 22, n. 1, p. 94-97. Janeiro/abril. 2002.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Normas para dosagem de aditivos. 2008. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos.htm>. Acesso em 22/01/2009.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis of the AOAC**. 18 th ed. Gaithersburg, M.D, USA, 2005.
- BAZORI, K.; ROBBINS, C. R. Some fruits of Hawaii: Their composition, nutritive value and use in tested recipes. **Hawaii Agr. Exp. Sta. Bull.** (77), 1936.
- BECKMAN, C. H. Phenolics-storing cells: keys to programmed cell death and periderm formation in disease resistance and ingeneral defence responses in plants? **Physiological and Molecular Plant Pathology**, v. 57, p. 101-110, 2000.
- BENGOECHEA, A. J.; SANCHO, B.; BARTOLOMÉ, I.; ESTRELLA, C.; GÓMEZ-CORDOVÉS, T.; Hernandez, M. T. Phenolic composition of industrially manufactured purees and concentrates from peach and apple fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v. 52, 4071-4075, 1997.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Brasília, 23 de setembro de 2005. Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico sobre ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais, diário Oficial da União, Poder Executivo.
- BRUNINI, M. A; MACEDO, N. B; COELHO, C. V.; SIQUEIRA, G. F. Caracterização física e química de acerolas provenientes de diferentes regiões de cultivo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 3, p.486-489, 2004.
- CARVALHO, R. I. N.; MANICA, I. Influência de estágios de maturação e condições de armazenamento na conservação da acerola (*Malpighia glabra* L.) **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 29, n. 5, p. 677 – 680, 1994.
- CÓRDOVA, K. R.V.; GAMA, T. M. M. T. B.; WINTER, C. M. G.; NETO, G. K.; FREITAS, R.J.S. Características físico-químicas da casca

do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Flavicarpa Degener) obtida por secagem. **Boletim CEPA**, Curitiba, v. 23, n. 2, p. 221-230, janeiro/junho. 2005.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. 2. Edição atualizada e ampliada. – Barueri, SP: Manole, p. 992, 2007.

DEGÁSPARI, C. H., WASZCZYNSKY, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 5, n.1, p. 33-40. 2004.

DUCROQUET, J. P. H. J; MONDIN, V. P. **Cadeia Produtiva de Pêssego e Ameixa (Versão Preliminar)**. EPAGRI S.A. Videira, 1995. Conversa pessoal, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA, **A cultura do Pessegueiro**, 1984.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA S/A (EPAGRI). **Normas Técnicas para o cultivo de ameixeira em Santa Catarina**. Florianópolis, 1992. 32p. (Epagri. Sistemas de Produção, 220).

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA S/A (EPAGRI). **Frutas de clima Temperado: situação da safra 1999/2000 e previsão da safra 2000/2001**. Videira: Epagri, 2001. 21p.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA S.A. (EPAGRI). **Frutas de Clima Temperado. Situação da Safra 2006/2007 – Previsão da Safra 2007/2008**. Elaboração: Gerência Regional de Videira. Dezembro, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Sistema de Produção. Disponível em: http://www.cpatas.embrapa.br/sistema_producao/spmanga/clima.htm. Acesso dia: 21/01/09.

ERCISLI, S; ORHAN, E. Chemical composition of White (*Morus Alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. **Food Chemistry**. v. 103, p.1380-1384, 2007.

ESAU, KATHERINE. **Anatomia das Plantas com Sementes**. Ed. Edgard Blucher Ltda. p. 293

FAUST, M. **Physiology of Temperate Zone Fruit Trees**. New York: J. Wiley, p. 338, 1989.

FAVIER, A. Les oligoelements en nutrition humaine. In: CHAPPUIS, P. (Ed) **Les Oligoelements en Medicine et Biologic**. Paris: Editions Medicales Internationales, Cap. 3, p.41-74, 1991.

- FOOD AND AGRICULTURE ORGANISATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **Yearbook - FAO Yearbook** - Production 2003 - FAO Statistic Series n° 177, v. 57, march, 2005.
- FONFRIA, A. **Ameixa, Cereja, Damasco e Pêssego – Técnicas avançadas de desbaste, anelamento e fitoreguladores na produção de frutos de primeira qualidade**, Porto Alegre, Cinco Continentes, p. 91, 1999.
- FRANCO, F. **Tabela de Composição de Alimentos** 9ª ed., Atheneu, São Paulo. 1998.
- HARPER, H. A.; RODWELF, V. W.; MAYES, R. A. **Manual de Química Fisiológica**. 5ª ed., Atheneu, São Paulo. 1982.
- HOWE, H.F. & WESTLEY, L.C. 1988. **Ecological Relationships of Plants and Animals**. Oxford Universty Press, New York.
- HUTZLER, P.; FISCHBACH, R.; WERNER H.; JUNGBLUT T.P.; REUBER, S.; SCHMITZ, R.; VEIT, M.; WEISSENBOCK, G. & SCHNITZLER, J. 1998. Tissue localization of phenolic compounds in plants by confocal laser scanning microscopy. **Journal of Experimental Botany**, v. 49, p. 953-965.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. MUNICÍPIOS BRASILEIROS. 2005. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php> em 18 de agosto de 2006).
- JOHANSEN, D. A. **Plant Microtechnique**. McGraw-Hill, New York. 1940.
- ILHA, L. L; MARODIN, J. A. B; SEIBERT, E.; BARRADAS, C. I. N. Efeito do raleio e do anelamento do tronco no crescimento, produção e qualidade da ameixeira japonesa. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.34, n.12, p. 2211-2217, dez. 1999.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3 ed. São Paulo, p. 533, 1985.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 5 ed. Brasília, p.1015, 2005.
- IZIDORO, D. R.; SCHEER, A. P.; SIERAKOWSKI, M. R.; HAMINIUK, C. W. I. Influence of green banana pulp on the rheological behaviour and chemical characteristic of emulsions (mayonnaises). **LWT**, v. 41, p. 1018-1028, 2008.
- JUDD, W. S.; CAMPBELL, C. S.; KELLONG, E. A.; STEVENS, P. F. **Plant Systematics. A Phylogenetic Approach**. Sunderland, Sinauer Associates, 3 ed., p. 611, 1999.
- JÚNIOR, J. E. L.; COSTA, J. M. C.; NEIVA, J. N. M.; RODRIGUEZ, N. M. Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do

- processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal. **Revista Ciência Agronômica**, v.37, n.1, p.70-76, 2006.
- KLUGE, R. A.; HOFFMANN, A.; NACHTIGAL, J. C.; BILHALVA, A. B. Qualidade de ameixas (*Prunus salicina*, Lindl.) 'Reubennel' após armazenamento refrigerado. **Scientia Agrícola**, v. 52, n. 3, p. 476 - 481, 1995.
- KRAUS, J. E.; ARDUIN, M. **Manual Básico de Métodos em Morfologia Vegetal**. Editora Universidade Rural do Rio de Janeiro, 1997.
- MARTÍN, F. R.; SOLER-RIVAS, C.; GARCÍA, O. B.; CASTILLO, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. By-products from different citrus process as a source of customized functional fibres. **Food Chemistry**, v.100, p.736-741, 2007.
- MCKEY, D.; WATERMAN, P.G.; GARTLAN, J.S. & STRUHSAKER, T.T. 1978. Phenolic content of vegetation in two African rais forests: ecological implications. **Science**, v. 202, p. 61-63.
- MITCHELL, H. S.; RYNBERGEN, H. J.; ANDERSON, L. e DIBBLE, M. V. **Nutrição**. 16 ed. Rio de Janeiro, Interamericana, p. 567, 1978.
- NAWIRSKA, A., KWASNIEWSKA, M. Dietary fiber fractions from fruit and vegetable processing waste. **Food Chemistry**, v. 91, p.221-225, 2005.
- OLIVARES, A. B.; MARTINEZ, C.; ROS, G. L. MARTÍN, F. R. Influence of the design a product on in vitro mineral availability of homogenized weaning foods. **Food Science and Engineering Technologies**, v. 2, p. 181-187, 2001.
- OLIVEIRA, M. N.; MAIA, G. A.; GUEDES, Z. B. L.; GUIMARAES, A. C. L.; FIGUEIREDO, R.W. Características químicas e físico-químicas da carambola *Averrhoa carambola* L. **Ciência Agronômica**. Fortaleza, n. 20, p. 129-133, 1989.
- OZCAN, M. M.; HACISEFEROGULLARI, H. The strawberry (*Arbutus unedo* L.) fruits: Chemical composition, physical properties and mineral contents. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1022-1028, 2006.
- PAGANINI, C.; NOGUEIRA, A.; DENARDI, F.; WOSIACKI, G. Análise de aptidão industrial de seis cultivares de maçãs, considerando suas avaliações físico-químicas (dados da safra 2001/2002). **Ciência Agrotécnica**. Lavras, v. 28, n.6, p.1336-1343, 2004.
- RIGHETTO, A. M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. In: Tese (Doutorado em Ciência da Nutrição). Universidade de Campinas, Campinas – SP. 2003.

SALLES, J. R. J.; NETO, J. A. M.; GUSMÃO, L. L. Qualidade da banana “Pacovan” comercializada no período maio-outubro de 2003 em São Luis - MA. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**. Uruguaiana, v.13, n. 2, p.90-96, 2006.

SEBRAE. **Estudo de viabilidade técnica e econômica para a valorização da ameixa (*Prunus salicina* Lind) no Município de Frei Rogério – SC**. Relatório SEBRAETEC, p. 53, Florianópolis, setembro de 2005.

SGABIERI, W. C. **Alimentação e nutrição: Fator de saúde e desenvolvimento**. Unicamp/Almed. Campinas - São Paulo, 1987.

SOUZA, L. A. **Anatomia do Fruto e da Semente**. Ed. UEPG, p. 200, 2006.

STEINBERG, E. **Ameixa**. Ed Parma Ltda, p, 64, 1990.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Global database on anemia and iron deficiency. Disponível em: [http:// www.who.int/nut/db-mdis](http://www.who.int/nut/db-mdis). 2000.

CAPÍTULO 3

**ANÁLISE DOS COMPOSTOS CAROTENOÍDICOS,
POLIFENÓLICOS E DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE
EXTRATOS DE FRUTOS DE RALEIO DA AMEIXEIRA (*Prunus
salicina*) cultivar Harry Pickstone**

Análise dos compostos carotenóidicos, polifenólicos e da atividade antioxidante de extratos de frutos de raleio da ameixeira (*prunus salicina*) cultivar Harry Pickstone

Resumo

Recentemente, está havendo um crescente interesse em pesquisas de biomassas vegetais, que possam conter compostos benéficos à saúde, atuando como proteção e/ou tratamento de muitas doenças. Estes efeitos são ou estão relacionados com os fitoquímicos, antioxidantes, incluindo vitaminas, (poli)fenóis, carotenóides, catequinas e antocianinas, presentes em quantidades e diversidade em frutas e vegetais. Os compostos fenólicos, sendo um dos maiores grupos de componentes dietéticos não essenciais, têm suas pesquisas justificadas por estarem associados à inibição de doenças crônicas degenerativas, como a aterosclerose e o câncer. A biodiversidade dos fenólicos pode estar relacionada com o seu potencial antioxidante. Os carotenóides, também exercem funções especiais para a saúde, relacionadas à visão (degeneração macular), carcinogênese, doenças coronarianas e doenças de pele, devido à sua ação antioxidante. Este estudo teve como objetivo determinar o perfil fitoquímico dos frutos de raleio de ameixa priorizando os compostos (poli)fenólicos, carotenóidicos, juntamente à ação destes como antioxidantes em extratos metanólico 80% e aquoso, através da inibição do radical (2,2 difenil-1-picrilhidrozil) DPPH. Os extratos com os maiores valores para (poli)fenóis totais foram submetidos à filtração em coluna SPE-C18, seguido de injeção em CLAE. Os carotenóides totais foram quantificados e também analisados por cromatografia líquida. O perfil cromatográfico dos compostos fenólicos permitiu identificar os seguintes ácidos, gálico, caféico, protocatecuico, siríngico, p-cumárico, vanílico e em maior concentração o ácido clorogênico, além dos compostos carotenóidicos, zeaxantina, β -caroteno, α -caroteno, com destaque para luteína com valor mais expressivo. Devido aos altos valores de (poli)fenóis totais, ácidos fenólicos, taninos e carotenóides, os frutos de raleio podem ser fonte promissora de um conjunto de metabólitos de reconhecida atividade antioxidante.

Palavras-Chaves: frutos de raleio, carotenóides, (poli)fenóis, taninos, atividade antioxidante, CLAE.

Analysis of the carotenoid and polyphenolic compounds and of the antioxidant activity of extracts from thinning discards from the plum trees *Prunus salicina* cv. Harry Pickstone

Abstract

Recently, there has been a growing interest in researches on vegetable biomasses, which can contain compounds that are beneficial to health, acting as protection against and/or treatment of many diseases. These effects are related with phytochemicals, antioxidants, including vitamins, polyphenol, carotene, catechin and anthocyanin found in good quantity and diversity in fruits and vegetables. Phenols are one of the largest groups of nonessential dietary compounds. Researches about phenols are justified because they ward off degenerative chronic diseases, such as atherosclerosis and cancer. The biodiversity of phenols can be related with their antioxidant potential. Carotenes also have special functions in our health, related to vision (macular degeneration), carcinogenesis, cardiovascular diseases, skin diseases, due to their antioxidant activity. The objective of this study was to quantify and to determine the phytochemical profile of the fruits from thinning, prioritizing polyphenol and carotene compounds together with their action as antioxidants in methanolic 80% and aqueous extracts, through the inhibition of the radical DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl). The extracts that obtained the highest values for total polyphenols were submitted to filtration through an SPE-C18 column, continuously injected into HPLC. The total carotenes were quantified and also analyzed through liquid chromatography. The chromatographic profile of the phenols allowed identifying the presence of the following acids: gallic, caffeic, protocatechuic, syringic, p -coumaric, vanillic and, in larger concentrations, chlorogenic acid, and also the carotenes zeaxanthin, β -carotene, α -carotene, with highlight on lutein, which has greater expressive value. Because of the high values of total polyphenols, phenolic acids, tannins and carotenes, the thinning discards can be a promising source of metabolites with acknowledged antioxidant activity.

Keywords: thinning discards, carotenes, polyphenolics, tannin, antioxidant activity, HPLC.

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, está havendo um grande interesse nos estudos de biomassas vegetais, que possam ter compostos benéficos à saúde, atuando como proteção e/ou tratamento de muitas doenças crônicas. Estes efeitos são ou estão relacionados com os fitoquímicos, antioxidantes, incluindo, vitaminas C e E, (poli)fenóis, carotenóides, catequinas e antocianinas (ZHAO, 2005; LAKO et al., 2007; PODSEDEK, 2007) presentes em quantidades e diversidade em frutas e vegetais (KAUR; KAPOOR, 2001). Estes fitoquímicos e vários outros compostos nitrogenados são conhecidos por sua bioatividade, que além de antioxidantes, agem como anti-fúngicos, antibacterianos e antivirais (DILLARD; GERMAN, 2000).

Pesquisas epidemiológicas têm demonstrado a associação entre o consumo de alimentos e bebidas ricos em compostos fenólicos e a prevenção de doenças, tais como câncer (STEINMETZ; POTTER, 1996 citados por MOREIRA; MANCINI - FILHO, 2004) e doenças coronarianas isquêmicas (RENAUD; DE LORGERIL, 1992; KAUR; KAPOOR, 2001; MOREIRA; MANCINI - FILHO, 2004). Os compostos fenólicos, sendo um dos maiores grupos de componentes dietéticos não essenciais, têm suas pesquisas justificadas por estarem associados à inibição de doenças crônico-degenerativas, como aterosclerose e câncer. A bioatividade dos fenólicos pode estar relacionada com o potencial antioxidante destes compostos, aos quais são atribuídas as seguintes características: quelar metais, inibir a lipoxigenase e seqüestrar radicais livres (SCHUBERT, 1964, citado por MOREIRA; MANCINI - FILHO, 2004).

Assim como os compostos fenólicos, os carotenóides, também exercem funções especiais para a saúde humana, relacionadas à visão, anti-carcinogênicos, doenças do coração, degeneração macular, cataratas, doenças de pele, devido à sua ação antioxidante (DELGADO-VARGAS; JIMENEZ; PAREDES - LÓPEZ, 2000; AUST et al., 2001).

Estudos realizados atribuem a atividade antioxidante aos compostos fenólicos, demonstrando que há uma alta correlação, proporcionando efeitos benéficos à saúde, na prevenção de diversas doenças cardiovasculares, neurológicas e cancerígenas (PIERGIORGIO; TESTOLINI, 1997; PELLEGRINI et al., 2000; SIMONETTI; HARBONE; WILLIAMS, 2000, citados por SOARES et al., 2008; SÁNCHEZ-MORENO, 2002). Esta propriedade tem importância para a indústria de alimentos, podendo ser utilizado nos alimentos como antioxidante natural, contribuindo para a qualidade e conservação, uso

também em cosméticos e produtos farmacêuticos, podendo substituir antioxidantes sintéticos (CAVALCANTE et al., 2006). Esta nova aplicação significaria um forte apelo sobre os alimentos funcionais e nutracêuticos, incentivando estudos de fontes naturais destes agentes (LANCHANCE; NAKAT; JEONG, 2001; LANCHANCE, 2002; CEVALLOS-CASALS; CISNEROS-ZEVALLOS, 2003).

Os frutos verdes podem apresentar compostos antioxidantes, tais como ácidos fenólicos, ácidos orgânicos, carotenóides e outros ainda não isolados ou identificados nestes resíduos. Buscando fundamentar cientificamente qualquer decisão para o desenvolvimento de novos produtos, este estudo teve como objetivo determinar o perfil fitoquímico dos frutos de raleio priorizando os compostos polifenólicos e carotenóides e, avaliar a ação antioxidante *in vitro* dos extratos de interesse.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Para o presente trabalho foram utilizados frutos de raleio de ameixeira *Prunus salicina* cv. Harry Pickstone, safra 2007; coletados em quatro pomares, do município de Frei Rogério, Santa Catarina; de forma manual, seguindo os procedimentos de raleio adotados pelos fruticultores, onde os fruticultores coletam de cada planta, o excedente de frutos, respeitando o espessamento determinado (8 em 8 cm). Os frutos foram transportados em caixas de isopor sob refrigeração (gelo gel) e locados em câmara fria até o preparo das amostras.

2.1.1 Preparo das amostras

Os frutos inteiros de ameixas de raleio, foram lavados em água corrente e congelados em congelador de placas marca Frigostrella modelo-PF-5, a $-25 \pm 2^\circ \text{C}$, durante 5 horas. Em seguida, foram liofilizados em equipamento da marca Terroni modelo LD 3000, durante 12 horas, e logo triturados em moedor Walita®, acondicionados sob vácuo (embaladora Selovac 200B) e armazenados a $-18^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$, em um recipiente plástico hermeticamente vedado. Sachês de sílica gel foram utilizados para garantir ambiente sem umidade.

2.2 Métodos

2.2.1 Extração de (poli)fenóis totais

De acordo com King e Yong (1999), muitos trabalhos estão sendo dedicados à separação, identificação, quantificação e utilização dos compostos fenólicos em alimentos; porém sempre enfrentam problemas metodológicos, pois além de englobarem uma quantidade muito grande de substâncias tais como: fenóis simples, ácidos fenólicos, cumarinas, flavonóides, taninos e ligninas, eles são, na maioria das vezes, de grande polaridade e reatividade, além de suscetíveis a reações enzimáticas. Estas características requerem um rigoroso procedimento analítico, desde o acondicionamento das amostras, o preparo dos extratos, a conservação e a quantificação dos componentes.

2.2.1.1 *Preparo do extrato*

Para a extração dos compostos fenólicos foram testados cinco sistemas de solventes, metanol 80 %, metanol acidificado (HCl 1,5 N), etanol 80 %, etanol acidificado (HCl 1,5 N) e água destilada, com adaptações de Lima et al. (2004). Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico P.A., marca Nuclear.

Para todos os sistemas de extração testados, 2g da amostra liofilizada e 40 mL da solução extratora, sofreram agitação em sonicador Maxiclean 1650A, por 10 minutos. O extrato foi filtrado a vácuo, sendo o filtrado denominado extrato bruto. O volume foi completado para 100 mL, com o mesmo solvente usado no respectivo sistema de extração.

2.2.1.2 *Determinação de (poli)fenóis totais*

O teor de (poli)fenóis foi determinado de acordo com o método modificado de Folin-Ciocalteu, segundo (Singleton e Rossi, 1965). As amostras foram oxidadas com o reagente Folin-Ciocalteu e neutralizadas com carbonato de sódio. A absorbância da coloração azul formada foi medida a 725 nm, após 1 hora, em espectrofotômetro UV-visível (Hitachi modelo U-1800). O teor de (poli)fenóis totais foi expresso em equivalente de ácido gálico (GAE), em miligramas por grama de matéria seca.

Todos os ensaios seguiram a mesma metodologia: foram pesados 2g do material liofilizado, adicionados 40 mL de solvente, mantido sob agitação em sonicador Marca Maxiclean 1650A durante 10 minutos, e filtrados. O material filtrado foi transferido para balão volumétrico, completando o volume para 100 mL, com metanol ou água, dependendo do extrato em análise, com proteção contra a luz, por revestimento do frasco com papel alumínio. Para os quatro pomares foram preparadas e analisadas amostras em triplicata. Este material foi submetido à análise de atividade antioxidante (DPPH).

2.2.1.3 *Atividade antioxidante atribuída aos (poli)fenóis totais*

Para a determinação da atividade antioxidante foram testados dois diferentes solventes, metanol 80 % e água destilada, com adaptações de Lima et al. (2004), os quais foram baseados nos maiores resultados obtidos para os cinco sistemas estudados. Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico.

2.2.1.4 Método para determinação da atividade antioxidante

A capacidade de seqüestro de radicais livres dos extratos dos frutos de raleio de ameixa foi determinada utilizando o radical estável 2,2 difenil-1-picrilhidrozil (DPPH*) conforme descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995). A reação foi monitorada pela leitura de absorbância, a 517 nm, por 30 minutos, com intervalos de leitura de 5 minutos. O valor de absorbância foi utilizado para o cálculo de $\mu\text{M DPPH}^*$ seqüestrado pelos extratos dos frutos de raleio e os resultados foram expressos em equivalente de atividade antioxidante ao Trolox (TEAC) $\mu\text{Mol TEAC.g}^{-1}$.

2.2.1.5 Extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Os extratos (poli)fenólicos de maior concentração (mentanólico 80 % e aquoso) foram submetidos à extração em fase sólida, utilizando-se coluna (cartucho) SPE – C18, 40 μm , 500mg/ 6m. Para o condicionamento do cartucho foi utilizado 3 mL de Hexano PA e 9 mL de metanol PA. Este método apresenta um crescimento durante os últimos anos, podendo ser utilizado para análises de compostos polares e apolares, porém necessita que a matriz do analito esteja no estado líquido. Atualmente, SPE funciona como uma atraente alternativa para a extração líquido-líquido (POURMORTAZAVI; HAJIMIRSADEGHI, 2007).

Assim, 9 mL dos extratos foram eluídos com 9 mL de metanol acidificado com HCl 1,5N, para melhor arraste dos compostos (poli)fenólicos. Os extratos filtrados foram recolhidos em vidro âmbar, concentrados em corrente de nitrogênio e recuperados com 500 μL de metanol puro.

As amostras foram obtidas em triplicada para cada pomar, ao final foram misturadas, obtendo-se, assim, uma amostra para cada um deles.

2.2.1.6 Análise de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência

A partir dos extratos obtidos por extração, segundo o descrito no item 2.2.1.5, foram retiradas alíquotas de 5 μL e injetadas, em duplicata, em CLAE (Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência)

(Shimadzu LC-10), equipado com coluna de fase reversa, (Shimpack C₁₈, 4.6 mm Ø x 250 mm), termostatzada a temperatura de 40°C e detector UV-visível (Shimadzu SPD 10A, $\lambda = 280$ nm). A eluição teve como fase móvel isocrática a solução de água:acetonitrila:ácido acético n-butanol (350:1:10, v/v/v) com vazão de 0,8 mL (min)⁻¹.

Para análise quantitativa foram utilizadas as curvas de calibração a partir de padrões, através das áreas dos picos obtidos em diferentes concentrações, (1,0-100,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$) de ácido clorogênico (Fluka - Índia) e ácido caféico, ácido gálico, ácido protocatecuico, ácido siríngico, ácido p-cumárico e ácido vanílico, obtidos da Sigma Chemical Co. (St Louis, MO, USA). As curvas mostraram uma boa linearidade ($r^2 = 0,99$). Para cada amostra a concentração final foi determinada através da média de três injeções sucessivas.

2.2.2 Determinação de taninos

2.2.2.1 Preparo do extrato

O preparo da amostra para determinação de taninos ocorreu segundo metodologia de Price, Scoyoc e Butler (1978), onde 0,2 g da amostra liofilizada, foi adicionada a 10 mL de metanol acidificado 1 % com HCl. A solução foi mantida por 20 minutos ao abrigo da luz em temperatura ambiente. Após, a solução foi submetida à centrifugação por 5 minutos em 2.000 rpm (rotações por minuto). Retirou-se uma alíquota de 1 mL e adicionou-se a uma solução de 5 mL de vanilina 1 %, incubou-se ao abrigo da luz por 20 minutos, seguido da leitura da absorbância em 500 nm, utilizando espectrofotômetro marca Merck, modelo Pharo 300.

2.2.3 Extração de carotenóides totais

2.2.3.1 Preparo do extrato de carotenóides totais

Foi utilizado 0,30 g de amostra liofilizada e adicionado 20 mL de solução de hexano:acetona (v/v) contendo 100mg/L de butil-hidroxitolueno (BHT). As amostras ficaram em repouso ao abrigo da luz por 30 minutos, foram filtradas sob vácuo e o solvente removido em evaporador rotativo, à temperatura de 35° C, à pressão reduzida. O extrato concentrado foi re-suspensão em 6 mL de hexano p.a. e uma alíquota (1 mL) foi diluída em hexano (1:3) e submetida a espectrofotometria UV-visível (Hitachi modelo U-1800), para a

determinação do teor de carotenóides através da leitura de absorbância a 450 nm (AMAN et al., 2005). A concentração de carotenóides totais foi calculada usando a fórmula de Lambert-Beer, utilizando-se o coeficiente de extinção molar ($A^{1\%}_{1\text{cm}} = 2300$, hexano) conforme previamente descrito por Britton (1992).

Outra alíquota (1 mL) do extrato bruto foi utilizada para o processo de saponificação, sendo diluída em hexano (1:1) e acrescida de KOH 10 % em metanol p.a. (100 µL/mL). Esta solução foi mantida em repouso (\approx 3h) em temperatura ambiente e local protegido da luz, sendo então, o extrato lavado em funil de separação com 20 mL de água destilada-deionizada, por três vezes. O processo de saponificação visa a desesterificação dos carotenóides, bem como a retirada dos compostos polares presentes no extrato, o que facilita a identificação de cada composto em cromatografia líquida de alta eficiência.

2.2.3.2 Análise de compostos carotenóidicos por cromatografia líquida de alta eficiência

A partir do extrato saponificado (vide item 2.2.3), o solvente foi evaporado em fluxo de nitrogênio e re-suspensão em 1 mL de hexano p.a. Para cada amostra foram injetadas alíquotas de 10 µL em cromatógrafo líquido (Shimadzu LC-10A), equipado com coluna C_{18} de fase reversa (Vydac 218TP54, 25 cm x 4,6 mm \varnothing interno) e pré coluna (Vydac 218GK54, 5µm), detector espectrofotométrico UV-visível, operando em 450 nm. A fase móvel foi metanol:acetonitrila (90:10, v/v) com fluxo de 1 mL/minuto. A identificação dos compostos de interesse (luteína, zeaxantina, β -caroteno, α -caroteno) foi realizada com base nos tempos de retenção obtidos a partir das amostras padrões (luteína, 3,8 a 4,0 min; zeaxantina 4,2 a 4,4 min, β -caroteno 10,3 a 10,5 min, α -caroteno 9,7 a 9,9 min) submetidas às mesmas condições de análise das amostras. Para a quantificação dos carotenóides foi utilizada uma curva padrão externa de luteína (0,461 µg a 461 µg, $r^2 = 0,998$; $y = 1177,7x$), considerando a área dos picos, onde os valores obtidos são referentes às médias das três injeções por amostra.

2.2.3.3 Atividade antioxidante de carotenóides totais

A determinação da atividade antioxidante dos compostos carotenóidicos foi realizada a partir de dois extratos, bruto e saponificado (vide item 2.2.3.1 Preparo do extrato).

2.2.3.4 Método para determinação da atividade antioxidante

Foi utilizada a mesma metodologia aplicada para compostos fenólicos (vide item 2.2.1.4).

3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), ao nível de 5 % de significância, seguido pelo teste Tukey para comparação entre as médias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 (Poli)fenóis totais e atividade antioxidante

Comparando a eficiência de extração para os sistemas de solventes utilizados, a solução de metanol 80 % apresentou melhor poder extrator para os compostos fenólicos dos frutos de raleio, exceto para o pomar (D), comparativamente ao observado com o uso de água destilada. As soluções de etanol 80 %, metanol acidificado (HCl 1,5N) e etanol acidificado (HCl 1,5N), foram inferiores; sendo, portanto, descartadas das comparações e discussões no decorrer do trabalho (Tabela 3.1).

Quando realizada a comparação das médias entre a solução aquosa e a metanólica foi observado que, o extrato metanólico obteve $207,32 \pm 53,27$ e o aquoso $113,27 \pm 50,70$ mg/g, sendo estas diferenças estatisticamente significativas.

Tabela 3.1 Conteúdo de (poli)fenóis totais dos extratos obtidos dos frutos de raleio de ameixa entre diferentes pomares (mg/g equivalente em ácido gálico).

Teor de (poli)fenóis totais em frutos de raleio (mg/g)					
Pomares	Metanol 80 %	Água destilada	Etanol 80 %	Metanol Acidificado	Etanol Acidificado
A	263,33 $\pm 5,80^a$	63,89 $\pm 2,15^d$	19,78 $\pm 1,39^a$	23,67 $\pm 1,10^a$	29,51 $\pm 2,93^a$
B	175,02 $\pm 1,28^c$	130,15 $\pm 3,53^b$	1,49 $\pm 0,06^c$	9,42 $\pm 0,98^b$	21,21 $\pm 2,31^b$
C	235,80 $\pm 3,52^b$	78,24 $\pm 2,16^c$	13,74 $\pm 1,42^b$	8,64 $\pm 0,51^b$	28,60 $\pm 0,65^a$
D	155,14 $\pm 1,24^d$	180,83 $\pm 3,11^a$	3,27 $\pm 0,05^c$	1,83 $\pm 0,07^c$	17,38 $\pm 0,61^b$

Valores médios na mesma coluna seguidos pelas mesmas letras são significativamente iguais ($p \leq 0,05$), entre pomares, (base peso seco)

Valores médios \pm desvios padrões de determinação em triplicata.

Pode ser observado, que os pomares apresentaram diferenças em relação à quantidade de (poli)fenóis, o que pode ocorrer devido à influência de diversos fatores, tais como: intensidade de radiação solar, déficit hídrico, solo, estação climática, região de cultivo e, principalmente, estágio de maturação (HARRIS, 1977, citado por UZELAC et al., 2006; SPANOS; WROLSTAD, 1990, 1992; SPANOS; WROLSTAD; HEATHERBELL, 1990; JOSHI; CHAUHAN; HAL, 1991).

As variabilidades observadas entre os pomares, bem como a eficiência dos diversos sistemas de solventes estudados, revelam que embora o manejo nestes pomares seja similar, o local de cultivo interfere na composição de (poli)fenóis. O metanol 80 %, não foi somente o sistema de maior eficiência na extração, quanto o mais discriminativo para esta diferença. Para o pomar D, outro tipo de (poli)fenóis, com maior solubilidade em água, por exemplo, pode estar presente.

A comparação entre todos os extratos não foi realizada, pois podemos estar superestimando, para alguns e subestimando para outros pomares, uma vez que alguns sistemas (solventes) carregam os mesmos (poli)fenóis ou deixam outros.

A escolha do solvente que obteve a maior extração foi utilizada para fins investigativos, porém estudos mais aprofundados como cromatografia líquida de alta eficiência, são necessários para averiguar se na extração com outros solventes aparecem compostos de interesse.

Por ter apresentado o maior teor de (poli)fenóis, exceto o pomar D com valores variando de 175,02 a 263,33 mg/g; o metanol 80% seria o solvente mais indicado (Tabela 3.1). YAO et al. (2004), em estudos com tecidos vegetais mostraram que o metanol também foi o melhor solvente, devido à sua habilidade em inibir a ação da enzima polifenoloxidase. No entanto Cai et al. (2004), em estudo semelhante, obtiveram maiores concentrações de (poli)fenóis no extrato aquoso, o que pode ser justificado pela hidrólise de glicosídeos, agrupamento de éster de flavonóides condensados devido à temperatura de ebulição à qual o extrato estudado foi submetido.

No entanto, a escolha do solvente para futuras aplicações dos frutos de raleio, deverá levar em consideração os efeitos tóxicos conhecidos do metanol, como ação irritante da pele e mucosa, ação depressora do sistema nervoso central e nervo óptico, cefaléia, fadiga muscular e insônia (ALVAREZ-LEITE et al., 1990 citado por CORRÊA et al., 2004).

A água destilada foi a solução extratora com melhor resultado após a solução metanólica, obtendo valores significativos de 63,89 a

180,83 mg/g. O uso da água facilita a manipulação na análise, possibilitando uma solução alternativa para futuras aplicações dos frutos de raleio como matéria-prima com alto potencial de dissolução dos seus componentes químicos.

De acordo com os resultados apresentados Tabela 3.1, o conteúdo de fenólicos totais obtidos nos frutos de raleio tanto para o extrato metanólico quanto para o aquoso são superiores aos encontrados por Broinizi et al. (2007), em subprodutos do pseudofruto de caju de 2,8 a 10,4 mg/g; aos encontrados por Luximon-Ramma et al. (2005), em chá preto, com valores de 62 a 107 mg/g; de chá-verde de 65,8 a 106,2 mg/g, encontrados por Khokhar e Magnusdottir (2002); pitanga em estágio semi-maduro 2,57 mg/g, encontrados por Lima; Meló; Lima (2002).

Cavalcante et al. (2006), consideraram em seu estudo que o suco de caju é uma boa fonte de compostos fenólicos, pois estes apresentaram valores de 0,12 mg/g, aquém aos valores obtidos para os frutos de raleio em estudo.

Os valores de (poli)fenóis totais obtidos de frutos de laranja, também se mostraram inferiores aos frutos de raleio, apresentando quantidades de 36,9 a 75,9 mg/g em diferentes cultivares (WANG et al., 2006); assim como o valor encontrado por Shui; Leong (2006), que investigaram as características químicas de resíduos de carambola e obtiveram valores de (poli)fenóis totais igual a 33,3 mg/g.

Berardini et al. (2005) com objetivo de reaproveitar os resíduos da indústria de manga, identificaram a presença de 128,4 mg/g de compostos fenólicos, valor este que mais se aproxima dos frutos de raleio de ameixa.

A partir dos extratos com maior concentração de (poli)fenóis (metanol 80% e água destilada) foi avaliada a capacidade antioxidante, através da atividade de seqüestro do radical DPPH. A Tabela 3.2 apresenta a atividade antioxidante dos extratos dos frutos de raleio, indicando significativa ação contra o radical DPPH.

Tabela 3.2 Atividade antioxidante de extratos metanólico e aquoso de frutos de raleio de ameixeira TEAC* ($\mu\text{Mol/g}$)

Pomares	Atividade Antioxidante TEAC* ($\mu\text{Mol/g}$)	
	Extratos dos frutos de raleio	
	Água destilada	Metanol 80%
A	234,64 \pm 5,71 ^a	257,78 \pm 2,68 ^a
B	209,18 \pm 5,87 ^b	214,97 \pm 1,67 ^b
C	196,63 \pm 6,11 ^c	214,78 \pm 1,16 ^b
D	197,52 \pm 5,27 ^c	201,94 \pm 0,27 ^c

Valores médios na mesma coluna seguidos pelas mesmas letras são significativamente iguais ($p \leq 0,05$), entre pomares.

Valores médios \pm de determinações em triplicata.

* TEAC: Capacidade antioxidante equivalente em Trolox.

Para a identificação e isolamento de compostos bioativos em fontes naturais (como frutas, sementes, folhas) é necessária à extração com solventes de polaridades diferentes, estabelecidas, segundo a natureza química dos analitos, assim é possível comparar seus resultados e prever as melhores aplicações (ANDREO; JORGE, 2006).

O preparo da amostra para o processo é primordial, uma vez que os compostos antioxidantes precisam ser preservados da ação da luz, calor e do oxigênio (VEKIARI et al., 1993; AZIZAH; RUSLAWATTI; TEE, 1998;) devido a estes fatores, as amostras devem ser desidratadas, liofilizadas ou congeladas, proporcionando uma maior área de contato com o solvente no momento da extração, inibindo a ação das enzimas oxidoredutases (GÁMEZ-MEZA et al., 1999; JUNTACHOTE; BERGHOFER, 2005).

Os resultados de atividade antioxidante estão diretamente ligados ao tipo de solvente (sendo estes geralmente orgânicos), devido aos diferentes potenciais e polaridades dos compostos antioxidantes (JULKUNEM-TIITO; 1985; MARINOVA; YANISHLIEVA, 1997).

No presente trabalho foram utilizados dois solventes: metanol 80% e água destilada, com objetivo de avaliar a atividade antioxidante de compostos fenólicos, onde sua natureza química pode variar em graus de polaridade, além da possibilidade de interação com carboidratos, proteínas e outros compostos presentes na amostra.

Os fenólicos possuem alta massa molecular, geralmente, solúveis em água, o que pode explicar a alta concentração destes compostos em água (Figura 3.1); não deixando de salientar que nestes extratos pode ter ocorrido mistura de substâncias fenólicas de diferentes classes, e que estas podem não apresentar solubilidade no extrato aquoso (SHAHIDI, NACZK, 1995). Um outro fator que pode ter contribuído para a alta atividade antioxidante do extrato aquoso pode estar relacionado à alta concentração de ácido clorogênico, já que este apresenta maior solubilidade em água em relação aos demais compostos analisados (VAN DER SLUIS et al., 2002).

O coeficiente de correlação entre o conteúdo de (poli)fenóis e a atividade antioxidante do extrato metanólico é alta ($r = 0,82$) quando comparado com o extrato aquoso, que apresenta baixo coeficiente de correlação ($r = - 0,56$).

Apesar do extrato aquoso encerrar menores teores de (poli)fenóis comparativamente ao extrato metanólico a 80%, Tabela 3.1, não diferem estatisticamente ($p < 0,05$) quanto à atividade antioxidante; o que leva a concluir que além dos (poli)fenóis, outros compostos presentes na fruta de raleio, solúveis em água, apresentam significativa capacidade antioxidante.

Outros trabalhos realizados com frutas indicam a presença de compostos antioxidantes em diferentes extratos. Pearson et al. (1999) observaram que os fenólicos presentes em suco comercial e extrato fresco de maçã (casca, polpa e fruta inteira) inibiram *in vitro* a oxidação de LDL humano.

Segundo Velioglu et al. (1998) a atividade antioxidante apresentada por vários vegetais, frutos, folhas, sementes e plantas medicinais está relacionada com o teor de compostos fenólicos totais, o que também foi evidenciado por Kähköen et al. (1999); Benzie e Szeto (1999); Katalinic et al. (2006).

Estudos realizados por Nawar (1985), citados por Soares (2002) mostraram que antioxidantes fenólicos agem tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo e os produtos formados pela ação destes antioxidantes, são relativamente estáveis devido à ressonância do anel aromático que estas substâncias apresentam.

Shui e Leong (2006) afirmam que o alto conteúdo de (poli)fenóis pode contribuir para uma alta capacidade antioxidante em resíduos de carambola.

É importante salientar que tanto a metodologia de avaliação da atividade antioxidante quanto os compostos detectados, podem não explicar e/ou justificar completamente as propriedades antioxidantes de

um extrato vegetal. Outros compostos, não necessariamente envolvidos na ação antioxidante e antiradical devem ser considerados (SCALZO, 2008). β -caroteno, vitamina C e E também contribuem para a atividade antioxidante de muitos vegetais (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996; WANG; CAO; PRIOR, 1996). Mas, segundo Eberhardt; Lee; Lui. (2000); Bars et al. (1990) e Wang; Cao; Prior (1996) em frutos de maçã, por exemplo, a vitamina C é responsável por apenas 0,4% da atividade antioxidante, e sugerem que poderia estar relacionada aos compostos fenólicos.

Como observado no Capítulo 2, os frutos de raleio apresentam valores pouco significativos de vitamina C, portanto a atividade antioxidante demonstrada deve estar associada à presença de outros compostos, tais como fenólicos, ácidos orgânicos, carotenóides entre outros, porém se faz necessário um estudo direcionado a estimar a atividade antioxidante de cada composto.

Kähköen et al. (1999) afirmam que diferentes compostos fenólicos têm diferentes respostas na determinação de (poli)fenóis pelo método de Folin-Ciocalteu.

O interesse em encontrar antioxidantes naturais é crescente desde os anos 80, e as frutas são especialmente ricas nestes compostos, com o intuito de aplicações em produtos alimentícios e fármacos, como uma possível alternativa para os antioxidantes sintéticos, os quais têm uso restrito devido ao seu potencial carcinogênico (YILDIRIM; MAVI; KARA, 2001; ZHENG; WANG, 2001; MELO; GUERRA, 2002; LIU, 2003).

No sentido de contribuir para o conhecimento de novos materiais com propriedade antioxidante, este trabalho demonstrou que os frutos de raleio apresentam características que devem ser investigadas, quanto ao seu potencial como antioxidante natural. Propõem-se estudos de atividade antioxidante e ensaios de biodisponibilidade *in vivo*, já que eles podem ser pouco absorvidos e rapidamente metabolizados, podendo, assim, limitar a efetiva habilidade antioxidante (GARDNER et al., 2000).

Segundo Degáspari e Waszczynskij (2004), verifica-se que as pesquisas envolvendo agentes antioxidantes em espécies vegetais devem continuar, pois as mesmas se mostram de extrema importância no combate aos radicais livres e todos os possíveis males que podem causar à saúde humana.

A avaliação da atividade antioxidante no produto final deve ser realizada com o intuito de averiguar a relação entre a composição e a capacidade antioxidante específica para cada matéria-prima; pois é

relevante salientar que, a atividade antioxidante, estando relacionada ou não à presença de compostos fenólicos, em matérias-primas naturais pode ser alterada por fatores relacionados ao processamento industrial (DÁVALOS; BARTOLOMÉ; GÓMEZ – CORDOVÉS, 2005; RUBERTO, 2007).

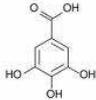
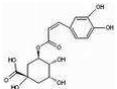
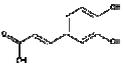
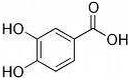
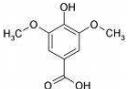
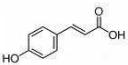
4.2 Extração em fase sólida (SPE) para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

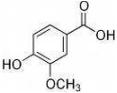
Os extratos metanólico e aquoso foram filtrados em SPE (*Solid Phase Extractor*) e, em seguida analisados por CLAE. No entanto, os perfis obtidos pelo extrato aquoso, foram descartados, por não apresentarem uma boa resolução cromatográfica, o que poderia ocasionar uma interpretação equivocada dos dados. Devido a este resultado, o extrato metanólico seguiu para a identificação enquanto o aquoso ficará para estudos posteriores, com metodologias que permitam a melhor separação.

4.3 Perfil dos ácidos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência

Os frutos de raleio apresentaram diferentes concentrações de (poli)fenóis totais, de acordo com os tipos de soluções extratoras, para os pomares em estudo. No entanto para análise cromatográfica utilizou-se o extrato metanólico 80%, por este apresentar melhor resolução cromatográfica, já que o objetivo era, também, quantificar os compostos; assim, foi possível revelar a presença de: ácido gálico, ácido caféico, ácido protocatecuico, ácido siríngico, ácido p -cumárico, ácido vanílico e ácido clorogênico; sendo este encontrado em maior quantidade. Outros compostos foram detectados, mas não identificados (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 Determinação do perfil cromatográfico de (poli)fenóis no extrato metanólico de frutos de raleio de ameixeira (mg/100g).

Compostos	Fórmulas estruturais	TR (Min)	Pomares			
			A	B	C	D
Ácido gálico		5,19	10,51±0,04 ^a	7,91±0,07 ^b	4,11±0,29 ^c	7,01±0,36 ^b
Ácido clorogênico		8,66	144,29±1,37 ^a	112,60±0,99 ^b	142,88±3,66 ^a	97,45±13,00 ^c
Ácido caféico		12,7	23,04±0 ^a	7,83±0,06 ^b	9,51±5,57 ^b	1,40±0,04 ^c
Ácido protocatecuico		7,55	22,91±0,03 ^a	4,76±0,19 ^b	22,37±0,20 ^a	37,61±2,43 ^c
Ácido siríngeo		11,54	9,63±0,08 ^a	6,88±0,04 ^b	3,72±0,79 ^c	*
Ácido p-cumárico		11,09	18,09±0,15 ^a	15,03±0,13 ^b	7,15±0,80 ^c	1,01±0,15 ^d

Ácido vanílico		12,32	30,69±0,05 ^a	4,10±0,04 ^b	3,47±2,04 ^b	*
Σ compostos fenólicos CLAE			259,16	159,11	193,21	144,48
Σ compostos fenólicos totais			263,33	175,02	235,80	155,14

TR – tempo de retenção (minutos)

Valores médios na mesma linha seguidos por letras diferentes são estatisticamente diferentes ($p \leq 0,05$).

Valores médios \pm desvio padrão de determinações em triplicata.

* Composto não identificado.

Os resultados obtidos revelam que o pomar D é o que apresenta as maiores diferenças entre os locais analisados, o que corrobora com os resultados apresentados na Tabela 3.1. Apenas se iguala ao pomar B, em ácido gálico e, é superior em ácido protocatecuico dentre os pomares analisados.

Em estudo realizado com frutos de abricó, para determinar a quantidade de compostos fenólicos em diferentes estágios de maturação, Dragovic-Uzelac e colaboradores (2007), obtiveram valores médios de ácido clorogênico de 2,16 mg/100g, em três cultivares de frutos em estágio verde, assim perceberam que durante a maturação a concentração deste composto diminuiu. O ácido clorogênico está relacionado com a redução do escurecimento enzimático. Em estudo realizado por Song et al. (2007) em maçã *in natura* e processada (sucos), onde as cultivares de maçãs estudadas, que apresentavam a maior concentração deste composto tiveram atuação da enzima reduzida. O processo de escurecimento enzimático tem sido um grande problema para a indústria de alimentos, onde os produtos processados além de passarem por diversos tratamentos, térmicos de inativação, atmosfera modificada, e outros, ainda é necessário o uso de antioxidantes. No entanto, estes antioxidantes são citados como prejudiciais à saúde.

Estudos realizados por Naidu et al. (2007) em frutos de café verde, também mostraram uma alta concentração de ácido clorogênico, indicando este composto como responsável pelo potencial antioxidante. Portanto, poderia ser utilizado como alimento medicamento e também conservante em produtos alimentícios.

Outros compostos também foram avaliados por Dragovic-Uzelac et al. (2007) tais como, ácido gálico (0,26 mg/100g), ácido caféico (1,01 mg/100g), ácido p-cumárico (1,30 mg/100g) e ácido ferúlico (0,80 mg/100g), sendo todas as concentrações inferiores às encontradas nos frutos de raleio estudados neste trabalho.

A presença dos ácidos fenólicos em menor proporção também deve ser considerada, devido à importância que representam; o ácido gálico está relacionado à inibição da oxidação em sistemas de atuação da enzima polifenoloxidase (GOMES, et al., 2001); dentre outras propriedades o ácido caféico destaca-se com atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* (KURKIN, 2003) e assim como os demais também são reconhecidos por sua ação no combate aos radicais livres (ROESLER, 2007).

Os ácidos fenólicos encontrados nos frutos de raleio podem ser considerados responsáveis pelo potencial antioxidante, uma vez que

estes mesmos ácidos foram determinantes para a atividade antioxidante significativa em estudos com grãos de soja e farinha de soja desengordurada (PRATT; BIRAC, 1979, citados por SOARES, 2002).

Os resultados encontrados, tanto para fenólicos totais, quanto para o perfil de ácidos fenólicos, indicam que as ameixas de raleio estudadas neste trabalho, apresentaram valores superiores aos de outras frutas, o que sugere estudos posteriores visando viabilizar tecnicamente o emprego deste resíduo como um novo material.

Nas indústrias químicas, alimentícias, entre outras, a oxidação é inibida por seqüestradores de radicais livres, sendo os compostos butil-hidroxi-tolueno (BHT), butil-hidroxi-anisol (BHA) e propil galato, entre outros os mais utilizados. Compostos aromáticos hidroxilados são, em geral, potentes antioxidantes. Estudos toxicológicos têm demonstrado a possibilidade de efeitos tóxicos em antioxidantes, o que tem provocado alterações nas recomendações diárias pelos órgãos competentes (WÜRTEZEN, 1990).

No entanto, a maioria dos aditivos usados provém de síntese química, enquanto na natureza também podem ser encontrados compostos aromáticos hidroxilados, com capacidade antioxidante (PIZZALLE et al., 2002; ALLIGIANNIS et al., 2003). Devido a estes problemas, muitas pesquisas estão sendo conduzidas no sentido de encontrar produtos naturais com atividade antioxidante, os quais poderão substituir os sintéticos ou mesmo permitir uma redução destes. Estes estudos estão concentrados nos compostos fenólicos de origem vegetal (CINTRA; MANCINI-FILHO, 1996; WILLIAMSON; FAULKER; PLUMB, 1998), onde em trabalhos já realizados demonstram que compostos antioxidantes naturais aumentam a vida útil de muitos produtos em até 200%, na conservação de alimentos lipídicos (DURAN; PADILHA, 1993).

Os ácidos fenólicos encontrados na ameixa de raleio, devido à sua natureza química, apresentam estrutura adequada a esta função como aditivos antioxidantes, em graus variados. Segundo as estruturas químicas apresentadas na Tabela 3.3, os compostos encontrados possuem perspectivas como antioxidantes. No entanto, estudos *in vitro* e *in vivo*, fazem-se necessários, visando adequar o emprego desta nova fonte de compostos antioxidantes, pois os compostos fenólicos também podem atuar como componentes tóxicos (SHAHIDI; JANITHA; WANASUNDARA, 1992). A aplicação destes aditivos apresenta um amplo espectro; por exemplo, na inibição de enzimas oxidoredutases, no impedimento da ação de metais na alteração de lipídeos insaturados, no combate ao estresse bioquímico *in vivo* e, em muitas outras aplicações

que necessitam ser estudadas, segundo as metodologias pertinentes para a comprovação da eficiência desta nova matéria-prima.

Além dos compostos apresentados na Tabela 3.3, outros foram encontrados em menor quantidade, porém os picos não foram identificados. No entanto, é necessária uma maior investigação porque estes componentes podem ter atividade antioxidante e bioatividade mais efetivas ou desempenhando um papel sinérgico com compostos bioativos majoritários (AWARD et al., 2000).

Os ácidos fenólicos caracterizam-se por apresentarem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos hidroxilas e/ou metoxila, conferindo assim, propriedades antioxidantes, para alimentos ou organismos (BRAVO, 1998).

Deste modo pode-se afirmar que os resultados encontrados nos frutos de raleio, ficaram próximos aos de muitos alimentos de reconhecida capacidade antioxidante, e que estes apresentam um perfil de ácidos fenólicos que podem estar diretamente ligados à atividade antioxidante. Isto indica a possibilidade de desenvolvimento de produtos seguros a partir dos frutos de raleio, em futuros trabalhos.

4.4 Taninos

Os taninos são compostos fenólicos, porém não se apresentam livres nos tecidos vegetais, aparecem na forma de polímeros (SOARES, 2002) e além dos demais compostos fenólicos, flavonóides, ácidos fenólicos e cumarinas, os taninos também apresentam reconhecida atividade antioxidante (MARTINEZ-VALVERDE et al., 2000). A Tabela 3.4 apresenta o conteúdo de taninos totais dos frutos de raleio.

Tabela 3.4 Conteúdo de taninos nos frutos de raleio de ameixeira (g/100g).

Pomares	Taninos (g/100g)
A	31,41 ± 0,53 ^a
B	25,77 ± 0,31 ^b
C	25,06 ± 0,36 ^b
D	26,10 ± 1,43 ^b

Valores médios na mesma coluna seguidos pelas mesmas letras são significativamente iguais ($p \leq 0,05$), entre pomares.

Valores médios ± de determinações em triplicata.

Esta elevada concentração de compostos também pode estar relacionada à atividade antioxidante dos frutos de raleio, o que sugere em trabalhos futuros ensaios para estimar a atividade antioxidante dos extratos tânicos em sistemas de dosagem de radicais livres.

4.5 Carotenóides totais e atividade antioxidante

Os valores de carotenóides totais obtidos foram estatisticamente semelhantes, para os quatro pomares, tanto para o extrato bruto quanto como para o saponificado (Tabela 3.5). No entanto, os valores do extrato bruto são superiores ao extrato submetido a saponificação, já que este processo propicia a ocorrência de isomerização e degradação de ésteres (SEO et al., 2005).

Tabela 3.5 Conteúdo de carotenóides totais em ameixas de raleio, em extrato bruto (mg/g).

Pomares	Teor de carotenóides totais mg/g*
	Extrato bruto
A	302,34 ± 16,24 ^a
B	293,96 ± 12,67 ^a
C	304,98 ± 2,90 ^a
D	300,42 ± 26,18 ^a

Valores médios na mesma coluna seguidos pelas mesmas letras são significativamente iguais ($p \leq 0,05$), entre pomares.

Valores médios ± de determinações em triplicata.

atividade antioxidante dos extratos carotenóidicos brutos e saponificados está apresentada na Tabela 3.6, onde é observada a superior capacidade antioxidante do extrato bruto, comparativamente ao saponificado. As frações insaponificáveis, presentes no extrato bruto, podem ainda conter compostos com expressiva capacidade antioxidante o que sugere uma maior investigação, já que pode ser dependente das condições de saponificação e da composição da amostra (OLIVER; PALOU, 2000).

Tabela 3.6 Atividade antioxidante dos extratos bruto e saponificado de frutos de raleio de ameixeira TEAC* ($\mu\text{Mol/g}$).

Pomares	Capacidade Antioxidante TEAC* ($\mu\text{Mol/g}$)	
	Extrato bruto	Extrato saponificado
A	102,04 \pm 18,25 ^{ab}	10,36 \pm 2,92 ^b
B	128,57 \pm 25,27 ^a	7,95 \pm 1,46 ^b
C	128,97 \pm 6,11 ^a	19,33 \pm 0,59 ^a
D	57,49 \pm 4,64 ^b	17,15 \pm 2,48 ^a

Valores médios na mesma coluna seguidos por letras diferentes são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

Valores médios \pm desvio padrão de determinações em triplicata.

* TEAC: Capacidade antioxidante equivalente em Trolox.

Devido à facilidade de purificação e, porque os carotenóides mais estudados predominam na fração saponificável (OLIVER; PALOU, 2000) foi realizada a avaliação do perfil de carotenóides nesta fração. No entanto, devido à superior atividade antioxidante encontrada no extrato bruto, é indicado que em futuros trabalhos, sejam identificados também os outros compostos.

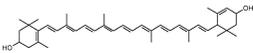
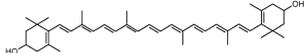
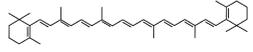
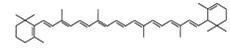
4.6 Perfil dos carotenóides totais por cromatografia líquida de alta eficiência

Os carotenóides mais comuns amplamente difundidos são licopeno, β -criptoxantina e também os compostos que foram encontrados em maior quantidade nos frutos de raleio, β -caroteno, α -caroteno, luteína e zeaxantina.

A Tabela 3.7 ilustra o teor de carotenóides obtidos do extrato saponificado das ameixas de raleio.

Entre os quatro compostos identificados a luteína é destaque para todos os pomares, sendo o extrato do pomar D, significativamente ($p \leq 0,05$) superior para todos os carotenóides estudados.

Tabela 3.7 Determinação do perfil cromatográfico para carotenóides totais no extrato saponificado de frutos de raleio da ameixeira (mg/g).

		Pomares				
Compostos	Fórmulas estruturais	TR (Min)	A	B	C	D
Luteína		3,74	108,08±4,10 ^c	137,04±5,88 ^b	80,27±5,92 ^d	179,10±9,33 ^a
Zeaxantina		4,27	20,20±2,23 ^{bc}	26,26±4,09 ^b	14,13±0,99 ^c	35,06±2,87 ^a
β-caroteno		10,43	44,18±2,87 ^b	60,15±27,78 ^{ab}	2,46±0,36 ^c	70,37±1,19 ^a
α-caroteno		11,31	6,45±1,29 ^b	9,86±1,55 ^b	*	12,83±6,79 ^a
Σ CLAE			178,91	233,31	96,86	297,36
ΣCar. Tot			302,34	293,96	304,98	300,42

TR = tempo de retenção (minutos)

Valores médios na mesma linha seguidos por letras diferentes são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

Valores médios ± desvio padrão de determinações em triplicata, base peso fresco

* valores não identificados

O interesse pelos carotenóides tem incentivado estudos em alimentos, como compostos funcionais, protetores à saúde, considerados uns dos compostos mais efetivos em quelar oxigênio livre (SCHMIDT, 2004). As ameixas de raleio mostraram quantidades expressivas em carotenóides, o que requer estudos posteriores para a viabilização do seu emprego em alimentos, medicamentos e cosméticos.

Comparativamente às frutas de consumo, uma importante característica dos frutos de raleio é a ocorrência de uma variedade de carotenóides, em menores ou em maiores proporções, o que, em geral, não ocorre em frutos adultos, com predominância de uns e ausência de outros compostos (FILHO et al. 2008); devido a fatores intrínsecos à cultivar, estágio de maturação, condições ambientais e outros (OLIVIER; PALOU 2000; FILHO et al., 2008).

Estudos realizados por Kurz, Carle e Shieber (2008), com abricós e abóboras em diferentes regiões (Alemanha, Espanha e França), revelou a ausência de luteína na maioria das amostras de abricós e a presença de β -caroteno na maioria delas, em quantidades muito variáveis. O β -caroteno, considerando a propriedade como pró-vitamina A, ocorre em menores quantidades no fruto de raleio.

A presença de luteína em maior quantidade poderia indicar que esta seria a responsável pela alta atividade antioxidante, papel também evidenciado por Silva (2003). No entanto, o pomar D, não favorece esta conclusão, já que apresentou os maiores valores de luteína e outros carotenóides, porém não compatível com a sua atividade antioxidante, que foi a menor quando comparado aos outros pomares (Tabela 3.6).

A luteína está relacionada à proteção dos tecidos, contra a ação de radicais livres, prevenindo a degeneração macular relacionada à idade, aterosclerose, catarata, câncer, dentre outras patologias (ALVES-RODRIGUES; SHAO, 2004).

Nos frutos de raleio os valores obtidos de luteína, α -caroteno, β -caroteno e zeaxantina foram superiores aos encontrados por Dias, Filomena e Camões (2009), em algumas cultivares de maçã, cereja, laranja, pêssigo e pêra, com variações entre 0,0012 a 0,0034 mg/g; o mesmo ocorreu quando comparado com resíduos vegetais, folhas de beterraba, couves e nabo com valores próximos a 0,044 mg/g.

As quantidades de luteína e demais carotenóides nos frutos de raleio tiveram o mesmo comportamento de outros vegetais. De acordo com Dias, Filomena e Camões (2009) estes compostos são os majoritários em vegetais verdes. As folhas de vegetais foram consideradas ótimas fontes de luteína e β -caroteno. No entanto, os

valores de zeaxantina e α -caroteno foram muito baixos, sendo desconsiderados.

Portanto, novos estudos fazem-se necessários no sentido de aprofundar as investigações sobre os compostos carotenóidicos da ameixa de raleio.

Embora inúmeros estudos tenham sido realizados *in vitro*, comprovando a atividade antioxidante de fenólicos e carotenos, pouco se sabe sobre o comportamento destas substâncias *in vivo*.

5 CONCLUSÕES

Este estudo revelou que os frutos de raleio da ameixa são boas fontes de compostos fenólicos quando extraídos por metanol, mas poderão ser seguramente extraídos por soluções aquosas e, ainda assim conterem alta concentração destes compostos quanto comparados a frutas, polpas, sucos e chás.

Sugere-se, ainda, como forma de obter as concentrações destes compostos, técnicas de extrações que não sejam agressivas ao meio ambiente e que os compostos obtidos sejam livres de resíduos de solvente, como por exemplo, a extração supercrítica.

Devido aos altos valores de (poli)fenóis totais, ácidos fenólicos e taninos e a presença de carotenóides, estes frutos podem ser fonte promissora de compostos de interesse; sugerindo o uso dos frutos de raleio como potenciais matérias-primas, fontes de antioxidantes, uma vez que estudos já revelaram a relação da atividade antioxidante com a presença de compostos fenólicos, no entanto ainda são necessários ensaios para confirmar a estabilidade e avaliar o seu potencial antioxidante *in vivo*.

Esta pesquisa foi realizada no sentido de buscar alternativas para a aplicação destes resíduos, visando reduzir o desperdício e agregar valor a estas matérias-primas, e os resultados apresentados são positivos neste sentido.

No entanto, pode haver outros fitoquímicos presentes em frutos de raleio, benéficos à saúde sendo necessário o aprofundamento destas investigações.

Não existem pesquisas conclusivas a respeito do mecanismo de ação de substâncias bioativas, o que sugere cautela nas explorações em excesso de novos compostos.

Porém, com o grande número de estudos que estão sendo voltados aos antioxidantes naturais, é possível que num futuro próximo possa ser efetivamente determinado as concentrações e compostos ativos direcionadas a cada enfermidade ou processo tecnológico, uma vez que os frutos de raleio obtiveram valores superiores aos de chás, sucos e frutas.

REFERÊNCIAS

- ALLIGIANNIS, N.; MITAKU, S.; TSITSA-TSARDIS, E.; HARVALA, C.; TSAKIS, I.; LALAS, S.; HAROUTOUNIAN, S. Methanolic extract of *Verbascum macrurum* as a source of natural preservatives against oxidative rancidity. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p. 7308-7312, 2003.
- ALVES-RODRIGUES, A.; SHAO, A. The science behind lutein. **Toxicology Letters**, v. 150, p. 57-83, 2004.
- AMAN, R.; CARLE, R.; CONRAD, J.; BEIFUSS, U.; SCHIEBER, A. Isolation of carotenoids from plant materials and dietary supplements by high-speed counter current chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1074, p. 99-105 (2005 a).
- ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Boletim Ceppa**, Curitiba, v. 24, n. 2, p. 319-336, 2006.
- AUST, O.; SIES, H.; STAHL, W.; POLIDORI, M. C. Analysis of lipophilic antioxidants in human serum and tissues: tocopherols and carotenoids. **Journal of Chromatography A**, v. 936, p. 83-93, 2001.
- AWARD, M. A.; DE JAGER, A.; VAN WESTING, L. M. Flavonoid and chlorogenic acid levels in apple fruit: characterization of variation, **Science Horticulture**, v. 83, p. 249-263, 2000.
- AZIZAH, A. H.; RUSLAWATTI, N. M. TEE, T.S. Extration and characterization of antioxidant from cocoa by-products. **Food Chemistry**, London, v. 64, n. 2, p. 199-202, 1999.
- BARS, W.; WERNER, H.; MICHEL, C.; SARAN, M. Flavonoids as antioxidants: determination of radical scavenging efficiencies. **Methods Enzymology**, v.186, p. 343-355.
- BENZIE, I. F. F.; SZETO, Y. T. Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing/antioxidant power assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p. 633-636, 1999.
- BERARDINE, N.; KNÖDLER, M.; SCHIEBER, A.; REINHOLD, C. Utilization of mango peels as a source of pectin and polyphenolics, **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 6, p. 442-452, 2005.
- BLOKNINA, O., VIROLAINEN, E., FAGERSTEDT, K. V. Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation stress: a review. *Annals of Botany – London*, v. 91, 179-194, 2003.
- BOBBIO, A. P; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 3 ed. São Paulo: Varela, 147p. 2001.

- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v. 28, p.25-30, 1995.
- BRITTON, G. Natural food colorants. **Carotenoids**, v. 5, p. 141-182, 1992.
- 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.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, p. 902-908, out-dez. 2007.
- BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, New York, v.56, n. 11, p. 317-333, 1998.
- CAI, Y.; LUO, Q.; SUN, M., CORKE, H. Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 tradicional Chinese medicinal plants associated with cancer. **Life Sciences**, v. 74, p. 2157-2184, 2004.
- CINTRA, R. M. G.; MANCINI-FILHO, J. Antioxidant activity of spices in different systems. In: **Biennial Meeting Internatinal Society for Free Radical Reserch**, v.8, p.90, 1996.
- CAVALCANTE, A. A. C. M.; LEITE, A. S.; SALVADOR.; M.; RÜBENSAM, G.; HENRIQUES, J. A. P. Compostos fenólicos, carotenos e vitamina C na atividade antioxidante do suco de caju e da Cajuína. **I Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**. Natal - Rio Grande do Norte, 2006.
- CEVALLOS-CASALS, B. A.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Steichiometric and kinetic studies of antioxidants from Andean Purple Corn and Red-Fleshed Sweetpotato. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 3313-3319, 2003.
- CORRÊA, A. D.; SANTOS, S. R.; ABREU, C. M. P.; JOKL, L.; SANTOS, C. D. Remoção de polifenóis da farinha de folhas de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 24, n. 2, p.159 -164, abril-junho. 2004.
- DÁVALOS, A.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegars. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p.325-330, 2005.
- DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedade antioxidante de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

- DELGADO-VARGAS, F.; JIMENEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins and betalains-characteristics, biosynthesis, processing and stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 40, n. 3, p. 231-250, 2000.
- DIAS, M. G.; FILOMENA, G. F. C. M.; CAMÕES, L. B. Carotenoids in traditional Portuguese fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 113, p. 808-815, 2009.
- DILLARD, C. J.; GERMAN, J. B. Phytochemicals: nutraceuticals and human health. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, n. 80, p.1744-1756, 2000.
- DRAGOVIC-UZELAC, V.; LEVAJ, B.; MRKIC, V.; BURSAC, D.; BORAS, M. The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region. **Food Chemistry**, n.102, p. 966-975, 2007.
- DÚRAN, R. M.; PADILLA, B. Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos. *Grasas y Aceites*, Sevilla, v. 44, n. 2, p. 101-106, 1993.
- EBERHARDT, M.V.; LEE, C.Y.; LUI, R. H. Antioxidant activity of fresh apples. **Nature**, n. 405, p. 903-904, 2000.
- FILHO, G. L.; DE ROSSO, V. V.; MEIRELES, M. A. A.; ROSA, P. T. V.; OLIVEIRA, A. I.; MERCADANTE, A.Z.; CABRAL, F.A. Supercritical CO₂ extraction of carotenoids from pitanga fruits (*Eugenia uniflora* L.). **The Journal of Sperscritical Fluids**, v. 46, p. 33-39, 2008.
- FRANCIS, F. J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. **Cereal Foods World**, v.45, p 208-213, 2000.
- GÁMEZ-MEZA, N. Antioxidant activity in soybean oil of extracts from Thompson grape bagasse. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 76, n. 12, p. 1445-1447, 1999.
- 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 potencial of fruit juices. **Food Chemistry**, n. 68, p. 471-474, 2000.
- GOMES, M. R. A.; OLIVEIRA, M. G. A.; CARNEIRO, G. E. S.; BARROS, E. G.; MOREIRA, M. A. Propriedades físico-químicas de polifenoxidase de feijão (*Phaseolus vulgaris* l. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 21, p. 69-72, jan.-abr. 2001.
- HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. Free radicals in biology and medicine, 3rd ed.; **Oxford University**, Press Inc.: New York, 2000.

- JOSHI, V. K.; CHAUHAN, S. K.; LAL, B. B. Extraction of nectars from peaches, plums and apricots by pectinolytic treatment. **Journal of Food Science and Technology**, v.28, p.64-65, 1991.
- JULKUNEM-TIITO, R. Phenolic constituents in the leaves of northern willows, methods for the analysis of certain phenolic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.33, n. 2, p. 213-217, 1985.
- JUNTACHOTE, T.; BERGHOFER, E. Antioxidant properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal. **Food Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 193-202, 2005.
- KÄHKÖEN, M. P.; HOPIA, A.I.; VUORELA, H. J.; RAUHA, J. P.; PIHLAJA, K.; KUJALA, T. S.; HEINONEN, M. 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.3954-3962, 1999.
- KING, A.; YOUNG, G. Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 99, n. 2, p. 231-218, 1999.
- KURKIN, V. A. Phenylpropanoids from medicinal plants: distribution, classification, structural analysis, and biological activity. **Chemistry of Natural Compounds**, v. 39, p. 123-153, 2003.
- KAUR, C.; KAPOOR, H. C. Antioxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**, 37, 153-161.2001.
- KATALINIC, V.; MILOS, M.; KULISIC, T.; JUKIE, M. Screening of 70 medical plant extracts for antioxidant capacity and total phenols. **Food Chemistry**, v.94, p.550-557, 2006.
- KHOKHAR, S.; MAGNUSDOTTIR, S. G. M. Total phenol, catechin, and caffeine contents of teas commonly consumed in the United Kingdom. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 565-570, 2002.
- KIM, D. O.; LEE, K. W.; LEE, H. J.; LEE, C.Y. Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolics phytochemicals. **Journal of agricultural Food Chemistry**, Washinton, v. 50, p. 3713- 3717, 2002.
- KURZ, C.; CARLE, R.; SCHIEBER, A. HPLC-DAD-MSⁿ characterisation of carotenoids from apricots and pumpkins for the evaluation of fruit product authenticity. **Food Chemistry**, v. 110, p. 522-530, 2008.
- LANCHANCE, P. A.; NAKAT, Z.; JEONG, W. S. Antioxidants: an integrative approach. **Nutrition**, n. 17, p. 835-838, 2001.
- LANCHANCE, P. A. Nutraceuticals , for real. **Food Technology**, n.56, p. 20-20, 2002.

- LAKO, J.; CRAIGE TRENERRY, V.; WAHLQVIST, WATTANAPENPAIBOON, N.; SOTHEESWARAN, S.; PREMIER, R. Phytochemical flavonols, carotenoids and the antioxidant properties of wide selection of Fijian fruit, vegetables and other readily available foods. **Food Chemistry**, n. 101, p. 1727-1741, 2007.
- LIMA, V.L. A. G.; MÉLO, E. A.; MACIEL, M.I.S.; SILVA, G.S.B.; LIMA, D.E.S. Fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato aquoso de broto de feijão-mungo (*Vigna radiata* L.). **Revista de Nutrição**. Campinas, v. 17, n.1, p. 53-57, jan. /mar., 2004.
- LIMA, V.L.A.G.; MÉLO, E. A.; LIMA, D.E.S. Fenólicos e carotenóides totais em pitanga. **Scientia Agrícola**, v.59, n. 3, p.447-450, 2002.
- LIU, R. H. Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals. **American Journal of Clinical Nutrition**, n.78, p. 517-520, 2003.
- LUXIMON-RAMMA, A.; BAHORUN, T.; CROIZER, A.; ZBARSKY, V.; DATLA, K.P.; DEXTER, D. T. Characterization of the antioxidant functions of flavonoids and proanthocyanidins in Mauritian black teas. **Food Research International**, n. 38, p. 357-367, 2005.
- MALACRIDA, C.R.; MOTTA, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 25, n.4, p. 659-664, outubro-dezembro, 2005.
- MARINOVA, E. M.; YANISHLIEVA, N. V. I. Antioxidant activity of extracts from selected species of the family *Lamiaceae* in sunflower oil. *Food Chemistry*, v. 58, n. 3, p. 245-248, 1997.
- MARTINEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M.J.; ROS, G. Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caracas, v. 50, n.1, p. 5-18, 2000.
- MELO, E. A.; GUERRA, N. B. Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 36, n. 1, p. 1-11, 2002.
- MOREIRA, A. V. B.; MANCINI- FILHO, J. Influência dos compostos fenólicos de especiarias sobre a lipoperoxidação e o perfil lipídico de tecidos de ratos. **Revista Nutrire**. Campinas, v. 17, n. 4, p. 411-424, outubro-dezembro., 2004.
- MOSKOVITZ, J., YIM, K.A.; CHOKE, P.B. Free radicals and disease. **Archives Biochemistry Biophysics**, v. 397, n. 2, p. 354-359, 2002.
- NAIDU, M.M.; SULOCHANAMMA, G.; SAMPATHU, S.R.; SRINIVAS, P. Studies on extration antioxidant potential of green coffee. **Food Chemistry**, v.107, p. 377-384, 2007.

- PEARSON, D. A.; TAN, C.H.; GERMAN, J.B.; DAVIS, P.A.; GERSHWIN, M.E. Apple juice inhibits human low density lipoprotein oxidation. **Life Sciences**, v. 64, p.1913-1920, 1999.
- PIZZALE, L.; BORTOLOMEAZZI, R.; VICHI, S.; UBAREGGER, E.; LANFRANDO, S.C. Antioxidant activity of sage (*Salvia officinalis* and *S. fruticosa*) and oregano (*Origanum onitus* and *O. indercedens*) extracts related to their phenolic compound content. **Journal Science Food Agriculture**, v. 82, p. 1645-1651, 2002.
- PODSEDEK, A. Natural Antioxidants and antioxidant capacity of Brassica vegetables: A review. **Food Science Technology**. v. 40, p. 1-11. 2007.
- POURMORTAZAVI, S. M.; HAJIMIRSADEGHI, S. S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1163, p. 2 - 24, 2007.
- PRICE, M. L.; SCOUOC, S. V.; BUTLER, L. G. A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 26, n. 5, 1978.
- RENAUD, S.; DE LORGERIL, M. Wine, alcohol, platelets, and french paradox for coronary Herat disease. **Lancet**, v. 339, p. 1523-1526, 1992.
- ROESLER, R. **Estudo de frutas do cerrado brasileiro para avaliação de propriedade funcional com foco na atividade antioxidante**.2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp – Campinas, SP.
- RICE-EVANS, C. A.; MILLER, N.J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationship of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 20, p. 933-956, 1996.
- RUBERTO, G. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. **Food Chemistry**, v. 100, p. 203-210, 2007.
- SÁNCHEZ-MORENO, C. Compuestos polifenólicos: efectos fisiológicos. Actividad antioxidante. **Alimentaria**, Lisboa, ene-feb, p. 29-40, 2002.
- SCALZO, R.L. Organic acids influence on DPPH scavenging by ascorbic acid. **Food Chemistry**, v. 107, p. 40-43, 2008.
- SCHMIDT, R. Deactivation of singlet oxygen by carotenoids: internal conversion of excited encounter complexes. **Journal of Physics Chemistry**, 108, p. 5509-5513, 2004.
- SEO, J. S.; BURRI, B. J.; QUAN, Z.; NEIDLINGER, T. R. Extration and chromatography of carotenoids from pumpkin. **Journal of Chromatography**, n. 1073, p. 371-375, 2005.

- SHAHIDI, F.; JANITHA, P.K.; WANASUNDARA, P.D. Phenolic antioxidants. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, Philadelphia, v. 32, n.1, p. 67-103, 1992.
- SHAHIDI, F.; NACZK, M. Food phenolic: sources, chemistry, effects and applications. **Lancaster: Technomic Publishing**, p. 281-319, 1995.
- SHUI, G.; LEONG, L. P. Residue from star fruit as valuable source for functional food ingredients and antioxidant nutraceuticals. **Food Chemistry**, v. 97, p. 277-284, 2006.
- SOARES, M.; WELTER, L.; KUSKOSKI, E.M.; GONZAGA, L.; FETT, R. Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de uva niágara e Isabel. Revista **Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal-SP, v. 30, n.1, p. 59-64, março- 2008.
- SOARES, S.E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas. v. 15, p. 71-81, 2002.
- SONG, Y., YAO, Y., ZHAI, H.; DU, Y., CHEN, F.; WEI, S. Polyphenolic compound and the degree of browning in Processing apple varieties, **Agricultural Sciences in China** n. 6, p. 607-612, 2007.
- SILVA, P. C. F. Propriedades antioxidantes *in vitro* de uvas branca e de uva tinta e de seus respectivos vinhos elaborados. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa).
- SINGLETON, V.L., ROSSI, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144 – 148, 1965.
- SPANOS, G. A.; WROLSTAD, R.E. Influence of variety, maturity, processing, and storage on the phenolic content of pear nectar. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 817-824, 1990.
- SPANOS, G. A.; WROLSTAD, R.E. phenolics of apple, pear and white grape nectars and their changes with processing and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 1478-1487, 1992.
- SPANOS, G. A.; WROLSTAD, R.E.; HEATHERBELL, D.A. Influence of processing, and storage on the phenolic content of apple nectar. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, p. 1572-1579, 1990.
- UZELAC, V. D.; LEVAJ, B.; MRKIC, V.; BURSAC, D.; BORAS, M. The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region. **Food Chemistry**, v. 102, p. 966-975, 2006.
- VAN DER SLUIS, A. A.; DECKER, M.; SKREDE, D.; JONGEN, W.M.F. Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in

- apple juice: Effect of existing production methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p. 7211-7219, 2002.
- VEKIARI, S. A.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C.; THOMOPOULOS, C. D. Orégano flavonoids as lipid antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 70, n. 5, p. 483-487, 1993.
- VELIOGLU, Y.S.; MAZZA, G.; GAO, L.; OOMAH, B. D. Antioxidant activity and total phenolics in select fruits, vegetables, and grain products. **Journal of agricultural and food Chemistry**, v.46, p.4113-4117, 1998.
- WANG, Y-C.; CHUANG, Y-C.; KU, Y-HUA. Quantitation of bioactive compounds in citrus fruits cultivated in Taiwan. **Food Chemistry**, v. 102, p. 1163-1171, 2007.
- WANG, H.; CAO, G.; PRIOR, R.L. Total antioxidant capacity of fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 701-705, 1996.
- WILLIAMSON, G.; FAULKER, K.; PLUMB, G. W. Glucosinolates and phenolics as antioxidants from plants foods. **European Journal of Cancer Prevention**, Oxford, v.7, n. 1, p. 17-21, 1998.
- WÜRTEZEN, G. Shortcomings of current strategy for toxicity testing of food chemicals: antioxidants. **Food Chemistry and Toxicology**, Oxford, v. 28, n. 11, p. 743-745, 1990.
- YAO, L.; JIANG, Y; DATTA, N.; SINGANUSONG, R.; LIU, X.; DUAN, J. HPLC analyses of flavonols and phenolic acids in the fresh young shoots of tea (*Camelia sinensis*) grown in Australia. **Food Chemistry**, n. 84, p. 253-263.
- YIDIRIM, A.; MAVI, A.; KARA, A. A. Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. Extracts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4083-4089, 2001.
- ZHAO, B. L. Natural antioxidants for neurodegenerative diseases. **Molecular Neurobiologic**, v. 31, p. 283-293, 2005.
- ZHENG, W.; WANG, S. Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selectd herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5165-5170, 2001.

CAPÍTULO 4

IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE FRUTOS DE RALEIO DE AMEXEIRA *Prunus salicina* CULTIVAR HARRY PICKSTONE

**Identificação de compostos voláteis de frutos de raleio de amexeira
Prunus salicina cv. Harry Pickstone por hidrodestilação**

Identification of volatile compositions of thinning Plum fruit *Prunus salicina* cv. Harry Pickstone

Resumo

A extração de óleos voláteis de ameixas de raleio (*Prunus salicina* Lindl. cv. Harry Pickstone), através do método de hidrodestilação, obteve um rendimento de 0,06 % (m/m). Um total de 31 componentes foram identificados na amostra, sendo que 8 respondem por 60 % da composição total do óleo. Os compostos majoritários encontrados na análise por CG-MS foram E- γ -bisaboleno (9,15%), ácido η -hexanóico (8,47%) e o *Allo*-aromadendreno (6,94%).

Palavras-chave: Ameixa, raleio, *Prunus salicina* Lindl., óleos essenciais.

Identification of volatile compounds of thinning discards from plum trees *Prunus salicina* cv. Harry Pickstone through hydrodistillation

Abstract

The extraction of volatile oils from thinning discards from plum trees (*Prunus salicina* Lindl. cv. Harry Pickstone) obtained a yield of 0.06% (m/m) through the hydrodistillation method. A total of 31 components were identified in the sample, eight of which represent 60% of the total composition of the oil. The major compounds found through the CG-MS analysis were E- γ -bisabolene (9.15%), η -hexanoic acid (8.47%) and *Allo*-aromadendrene (6.94%).

Keywords: Plum, thinning discards, *Prunus salicina* Lindl., essential oils

1 INTRODUÇÃO

Para a produção de ameixa de mesa, são removidos de 80 a 90% de frutos ainda verdes no pomar. Este produto é considerado um resíduo, porém após as caracterizações realizadas nos capítulos anteriores, pode-se afirmar que estes frutos apresentam diversos compostos de interesse.

O termo óleo essencial é designado a líquidos oleosos voláteis dotados de forte aroma, quase sempre agradável e extraído principalmente de plantas. Podem ser encontrados em estruturas especializadas, como tricomas glandulares, caracterizam-se por uma mistura de monoterpenos e sesquiterpenos voláteis, estes fazendo parte dos grupos de terpenos insolúveis em água e sintetizados a partir de acetil CoA ou intermediários glicosídicos biossintetizados a partir do metabolismo primário, apresentam características físicas semelhantes ao óleo, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, que lhes conferem um aroma ou sabor característico (WACHOWICZ; CARVALHO, 2002).

Os óleos essenciais são produtos voláteis de origem vegetal obtidos por processo físico, podendo apresentar-se isolado ou retificados, desterpenados ou concentrados, podem ser encontrados em uma grande variedade de estruturas vegetais, como: flores, folhas, frutos (BRENNAN, FUGANTI, SERRA, 2003).

O interesse por compostos voláteis (misturas de inúmeros compostos) se faz crescente, pois estes são os principais responsáveis pelo sabor e aroma dos alimentos, fazendo parte da composição de frutas e vegetais em geral (FLAMINI et al., 2008). São considerados antimicrobianos, repelentes de insetos e herbívoros, agem como moduladores sobre determinadas enzimas, como a acetilcolinesterase, apresentando um potencial interesse na área farmacêutica (SALAH; JÄGER 2005), além de serem utilizados na indústria de cosméticos e alimentos (LI et al., 2005).

Na constituição dos compostos voláteis estão hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas e compostos de enxofre, sendo responsáveis por compor sabores e aromas. Os óleos essenciais são muito sensíveis à volatilização, devido a isto o controle do processamento e armazenamento deve ser minucioso (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Alguns óleos essenciais apresentam na sua composição uma elevada concentração de hidrocarbonetos terpênicos que podem sofrer oxidação e polimerização em altas temperaturas e com presença de

oxigênio, alteram o aroma. Para evitar esse processo, compostos antioxidantes são adicionados (BOBBIO; BOBBIO, 2001). No entanto, se tivermos um composto que apresente um perfil de óleos essenciais atuantes e também seja rico em compostos antioxidantes, pode-se obter um duplo benefício. Schubert, Lanski e Neeman (1999) obtiveram bons resultados em relação à atividade antioxidante de óleo extraído de romã. Este comportamento deve ser analisado em estudos futuros em frutos de raleio de ameixa.

Os processos industriais químicos e térmicos podem acarretar em perdas de compostos, sendo então realizada a incorporação de um concentrado aromático do próprio alimento ou como, na maioria dos casos, um aroma artificial (BOBBIO; BOBBIO, 2001). Isto justifica os estudos buscando alternativas de fontes de aromas ou aromáticas naturais.

Segundo Wannes, Mhamdi e Marzouk (2009) os óleos essenciais mesmo estando em pequenas concentrações nos vegetais apresentam ampla aplicação, o que justifica o grande interesse em diferentes campos como culinária, cosméticos, farmacêutico, terapêutico e industrial.

A extração de óleos voláteis pode ser realizada por diferentes métodos. Um dos mais utilizados é a hidrodestilação, também conhecida como arraste por vapor de água, esse método, que em pequena escala é realizado no aparelho de Clevenger, se baseia no fato dos óleos voláteis possuírem tensão de vapor mais elevada do que a da água, por isso são arrastados pelo vapor de água (SIMÕES; SPITZER, 2004).

A extração do óleo essencial por ser realizada por diferentes processos, priorizando a quantidade e as características desejadas para o produto final. As técnicas mais frequentes são: prensagem, extração com solventes orgânicos, fluido supercrítico, *headspace* e destilação por arraste de vapor (hidrodestilação) (MANUAL DO ENGENHEIRO GLOBO, 1979). O conhecimento científico dos compostos químicos responsáveis pelo sabor e aroma das frutas justifica-se pela importância que estes desempenham na qualidade dos frutos e também dos seus subprodutos. Assim como a grande maioria dos vegetais, os frutos de raleio também apresentam compostos essenciais, porém ainda não investigados. Portanto, é importante identificar compostos que possam vir a ser utilizados como matéria-prima.

O objetivo deste capítulo foi identificar a composição em óleos essenciais dos frutos de raleio, buscando revelar mais um importante valor desta nova matéria-prima.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material vegetal

Os frutos de raleio de ameixa *Prunus salicina* cv. Harry Pickstone (safra 2007) foram coletados de quatro pomares, do município de Frei Rogério, Santa Catarina, de forma manual seguindo os procedimentos de raleio adotados pelos fruticultores. Foram transportados para o Laboratório de Frutas e Hortaliças, congeladas e submetidas à análise no Laboratório de Pesquisas, Departamento de Química da Fundação Universidade Regional de Blumenau (FURB).

Devido às condições do aparato experimental e quantidade de amostras para a identificação de óleos essenciais, as amostras dos quatro pomares foram misturadas formando um *pool*.

2.2 Métodos

2.2.1 Extração do óleo essencial

Para extração do óleo essencial das ameixas de raleio utilizou-se o método de hidrodestilação. Em um balão de fundo redondo de 2000 mL foram colocados 500g de material vegetal úmido a partir de um *pool* dos 4 pomares e acrescentado 600 mL de água destilada em sistema de hidrodestilação tipo Clevenger por 3 horas, de acordo com Figura 5.1. A extração foi realizada em duplicata.



Figura 4.1 Aparato experimental para a extração de óleo essencial de ameixa de raleio por arraste de vapor, hidrodestilação (acervo do autor, 2008).

A fração destilada foi extraída com diclorometano (BASTOS et al., 2006). Uma pequena quantidade de sulfato de magnésio anidro foi utilizada para a remoção da fase orgânica. Os voláteis foram, então, concentrados em diclorometano com nitrogênio gasoso e o rendimento foi calculado em base de peso úmido do material vegetal (JANTAN et al., 2005; REHMAN et al., 2008).

As análises de composição química dos óleos essenciais foram realizadas usando cromatográfico gasoso Varian[®] CP-3800 acoplado ao espectrômetro de massa Saturn[®] 2000. O cromatógrafo foi equipado com uma coluna CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS 30 m x 0.25mm – filme 0.25 μ m, como gás de arraste foi utilizado gás Hélio. Foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: injetor de 250 °C, detector de 280 °C; fluxo de gás 1 mL/min; split 1/100; temperatura inicial da coluna em 110 °C com aquecimento até 280 °C em 5 °C /min. O volume de amostra injetado foi de 0,5 μ L e o tempo de corrida total de 60 min. Os componentes do óleo essencial foram identificados por comparação dos seus tempos relativos e o tempo de retenção absoluto dos padrões Sigma-Aldrich[®]. A composição dos constituintes do óleo essencial foi calculada de acordo com a área total dos picos.

2.2.2 Identificação dos compostos voláteis

A identificação dos picos foi realizada com o sistema de espectrometria de massa acoplada ao CG, operando nas seguintes condições de temperatura íon trap de 175 °C; manifold 80 °C; transferline 240 °C; software de gerenciamento: Saturn[®] GC/MS Workstation 5.51; NIST 05biblioteca de espectros de massa. A partir da análise dos tempos de retenção da amostra e dos padrões, foi calculado o índice de retenção relativo ao C10–C25 para cada componente do óleo essencial, segundo a equação de Van den Dool e Kratz. Os índices de retenção e os espectros de massa de cada um dos compostos foram comparados com os relatados na literatura, identificando-se assim os principais componentes presentes nos óleos analisados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Rendimento do óleo essencial

O rendimento médio em óleos essenciais da ameixa de raleio foi 0,06% (m/m) em base peso seco.

3.2 Composição de óleo essencial

Devido ao reduzido rendimento, a análise cromatográfica foi realizada com a mistura das duas repetições. Foram identificados 31 compostos no óleo essencial de ameixas de raleio, sendo que 8 compreenderam cerca de 60% do óleo essencial, e estão apresentados na Tabela 5.1 de acordo com o seu índice de retenção. Os componentes majoritários encontrados foram *Z- α -bisaboleno* (9,15%), ácido η -hexanóico (8,47%) e o *allo-aromadendreno* (6,94%). Utsunomiya et al. (2005) analisando cascas da árvore de abricó japonês *Prunus mume* Sieb et Zucc também relataram o *Z- α -bisaboleno* (7,49%) entre os compostos majoritários.

Tabela 4.1 Principais compostos voláteis identificados em frutos de raleio hidrodestilados por 3 horas.

Número	Composto	Índice de Retenção	Índice aritmético	%
1	E- γ bisaboleno	1544	1533	9,15
2	Ácido n-hexanóico	1908	1973	8,47
3	Allo-aromadendreno	1470	1461	6,94
4	2(5H)-Furanona, 4-metil-3,5,5-tris(2-metil-2propenil)	2300	***	6,16
5	Diéster do ácido ftálico****	2448	***	5,83
6	Humulano-1,6-dien-3-ol	1388	1450	5,37
7	Candineno*	1555	1534	4,91
8	Copalato de metila**	2281	***	4,11

* Isômero não identificado; ** Éster metílico do ácido copálico; *** IA não definido; **** (m/z): 79, 95, 109, 135, 189, 204 (íon molecular não definido).

O estudo realizado por Helbig et al. (2008), detectou a presença de óleos essenciais em sementes de frutas, consideradas resíduos para a indústria de sucos e geléias. Estes podem conter compostos benéficos à saúde e como consequência, possibilidade de uso comercial como matéria-prima para outros produtos. Os óleos essenciais são utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, e também em tratamentos de aromaterapia. A quantidade de óleos essenciais estudados é de aproximadamente 3000 compostos, destes aproximadamente 300 são comercialmente importantes principalmente para o mercado de fragrâncias (BURT, 2004). Devido à presença dos óleos essenciais em vegetais e a variedade de sua composição química, estes compostos são intensamente estudados, como o objetivo de identificar suas atividades biológicas (TEPE et al., 2005).

A comparação do óleo analisado com o óleo obtido de ameixas maduras é difícil, pois a concentração de cada um dos constituintes do seu óleo volátil pode variar durante o desenvolvimento do vegetal (SIMÕES; SPITZER, 2004). Além disso, há poucos estudos envolvendo a investigação de compostos voláteis de *Prunus salicina* Lindl. Se comparadas com outros integrantes do gênero *Prunus*, como o pêssego e a nectarina, a ameixa japonesa apresenta um número relativamente pequenos de compostos voláteis (LOZANO et al., 2008). O óleo tem uma grande quantidade de hidrocarbonetos, fato que pode estar relacionado à composição da casca, que é rica em ceras (ISMAIL et al., 1981).

Em trabalhos envolvendo ameixas japonesas maduras foi encontrado abundância de compostos com 6 carbonos (C6), como o hexanol, hexanal, hexenal e seus ésteres, o que pode ser explicado pela ação da lipoxigenase no ácido linoléico e linolênico, que são formadores da membrana lipídica (HORVAT et al., 1992; GOMEZ et al., 1993; HATANAKA, 1993; LOZANO et al., 2008). No óleo essencial de ameixas de raleio, estes compostos estavam em pequenas quantidades, fato que pode estar relacionado ao estágio de maturação da fruta, pois o processo de formação do sabor e aroma é dinâmico, ocorrendo durante a maturação da fruta uma série de processos bioquímicos que levam a formação de compostos voláteis (PEREZ et al., 1992; GOMEZ; LEDBETTER, 1997).

O quimiotipo predominante no óleo analisado foram os sesquiterpenos, conhecidos compostos bioativos de grande interesse para cosméticos e alimentos. Outros óleos voláteis com altos níveis de sesquiterpenos exibiram atividade antifúngica e antibacteriana (CHENG et al., 2004; CAKIR et al., 2005; CHENG et al., 2005; VALERO;

FRANCES, 2006). A presença de derivados no naftaleno também é descrita por outros trabalhos envolvendo óleo essencial de ameixas maduras, e pode indicar um possível potencial fungistático (ISMAIL et al., 1981; GOMEZ et al., 1993).

Além disso, o E- γ -bisaboleno é um precursor do azuleno, composto presente no óleo de camomila, eucalipto e absinto, com potenciais propriedades anti-inflamatória, anti-espasmódica e antimicrobiana são descritas em diversos estudos, sendo utilizado em produtos da indústria de cosméticos e farmacêutica (MANN; STABA, 1992; USFDA, 1996; GUARRERA; TURBINO; REBORA, 2008;

4 CONCLUSÕES

O presente estudo realizou a extração e caracterização do óleo essencial de ameixas de raleio (*Prunus salicina* Lindl. cv. Harry Pickstone), que até então eram considerados frutos de descarte. O óleo essencial da fruta de raleio difere do extraído da fruta madura, apresentando uma grande quantidade de sesquiterpenóides, com possível potencial antimicrobiano, que deve ser investigado em trabalhos futuros. Além disso, outras propriedades poderão ser pesquisadas, com possíveis aplicações para a indústria química, farmacêutica e alimentícia.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P. **Identification of Essential Oil Compounds by Gas Chromatography and Mass Spectroscopy**. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois – USA, 1995.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3ª Edição. São Paulo: Varela, 2001.
- BRENNA, E.; FUGANTI, C.; SERRA, S. Enantioselective perception of chiral odorants. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 14, n. 1, 2003.
- BURT, S.. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, p. 223–253, 2004.
- CAKIR, A.; KORDALI, S.; KILIC, H.; KAYA, E. Antifungal properties of essential oil and crude extracts of *Hypericum linarioides* Bosse. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 33, n. 3, p. 245-256, 2005.
- CHENG, S. S.; LIN, H. Y.; CHANG, S. T. Chemical composition and antifungal activity of essential oils from different tissues of Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 614-619, 2005.
- CHENG, S. S.; WU, C. L.; CHANG, H. T.; KAO, Y. T.; CHANG, S. T. Antitermitic and antifungal activities of essential oil of *Calocedrus formosana* Leaf and its composition. **Journal of Chemical Ecology**, v. 30, n. 10, p. 1957-1967, 2004.
- FLAMINI, G.; TEBANO, M.; CIONI, P.L. Composition of the essential oils from leafy parts of the shoots, flowers and fruits of *Eryngium amethystinum* from Amiata Mount (Tuscany, Italy). **Food Chemistry**, v. 107, p.671-674, 2008.
- GOMEZ, E.; LEDBETTER, C. A. Development of volatile compounds during fruit maturation: characterization of apricot and plum x apricot hybrids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 74, n. 4, p. 541-546, 1997.
- GOMEZ, E.; LEDBETTER, C. A.; HARTSELL, P. L. Volatile compounds in apricot, plum, and their interspecific hybrids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 10, p. 1669-1676, 1993.
- GUARRERA, M.; TURBINO, L.; REBORA, A. The anti-inflammatory activity of azulene. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**, v. 15, n. 5, p. 486-487, 2008.

- HATANAKA, A. The biogeneration of green odour by green leaves. **Phytochemistry**, v. 34, n. 5, p. 1201-1218, 1993.
- HELBIG, D.; BÖHM, V.; WAGNER, A.; SCHUBERT, R.; JAHREIS, G. Berry seed press residues and their valuable ingredients with special regard to black currant seed press residues. **Food Chemistry**, v. 111, p. 1043-1049, 2008.
- HORVAT, R. J.; CHAPMAN, G. W.; SENTER, S. D.; ROBERTSON, J. A.; OKIEM W. R.; NORTON, J. D. Comparison of the volatile compounds from several commercial plum cultivars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 60, n. 1, p. 21-23, 1992.
- ISMAIL, H.; WILLIAMS, A.; TUCKNOTT, O. The flavors components of plums: an examination of the aroma components present in the headspace above four cultivars of intact plums, Marjorie's seedling, Merton Gem, NAI0 and Victoria. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 32, p. 498-502, 1981.
- LI, W.; KOIKE, K.; ASADA, Y.; YOSHIKAWA, T.; NIKAIDO. Rosmarinic acid production by *Coleus forskohlii* hairy root cultures. **Plant Cell, Tissue and Organ Culture**, v. 80, p.151-155, 2005.
- LOZANO, M.; VIDAL-ARAGÓN, M. C.; HERNÁNDEZ, M. T.; AYUSO, M.C.; BERNALTE, M. J.; GARCÍA, J.; VELARDO, B. Physicochemical and nutritional properties and volatile constituents of six Japanese plum (*Prunus salicina* Lindl.) cultivars. **European Food Research and Technology**. DOI 10.1007/s00217-008-0946-3, 2008.
- MAGGI, F.; BÍLEK, T.; LUCARINI, D.; PAPA, F.; SAGRATINI, G.; VITTORI, S. *Melittis melissophyllum* L. subsp. *Melissophyllum* (Lamiaceae) from central Italy: A new source of a mushroom-like flavour. **Food Chemistry**, v. 113, p. 216-221, 2009.
- MANN, C.; STABA, E. J. The Chemistry, Pharmacology, and Commercial Formulations of Chamomile. In: CRACKER, L. E.; SIMON, J. E. **Herbs, Spices, and Medicinal Plants: Recent Advances in Botany, Horticulture and Pharmacology**, Phoenix: Haworth Press, p. 235 – 271, 1992.
- MANUAL DO ENGENHEIRO GLOBO, v.6, tomo II, Editora Globo, Porto Alegre, 1979.
- PEREZ, A. G.; RIOS, J. J.; SANZ, C.; OLIAS, J. M. Aroma components and free amino acids in strawberry variety Chandler during ripening. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 11, p. 2232-2235, 1992.

- SALAH, S. M.; JÄGER, A. K. Screening of traditionally used Lebanese herbs for neurological activities. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 97, p. 145-149, 2005.
- SCHUBERT, S. Y.; LANSKI, E. P.; NEEMAN, I. Antioxidant and eicosanoid anzyme inhibition properties of pomegranate seed oil and fermented juice flavonoids. **Journal Ethnopharmacology**, Orlando, v. 66, n. 1, p. 11-17, 1999.
- SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; DE MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**, Porto Alegre / Florianópolis: Editora da UFRGS / Editora da UFSC, 2004. p. 467-495.
- TEPE, M. SOKMEN, A.; SOKMEN, D.; DAFERERA, M. Polissiou, Antimicrobial and antioxidative activity of the essential oil and various extracts of *Cyclotrichium origanifolium* (Labill.) Manden. & Scheng, **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 335–342, 2005.
- USFDA. **Frequency of Use of Cosmetic Gradients**. Washington DC: FDA Data Base, 1996.
- UTSUNOMIYA, H.; KAWATA, J.; CHANOKI, W.; SHIRAKAWA, N.; MIYAZAWA, M. Components of essential oil from woods of *Prunus mume* Sieb. Et Zucc. **Journal of Oleo Science**, v. 54, n. 11, p. 609-612, 2005.
- VALERO, M.; FRANCES, E. Synergistic bactericidal effect of carvacrol, cinnamaldehyde or thymol and refrigeration to inhibit *Bacillus cereus* in carrot broth. **Food Microbiology**, v. 23, n. 1, p. 68-73, 2006.
- VAN DEN DOOL E KRATZ, P. D. J.; A Generalization of the Retention Index System Including Linear Temperature Progammed Gas-Liquid Partition Chromatography, **Journal of Chromatografy**, v.11, p.463, 1963.
- WACHOWICZ, C. M.; CARVALHO, R. I. N. **Fisiologia Vegetal: produção e pós-colheita**. Curitiba: Editora Champagnat, p. 424, 2002.
- WANNES, W.A.; MHAMDI, B.; MARZOUK, B. Variations in essential oil and fatty acid composition during *Myrtus communis* cv. italica fruit maturation. **Food Chemistry**, v. 112, p. 621-626, 2009.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de aditivos químicos (conservantes, acidulantes, antioxidantes) no processamento de alimentos, cosméticos e fármacos é prática comum para o atendimento do mercado globalizado, onde a estabilidade dos produtos tende a aumentar, permitindo a conservação das propriedades funcionais e nutricionais.

A exploração de novos aditivos, e novas fontes de compostos, com os subprodutos agroindustriais, pode representar um desafio, provendo substâncias quimicamente eficientes.

A valorização e utilização de matérias-primas agroindustriais têm como principal justificativa a composição química adequada a fitoquímica, aplicada aos alimentos, medicamentos, defensivos agrícolas ou cosméticos. As ameixas de raleio, podem conter compostos inexistentes nos frutos maduros, em qualidade, quantidade e princípio ativo.

Os frutos de raleio até o presente trabalho, não passavam de resíduos nos pomares, nunca foram consideradas como matérias-primas para a indústria de alimentos, ou qualquer outro setor.

A partir desta caracterização, os frutos de raleio de ameixa surgem com uma nova perspectiva para a utilização de frutos nesta etapa de desenvolvimento.

Outros frutos também em estágio de maturação (verde) estão sendo estudados, como acerola, a partir de prensagem dos frutos para obtenção de extrato rico em vitamina C, onde são industrializadas, dando origem a fabricação de 65 produtos, entrando no mercado de 36 países.

Além da acerola, a banana verde, resíduos nos pomares, estão sendo fonte de pesquisa voltadas aos benefícios dos principais componentes, o amido resistente, onde testes já demonstraram sua ação na redução da glicemia.

Sendo o Brasil, o terceiro maior produtor mundial de frutas, considerando as frutas processadas e os resíduos do processamento, as indicativas são positivas para a obtenção de compostos bioativos naturais, surgindo como uma possibilidade de agregação de valor a matéria-prima principal, e minimização de resíduos.

Este trabalho tratou de caracterizar e identificar o potencial que esta nova matéria-prima apresenta. No entanto, é importante salientar que para uma aplicação real em produtos e/ou processos, estudos mais aprofundados se fazem necessários, tais como: avaliação da ação dos compostos químicos em produtos e processos, além da atuação em

sistemas biológicos; métodos alternativos, menos poluentes de extração e identificação, extração supercrítica, por exemplo; e, principalmente, estudos sobre a estabilidade destes compostos.

A iniciativa de colocar este trabalho em prática, atingindo a pequena comunidade de Frei Rogério, como outras comunidades frutícolas, necessita de bases científicas mais aprofundadas desta matéria-prima.

Para isso propomos que os resultados encontrados possibilitem ações participativas voltadas à valorização destes resíduos; aliado ao estudo de viabilidade da implantação de uma agroindústria de suporte para o aproveitamento de resíduos da fruticultura catarinense, através de um projeto de cooperação técnica entre pesquisadores, fruticultores, órgãos governamentais e instituições privadas.

ANEXOS

ANEXO A

Resumo – “CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE
AMEIXAS DE RALEIO (*PRUNUS SALICINA* CV. HARRY
PICKSTONE) DO MUNICÍPIO DE FREI ROGÉRIO – SC” para 1º
Simpósio Brasileiro de Alimentos Funcionais, 2008.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AMEIXAS DE RALEIO
(*PRUNUS SALICINA* CV. HARRY PICKSTONE) DO MUNICÍPIO
DE FREI ROGÉRIO – SC

Rossana Podestá*, Manoela Alano Vieira, Edna Regina Amante.

Departamento de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico,
Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. Fax: (48)
3721-9943 Tel: (48) 3721-9943; E-mail: *ro_podesta@yahoo.com.br

RESUMO

A valorização e utilização de frutos de raleio, consideradas como resíduos pelos fruticultores, requerem o conhecimento profundo desta matéria-prima conforme preconiza os conceitos de tecnologia limpa. Os frutos de raleio de ameixa são resíduos dos pomares, mas poderiam ser convertidos em novos materiais a partir de estudos mais investigativos, relacionados as suas propriedades químicas e potencial funcional. Neste trabalho foram utilizados frutos de raleio (*Prunus salicina* cv. Harry Pickstone), coletados em pequenas propriedades rurais do Município de Frei Rogério-SC. Os frutos foram submetidos ao congelamento e após, triturados para obtenção de uma polpa homogênea. Nas amostras coletadas para o ensaio foram realizadas as seguintes análises: umidade, proteína, resíduo mineral, lipídeos e compostos fenólicos, com o objetivo de caracterizar físico-quimicamente este subproduto para sua possível aplicação como fonte de minerais, sais orgânicos e antioxidantes na indústria de alimentos. Os resultados mostraram que os frutos possuem umidade elevada (90,05%), proteínas (1,39 a 1,58%), cinzas (3,79 a 5,00%), acidez e baixos teores de lipídeos e carboidratos totais. A acidez dos frutos de raleio variou entre 22,50 e 23,31 N NaOH/100g, valores que indicam a presença de ácidos orgânicos, importantes na indústria de alimentos e o teor de (poli)fenóis, entre 56,88 e 87,82 mg/g em equivalente de ácido gálico, que possuem propriedade antioxidante, principalmente relacionados a conservação de alimentos, no combate aos radicais livres e a oxidação de lipídeos. Estes resultados indicam estudos posteriores, para a valorização e aplicação dos frutos de raleio com constituintes na composição de novos produtos.

Palavras-chave: ameixa; raleio; resíduos; composição.

ANEXO B

Resumo expandido – “POLIFENÓIS TOTAIS EM FRUTOS DE
RALEIO DE AMEIXA *Prunus salicina* CV. HARRY PICKSTONE ”
para XX Congresso Brasileiro de Fruticultura, 2008.

POLIFENÓIS TOTAIS EM FRUTOS DE RALEIO DE AMEIXA *Prunus salicina* CV. HARRY PICKSTONE

Rossana Podestá^{1*}, Manoela Alano Vieira², Marcelo Maraschim³, Edna Regina Amante⁴

¹ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, ²Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, ³Professor do Programa de Pós-Graduação em Recursos Genéticos Vegetais e ⁴Professora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Catarina. *ro_podesta@yahoo.com.br

Introdução

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários (RANDHIR; LIN; SHETTY, 2004), amplamente distribuídos em frutas, com grande importância nutricional e nas características organolépticas, tanto para o consumo *in natura* quanto dos seus derivados, sucos, geléias e doces (BARTOLOMÉ, 1998; LESSCHAEVE, 2005 citados por ABAD-GARCIA, 2007). Estes compostos atuam na fisiologia e morfologia das plantas, principalmente em relação ao crescimento e reprodução, além da proteção contra predadores e patógenos (BRAVO, 1998). Estudos têm demonstrado que (poli)fenóis naturais possuem efeitos significativos na redução do câncer (KARAKAYA, 2004) e ação antialérgica, antiarterogênica antiinflamatória, antimicrobiana, antioxidante, antitrombótica, cardioprotetora e vasodilatadora (BENAVENTE-GARCIA et al., 1997).

A ameixa pertence à família das rosáceas, assim como a framboesa, o pêssego, a maçã, sua subfamília é Prunoideae e seu gênero (*Prunus*), o mesmo dos pêssegos e das nectarinas (FONFRIA, 1999). A cultivar escolhida para o desenvolvimento do trabalho foi a Harry Pickstone.

ANEXO C

RESUMO – “EXTRAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE AMEIXAS DE RALEIO (*PRUNUS SALICIANA*) POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA” para o Congresso Latino Americano de Cromatografia, 2008.

EXTRAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE AMEIXAS DE RALEIO (*Prunus salicina*) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Rossana Podestá, Manoela Alano Vieira, Cristiane Manfé Pagliosa, Marcelo Maraschim, Edna Regina Amante

O Brasil está presente no cenário internacional da produção de frutas, ocupando a terceira posição, e a ameixa é uma das frutas de destaque. O raleio é uma prática que promove a remoção de frutos, em um período que procede a florada, sendo variável o tamanho dos frutos e a espécie; sendo então descartados nos pomares. O conhecimento detalhado das características físico-químicas desses frutos, do potencial de seu aproveitamento, ampliaria as possibilidades para que possam vir a ser disponibilizados como matéria-prima. O raleio gera uma grande quantidade de resíduos no campo, que somam 90% do volume dos frutos no pomar representado em 22,5 toneladas de resíduo por safra de uma produção de aproximadamente 150 toneladas, por exemplo. Deste modo é de fundamental importância o estudo destes frutos, tendo assim o real conhecimento e proporções que esta nova matéria-prima poderá alcançar. O objetivo deste trabalho foi extrair os compostos fenólicos dos frutos de raleio, através de diferentes soluções extratoras; definir o melhor método de separação e identificar por CLAE. Para a identificação dos compostos fenólicos foram utilizados 2 g de amostra liofilizada e cinco solventes extratores: água destilada, metanol 80%, metanol acidificado 1,5N (HCL), etanol 80% e etanol acidificado 1,5N (HCL), foram avaliados por Folin-Ciocalteu. Assim, o extrato que obteve a maior quantidade de compostos fenólicos totais foi submetido à análise de separação SPE, e finalmente analisados (CLAE) utilizando UV-visível. O extrato metanólico foi o que obteve a maior quantidade de fenólicos totais, com valores próximos ao do extrato aquoso o que proporciona maior segurança em relação à toxicidade do metanol. Além de ter sido o melhor resultado na análise de separação por SPE para a identificação dos picos. O perfil cromatográfico dos frutos de raleio revelou a presença de: ácido gálico, ácido caféico, ácido protocatecuico, ácido siríngico, ácido p-cumárico, ácido vanílico e

ácido clorogênico, sendo este encontrado em maior quantidade. Outros compostos foram detectados, mas não identificados. Estes resíduos podem ser utilizados como matéria-prima para indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas.