



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS ALIMENTOS

**CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS, TOCOFERÓIS
E FITOSTERÓIS EM FRUTAS E CASTANHAS DAS
REGIÕES
NORTE E NORDESTE DO BRASIL**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Paulo Afonso da Costa** aprovado pela Comissão Julgadora em 28 de fevereiro de 2007.

Campinas, 28 de fevereiro de 2007.

Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy
Presidente da Banca

PAULO AFONSO DA COSTA
Químico, Mestre em Físico-Química

PROFA. DRA. HELENA TEIXEIRA GODOY
Orientadora

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

CAMPINAS - 2007

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA:	T/UNICAMP
	C823
V.	Ed.
TOMBO BC/	71800
PROC.	16-145-07
C ☐	D ☒
PREÇO	11,00
DATA	30-3-07
BIB-ID	406225

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C823c Costa, Paulo Afonso da
Caracterização de ácidos graxos, tocoferóis e fitosteróis em frutas e castanhas das regiões norte e nordeste do Brasil / Paulo Afonso da Costa. -- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Helena Teixeira Godoy
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Ácidos graxos. 2. Tocoferóis. 3. Fitosteróis. 4. Frutas. I. Godoy, Helena Teixeira. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/lea)

Titulo em inglês: Fatty acids, tocopherols and phytosterols characterization in north/northeast fruits in Brazil

Palavras-chave em inglês (Keywords): Fatty acids, Tocopherols, Phytosterols, Fruits

Titulação: Doutor em Ciência de Alimentos

Banca examinadora: Helena Teixeira Godoy

Carla Bottoli

Juliana Pallone

Ligia Almeida Bicudo

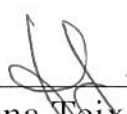
Marcelo Prado

Renato Grimaldi

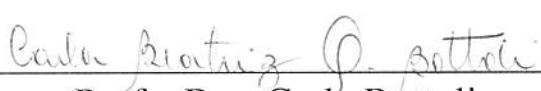
Data da defesa: 28/02/07

Programa de Pós Graduação: Programa em ciência de Alimentos

BANCA EXAMINADORA



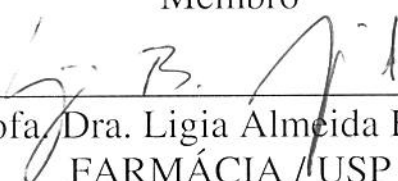
Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy
FEA / UNICAMP
Presidente



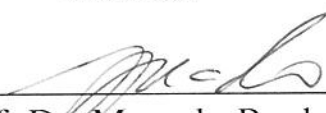
Profa. Dra. Carla Bottoli
IQ / UNICAMP
Membro



Profa. Dra. Juliana Pallone
QUÍMICA / PUCC
Membro



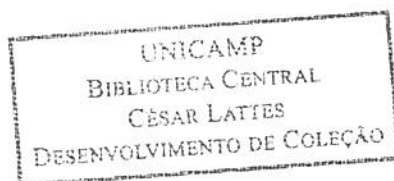
Profa. Dra. Ligia Almeida Bicudo
FARMÁCIA / USP
Membro



Prof. Dr. Marcelo Prado
FEA / UNICAMP
Membro



Prof. Dr. Renato Grimaldi
FEA / UNICAMP
Membro



20070347

**Dedico este trabalho a minha esposa
Leda,
pelo amor, carinho, apoio e compreensão.**

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy, pela orientação, amizade, compreensão.

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições e sugestões apresentadas para a redação final desta tese.

A Embrapa Pará pela coleta do material utilizado nesta tese.

Ao Marcus, pesquisador da Embrapa Pará, pelo apoio e colaboração, sem o qual não seria possível a realização desta tese.

A Unilever Foods Brasil Ltda pela possibilidade da utilização dos seus laboratórios para a análise dos produtos coletados.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente durante a elaboração deste trabalho.

Resumo

Diversas variedades de frutas de procedência das regiões norte e nordeste brasileira foram coletadas pela Embrapa-Pará, para estudar a sua composição oleosa, de modo a obter o perfil graxo das polpas e castanhas, além do teor de tocoferóis e fitosteróis. As frutas coletadas foram: açaí vermelho e branco, buriti, castanha de cotia, castanha de sapucaia, castanha do Pará, inajá, jenipapo, mucajá e uxi. Os resultados das análises realizadas mostraram que as polpas das frutas de mucajá, buriti e uxi possuem alto teor de ácido oléico (59,4 %; 60,3 % e 66,5 %, respectivamente), enquanto que as polpas das frutas de inajá e jenipapo se destacaram por apresentarem um teor de ácido linoleico de 14,6 % e 17,5 %, respectivamente. Similarmente, as castanhas de cotia e açaí vermelho mostraram um alto teor de ácido oléico (40,5 % e 55,9 %, respectivamente) e as castanhas de sapucaia, buriti e Pará apresentaram um alto teor de ácido linoleico (38,8 %, 44,3 % e 44,4 %, respectivamente). As polpas das frutas de buriti (643,2 µg/g de alfa-tocoferol) e uxi (269,7 µg/g de alfa-tocoferol) podem ser classificadas como fontes de α -tocoferol, cujo teor é igual ou mesmo maior do que o presente nos óleos de soja e de palma, e muito próximo ao teor de alfa-tocoferol encontrado no óleo de girassol (855 µg/g), que é considerado como fonte desta vitamina. A análise de fitosteróis mostrou que a maioria das polpas e castanhas apresentou uma quantidade pequena de fitosteróis quando comparada às quantidades desses compostos presentes nos óleos de milho, aveia e germe de trigo. As polpas de mucajá (26-236 mg/100 g), inajá (119-285 mg/100 g), jenipapo (216 mg/100 g) e buriti (183-265 mg/100 g), bem como a castanha de mucajá (179-243 mg/100 g), mostraram teores muito parecidos com a quantidade de fitosterol presente no óleo de girassol. Pela importância que esses produtos representam para a população regional, os resultados indicam que estas

frutas e castanhas têm grande potencial para serem exploradas e cultivadas como fonte alternativa alimentar.

Summary

Diverse varieties of fruits of the Brazil north and northeast regions had been collected by Embrapa-Pará, to study its oil composition, to get the fatty acids profile of the pulps and chestnuts, beyond the tocopherol and phytosterol levels. The collected fruits had been: red and white açaí, buriti, chestnut of cotia, chestnut of sapucaia, chestnut of Pará, inajá, jenipapo, mucajá and uxi. The results had shown that the pulps of the fruits of mucajá, buriti and uxi possess high levels of oleic acid (59,4 %; 60,3 % and 66,5 %, respectively), while that the pulps of the fruits of inajá and jenipapo had detached for presenting a level of linoleic acid, 14,6 % and 17,5 %, respectively. Similarly, the chestnuts of cotia and red açaí had shown to one high level of oleic acid (40,5 % and 55,9 %, respectively) and chestnuts of sapucaia, buriti and Pará had presented one high level of linoleic acid (38,8 %, 44,3 % and 44,4 %, respectively). The pulps of the fruits of buriti (643,2 mg/g of alpha-tocopherol) and uxi (269,7 mg/g of alpha-tocopherol) can be classified as sources of alpha-tocopherol, whose level is equal or exactly bigger of the one than the gift in palm and soy oils, and very next to the level of alpha-tocopherol found in the sunflower oil (855 mg/g), that it is considered as source of this vitamin. The analysis of phytosterol showed that the majority of pulps and chestnuts presented a small amount of phytosterol when compared with the amounts of these composites present in oils of maize, oats and wheat. The pulps of mucajá (26-236 mg/100 g), inajá (119-285 mg/100 g), jenipapo (216 mg/100 g) and buriti(183-265 mg/100 g), as well as the chestnut of mucajá (179-243 mg/100 g), had shown levels very similar to the present amount of phytosterol in the sunflower oil. For the importance that these products represent for the regional population, the results indicate that these fruits and chestnuts have great potential to be explored and cultivated as alternative alimentary source.

ÍNDICE

Resumo.....	ix
Summary.....	xi
1.Introdução.....	1
Objetivo.....	4
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Frutas da Região norte nordeste.....	5
2.1.1. Introdução.....	5
2.1.2. As frutas.....	6
2.1.3. Características.....	7
2.1.3.1. Açaí.....	7
2.1.3.2. Buriti.....	10
2.1.3.3. Castanha de cotia.....	13
2.1.3.4. Castanha de sapucaia.....	13
2.1.3.5. Castanha do Brasil.....	16
2.1.3.6. Inajá.....	18
2.1.3.7. Jenipapo.....	20
2.1.3.8. Mucajá.....	23
2.1.3.9. Uxi.....	25
2.2. Ácidos graxos.....	26
2.2.1. Definição.....	26
2.2.2. Classificação dos óleos e gorduras vegetais.....	30
2.2.3. Química dos ácidos graxos.....	31
2.2.4. Metabolismo dos ácidos graxos.....	33
2.2.5. Ácidos graxos e saúde.....	35
2.3. Tocoferol.....	39
2.3.1. Estrutura do tocoferol.....	41
2.3.2. Propriedades físico químicas dos tocoferóis.....	41
2.3.3. Metabolismo e biodisponibilidade do tocoferol.....	42
2.3.4. Função metabólica da vitamina E.....	45
2.3.5. Interação não enzimática.....	46
2.3.6. Fontes de vitamina E.....	46
2.3.7. Atividade dos isômeros do tocoferol.....	47
2.4. Fitosteróis.....	49
2.4.1. Estrutura química e propriedades.....	51
2.4.2. Estrutura química dos fitosteróis e absorção do colesterol.....	56
2.4.3. Efeitos do refino do óleo vegetal.....	57
2.4.4. Colesterol e doenças coronárias.....	58
2.4.5. Colesterol sanguíneo.....	59
2.4.6. Efeito da dieta no colesterol sanguíneo.....	60
2.4.7. Redução da concentração do colesterol plasmático pelo fitosterol.....	60
2.4.8. Esterol vs estanol.....	62
2.4.9. Esterol livre vs fitosterol esterificados.....	63
3. Materiais e métodos.....	65
3.1. Materiais.....	65
3.1.1. Frutas e castanhas utilizadas.....	65
3.2. Métodos.....	69
3.2.1.Extração de lipídios totais.....	69

3.2.2 Determinação do perfil graxo de esteres metílicos.....	70
3.2.3 Determinação de fitosteróis.....	73
3.2.4 Tocoferóis.....	77
4. Resultados e discussão.....	81
4.1. Teor de Lipídios Totais.....	81
4.2. Perfil Graxo de Éster Metílico.....	82
4.3. Fitosteróis.....	97
4.4. Tocoferóis.....	104
5. Conclusão.....	105
6. Considerações finais.....	106
7. Sugestão para trabalhos futuros.....	107
8. Bibliografia.....	109
Anexos.....	139
Anexo I Cromatografia gasosa do perfil graxo de éster metílico.....	140
Anexo II Cromatografia gasosa de fitosterol.....	153
Anexo III Cromatografia líquida com detecção de UV/Vis de tocoferóis.....	166
Anexo IV Cromatografia líquida com detecção de arranjo de diodos de tocoferóis.....	175

Índice de Tabelas

Tabela 1 – classificação dos óleos vegetais por categoria.....	30
Tabela 2 – nomenclatura dos ácidos graxos mais conhecidos.....	33
Tabela 3 – teor de tocoferóis e tocotrienóis em alguns óleos vegetais.....	47
Tabela 4 – fator de conversão para a atividade da vitamina E.....	48
Tabela 5 – atividade biológica dos estereoisômeros do acetato de tocoferol.....	48
Tabela 6 – frutas e castanhas analisadas.....	66
Tabela 7 – teor de lipídios totais das frutas e castanhas do norte / nordeste.....	81
Tabela 8 – mistura de padrões de éster metílico e seus respectivos t_R (min).....	83
Tabela 9 – composição graxa da castanha do para e da polpa do uxi.....	85
Tabela 10 – mistura de padrão de ácidos graxos na isoterma a 180 C.....	87
Tabela 11 – valores de $\log_{10}$ do tempo de retenção dos padrões de éster metílicos.....	88
Tabela 12 – identificação dos ácidos graxos (ECL) para a castanha do para.....	90
Tabela 13 – identificação dos ácidos graxos (ECL) para a polpa do uxi.....	90
Tabela 14 – tempo de retenção padrão dos fitosteróis relativo ao beta sitosterol.....	98
Tabela 15 – teor total de fitosteróis nas principais frutas e castanhas.....	101
Tabela 16 – óleos vegetais com a maior quantidade de fitosteróis.....	101
Tabela 17 – teor de tocoferol em óleos vegetais e frutas do norte e nordeste.....	108
Tabela 18 – teor de alfa tocoferol em óleo vegeta e frutas do norte e nordeste.....	109

Índice de Figuras

Figura 1 – açaí na palmeira.....	8
Figura 2 – palmeiras de açaí.....	10
Figura 3 – frutos de buriti.....	11
Figura 4 – buritizal do brejo.....	12
Figura 5 – árvore da castanha de sapucaia.....	14
Figura 6 – castanha de sapucaia.....	15
Figura 7 – flores da castanha do para.....	16
Figura 8 – castanha do para.....	17
Figura 9 – árvore da castanha do para.....	18
Figura 10 – flores do jenipapo.....	21
Figura 11 - fruto e sementes do jenipapo.....	22
Figura 12 – folhas e frutos do mucajá.....	24
Figura 13 – frutos do uxi	26
Figura 14 – divisão de massas entre o glicerídeo e os ácidos graxos.....	28
Figura 15 – cadeia carbônica de ácido graxo saturado e insaturado.....	29
Figura 16 – ácido graxo alfa e gama linolênico.....	32
Figura 17 – síntese do ácido araquidônico, EPA e DHA.....	34
Figura 18 – estrutura química dos tocoferóis.....	35
Figura 19 – estrutura dos fitosteróis.....	52
Figura 20 – síntese dos fitosteróis pelas plantas.....	53
Figura 21 – estrutura química do colesterol.....	55
Figura 22 – homogeneizador Kinematics A10.....	66
Figura 23 – fotos das castanhas analisadas.....	67
Figura 24 – fotos das frutas analisadas.....	68
Figura 25 – fotos do fruto, castanha e polpa de buriti.....	69
Figura 26 – padrão de éster metílico no gradiente de temperatura.....	82
Figura 27 – castanha do para na análise em gradiente de temperatura.....	84
Figura 28 – polpa de uxi na análise em gradiente de temperatura.....	84
Figura 29 – mistura de padrões de ésteres metílicos na isoterma a 180 C.....	86
Figura 30 – gráfico dos valores de ECL obtido a partir dos padrões de éster metílicos....	87
Figura 31 – castanha do para na isoterma a 180 C.....	89
Figura 32 – polpa de uxi na isoterma a 180 C.....	89
Figura 33 – cromatograma da análise de fitosterol da castanha do para.....	98
Figura 34 – cromatograma da análise de fitosterol da castanha de sapucaia.....	99
Figura 35 – cromatograma da análise de fitosterol da polpa de mucajá.....	99
Figura 36 – cromatograma da análise de fitosterol da castanha de mucajá.....	100
Figura 37 – perfil cromatográfico da análise de tocoferol da polpa de mucajá.....	105
Figura 38 – perfil cromatográfico da análise de tocoferol da polpa de uxi.....	106
Figuras 39 a 49 – cromatogramas de ácidos graxos das polpas e castanhas	141
Figuras 50 a 60 – cromatogramas de esterol das polpas e castanhas	154
Figuras 61 a 67 – cromatogramas de tocoferol das polpas e castanhas.....	167
Figuras 68 a 74 – espectro de arranjo de diodos das polpas e castanhas.....	176

Índice de Quadros

Quadro 1 – perfil graxo médio das castanhas do norte / nordeste.....	92
Quadro 2 – perfil graxo médio das polpas das frutas do norte / nordeste.....	93
Quadro 3 – principal agrupamento das castanhas do norte / nordeste.....	94
Quadro 4 – principal agrupamento das polpas das frutas do norte / nordeste.....	95
Quadro 5 – proporção dos principais ácidos graxos nas polpas das frutas norte / nordeste	96
Quadro 6 – teor de fitosteróis nas frutas e castanhas do norte / nordeste.....	103
Quadro 7 – teor de tocoferóis em frutas e castanhas do norte / nordeste	107

1. Introdução

Até meados do século XIX, a economia do norte/nordeste se assentava na produção de produtos agrícolas para exportação, como a cana de açúcar e o algodão. Isso foi facilitado pela vantagem obtida devido à sua localização geográfica próxima à Europa, permitindo que a região se constituísse num centro dinâmico da economia brasileira, fase conhecida como o ciclo do açúcar, ocorrido durante os séculos XVI e XVII (FONTENELE, 1998). Após o declínio desse ciclo, ocasionado quando o açúcar começou a ser cultivado nas Antilhas, a economia do nordeste retomou o bom desempenho quando iniciou o ciclo algodoeiro, ocorrido durante os séculos XVIII e XIX. Durante este ciclo, a produção que era destinada à exportação, enfrentou a exportação da produção americana, e redireciona a sua produção para a nascente indústria têxtil nacional. O final deste ciclo expirou na década de 50, quando a economia nordestina entra em franca decadência.

Foi principalmente durante as décadas de 60, 70 e 80 que o governo federal, através de seus órgãos associados, tal como a SUDAM e a SUDENE, impulsionaram o bom desempenho da economia do norte/nordeste. Através de mudanças na cadeia produtiva, incentivaram o plantio de culturas não tradicionais, tal como mamão, manga e uva, com o objetivo de exportação, proporcionando o renascimento da economia, antes calcada na produção tradicional de produtos como o algodão, a mandioca e a mamona, todos de baixo valor agregado (FONTENELE, 1998).

Contudo, o cultivo das frutas existentes nessas regiões chamou a atenção de diversos pesquisadores, principalmente estrangeiros, em decorrência da grande diversidade e características que alguns frutos, em especial, apresentam. Muitas dessas frutas podem

suprir a necessidade diária de calorias, vitaminas e minerais das populações carentes, além de representarem um pequeno nicho de comércio para pequenos produtores e/ou exploradores, de grande importância econômica para essas famílias. (FONTENELE, 1998)

Sendo naturais da flora da região, essas frutas poderiam ser melhores aproveitadas se cultivadas e colhidas de acordo com o seu ciclo natural de reprodução. Para isso, o primeiro passo é um melhor conhecimento científico dessas espécies.

Destas espécies conhecidas de frutas, poucas apresentam dados sobre a composição nutricional. Quando apresentam, estes dados contêm geralmente a porcentagem total de gordura, fibras, proteína e metais, tal como cobre, zinco, ferro e magnésio, por exemplo, carecendo contudo de um aprofundamento mais específico de sua composição nutricional e funcional. Em especial, as frutas e sementes oleaginosas, contribuem muito para a alimentação alternativa das populações locais, devido à quantidade e diversidade das espécies vegetais existentes, e para a comunidade científica, com novas qualidades funcionais e farmacêuticas de seus constituintes. Comumente, as populações ribeirinhas e da floresta utilizam as propriedades medicinais das várias partes das plantas (casca, semente e polpa) para fazerem remédios (SHANLEY e MEDINA, 2005).

Exemplos não faltam. A andiroba (*Carapa guianenses* Aublet), de cuja semente se extrai um óleo utilizado comercialmente na região e exportado para os Estados Unidos e Europa, do qual se faz sabonetes, cremes, pomadas e velas. O óleo da semente de andiroba, extraído a maneira indígena (local) é feito com as sementes abafadas por fermentação em 30 dias, até que o óleo seja extraído. Este óleo possui propriedades medicinais extraordinárias, sendo um excelente cicatrizante, tão forte, que se passado em excesso, cicatrize a pele por fora, deixando a ferida ainda fresca por dentro da pele. Contudo, se

extraído pelo método de laboratório (via Soxhlet), o mesmo perde suas propriedades funcionais (SHANLEY e MEDINA, 2005).

O açaí é outro exemplo da riqueza da flora nativa da região. Como o mesmo frutifica em diferentes épocas do ano, na entressafra o açaí vendido em Belém do Pará vem do Amapá, acondicionado em gelo. Nos estuários do rio Amazonas são encontrados açazais na várzea com cerca de 300 a 400 touçeiras por hectare. Os principais produtos obtidos desta fruta são o vinho do açaí, cujo maior produtor é o Pará. Da polpa congelada se faz sorvetes de massa e picolés, e da polpa em pó se faz geléias, bolos, mingau e também corantes. Do tronco se obtém o palmito, da raiz nova chás para verminoses, e do cacho sem as frutas, vassouras, adubo e quando queimado, é utilizado como repelente para insetos (SHANLEY e MEDINA, 2005; CORREA, 1963).

O buriti é outra palmeira muito utilizada pelas populações locais. Sendo uma espécie dióica, isto é, apresenta indivíduos masculinos e femininos, florescem entre setembro a dezembro, porém as plantas masculinas nunca produzem frutos. Destes se faz o vinho, muito apreciado pelas populações locais da amazônia, tanto quanto o vinho do açaí é apreciado pelas populações do Pará. Da polpa se faz sorvetes e picolés, e também é consumida *in natura*, além de se fazer doces. Do fruto se extrai o óleo de buriti, que se aproveita para fritura, para fabricar sabão e para combustível para lamparinas. Este óleo é riquíssimo em beta caroteno, contendo 30 miligramas por 100 g de polpa (SHANLEY e MEDINA, 2005). Recentemente descobriu-se que o óleo de buriti é um excelente protetor solar. Algumas indústrias de pequeno porte no Pará vendem o óleo de buriti misturado ao óleo da castanha do Pará, como renovador da pele, e algumas empresas locais de cosméticos o empregam como desodorantes corporais (SHANLEY e MEDINA, 2005).

Deste modo existe uma grande quantidade de frutas e castanhas a serem exploradas com o objetivo de pesquisar o seu potencial nutricional e químico.

Objetivos

Fazer um levantamento mais detalhado da composição físico-química da fração oleosa de algumas frutas e castanhas do norte-nordeste brasileiro, inclusive com a obtenção de dados para sua utilização nas indústrias de alimentos e química. Determinar o perfil de ácidos graxos, o teor de tocoferóis e fitosteróis presentes nas amostras de castanhas de sapucaia, de cotia, e do Pará, nas polpas do açaí branco, açaí vermelho, buriti, uxi, jenipapo, inajá e mucajá, sendo todas elas conhecidas, de maneira geral, pela população dessas regiões.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Frutas da Região Norte-Nordeste

2.1.1. Introdução

A região norte-nordeste do Brasil, em face das suas variadas condições ambientais, apresenta um quadro bastante diversificado de recursos naturais. De um total de 1.662.000 km², cerca de 60% são de terras semi-áridas e 40% de áreas úmidas costeiras, chapadas altas e pré-amazônica maranhense. No que se refere aos recursos naturais do semi-árido, cabe observar a fragilidade de seus ecossistemas. Cerca de 350.000 km² são constituídos de áreas com fortes restrições para o uso agrícola (áreas inaptas), situação agravada pela degradação da cobertura vegetal "caatinga" e pelas formas de uso adotadas, que degradam os solos, limitando a capacidade de absorção das águas pluviais, já escassas na maior parte da região. Por outro lado, existe cerca de 340.000 km² de áreas com médio a alto potencial agroecológico, que estão sendo pouco utilizadas, ou utilizadas inadequadamente, sobretudo pela adversidade climática e insuficiência de recursos hídricos. O restante do semi-árido, com baixo a médio potencial agroecológico, se presta a uma agropecuária baseada em espécies climaticamente adaptadas (RODRIGUES e SILVA, 2000).

A parte úmida do Nordeste, cerca de 682.000 km², é representada por solos profundos e de baixa fertilidade. Na zona costeira, predomina a monocultura da cana-de-açúcar. As chapadas altas, (inseridas no contexto semi-árido), e a pré-amazônia maranhense constituem áreas de expansão da fronteira agrícola, onde é produzida a maior parte dos grãos do nordeste (RODRIGUES e SILVA, 2000).

2.1.2. As Frutas

Sabe-se que o consumo de frutas proporciona importantes benefícios à saúde, com implicações diretas na qualidade de vida. Os benefícios são amplamente divulgados em revistas especializadas e na imprensa falada e escrita. Frequentemente, as frutas são indicadas como excelentes aliadas da medicina preventiva, e até mesmo curativa. Nesse sentido, a mídia se encarrega de estimular o consumo de frutas, sobretudo na forma *in natura* (CARDOSO, ALMEIDA e NASCIMENTO, 2000).

As perspectivas de crescimento da demanda por frutas nos mercados interno e externo são altamente animadoras. Nas estimativas da FAO (Food and Agriculture Organization), o consumo per capita mundial de frutas cresceu a uma taxa geométrica média anual de 2,14 %. No Brasil, a taxa foi um pouco superior, ficando em torno de 2,41 %, no mesmo período. Para as exportações mundiais de frutas e vegetais, o crescimento foi ainda maior, situando-se em torno de 3,29 % ao ano.

O consumo mundial de sucos de frutas e néctares está por volta de 80 bilhões de litros, segundo o Instituto Brasileiro de Frutas, IBRAF. A expectativa de crescimento e consumo nos países desenvolvidos, nos próximos anos, é marginal, mas os analistas apostam que em regiões de menor desenvolvimento o consumo deverá dobrar até 2020 (EMBRAPA, 2006). No Brasil, a produção de sucos, néctares e drinques a base de frutas cresceu em média 14 % ao ano, de 2001 a 2004, um crescimento expressivo. A demanda mundial de consumo tem sido estimulada por inovações ofertando produtos diferenciados e de maior valor agregado (EMBRAPA, 2006).

Nos primeiros anos do “Plano Real”, o Brasil registrou um forte crescimento nas importações de sucos de frutas, denotando que uma melhoria na distribuição de renda pode

produzir efeitos positivos sobre o consumo de frutas. Embora desejável para a melhoria da qualidade de vida da população, o consumo de frutas não pode ser considerado como um bom indicador. Os sucos de frutas tropicais conquistam cada vez mais o mercado consumidor, sendo o Brasil um dos principais produtores. Existe grande diversidade de produtos derivados de frutos e constante inserção de novos produtos no mercado de consumo, os quais, na maioria das vezes, ainda não foram devidamente pesquisados com respeito às suas propriedades e atividades benéficas à saúde (EMBRAPA 2006).

O consumo de frutas tropicais aumenta ano após ano devido ao valor nutritivo e aos efeitos terapêuticos. A utilização da polpa de frutas congeladas está em expansão nas indústrias de alimentos, com destaque na utilização em produtos lácteos, sorvetes, doces, refrescos em pó, sucos e muitos outros, o que aumenta o interesse dos produtores e dos consumidores (KUSKOSKI, ASUERO e MORALES, 2006).

Devido à extensa área dominante na região norte-nordeste brasileira e às dificuldades de acesso, poucas pesquisas sobre a biodiversidade vegetal tinham sido feitas até o começo do século XIX. Coube ao grande botânico brasileiro, e pesquisador do ministério da agricultura, Manoel Pio Corrêa, o trabalho de catalogar de modo completo, a biodiversidade vegetal desta região, numa obra re-editada pelo Ministério da Agricultura e pelo Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal em 1963 (CORREA, 1963).

2.1.3. Características gerais de algumas frutas da região norte e nordeste

2.1.3.1. Açaí

Nome popular: açaizeiro; açaf-do-pará

Nome científico: *Euterpeoleracea* Mart.

Família botânica: Palmae

Origem: Brasil - Várzeas e margens dos rios da região amazônica.

Composição: 262 kcal, proteína 3,6 g/100 g, gordura 2 g/100 g, carboidratos 57,4 g/100 g, fibras 32,7 g/100 g, zinco 0,63 mg/100 g, umidade 36 % (TASSARO E SILVA, 1996).

É uma palmeira de estipe delgado e elegante, podendo atingir até 25 m de altura, e cujas folhas grandes, de coloração verde-escura atinge frequentemente 2 m de comprimento. As flores são pequenas, agrupadas em grandes cachos pendentes, de coloração amarelada, e que surgem predominantemente de setembro a janeiro, podendo aparecer quase o ano todo. Os frutos que aparecem em cachos são de coloração violáceo, quase negra quando maduros. De forma arredondada ou ovóide, apresentam uma polpa comestível e um caniço duro. São produzidos durante boa parte do ano, porém com maior intensidade nos meses de julho a dezembro. Um exemplo dos cachos do açaí é apresentado na **figura 1**.



Figura 1. Cachos de açaí na palmeira (Capturado em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php>).

O cultivo pode ser feito por meio de sementes ou pela retirada de brotos da base, sendo que o açaí desenvolve-se bem em vários tipos de solo e clima, mas preferencialmente em regiões quentes. Cada palmeira produz de 3 a 4 cachos por ano, sendo que cada cacho produz 3 a 6 kg de fruto. O açaizeiro, sendo uma planta típica do trópico brasileiro, juntamente com o buriti, é parte indissociável da paisagem florestal amazônica. O açaí se desenvolve bem tanto em terras firmes como em várzeas sujeitas às inundações periódicas, desde que haja renovação constante das águas. Sendo de cultura perene e ribeirinha, o açaizeiro torna-se importante, também, na proteção do solo em condições tropicais de grande pluviosidade. As populações ribeirinhas do baixo Amazonas, desde Santarém até a Ilha de Marajó, sabem que podem contar com essa palmeira alta e esguia para o sustento e a nutrição de suas famílias praticamente ao longo de todo o ano (CORREA, 1963).

Do açaizeiro tudo é aproveitável, frutos, folhas, raízes, palmito, tronco e cachos frutíferos. As folhas do açaizeiro são usadas na cobertura das casas; suas fibras, na arte de tecer chapéus, esteiras, sacolas e *rasas*, cestas usadas como medida padrão na atividade extrativista em praticamente toda a Amazônia. A madeira de seu estipe, nome que se dá ao tronco das palmeiras quando seca, transforma-se em toras bastante duráveis e muito resistentes às pragas e aos insetos, sendo então utilizada na construção de casas, pontes e trapiches. Até mesmo os cachos secos, após a extração dos frutos, são aproveitados como vassouras (CORREA, 1963).

O açaizeiro é também fonte generosa na medicina popular, os frutos novos são utilizados no combate aos distúrbios intestinais; as raízes, empregadas como vermífugos; o

palmito, em forma de pasta, atua como anti-hemorrágico, quando aplicado após extrações dentárias (TASSARO e SILVA,1996).

O suco do açaí possui um grande mercado em toda a região amazônica, alcançando uma cifra de consumo fabulosa, estimada entre 100 mil a 180 mil litros por dia apenas na cidade de Belém (TASSARO e SILVA,1996).

Apesar de frutificar praticamente o ano inteiro, é na estação seca que começa a melhor safra do açaí. A **figura 2** mostra as palmeiras de um bosque de açaí.



Figura 2. Palmeiras de Açaí (Capturado em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php>).

2.1.3.2. Buriti

Nome popular: carandá-guaçu; coqueiro-buriti; palmeira-do-brejo; miriti

Nome científico: *Mauritia flexuosa* L (*Mauritia Vinífera* M- *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil*, CORREA 1963, pg 338-340)

Família botânica: Palmae

Origem: Brasil - Regiões brejosas de várias formações vegetais

Composição: Proteínas 1,8 g/100 g, gordura 11,2 g/100, carboidratos 20,4 g/100 g, fibras 7,9 g/100 g, zinco 0,63 mg/100 g (TASSARO e SILVA, 1996).

É uma palmeira de porte elegante com estipe ereto de até 35 m de altura e cujas folhas, grandes, são dispostas em leque e apresenta flores em longos cachos de até 3 m de comprimento, de coloração amarelada, que surgem de dezembro a abril.

Os frutos, mostrados na **figura 3**, são elipsóides, castanho-avermelhados, de superfície revestida por escamas brilhantes e que apresenta uma polpa marcadamente amarela, em cujo interior se encontra uma semente oval dura e de amêndoa comestível, frutificando de dezembro a junho. As palmeiras ocorrem naturalmente isoladas ou em grupos, de preferência nos terrenos pantanosos, sendo por isso denominada Palmeira-do-brejo. Também é conhecido como Buriti Altos, Vereda do Buriti Pardo, Buriti Mirim, Vereda Funda, Bom Buriti, Vereda-Meã, Buriti Comprido, Vereda-da-Vaca-Preta, Vereda-Grande, Buriti-do-Á, Vereda do Ouriço-Cuim, Buriti-Pintado, Veredas-Mortas, Córrego do Buriti-Comprido (TASSARO e SILVA, 1996).

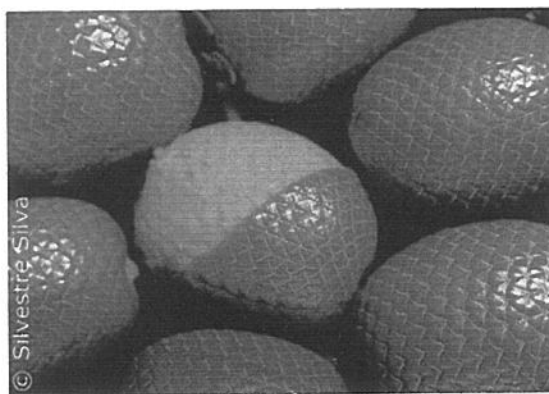


Figura 3. Frutos de Buriti (Capturado em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php>).

Segundo o Dicionário das Plantas Úteis do Brasil (CORREA,1963), além de ser a mais alta de nossas palmeiras, é também a mais elegante (**figura 4**). O lenho de espique é leve e esponjoso, utilizado pelos sertanejos para fazerem as “talas” necessárias à coleta do látex das seringueiras. Sua medula fornece uma fécula análoga ao sagu, que entra na alimentação quotidiana dos aborígenas. Ainda, os espique fornecem, por incisão, um líquido adocicado contendo cerca de 50 % de glicose, o qual é agradável e refrigerante. O broto terminal é comestível, constituindo saboroso palmito; o pecíolo, ou a bainha das folhas serve para ripas e construção de jangadas e as folhas para a cobertura de ranchos, sendo que destas se extraem fibras resistentes com as quais se fazem esteiras, redes e cordoalha; o fruto fornece o óleo pingú (óleo de buriti), comestível, de cor vermelho-sanguínea, recomendável também para envernizar e amaciar peles e couros. Finalmente, a polpa dos frutos é oleaginosa, feculenta e adocicada, servindo para a confecção de um alimento endurecido e próprio para longas viagens e também na fabricação de conserva ou pasta doce, sorvete e suco.



Figura 4. Buritizal do Brejo (Capturado em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php>).

2.1.3.3. Castanha de Cotia

Nome popular: castanha de Cotia, Quinquió, Sapucainha

Nome científico: *Aptandra Spruceana* Miers

Família: *Olacáceas*

Origem: Amazônia e Pará

É uma árvore frondosa de ramos cilíndricos e flexuosos. As folhas são oblongo elípticas, membranosas, opacas e com pontuações minúsculas e nervuras salientes na página inferior. Apresentam flores hermafroditas, numerosíssimas, dispostas em panículas; fruto drupa globosa, de 20-25 cm de diâmetro, casca fina e friável revestindo a amêndoa, que é branca, e que depois de seca, fornece 50 % de óleo amarelo claro e muito viscoso. (CORREA, 1963).

2.1.3.4. Castanha de Sapucaia

Nome popular: castanha de sapucaia; cumbuca de macaco; caçamba de macaco

Nome científico: *Lecythis pisonis* Camb.

Família botânica: *Lecythydaceae*

A sapucaia é uma árvore de característica da floresta pluvial atlântica, ocorrendo desde o Ceará até o Rio de Janeiro, particularmente no sul da Bahia e no norte do Espírito Santo, podendo ser também encontrada, em estado nativo, na região amazônica. Por este nome são conhecidas numerosas árvores pertencentes à família das Lecitidáceas e na maior parte ao gênero *Lecythis*. Em algumas localidades ela tem também o nome popular de fruta-de-sapucaia (CORREA, 1963). As espécies conhecidas são: a *Couroupita crenulata* Miers, a *Lecythis grandiflora* Aubl, a *Lecythis Langsdorffii* Berg, a *Lecythis parviflora* Aubl, a

Lecythis pisonis Camb (espécie estudada neste trabalho), a *Lecythis Pohlii* Berg, a *Lecythis tuberculata* Miers, a *Lecythis usitata* Miers, a *Lecythis usitata* Miers, e a *Lecythis Zabucayo* Aubl.

As características da *Lecythis pisonis* Camb, segundo CORREA (1963) e TASSARO e SILVA (1996), é que a sapucaia forma uma árvore de 20-30 m de altura com 50-100 cm de diâmetro e cuja folhagem nova tem cor de chocolate, apresentando raízes superficiais grossas e uma casca muito grossa e dura, de cor pardo-escura, sulcada, gerando cristas planas, sinuosas e entrelaçadas, com folhas alternas, oblongas, em vivo verde-brilhantes, com inervação delicadamente impressa, 8-16 cm de comprimento e 4-7 cm de largura em cujo pecíolo nasce flores de até 7 cm de diâmetro, de cor violáceo-pálidas, esbranquiçadas quando velhas, odoríferas, geralmente agrupadas em pequenos racemos axilares e às vezes terminais, com estames muito numerosos e com anteras pequenas. A árvore em floração é mostrada na **figura 5** abaixo.



Figura 5. Árvore da castanha de sapucaia *Lecythis pisonis* Camb (Capturado em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php>).

O fruto é mais ou menos cilíndrico medindo até 25 cm de comprimento e 15-20 cm de largura, apresentando opérculo discóide; com espessuras das paredes 2 cm, nos quais se encontram as sementes grandes, cuja amêndoa oleaginosa é muito saborosa. Quando maduro, abre na porção inferior, através de uma característica “tampa”, liberando as sementes (castanhas) comestíveis, mostrado na **figura 6** abaixo. Frutifica nos meses de agosto a setembro (CORREA, 1963).

É uma árvore de crescimento rápido, muito decorativa quando em brotação. Com o fruto, os marceneiros fazem obras artísticas torneadas. A madeira apresenta uma cor vermelho-pardacenta uniforme, com uma superfície quase opaca e lisa. Bem pesada e dura, resistente e de boa durabilidade, é empregada na construção civil e naval, em dormentes, esteios, vigas e pontes. As sementes são procuradas como fonte de alimento e muito apreciadas pelos macacos (CORREA,1963).



Figura 6. Castanha da sapucaia *Lecythis pisonis* Camb (Capturado em

<http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php>).

2.1.3.5. Castanha do Brasil (ou do Pará)

Nome popular: castanha; castanha-do-pará

Nome científico: *Bertholletia excelsa* H.B.K.

Família botânica: Lecythidaceae

Origem: Brasil - Região Amazônica

Composição: Protídios 16,4 %, lipídios 69,3 %, glicídios 3,2 %, 751,6 calorias, sais minerais 3,5 %, cálcio 0,243 %, fósforo 0,664 % (TASSARO, SILVA,S;1996).

Muito apreciada *in natura*. Da amêndoa extrai-se o “leite de castanha”. A árvore tem um porte muito grande, com até 50 m de altura e 2 m de diâmetro na base apresentando um caule cilíndrico, liso e desprovido de ramos até a fronde. Têm a casca dura e fendida, ramos curvados nas extremidades com folhas esparsas, alternas, oblongas ou ovado-oblongas, curto-laminadas. As flores de 6 pétalas (**figura 7**) são tubulosas, grandes, dispostas em panículas terminais, eretas.

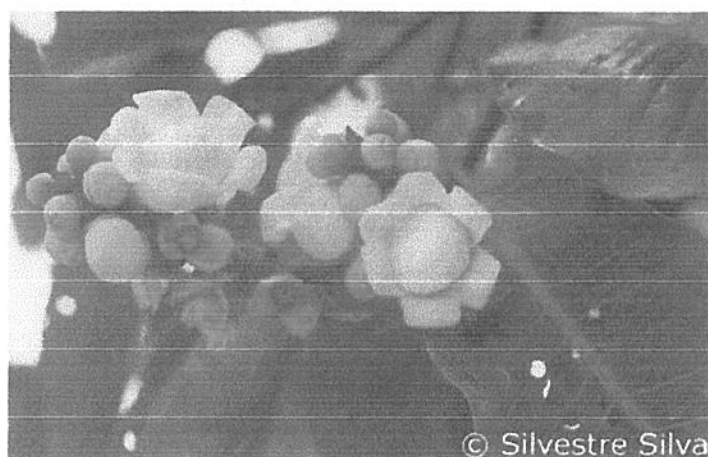


Figura 7. Flores da castanha do Brasil (Capturado em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php>).

O fruto apresenta a forma cápsula globoso-deprimida, quase esférico, de 8 a 18 cm de diâmetro, tendo visível na parte superior o resto do cálice. Tem a casca espessa, dura, de cor castanha e repleta de células resinosas, contendo 12-24 sementes de testa dura, mais ou menos triangulares, transversalmente regulosas, estreitamente comprimidas, envoltas em polpa amarelo e dispostas em três séries. As castanhas (**figura 8**) são conhecidas na Europa desde 1633, são muito utilizadas na confeitaria, na feitura de doces finos, substituindo vantajosamente as amêndoas. Delas se obtém, depois de secas, 50 a 67 % de óleo amarelado, claro, transparente, inodoro e doce, sendo antigamente utilizado como sucedâneo do azeite da oliveira, e também na falsificação do óleo de amêndoas doces. Possui uma composição de 74 % de oleína e 26 % de estearina, podendo ser empregado, quando fresco, na fabricação de sabonetes finos, preparados farmacêuticos, na iluminação de lampiões e na lubrificação de objetos de mecânica fina (CORREA,1963).



Figura 8. Castanha do Brasil, caçamba e castanhas (Capturado em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php>).

A castanheira pode ser encontrada em pequenos grupos (castanhais), ou até formando grandes matas, estendendo-se desde os estados do Maranhão e Mato Grosso, até 10° de latitude sul através dos estados do Pará e do Amazonas. Tem crescimento moroso, frutificando aos oito anos, porém somente aos doze atinge a produção normal, sendo que os indivíduos adultos e bem desenvolvidos (**figura 9**) podem dar até 500 kg de castanhas por ano. As sementes contidas nos frutos que caem naturalmente após a maturação conservam-se em bom estado durante anos (CORREA, 1963).

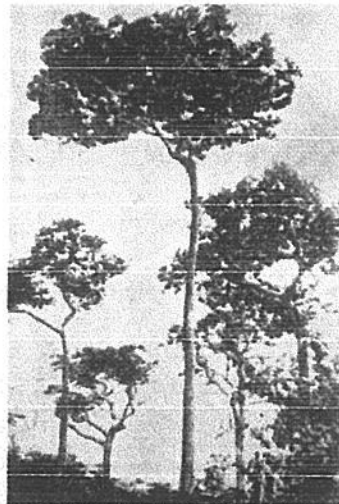


Figura 9. Castanha do Brasil, ou do Pará (CORREA,1963).

2.1.3.6. Inajá

Nome popular: Anajá, anajax, Aritá, Inajazeiro, Coqueiro Anaiá e Naja Coqueiro

Nome científico: compreende duas famílias de plantas: *Maximiliana regia* Mart e a *Maximiliana insignis* Mart

Família Botânica: Palmáceas

Cresce em todo o Brasil equatorial e até o oeste da zona subequatorial, das Guianas à Bolívia, nos campos nativos ou cultivados do Maranhão ou do Pará e no Mato Grosso, à orla das matas que seguem o rio Guaporé.

Árvore de cáudice imponente, de 5 a 7 m de altura por 30 a 40 cm de diâmetro junto à base, apresenta folhas em número de 11 a 30, densamente aglomeradas, de contorno linear-lanceolado com folíolos mais ou menos da contextura de papel, opostos, dispostos em grupos, os quais formam, no meio da folha um flabélo interrompido. Tem espádices de 60 a 70 cm, com pedúnculo de 7 polegadas, sendo que os andróginos, mais reforçados que os masculinos apresentam a espata inferior eliminada. A superior, atenuada em ponta de quase 15cm de comprimento tem ramos numerosos, e os masculinos de 10 a 20 cm, densamente cruzados de flores sobre uma base nua de 2 a 4 cm apresenta flores femininas, em grupos de 1 a 3, desenvolvendo-se acima da base e depois destacando-se em curta espiga masculina. As flores masculinas, com 10 a 12 mm de comprimento apresentam um cálice de 1 mm com a corola de 3 mm de altura com filamentos prolongados até o vestíbulo da corola e dando origem às antenas de 7 a 9 mm de comprimento (CORREA, 1963).

O fruto do inajá tem o endocarpo lenhoso, ovóide-oblongo, agudo nas duas extremidades, mais ou menos revestido, exteriormente, de fibras glutinosas; amêndoa comestível, relativamente grande, ovóide oblonga, que encerra 57 % de gordura.

A palmeira se apresenta com um estípite aprumado, com 16 a 20 m de altura, reta, cilíndrica ou abarilada abaixo e acima do meio tendo um diâmetro de 17 cm, sendo o mesmo liso, cinzento fosco, marcado de anéis igualmente impressos com intervalos de 5 a 8 cm e cujas folhas de 2,50 a 3,50 m de comprimento, se apresentam em número de 15 a 20 reunidas em uma copa densa. Os pecíolos, nus em pouco menos da quarta parte são

exteriormente escamosos, mas interiormente lisos e verdes, continuando em prolongamento filiforme por entre as pinas mais altas. O palmito é talvez o mais saboroso de todas as palmáceas brasileiras. O fruto é também utilizado na defumação de borracha. O caule é usado na construção de casas rurais, dando caibros e ripas resistentes (CORREA, 1963).

2.1.3.7. Jenipapo

Nome popular: Jenipá, Jenipapinho do Pará, Janipaba, Janapabeiro, Janipapo

Nome científico: *Genipa americana* L. (*Gardênia Genipa* Sw.)

Família botânica: Rubiáceas

Origem: Brasil e Guianas. No Brasil, desde a Ilha de Marajó até São Paulo (vale do rio Mogi-Guaçu) e Mato Grosso. No continente, estende-se desde o México e Antilhas.

Composição: 76,40 % água, 11,10 % glicose, 10,70 % celulose, 1,30 % cinzas, 0,25 % óleo essencial, 0,15 % ácido tartárico (CORREA, 1963).

É uma árvore elegante, de caule reto, chegando até 14m de altura e 60cm de diâmetro, no qual apresenta uma copa grande e arredondada com ramos numerosos e fortes. A casca da árvore é lisa, espessa, cinzento-esverdeada com manchas cor de cinza mais claras. Tem estípulas interpeciolares, até 12 mm de comprimento, e as folhas opostas, decussadas, sendo curto-pecioladas, agudas ou obtusas, estreitas na base, apresentam-se com 10-35 cm de comprimento.

As flores são hermafroditas, brancas ou amareladas, na qual exala um perfume suavemente aromático. Apresentam-se com um comprimento de 20-45 mm, sendo o cálice gamossépalo e truncado com o tubo da corola de 2-3 cm e os lobos obtusos, do

comprimento do tubo, estão dispostas em grandes corimbos axilares (**figura 10**) (CORREA,1963).



Figura 10. Flores do Jenipapo.

O fruto do jenipapo tem a baga sub-globosa, com 8 a 10 cm de comprimento e 6-7 cm de diâmetro, de casca mole, rugosa, amarelado pardacento ou castanho ferrugíneo, contendo polpa aromática, vinosa, também mole, envolvendo numerosas sementes de testa dura e fibrosa, sendo de cor castanho escuro, com comprimento de 6-12 mm, comprimidas e achatadas (**figura 11**).

Quando os frutos atingem a maturidade, a polpa torna-se bastante mole e, embora um pouco ácida, comestível, sendo agradável, aromática, estomáquica e diurética. Assim madura, os frutos prestam-se para compotas e outros doces, além de que, adicionando-se vinho ou limão, fornecem xaropes e a jenipapada, bebida refrigerante que goza de grande apreço nos estados do nordeste. Submetidas à fermentação dão bebida vinosa, já bem

conhecida dos antigos índios, e atualmente desdobra-se em vinho de jenipapo e licor de jenipapo (CORREA,1963).

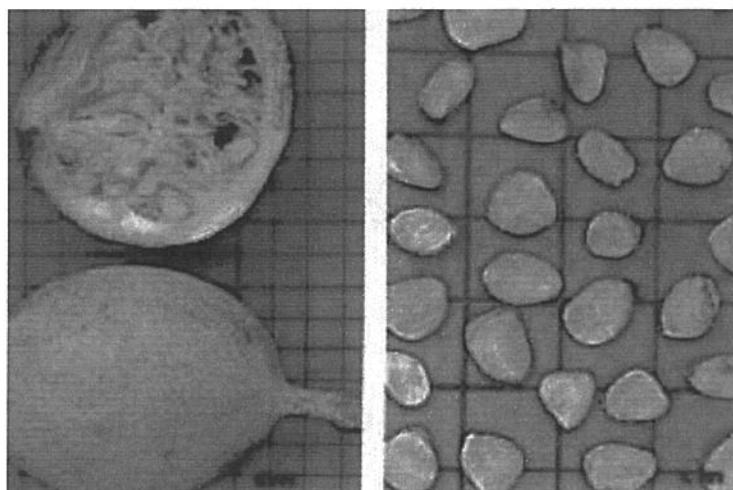


Figura 11. Fruto e sementes do jenipapo.

A árvore do jenipapo fornece madeira de pequeno alburno e cerne de cor variável, a qual não sendo de lei nem de luxo é, todavia, uma das melhores e com numerosas aplicações. A madeira tem emprego na construção civil, marcenaria, xilografia, peças de resistência, mobílias, etc. O tronco quando incisado exsuda goma, sendo que a casca, contendo tanino, serve para curtume e tem efeito purgativo, podendo ser utilizada simultaneamente como anti-diarreica ou usada para curar as feridas escorbúticas e as úlceras venéreas e as faringites granulosas. A raiz é purgativa e a sua decocção anti-gonorréica, já as folhas encerram bastante manita (manitol), cujo respectivo cozimento é utilizado como anti-diarreico e anti-sifilítico.

O maior valor desta planta consiste no fruto, o qual, antes da maturação, fornece suco, que a princípio tem a cor citrina e vai sucessivamente passando ao verde, ao violáceo,

ao azul e ao azul-escuro, quase preto. As observações dos primeiros navegadores que aportaram aos diversos pontos da América, assim como as dos invasores europeus, são unânimes em registrar o apreço em que tal suco era tido então, e o devia ser desde já desde os tempos pré-históricos, pelos aborígenas em geral, desde o Brasil até o México e Antilhas (CORREA,1963).

2.1.3.8. Mucujá, ou Mucajê

Nome popular: Itapeuá, Marfim, Mocugê, Mucugê

Nome científico: *Couma rígida* Muel.Arg.

Família botânica: Apocináceas

Origem: Bahia

É uma árvore pequena cujos ramos, rígidos, apresentam uma seção triangular aguda na parte superior no lugar das folhas, de cor fosco-purpurescentes. As folhas maiores se apresentam com 10 a 17 cm de comprimento e 4 a 7 cm de largura, sendo oblongo-obovais, sem veias, um pouco agudas na base e atenuadas para o pecíolo, sendo este triangular, rígido e grosso, com glândulas axiliares. As inflorescências, em cima multiflorais, indo as flores até o ápice dos ramos, devido ao seu pequeno comprimento contém um pedúnculo densamente ramificado cujas lacínias do cálice agudas, levemente cilioladas na margem tem a corola rósea, pubescente por fora, com lacínias de 1cm, agudas.

A baga do fruto (**figura 12**) se apresenta com cerca de 5 cm de largura, sendo globosa, succulenta, comestível, frutificando em fevereiro (CORREA,1963).

O mucujá (mucajê), como todas as plantas econômicas, dá mais rendimento estável e seguro, sendo cultivado com determinadas distâncias de pé a pé, que lhe asseguram as

necessárias luminosidades e área de solo. Em condições que lhe sejam adequadas, o mucujá é árvore de crescimento rápido. A propagação pode ser feita por meio de sementes e por estacas. Com a distância de 8 m por árvore o hectare comportará 156 árvores (CORREA,1963).



Figura 12. Folhas e fruto do mucujê, ou mucajá (CORREA,1963).

A planta é tipicamente regional da Bahia, é uma ótima fruteira nativa, conhecida das matas baianas desde o descobrimento do Brasil. Há quem considere o mucujá como a melhor fruta brasileira. Além disso, a árvore é lactífera, produzindo abundantemente leite adocicado, que os garimpeiros tomam com café, em substituição do leite de vaca. É esse leite que serve para o preparo da excelente goma de mascar, artigo que logo achou aceitação nos mercados norte-americanos, tendo a Bahia, exportado em 1946, mais de 150 toneladas de goma de mucujá (CORREA,1963).

2.1.3.9. Uxi

Nome popular: Uxi

Nome científico: *Endopleura uchi* Cuatrec

Família botânica: Umiraceae

Origem: Brasil – Pará até Amazonas

Composição: proteína 1,2 %, gordura 20,2 %, carboidratos 19,8 %, fibra 10,8 % (CORREA, 1963).

A polpa do uxi é consumida *in natura* ou com farinha de mandioca. É usada também na fabricação de sorvete, licor e doce em pasta (**figura 13**).

A literatura botânica apresenta a planta do uxi como inviável economicamente, e não propícia à domesticação, pois apresenta germinação lenta (9-10 meses) e reprodução demorada (CAVALCANTI, 1991), levando até 15 anos para frutificar, sendo que se reproduz através de semente. A frutificação inicia em fevereiro e se estende até abril, durante a estação chuvosa. A polpa do fruto tem 4 mm de espessura, sendo de textura arenosa e oleosa. O fruto é bastante apreciado tanto pelos animais como pelas pessoas, em toda a Amazônia brasileira. Sua polpa é rica fonte de proteínas, e a casca é utilizada como remédio para artrite, colesterol e diabetes. 100 g de polpa de uxi fornecem 284 calorias (SHANLEY e MEDINA, 2005).

A árvore se apresenta com um dossel alto, de 25 a 30 m de altura, com 1m de largura no tronco e até 3 m de largura na base. A madeira que o uxi apresenta é densa e valiosa para os madeireiros locais, sendo muito procurada para o abate, o que tem ocasionado a perda de bosques desta planta, prejudicando os povoados que se utilizam dos frutos desta árvore para seu sustento (SHANLEY e MEDINA, 2005).



Figura 13. Frutos do uxi.

Apesar de que os estudos científicos mostrem que a planta é de difícil manejo, tanto na plantação como na colheita, muitos cablocos do Pará escolhem as mudas que nascem naturalmente, plantando-as em locais apropriados, desbastando a mata e o capim, que competem com a luz do sol, e colhendo os frutos do uxi para venda no mercado. De 7 a 10 anos, a planta começa a dar frutos, no qual se aproveita quase tudo: do fruto do uxi se faz sorvetes, vinhos, suco e óleo. Deste, se aproveita tanto para fins medicinais como para se fazer sabão, ou na culinária. A madeira é utilizada na marcenaria, e as sementes são utilizadas no artesanato, defumação e amuletos. A polpa ainda é utilizada na forma crua, como alimento, ou para se fazer creme ou doce (SHANLEY e MEDINA, 2005).

2.2. Ácidos Graxos

2.2.1. Definição

Gorduras e óleos são compostos insolúveis em água, e se apresentam como substâncias hidrofóbicas, de origem vegetal ou animal, cuja origem consiste

predominantemente de ésteres glicerídeos de ácidos graxos, também chamados de triacilgliceróis. As mudanças reversíveis de seu estado físico, próprias da variação da temperatura ambiente, ou não, podem confundir o conceito comum de que óleos são líquidos, e gorduras são sólidas, e deste modo, a discussão deste conceito entre os termos torna-se largamente acadêmica. Estes termos também são utilizados comercialmente, mas eles têm somente uma significação limitada (HOLMAN *et al.*, 1958).

Por definição, ácidos graxos são compostos alifáticos monocarboxílicos derivados de ou contidos na forma esterificada provenientes de uma gordura, óleo ou cera vegetal ou animal, os quais, comumente, apresentam uma cadeia de 4 a 28 carbonos, saturados ou insaturados (IUPAC, 1997).

A massa molecular da porção glicerol (C_3H_5) de uma molécula de triglicerídeo é 41 (**figura 14**). A combinação da massa molecular dos radicais de ácidos graxos ($RCOO^-$) que compõem o remanescente da molécula pode apresentar uma variação ao redor de 650 até 970. Deste modo, os ácidos graxos contribuem com cerca de 94 a 96% do peso total da molécula. Por causa de sua preponderante massa na estrutura do triglicerídeo, e de sua contribuição física e química nas propriedades desta molécula, os ácidos graxos influenciam enormemente as características dos glicerídeos (BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS, 1996).

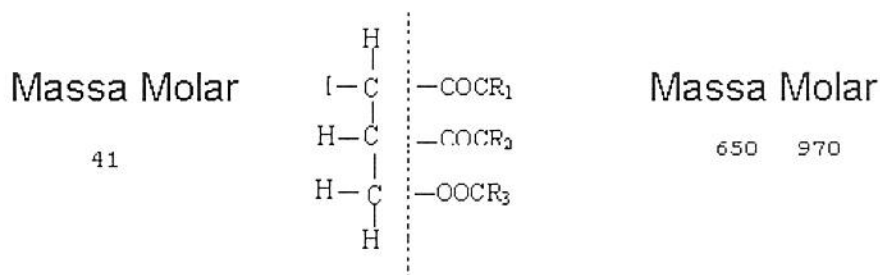


Figura 14. Divisão de massas entre o glicerídeo e os ácidos graxos.

Qualquer contribuição que os ácidos graxos exerçam nas características hidrofóbicas dos triacilgliceróis esta é limitada pela quantidade de características hidrofóbicas próprias dos mesmos ácidos graxos. Normalmente estes são constituídos de ácidos carboxílicos monobásicos, ligados ao final da cadeia do hidrocarboneto. Na química orgânica, o termo “ácido graxo” é aplicado a uma série de compostos, que começa com o ácido fórmico (ácido metanóico, C1), ácido acético (etanóico, C2), propiônico (propanóico, C3), e segue na série homóloga até o ácido esteárico (octadecenóico, C18) e maior. É compreensível que o termo ácido graxo seja, em geral, um, e é também entendido que a série homóloga com menos que 4 carbonos não tenham como característica a miscibilidade em gorduras. De fato, existem substâncias hidrofílicas completamente miscíveis com a água. Os triacilgliceróis do ácido fórmico, acético e propiônico não são miscíveis em gorduras, mas o composto é apenas levemente mais hidrofóbico do que os próprios ácidos.

Se, porém, os ácidos graxos forem definidos estritamente como aqueles encontrados em óleos e gorduras naturais, quer de origem vegetal, quer de origem animal, então a lógica

recomendaria que a série homóloga começasse com o ácido butírico (tetranoico ou butanoico, C4), um componente da manteiga, o qual mostra pouca hidroafinidade, ou com o ácido capróico, (hexanoico, C6) um componente da gordura de côco, palma ou babaçu.

Com poucas exceções, os ácidos graxos que ocorrem na natureza são de cadeia linear e com números pares de átomos de carbono. Esta idéia de que os ácidos graxos eram todos pares prevaleceu até 1954, quando foi descoberto um ácido graxo de cadeia ramificada, denominado “iso”, presente no óleo de baleia (BAILEY’S 1979) e ácidos graxos livres provenientes do cabelo humano que continham uma cadeia carbônica abrangendo do C7 até o C22 (BAILEY’S 1979) incluindo ácidos graxos com número de carbono C17 encontrado na gordura de toucinho de porco(BAILEY’S 1979).

Os ácidos graxos podem ser denominados de saturados, quando não têm nenhuma dupla ligação ou insaturados, e que no caso podem conter uma ou mais duplas ligações (figura 15). O grau de insaturação depende do número de duplas ligações que a cadeia carbônica pode ter.

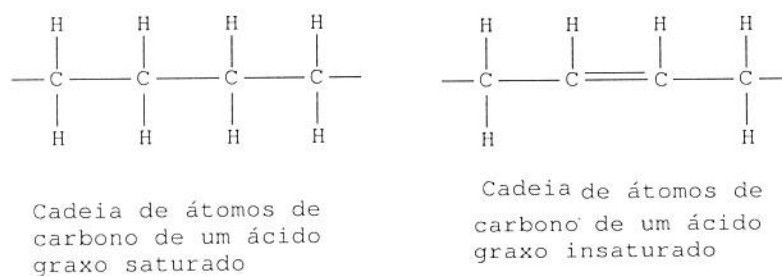


Figura 15. Cadeia carbônica de ácido graxo saturado e insaturado.

2.2.2. Classificação dos Óleos e Gorduras Vegetais

Os óleos e gorduras extraídos de sementes vegetais podem ser agrupados conforme a **tabela 1**. Esta classificação não deve ser entendida como absoluta, mas sim como um guia para a orientação na classificação dos tipos de óleos contidos nas espécies vegetais.

Tabela 1 – Classificação dos óleos vegetais por categoria

Ácido Graxo Principal	Tipo de óleo
láurico	semente de côco castanha da palma babaçú
palmitico	palma
oleico	oliva amendoim
linoleico	soja algodão sesame milho girassol
linolênico	linhaça
erúcico	canola

Fonte : Bailey's Industrial oil and fat products 4^a Ed, 1996

A classificação dos óleos vegetais de acordo com o seu componente mais rico é importante na indústria química, devido ao fato de que muitos produtos fabricados, por exemplo, sabão em pó e sabonetes, necessitam de mais ácidos graxos saturados, presentes no óleo de côco, de babaçú ou de palmiste, uma denominação para o óleo extraído da castanha da palma, todos ricos em láurico, na sua composição, de modo a se obter as condições ideais necessárias à manufatura e ao uso dos mesmos. Já na indústria de alimentos, os óleos de

Palma e de Soja são requeridos para a manufatura da composição graxa dos alimentos, tal como margarinas e caldos.

2.2.3. Química dos ácidos graxos

Óleos e gorduras vegetais são constituídos de diversos componentes presentes na estrutura lipídica, tal como acilgliceróis, fosfolipídeos, glicolipídeos, ésteres de colesterol e ceras. A estrutura dos ácidos graxos é denominada por um nome sistemático, denominado nome trivial, ou por uma conveniente abreviação do número de carbonos contidos na cadeia, seguida do número de insaturações. Deste modo, o ácido graxo dodecanóico, também conhecido pelo nome trivial de láurico, pode ser denominado como C12:0. Posteriormente, uma abreviação mais completa foi determinada na qual o grupo carbonila passava a ter a denominação de carbono 1, e o número e a posição da(s) dupla(s) ligação(ões) exigido (IUPAC-IUB,1977). Assim, o ácido graxo 9,12 octadecadienoico, ou linoléico, é conhecido também pela designação de *cis*-9,12-C18:2.

Alguns bioquímicos acharam conveniente denominar os ácidos graxos insaturados pela denominação da locação da primeira insaturação da cadeia carbônica, na qual o grupo metila passa a ter a denominação de carbono omega (ω). Deste modo, o ácido linoléico passa a ser conhecido como C18:2 ω 6. Mais recentemente ainda, o símbolo ω passou a ser representado pela letra alfabética n, como por exemplo, C18:2 n-6. O ácido linolênico é um bom exemplo da utilização desta nomenclatura, pois existem dois isômeros mais conhecidos do ácido linolênico, denominados alfa e λ -linolênico, que diferem na posição das suas duplas ligações. O primeiro isômero, o alfa-linolênico ou o *cis*-9,12,15-C18:3, possui a

denominação n-3, pois de acordo com a regra da nomenclatura ω , a dupla ligação está no carbono 3 a partir do grupo metil do final da cadeia. Já o gama linolênico, ou o *cis* 6,9,12-C18:3, possui a denominação n-6. A **figura 16** ilustra estes exemplos, e a **tabela 2** lista a abreviação e o nome sistemático dos ácidos graxos saturados e insaturados.

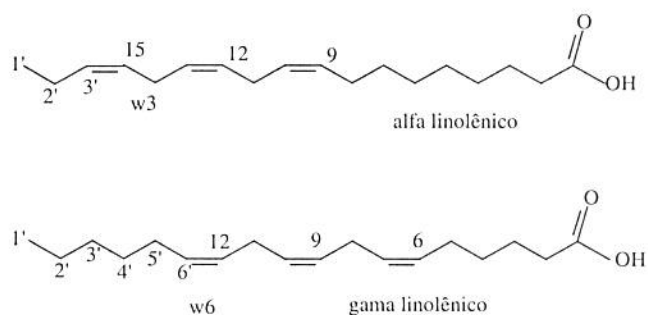


Figura 16. Ácidos graxos insaturados (IUPAC, 1997).

Tabela 2. Nomeclatura dos ácidos graxos mais conhecidos.

Abreviação	nome sistemático	nome comum
14:1 n-5 c	cis-9-tetradecenóico	miristoléico
16:1 n-7 c	cis-9-hexadecenóico	palmitoléico
16:1 n-7 tr	trans-9-hexadecenóico	palmitoelaidico
18:1 n-12 c	cis-6-octadecenóico	petroselinico
18:1 n-9 c	cis-9-octadecenóico	oléico
18:1 n-9 tr	trans-9-octadecenóico	elaidico
18:1 n-7 tr	trans-11-octadecenóico	vacênico
18:2 n-6 c	cis-9,12-octadecenóico	linoléico
18:3 n-6 c	cis-6,9,12-octadecatrienóico	gama linolênico
18:3 n-3 c	cis-9,12,15-octadecatetraenóico	alfa linolênico
18:4 n-3 c	cis-6,9,12,15-octadecatetraenóico	estearidônico
20:3 n-6 c	cis-8,11,14-eicosatrienóico	dihomo-gama-linolênico
20:4 n-6 c	cis-8,11,14-eicosatetraenóico	araquidônico
20:5 n-3 c	cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenóico	EPA
22:1 n-9 c	cis-13-docosenóico	erúcico
22:5 n-3 c	cis-7,10,13,16,19-ducosapentaenóico	clupadônico
22:6 n-3 c	cis-4,7,10,13,16,19-ducosahexaenóico	DHA

Fonte: Bailey's Industrial oil and fat products Vol 1 5ª Ed.

2.2.4. Metabolismo dos ácidos graxos

As células dos mamíferos podem sintetizar ácidos graxos saturados e insaturados da série n-9 e n-7 a partir da acetil coenzima A, porém necessitam das enzimas desaturases delta 12 e 15 necessárias para a introdução das ligações duplas nas posições n-6 e n-3,

respectivamente (INNIS,1991; SPRECHER,1992). Os ácidos graxos essenciais da cadeia alimentar são, portanto, o ácido linoleico e o ácido linolênico, os quais são utilizados através de processos de elongação e desaturação para a síntese dos ácidos graxos araquidônico (C20:4n-6) e docosahexaenóico (C22:6n-3) (**figura 17**). As principais fontes dos ácidos graxos C18:2n-6 e C18:3n-3 são os óleos vegetais ricos em ácidos graxos polinsaturados.

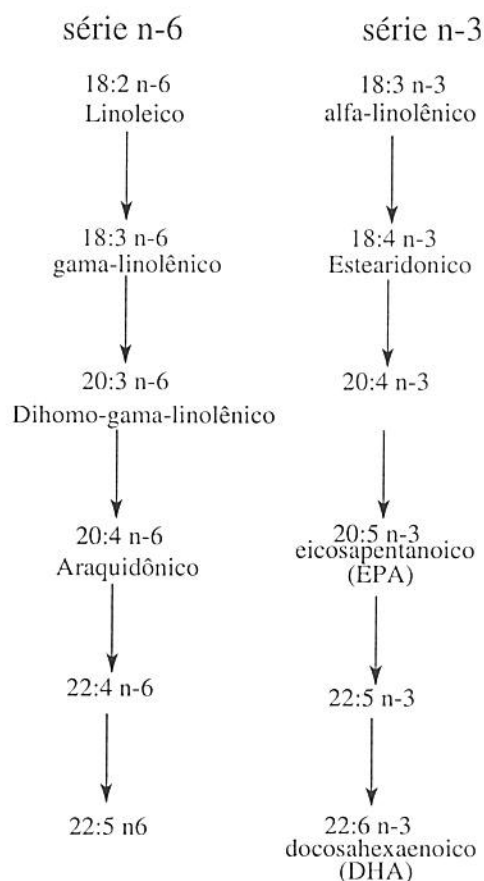


Figura 17. Síntese do ácido araquidônico, EPA e DHA a partir dos precursores linoléico e linolênico.

2.2.5. Ácidos Graxos e Saúde

Ao longo das últimas duas décadas, a utilização de técnicas de biologia molecular mostrou que, na grande maioria dos casos, são os fatores genéticos que determinam as suscetibilidades para doenças, e são os fatores do meio ambiente que determinam quais os indivíduos geneticamente susceptíveis que serão afetados, sendo que o aspecto nutricional obtido a partir do meio ambiente é o fator de maior importância. Enquanto que a maior modificação feita na dieta humana teve lugar ao redor de 10.000 anos atrás, desde o início da agricultura feita pelo Homo Sapiens, os genes humanos se adaptaram e desde então, não tem mudado. Desprezando a mutação espontânea no ácido desoxirribonucléico (DNA) estimada em 0,5% por milhão de anos, e desde a descoberta da agricultura por nossos antepassados, é seguro afirmar que nossos genes e os de nossos ancestrais são praticamente os mesmos (SIMOPOULOS, 1999).

De fato, os fatores genéticos da raça humana de hoje são muito similares aos da raça humana durante o período paleolítico fixado a 40.000 anos atrás, quando o perfil genético da raça humana foi estabelecido (EATON, 1985). Deste modo, geneticamente falando, os seres humanos de hoje vivem num meio ambiente nutricional totalmente diferente para o qual a nossa constituição genética foi adaptada (SIMOPOULOS, 1999), com especial ênfase na quantidade de ácidos graxos essenciais consumidos. Enquanto que a não adaptação evolucionária leva a restrições reprodutivas, a rápida mudança feita na dieta humana, particularmente nos últimos 150 anos, promoveu o surgimento de doenças crônicas tais como a aterosclerose, hipertensão arterial, obesidade, diabetes e câncer (YEDA, CICOGNA e PADOVANI, 2004; SONG, 2003; KUSHI e GIOVANNUCCI, 2002; TAPIERO, 2002; DAS e FAMS, 2002; SIMOPOULOS, 2001; MARCKMANN, 2000; ARO, 1998;

KRITCHEVSKY, 1997).

Os seres humanos consumiam originariamente uma dieta rica em ácidos graxos ômega-3 com baixo teor de ácidos graxos saturados. Esta dieta original continha uma razão de n-6/n-3 de 1:1 (RAPER, CRONIN e EXLER, 1992), enquanto que a razão da dieta atual, na população norte americana, é maior do que 10:1, o que causa uma deficiência de ácidos graxos do tipo n-3, sendo que o n-6 estimula a formação do ácido araquidônico, um precursor de prostaglandinas e outros eicosanóides envolvidos na inflamação (HORROCKS e YEO, 1999). Muito embora o ácido araquidônico seja um componente essencial, sua presença em alta escala pode ser responsável pelo aumento da incidência de artrite e outras doenças inflamatórias crônicas. A maior evidência desta observação é a de que uma dieta com uma razão elevada de n-6 em detrimento do n-3, típica do mundo ocidental, aumentou o risco de doenças como o câncer, trombose, reatividade alérgica, e doenças para as quais os medicamentos anti-inflamatórios são necessários (OKUYAMA, 1997). Baseada nesta recomendação, a Sociedade Japonesa para Nutrição em Lipídeos recomendou que a razão da ingestão de lipídeos com n-6/n-3 fosse menos que 4:1 para adultos saudáveis, e menor do que 2:1 para a prevenção de doenças crônicas na 3ª idade. A Organização Mundial de Saúde (1993) e a Fundação Britânica de Nutrição (1992) recomendaram que a razão da ingestão de ácidos graxos n-6/n-3 deve ficar entre 3:1 e 4:1.

Desde então, tem-se estudado o metabolismo que leva à formação de prostaglandinas a partir da ingestão de ácidos graxos, principalmente com enfoque na razão da ingestão do ácido linoleico/linolênico, ou os ácidos graxos n-6/n-3, e seus aspectos de saúde e metabolismo (HORROCKS e YEO, 1999).

O ácido graxo alfa linolênico, principalmente, é um dos ácidos graxos polinsaturados

mais importantes na dieta alimentar. Os estudos feitos para se determinar a importância do metabolismo deste ácido graxo no corpo humano sugere que ele tem importância vital na prevenção de doenças na velhice, formação de estrogênio nas mulheres, e prevenção de doenças cardiovasculares, por causa da formação de prostaglandinas e eicosanoides, necessários na liberação hormonal das glândulas do hipotálamo e da tireóide principalmente (BROUWER, 2006; GIVENS, 2006; BURDGE, 2006; INNIS, 1991).

Os ácidos graxos poli-insaturados formam uma única classe de constituintes alimentares com funções no sistema biológico (GILL e VALIVETY, 1997). A partir daí, e com uma nova consciência do consumidor de produtos industrializados, tem-se estudado o efeito da razão do n-6/n-3 na dieta na incorporação de ácidos graxos poli-insaturados a partir dos alimentos cárneos (RAES, SMET e DEMEYER, 2004). Vários estudos da formação de ácidos graxos essenciais no organismo humano a partir da ingestão de n-6 e n-3 foram realizados (INNIS, 1991), principalmente a formação de 22:5n-6 a partir do linoleico, e 22:6n-3 a partir do linolênico. O enfoque na saúde tem sido, desde então, o principal motivo de estudo nesta área, tal como os benefícios do ácido docosahexaenóico, ou DHA (HORROCKS e YEO, 1999), bem como a formação do ácido araquidônico (ARA) e da sua relação com o ácido eicosapentaenóico (EPA) na saúde de animais e de seres humanos (SONG, 2003; TAPIERO, 2002), bem como a síntese destes precursores a partir da ingestão do ácido oleico e linoleico.

Estudos feitos para entender a razão da hipersensibilidade imediata a antígenos ambientais comuns, e os efeitos de um aumento dos efeitos benéficos de agentes probióticos foram realizados, estudando-se a microflora intestinal e os ácidos graxos poli-insaturados, sugerindo-se que a ingestão destes suprimem a resposta imunológica do organismo,

aliviando os sintomas da doença (DAS e FAMS, 2002).

Enfoques dados na saúde cardíaca e câncer sugerem que a ingestão equilibrada de ácidos graxos do tipo n-6 e n-3 minimizam suas causas, seja pelo aspecto metabólico (YEDA, CICOGNA e PADOVANI, 2004), ou pelo abaixamento do nível de triglicerídeos (HARRIS, 2001) ou do colesterol sérico (BELL e DONDEENA, 1997).

Porém, na contramão das recomendações das organizações internacionais, o apelo industrial por melhores matérias primas, forçaram uma mudança genética em muitas sementes utilizadas para a extração de óleo, reduzindo o teor de ácido linolênico e até de linoleico, para melhor aproveitamento na industrialização dos alimentos, de modo a evitar a perda de vida em prateleira destes produtos provenientes da oxidação, principalmente. O apelo de que o consumo de trans-isômeros causa doenças coronárias fez com que se desenvolvessem grãos oleaginosos com alto teor de ácidos graxos saturados, e outros com alto teor de ácido oléico (PENNY, KRIS-ETHERTON e ETHERTON, 2003).

Num estudo feito com sementes de soja, milho, canola e oliva geneticamente modificados comparados com seus precursores naturais, PENNY e KRIS-ETHERTON (2003) constataram que os interesses industriais prevalecem sobre as recomendações da saúde, na utilização destes produtos para a extração de óleos comestíveis para sua utilização em alimentos industriais, tais como caldos, sopas, margarinas e preparos, principalmente (TARRAGO-TRANI, 2006). Outros artigos alertam ainda que os benefícios advindos do consumo de peixes e óleo de peixe, necessários para a saúde, contém riscos toxicológicos devido aos contaminantes presentes nas águas costeiras marítimas continentais, devido à poluição industrial (SIDHU, 2003). Uma tendência cada vez maior parece estar sendo disseminada, que é o consumo de óleos vegetais em pílulas tratadas como alimentos

funcionais (REICHERT, 2002). Deste modo, a humanidade parece estar cada vez mais longe de sua dieta alimentar geneticamente natural para se envolver em uma dieta anti-natural, no qual o consumo de dietas suplementares de ácidos graxos essenciais, bem como de vitaminas e anti-oxidantes começa a fazer parte da sociedade moderna industrializada ocidental. Os riscos são óbvios: obesidade, disfunções cardiovasculares, hipertensão. Tudo ocorre por que ao se separar da natureza, o homem ingere alimentos para os quais o corpo não está preparado para consumir de maneira excessiva, ao ponto em que muitas indústrias sugeriram em seus planos de desenvolvimento de alimentos na Europa, um meio de balancear a composição graxa dos mesmos, de modo a fornecer uma dieta balanceada de n-6/n-3 rotulando estes mesmos alimentos de “Alimentos Funcionais”(UHI , 2002).

2.3. Tocoferol

A descoberta da vitamina E data do início do século passado. Seu papel mais importante é sobre o efeito na reprodução de algumas espécies animais, de onde veio a denominação tocoferol, que em grego significa “carregar e nutrir bebês”, mas ao que tudo indica, este papel não é aplicado aos seres humanos. Durante algum tempo, muitos cientistas não aceitavam a idéia de que a vitamina E pudesse desempenhar alguma função em seres humanos. Mas sabe-se que a vitamina E é essencial à sobrevivência de todas as espécies que respiram oxigênio. A vitamina E é o principal anti-oxidante da membrana celular, capaz de inibir a ação dos radicais livres e, desta forma, prevenir a propagação da peroxidação lipídica. Seu nome é um termo genérico empregado para designar 8 compostos lipossolúveis naturais que apresentam, em diferentes graus, a mesma atividade biológica do

alfa-tocoferol, sendo que a atividade anti-oxidante da vitamina E é a sua função mais divulgada (BJÓRNEBOE, 1990).

EVAN e BISHOP (1922) observaram problemas de reprodução em ratos que recebiam uma dieta deficiente de lipídios, a não ser que se fornecesse aos animais folhas de alface fresca, gérmen de trigo ou alfafa. Ficou entendido então, que um fator lipossolúvel inicialmente denominado “fator X anti-esterilidade” era essencial para uma gravidez normal em ratas.

Mais tarde, EVANS e BURR (1925) sugeriram que este fator fosse nomeado “vitamina E”, por causa de sua descoberta ser seqüente à descoberta das vitaminas A, B (B₁), C e D.

Posteriormente, a importância da vitamina E na prevenção de esterilidade em ratos machos foi verificada por MASON (1933) e em frangos por ADAMSTONE e CARD (1934). Outros estudos indicaram que a deficiência da vitamina E estava ligada a encefalomalacia cerebral em frangos (PAPPENHIMER e GOETTSH; 1931) e à distrofia muscular de causa nutricional em coelhos (MOURGULIS *et al.* 1938, MORGULIS e SPENCER, 1936; GOETTSH e PAPPENHEIMER, 1931).

EVANS *et al.* (1936) e SMITH (1940) isolaram do óleo de gérmen de trigo um álcool com atividade biológica da vitamina E, que recebeu então o nome de alfa-tocoferol, do grego *tocos* = nascimento de criança e *fero* = promover. A terminação *ol* foi empregada para indicar que se tratava de um álcool.

EMERSON *et al.* (1937) isolaram outros tocoferóis de óleos vegetais, sendo então denominados beta e gama-tocoferóis. A estrutura dos tocoferóis foi determinada por FERNHOLTZ (1938), sendo que as primeiras evidências da atividade anti-oxidante dos

tocoferóis foram demonstradas por OLCOTT e EMERSON (1937). Finalmente, a síntese do tocoferol foi anunciada por KARRER *et al.* (1938) e SMITH (1940), na Alemanha.

2.3.1. Estrutura química dos tocoferóis e tocotrienóis

Existem, pelo menos, oito compostos que apresentam atividade da vitamina E, sendo que quatro derivados do tocol, chamados tocoferóis, e quatro do tocotrienol, denominados de tocotrienóis (MACHLIN, 1984).

Tanto os tocoferóis como os tocotrienóis possuem um anel 6-cromanol e uma cadeia lateral, de natureza isoprênica, constituída por 16 átomos de carbono, a qual é responsável pela lipossolubilidade da vitamina E. Enquanto os tocoferóis apresentam ligações simples, os tocotrienóis contêm duplas ligações nas posições 3',7', e 11' (COUTATE, 1996; MC LAREN *et al.*, 1993; MACHLIN, 1984). A **figura 18** mostra as diferenças na estrutura do tocoferol e tocotrienol.

2.3.2. Propriedades físico-químicas dos tocoferóis e tocotrienóis

Os tocoferóis e os tocotrienóis se apresentam como um óleo viscoso, inodoro, amarelo-claro (MARTINDALE, 1996; MERCK, 1996). O acetato de alfa-tocoferil tem aparência semelhante aos seus compostos naturais. Já a forma succinato é um pó branco ou quase branco, inodoro (MARTINDALE, 1996), sendo insolúvel em água e solúvel em óleos vegetais e solventes orgânicos. A absorção dos tocoferóis e tocotrienóis na região do ultra-violeta é fraca, sendo a absorção máxima obtida entre 292 e 298 nm (BALL, 1998). Para a forma acetato, a absorção máxima é em 285,5 nm (MACHLIN, 1984).

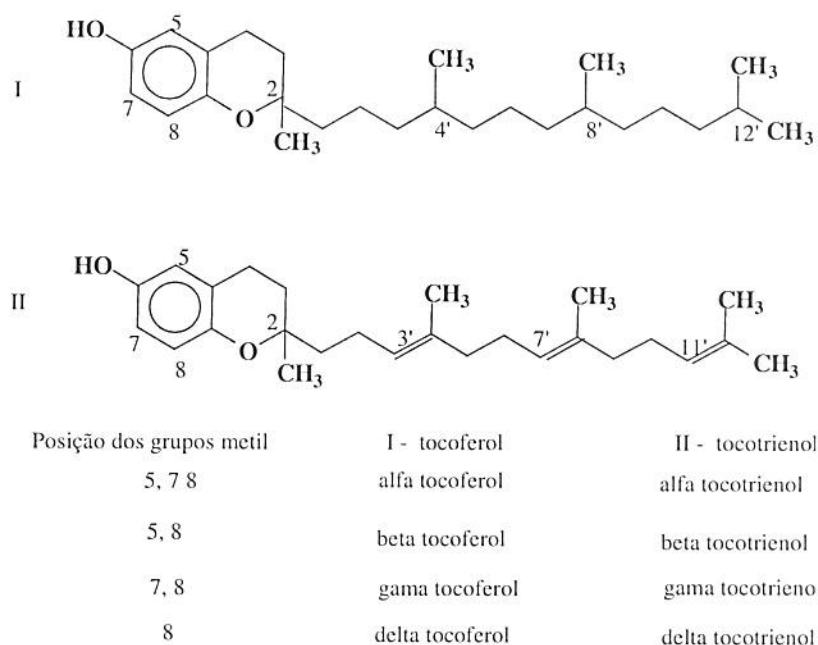


Figura 18. Estrutura dos tocoferóis e tocotrienóis.

2.3.3. Metabolismo e biodisponibilidade do tocoferol

A absorção dos tocoferóis é ineficiente. Somente cerca de 20 % a 40 % do alfa-tocoferol ingerido são absorvidos (COHN, 1997), sendo que a absorção do alfa tocoferol é maior do que a do gama-tocoferol (RATES e HESEKER, 1994).

No intestino, os ésteres de SRR-alfa-tocoferol são hidrolisados mais vagarosamente do que os ésteres de RRR-alfa-tocoferol, pois parece que os tecidos corporais têm preferência pela captação do RRR-alfa-tocoferol, e em todos os tecidos a retenção deste é muito maior do que a do SRR-alfa-tocoferol. Após a administração oral de acetato de tocoferol marcado com [2 H], foi observado a marcação primeiro nos quilomícrons, depois nas VLDL (*Very Low density Lipoprotein*) , com posterior aumento de conteúdo de

tocoferol nas LDL (*Low Density Lipoprotein*) e HDL (*High Density Lipoprotein*), e, finalmente, nas membranas dos glóbulos vermelhos (BURTON; TRABER; ACUFF; WALTERS; KAYDEN; HUGHES; INGOLD, 1988). Esta bio-discriminação ocorre em virtude dos diferentes graus de afinidade que estes compostos apresentam em relação à proteína ligadora de tocoferol presente nos hepatócitos. Esta parece incorporar preferencialmente o RRR-alfa-tocoferol à fração VLDL, que então é distribuída para os tecidos (COHN, 1997; ROCK *et al.*, 1996; WITTING, 1995; DUTTA-ROY *et al.*, 1994; MACHLIN, 1984).

A eficiência na absorção da vitamina E é aumentada pelo consumo simultâneo de gordura na dieta (ROCK *et al.*, 1996; DUTTA-ROY *et al.*, 1994), sendo que a absorção máxima ocorre no intestino delgado e depende de emulsificação, solubilização, difusão através da camada de água, permeação pelos glóbulos vermelhos, incorporação às partículas de lipoproteínas e transporte da mucosa para a circulação (WITTING, 1995; BURTON, 1994; MACHILIN, 1984).

Triacilgliceróis de cadeia média parecem colaborar com a absorção da vitamina E. Já os ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa podem prejudicar este processo, uma vez que aumentam a possibilidade de ocorrência de oxidação lipídica, destruindo o nutriente (BJÓRNEBOE *et al.*, 1990). A absorção é controlada por difusão passiva: dentro das células da mucosa, o alfa-tocoferol se combina com outros lipídios e com as apolipoproteínas, tal como os quilomícrons (TRABER *et al.*, 1998).

Há dois mecanismos para a absorção da vitamina E pelos tecidos, por meio da lipase lipoprotéica, que libera a vitamina, hidrolisando os triacilgliceróis dos quilomícrons e VLDL ou ainda poder ser absorvida ligada à LDL pro meio dos receptores de LDL. As

frações VLDL são metabolizadas similarmente aos quilomícrons pela lipase lipoprotéica (LPL). Durante a lipólise, parte da vitamina E associada tanto aos quilomícrons quanto à VLDL é transferida para as células periféricas e para a fração HDL. Por ocasião do metabolismo de VLDL também há formação de LDL, que transportará a vitamina E tanto para as células periféricas quanto para as células do parênquima hepático (COHN, 1997; BJØRNEBOE *et al.*, 1990).

Estando na maioria das vezes o gama-tocoferol presente em maior quantidade nos alimentos do que o alfa-tocoferol, aquele pode ser considerado relevante devido à sua larga distribuição (COHN, 1997). Segundo BIERI e EVARTS (1974), a ingestão do gama-tocoferol é de duas a quatro vezes maior do que a do alfa-tocoferol. Muito embora a absorção destes dois isômeros sejam semelhantes, a secreção na corrente sanguínea do alfa-tocoferol é predominante sobre o gama-tocoferol.

Em estudos com a ingestão de vitamina E em indivíduos sadios e enfermos, concluiu-se que a forma sintética da vitamina E apresentava metade da biodisponibilidade da forma natural (BURTON *et al.*, 1998, ACUFF *et al.*, 1994; HORWITT, 1980). Outros estudos sugeriram que a proteína ligadora no fígado discrimina entre os isômeros 2R e 2S, secretando preferencialmente os 2R em VLDL (KIYOSE *et al.*, 1997; TRABER *et al.*, 1990a). Em estudos com animais, TRABER *et al.* (1990b) forneceu a macacos uma mistura equimolar de SRR-alfa-tocoferol, RRR-alfa-tocoferol e RRR-gama-tocoferol. Eles constataram que durante as primeiras 9 horas os quilomícrons continham a mesma quantidade das três formas, e após 24hs, o plasma de todos os animais continham, preferencialmente, a forma RRR-alfa-tocoferol.

2.3.4. Função metabólica da vitamina E

A principal função da vitamina E é atuar como anti-oxidante lipídico não-enzimático tanto *in vitro* quanto *in vivo*. Espécies reativas ao oxigênio, como peróxidos de hidrogênio e outros radicais de oxigênio, são formados durante o metabolismo oxidativo normal e podem atuar sobre os ácidos graxos poli-insaturados dando origem ao superóxido e ao radical hidroxila, gerando radicais alquilperoxil que perpetuam a reação em cadeia de lipídeos, danificando as membranas celulares e lipídicas, bem como as proteínas e ácidos nucleicos (TRABER, 1999). As conseqüências são danosas, podem resultar numa doença auto-imune, mutagênese e câncer. Uma variedade de compostos coletivamente conhecidos como anti-oxidantes podem interromper a reação em cadeia da peroxidação lipídica, e os compostos fenólicos são especialmente efetivos para este fim. A vitamina E é um dos mais ativos e o principal antioxidante lipossolúvel nos tecidos (KAMAL-ELDIN e APPELQUVIST, 1996; MCLAREN *et al.*, 1993).

Em estudos *in vitro*, MARTIN *et al.* (1998) verificaram que células humanas da aorta endotelial tratada com altas concentrações de alfa-tocoferol diminuíram significativamente a produção de prostaciclina, um hormônio produzido como resposta ao estresse oxidativo induzido pelo LDL oxidado. Já ISLIKER *et al.* (1997), a partir de ensaios com ratos, verificaram o efeito protetor do alfa-tocoferol no infarto do miocárdio em função da proteção que o mesmo proporcionou às mitocôndrias do coração, que são as primeiras a apresentar lesões nas membranas por ocasião do infarto. Os danos causados em tais membranas desencadeiam a formação de radicais livres, que agem contra as demais membranas. A suplementação com alfa-tocoferol bloqueou este ciclo vicioso. Outros

trabalhos confirmaram a diminuição da LDL oxidativa em casos de hipercolesterolêmia (NEUNTEUFL *et al.*, 1998; SUN *et al.*, 1997).

2.3.5. Interação não enzimática

O tocoferol age de maneira catalítica como um anti-oxidante na membrana, interagindo não enzimaticamente com o ascorbato na fase aquosa da superfície da membrana. O radical tocoferoxil formado pela reação do alfa-tocoferol com o radical peróxido lipídico pode ser reduzido novamente para o alfa-tocoferol, pela reação com o ascorbato para gerar um radical monodeidroascorbato, que por sua vez, pode ser reduzido novamente para ascorbato ou pode sofrer dismutação para gerar deidroascorbato e ascorbato (BENDER, 1997).

A enzima dependente do selênio (Se), glutathione peroxidase, reduz o peróxido de hidrogênio à água, e assim, diminui a quantidade de peróxido disponível para a geração de radicais, enquanto a vitamina E está envolvida na remoção de produtos de ataque por estes radicais nos lipídeos (INSTITUTE OF MEDICINE, 2000). Deste modo, o Se pode atenuar a deficiência em vitamina E, diminuindo as concentrações de precursores de radicais livres alquilperoxil lipídicos (TRABER, 1999; STOWE *et al.*, 1988; SMITH, 1984).

2.3.6. Fontes de vitamina E

A vitamina E é sintetizada apenas pelos vegetais, sendo os óleos vegetais as principais fontes desta vitamina. Nestes óleos, os isômeros mais abundantes são o delta, gama e alfa-tocoferol (COULATE, 1996). A vitamina E está difundida também em tecidos de plantas e em alimentos de origem animal como ovos, leite e no fígado, sendo que nestes

alimentos, o principal isômero encontrado é o alfa-tocoferol (KAMAL-ELDIN e APPELQUVIST, 1996; MUELLER e BURKE, 1996; MACHLIN, 1984; BORGET *et al.*, 1966).

Algumas fontes de tocoferol em óleos de sementes estão resumidas na **tabela 3**.

Tabela 3. Teor de tocoferóis e tocotrienóis em alguns óleos vegetais.

Tocoferol	Óleo de soja mg/Kg	Óleo de milho mg/Kg	Óleo de palma mg/Kg	Óleo de girassol mg/Kg	Óleo de canola baixo erúico mg/Kg
α -tocoferol	9-252 (99,5)	29-573 (282)	4-185 (89)	403-855 (670)	100-320 (202)
β -tocoferol	ND-36 (7,7)	ND-356 (54)	-	9-45 (27)	16-140 (65)
γ -tocoferol	409-2397 (1021)	268-2468 (1034)	6-36 (18)	ND-34 (11)	287-753 (490)
δ -tocoferol	154-932 (421)	23-75 (54)	-	ND-7 (0,6)	4-22 (9)
α -tocotrienol	-	ND-239 (49)	4-336 (128)	-	-
β -tocotrienol	-	ND-52 (8)	-	-	-
γ -tocotrienol	-	ND-450 (161)	42-710 (323)	-	-
δ -tocotrienol	-	ND-20 (6)	Tr-148 (72)	-	-
Total	575-3320 (1549)	331-3402 (1647)	98-1327 (630)	447-900 (709)	424-2054 (766)

Fonte: McCance and Widdowson's, The composition of Foods 5^a ed. revisada e extendida – The Royal Society of Chemistry (1987).

2.3.7. Atividade dos isômeros do tocoferol e tocotrienol

A vitamina E nos alimentos está presente sob a forma dos vários isômeros de tocoferol e tocotrienol, sendo que cada uma apresenta um nível diferente de atividade. Os valores para a vitamina E são expressos como alfa-tocoferol equivalente, os quais os fatores

de conversão dos diversos isômeros naturais do tocoferol são apresentados na **tabela 4**. As atividades biológicas da vitamina E, nas conformações R e S, são dadas na **tabela 5**, de acordo com WEISER e VECCHI (1982).

Tabela 4. Fator de conversão para a atividade da vitamina E para isômeros do tocoferol

Tocoferol	operação	Conversão para alfa tocoferol equivalente
α -tocoferol	×	1,00
β -tocoferol	×	0,40
γ -tocoferol	×	0,10
δ -tocoferol	×	0,01
α -tocotrienol	×	0,30
β -tocotrienol	×	0,05
γ -tocotrienol	×	0,01

Fonte: McCance and Widdows's, The composition of Foods 5^a ed. The Royal Society of Chemistry (1987).

Tabela 5. Atividade biológica dos estereoisômeros do acetato de alfa- tocoferol.

Configuração	Atividade biológica em %	Atividade biológica em UI/mg
2R 4'R 8'R	100	1,49
2S 4'R 8'R	31	0,46
2R 4'R 8'S	90	1,34
2S 4'R 8'S	37	0,55
2R 4'R 8'S	73	1,09
2S 4'S 8'S	21	0,31
2R 4'S 8'R	57	0,85
2S 4'S 8'S	60	1,10

2.4. Fitosteróis

Os fitosteróis ou esteróis vegetais são os constituintes que estão em menor quantidade presentes na fração insaponificável da matéria vegetal. A maioria dos óleos vegetais crus contem 0,1-0,5 g de fitosteróis por 100 g de óleo. Outros óleos vegetais, tais como o do arroz branco, aveia e gérmen de trigo contém uma quantidade muito maior, acima de 4 % (massa % de óleo), sendo que o fitosterol presente em maior quantidade é o beta-sitosterol. Quando consumidos em grandes quantidades (1-3 g/dia) os fitosteróis podem reduzir a concentração do colesterol presente no plasma sanguíneo. Contudo, na dieta normal presente no dia-a-dia das pessoas, a quantidade ingerida de fitosteróis é de aproximadamente 250 mg/dia, o que torna a quantidade insignificante de fitosterol ingerido para ter algum efeito na redução do colesterol sanguíneo.

A primeira evidência de que os fitosteróis agiam na redução do colesterol do plasma sanguíneo foi descrita por KEYS (1957a, 1957b) ao verificar o grande efeito hipocolesterolêmico do óleo de milho quando comparado com o óleo da semente de girassol, e que ficou conhecido como a “anomalia do óleo de milho”, mostrando que quantidades de fitosterol com até 1g/dia poderiam abaixar a concentração do colesterol no plasma sanguíneo.

Em experimentos realizados com voluntários que substituíram as margarinas comuns por margarinas feitas com óleo de milho ou de girassol, notou-se uma redução da concentração do colesterol plasmático numa extensão de 7-8%, a despeito do alto valor de ácido linoleico contido na margarina feita com óleo de girassol (VAN STRATUN *et al.*, 1974). A discordância pôde ser explicada pela alta concentração de fitosteróis contidos no

óleo do milho da margarina (0,57 %) em relação à margarina com óleo de girassol (0,24 %) (PETERSON e LLANEZA, 1973 in UNN LIBRARY 1999). Resultados idênticos foram encontrados com dietas contendo óleo de milho (1% de fitosteróis) e óleo de cártamo ou óleo de semente de girassol (0,3 % fitosteróis) (LUSSEMBURG e ZAALBERG, 1973 in UNN LIBRARY 1999; AHRENS *et al.*, 1957; LANGUE, 1950). Estes resultados sugeriram um efeito combinado da dieta de gorduras e fitosteróis na concentração do colesterol plasmático. Em experimentos com camundongos, quando estes eram alimentados com óleo de milho a absorção do colesterol foi muito menor do que em camundongos alimentados com uma dieta rica em óleo de semente de girassol (REYNIER *et al.*, 1989).

Em um estudo realizado por NICOLOSI *et al.* (1991), nove macacos *cynomolgus* adultos machos foram alimentados em seqüência com oito diferentes dietas semi-purificadas contendo 0,1 % de colesterol e varias quantidades de óleo de arroz branco, variando de 0 a 34,3 % da energia da dieta, sendo que cada dieta foi mantida por 8 semanas. A quantidade de colesterol plasmático e do colesterol LDL foi então medida, e determinou-se uma diminuição do colesterol associada com o aumento da quantidade do óleo do arroz branco (diminuição de colesterol máxima observada de 10 %), sendo que este efeito não pôde ser explicado pela composição graxa do óleo de arroz, ou pela presença de tocotrienóis. Contudo, a quantidade de fitosteróis presente no óleo de arroz foi de 2,5 g/100 g. Em seres humanos, esta quantidade poderia levar ao máximo de quantidade de fitosterol diário consumido em dietas normais baseadas em óleo de milho, suficientes para evocar a redução da concentração do colesterol plasmático. Conseqüentemente, a dieta feita com óleo de arroz branco na redução do colesterol plasmático nos macacos somente pode ser explicada pela presença dos fitosteróis .

No início dos estudos sobre a redução do colesterol no plasma sanguíneo, foram utilizadas grandes quantidades de ingestão de fitosteróis (acima de 30 g/dia), e estudos posteriores mostraram que a redução do colesterol poderia ser feita através de quantidades muito menores (LEES *et al.*, 1977; BEVERIDGE *et al.*, 1958) de até 3 g de fitosteróis por dia, sugerindo que nenhuma redução adicional do colesterol sanguíneo seria obtida pela adição de altas doses de fitosterol. A razão para que altas doses de fitosterol não surtiam o efeito desejado era a de que os mesmos não podiam ser solubilizados ou finamente dispersados sobre os alimentos utilizados na dieta, e desta maneira, interferiam menos eficazmente na absorção do colesterol.

O efeito dos fitosteróis na redução do colesterol no plasma sanguíneo foi extensivamente revisado por POLLAK e KRITCHEVSKY (1981). De uma maneira geral, o termo fitosteróis é utilizado para denominar ambos os esteróis e os estanois. Estanois são fitosteróis no qual a dupla ligação no anel B não está presente ou foi hidrogenada, e pode não estar presente em pelos vegetais não processados. O termo esterol é utilizado para discriminar os fitosteróis insaturados das suas contrapartes saturadas.

2.4.1. Estrutura Química e propriedades

Os esteróis vegetais, também denominados de fitosteróis, são descritos para incluir mais de 250 tipos diferentes de esteróis encontrados em várias plantas e materiais marinhos (PIIRONEN, 2000; AKIHISA, KOKKE e TAMURA, 1991). Os fitosteróis mais comuns e representativos, por estarem em maior quantidade, são o campesterol, stigmasterol, e β -sitosterol. Existem 3 grupos de fitosteróis: 4,4'-dimetilesteróis (também conhecidos como álcool triterpênico), 2 grupos metila presentes), 4-monometilesterol (um grupo metila

presente), e o 4-desmetilesteról (sem grupos metila), ou os fitosteróis normalmente encontrados. A estrutura fundamental dos fitosteróis é similar ao do colesterol, mas não pode ser sintetizada pelo organismo humano. A **figura 19** mostra a estrutura dos fitosteróis mais comuns comparada com a do colesterol.

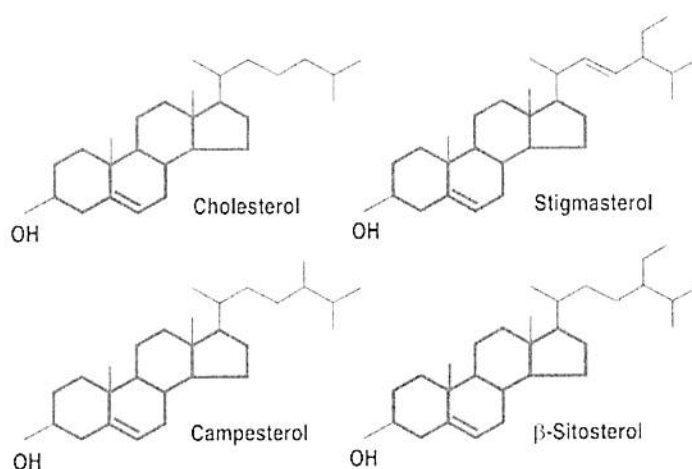


Figura 19. Estrutura química dos fitosteróis comparada ao colesterol.

Os fitosteróis são sintetizados a partir do escaleno, e o primeiro fitosterol sintetizado é o cicloartenol, um 4,4'-desmetilesteról. Os produtos finais da síntese são o campesterol e o β-sitosterol (4-desmetilesteról), enquanto que o 4-monometilesteról são produtos intermediários. Os fitosteróis estão presentes em óleos na forma livre, esterificada com longa cadeia de ácidos graxos (esteril-ester; 25-80% do total de fitosteróis) e conjugados com glucosídeos, são geralmente encontrados em pequenas quantidades (KOCHHAR, 1983). Vários fatores tais como a variedade vegetal e as condições climáticas podem afetar a composição dos esteróis e sua quantidade presente nos óleos vegetais. As plantas sintetizam os fitosteróis através de uma série de passos, sendo que o maior passo é a

biosíntese pos-escaleno, que é regulada por uma razão crítica de limitação de passos tal como a metilação do cicloartenol (NES; VENKATRAMESH, 1997) para o cicloeucalenol. A **figura 20** mostra os principais passos da biosíntese dos fitosteróis.

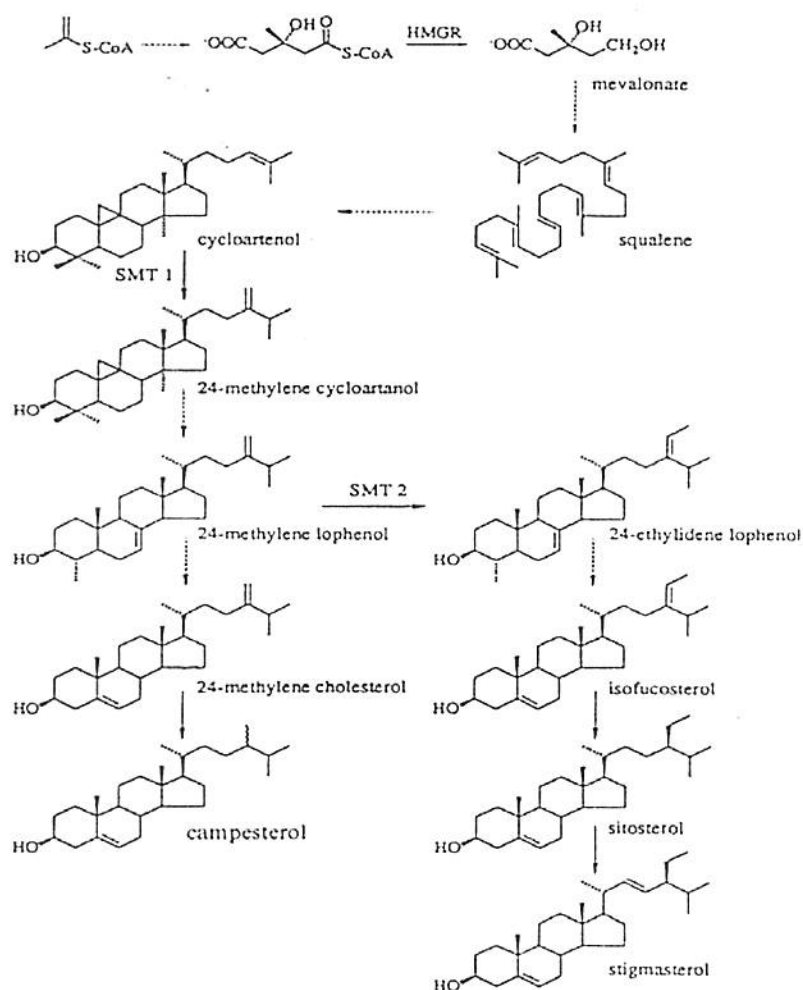


Figura 20. Síntese de fitosteróis pelas plantas (fonte: Piironen, 2000).

Os esteróis vegetais são esteróis álcool. Sua semelhança com o colesterol, o esterol predominantemente encontrado em animais, é tanto na estrutura química, como na sua função biológica. De fato, os esteróis vegetais e o colesterol são biosinteticamente derivados do escaleno e forma um grupo de triterpenos (GOODWIN, 1980). Eles são sintetizados a partir do anel tetracíclico-ciclopenta[a]fenantreno e por uma longa e flexível cadeia de C-17 átomos de carbono. Os quatro anéis (A,B,C,D) apresentam união *trans*, formando um sistema de superfície α . O lado da cadeia e os dois grupos metila (C-18,C-19) são angulares á estrutura do anel e acima do plano deste, dando conseqüentemente, uma estrutura de estereoquímica na forma β (IUPAC, 1989). Entretanto, desde que a conformação 20R é preferencial para os lados da cadeia, os esteróis criaram uma estrutura de superfície planar tanto para o topo como para o fundo das suas moléculas, o que permite múltiplas interações hidrofóbicas entre o núcleo rígido do esterol e a membrana da matriz (NES, 1987; BLOCH, 1988). Geralmente, o grupo hidroxila do C-3 também apresenta uma estereoquímica β . O nome químico dado ao colesterol é 5 α -colesteno-3 β -ol, o qual contém uma dupla ligação quando comparado á estrutura básica do composto de esterol denominado 5 α -colestano-3 β -ol. A estrutura básica do 5 α -colestano-3 β -ol é dada na **figura 21** abaixo.

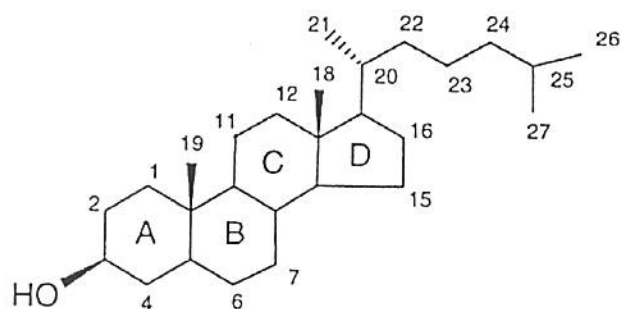


Figura 21. Estrutura química do 5 α -colestano-3 β -ol (fonte: Piironen, 2000).

Muitos esteróis vegetais, como por exemplo, o campesterol e o β -sitosterol, tem uma ligação Δ^5 e um ou dois carbonos adicionais substituindo um dos lados da cadeia no C-24. O grupo 3-hidroxila do estero livre pode ser esterificado por um ácido graxo ou um ácido fenólico para dar os ésteres esteril, ou este pode ser ligado á posição β da posição 1' do carboidrato para formar ou um estéril glicosídeo, ou um acil-esteril-glicosídeo. Na acilação do estéril glicosídeo a posição 6' do carboidrato é esterificada com uma longa cadeia de ácido graxo (VIENO, LINDA e MIENTTINEN, 2000). Os esteróis vegetais são normalmente encontrados no plasma da membrana, e fora da membrana da mitocôndria e do retículo endoplasmático, o qual determina as propriedades desta.

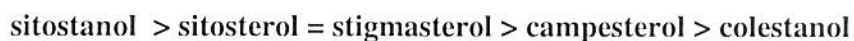
A maioria dos esteróis vegetais são sólidos, apresentando um ponto de fusão de 140 a 170° C. Quanto maior é o lado da cadeia do fitosterol, mais hidrofóbico ele se torna. Desta maneira, os esteróis vegetais com 28 ou 29 átomos de carbono são mais hidrofóbicos e tem uma baixa solubilidade miscelar do que o colesterol com 27 átomos de carbono (NES, 1987; ARMSTRONG e CAREY, 1987). O lado da cadeia do estero com a dupla

ligação torna o esteroi mais hidrofílico (ARMSTRONG e CAREY, 1987). Contudo, os esteróis livres e os esteril ésteres são solúveis em solventes não polares tal como o hexano, enquanto que modificações polares são necessárias para solubilizar os esteril glicosídeos (HARTMANN e BENVENISTE, 1987).

A absorção dos esteróis depende da sua estrutura química. A redução da dupla ligação no anel B dá origem aos estanois, diminui a capacidade de absorção, e a substituição na posição 24 do lado da cadeia também diminui a sua capacidade de absorção (CHILD e KUKSIS, 1983). Contudo, testes indicaram que a capacidade de absorção do campestanol era bem maior do que a do campesterol (HEINEMANN *et al.*, 1991).

2.4.2 Estrutura química dos fitosteróis e a absorção do colesterol

Dados da literatura indicam que a potência dos fitosteróis como inibidores da absorção do colesterol aumenta com a substituição da posição 24 da cadeia e/ou com a redução da dupla ligação do anel B, como segue:



O colestanol ou dihidrocolesterol é formado pela hidrogenação da anel B do colesterol e isto causa a perda da absorbância do colesterol no trato intestinal (IVY *et al.*, 1955). As substituições da posição 24 e/ou ao redor da dupla ligação no anel B tornam mais potente a diminuição da absorbância do colesterol. Um aumento da hidrofobicidade dos esteróis ou por hidrogenação ou por aumento da cadeia de carbonos diminui a

solubilidade miscelar e pode ser muito mais efetivo para deslocar o colesterol da ligação micelar (HEINEMANN *et al.*, 1993; ARMSTRONG e CAREY, 1987; CHILD e KUKSIS, 1983).

2.4.3. Efeitos do refino do óleo vegetal

Geralmente, a quantidade dos fitosteróis diminuem durante os vários estágios de refino do óleo vegetal, considerando que a relativa proporção de 4-desmetilesterol não é alterada significativamente, exceto em alguns casos. A alta temperatura de refino dos óleos vegetais afeta a quantidade de fitosterol presente no óleo, e também a sua composição, para a grande maioria dos refinamentos convencionais. No total, perda de esteróis entre 10%-70% foi relatada, com óleo de arroz branco e óleo de gergelim, mostrando que altas perdas, acima de 70%, podiam ocorrer (WEIHRAUCH e GARDNER, 1978). Por esta razão é que os subprodutos do refino, tal como o sabão de ácido graxo proveniente da lavagem do óleo vegetal, bem como os ácidos graxos livres provenientes do destilado do óleo vegetal são ricas fontes de fitosterol, sendo que os mesmos podem ser isolados destes destilados (RAMAMURTHI e MCCURDY, 1993; MARKS, 1988; NAUDET *et al.*, 1973). A perda de fitosteróis ésteres é muito menor do que a dos fitosteróis livres (acima de 20%), além do que os óleos vegetais crus também contêm estéreis glucosídeos os quais são removidos por degomagem. A hidrogenação dos óleos vegetais força a transformação dos fitosteróis em seus homólogos saturados, denominados estanóis. Contudo, na hidrogenação de óleos vegetais nenhum estanol foi encontrado em quantidade significativa (PARODI, 1975). Uma extensa pesquisa dos efeitos do processamento nos fitosteróis do óleo vegetal foi apresentada por KOCHHAR (1983).

2.4.4. Colesterol e doenças coronárias

Aproximadamente 29% de americanos adultos (52 milhões de pessoas) apresentam níveis de colesterol que necessitam de terapias alimentares, incluindo 12,7 milhões de pessoas que necessitam de drogas adicionais para o tratamento da hipercolesterolemia (PLANT STEROLS AT HEART, 1998). Um elevado nível de colesterol sanguíneo é um fator de risco para o surgimento de doenças coronárias, por ocasionar o entupimento parcial ou total das artérias coronárias. A variação da extensão da aterosclerose e a incidência de doenças coronárias entre a população está fortemente correlacionada com a variação da concentração do colesterol total no plasma sanguíneo. As populações com nível médio de colesterol ao redor de 180 mg/decilitro estão fora da zona de risco do surgimento de doenças coronárias e de aterosclerose, enquanto que aquelas com um total médio de colesterol ao redor de 220 mg/decilitro têm potencial para o surgimento de doenças cardiovasculares. Determinou-se que a redução da concentração do colesterol sanguíneo não somente leva a uma redução do processo da aterosclerose como também resulta na regressão desta (LEVINE *et al.*, 1995).

Os principais fatores de risco para o surgimento desta doença são o tabagismo, sedentarismo e dieta. A ingestão calórica excessiva associada com elevados índices de gordura e colesterol é associada ao aumento dos níveis séricos de colesterol total e à fração do colesterol de baixa densidade, o LDL. Com progressão lenta, a aterosclerose se inicia na infância e caracteriza-se pela formação de ateromas (depósitos de lipídios na camada íntima das artérias) que causam a restrição ao fluxo sanguíneo, e surgimento de suas manifestações clínicas, como infarto do miocárdio, acidente vascular cerebral e doença vascular

periférica(COELHO *et al.*,2005).

2.4.5. Colesterol Sanguíneo

No sangue, o colesterol é transportado por complexos de lipoproteínas que variam em termos de função e densidade. Aproximadamente 70 % do total do colesterol sanguíneo é transportado do fígado em direção aos tecidos por proteínas de baixa densidade, as chamadas LDLs. Altos níveis de LDL-colesterol são associados ao aumento do risco de doenças coronárias. Os LDL-colesterol podem ser retirados da circulação via receptores presentes na superfície das células. A quantidade de colesterol presente nas células determina o número e a eficácia daqueles receptores, bem como os fatores genéticos e de dieta (PLANT STEROLS AT HEART, UNC 1998).

Mais de 30 % do colesterol remanescente presente no sangue são transportados dos tecidos do corpo para o fígado por meio de proteínas de alta densidade, as HDLs, para serem excretadas ou para serem metabolizadas. Este meio de transporte reverso é um meio no qual o corpo se livra do excesso de colesterol presente nas células e no sangue. Altos níveis de HDL-colesterol estão associados com a diminuição do risco das doenças coronárias (PLANT STEROLS AT HEART, UNC 1998).

2.4.6. Efeito da dieta no colesterol sanguíneo

Logo após KEYS e seus colaboradores (1957a) publicarem suas equações com os efeitos dos diferentes tipos de dieta ricas em gorduras no colesterol sanguíneo, ácidos graxos saturados aumentam o colesterol e ácidos graxos polinsaturados diminuem o nível total de colesterol, os efeitos dos ácidos graxos nas diferentes lipoproteínas (LDL e HDL) foram entendidas. Utilizando-se carboidratos como ponto de referência (ou seja, substituindo-se carboidratos isocalóricos por gordura) os ácidos graxos saturados e os isômeros *trans* dos ácidos graxos insaturados aumentam o colesterol LDL, enquanto que o ácido graxo linoleico, o principal ácido graxo presente na dieta, diminui o colesterol LDL.

2.4.7. Redução da concentração do colesterol plasmático pelo fitosterol

Os fitosteróis abaixam o colesterol plasmático pela diminuição da absorção do colesterol no intestino delgado (LEES *et al.*, 1977). Conseqüentemente, a excreção fecal do colesterol aumenta (KUDCHODKAR *et al.*,1976, O'BRIEN *et al.*,1977; KIRIBUCHI *et al.*,1983; IKEDA *et al.*,1985; BECKER *et al.*,1993; VANHANEN *et al.*,1994). Além do mais, nos ratos alimentados com colesterol, o colesterol presente no fígado destes animais também diminui (KIRIBUCHI *et al.*,1983; IKEDA *et al.*,1985). O sitosterol e o stigmasterol são igualmente efetivos com respeito á absorção do colesterol e sua redução no plasma sanguíneo (VAHOUNY *et al.*,1983), enquanto que os estanois são de alguma maneira mais efetivos do que os esteróis. O campesterol é menos efetivo, além do que altas quantidades deste fitosterol adicionados em alimentos não são desejáveis devido ao

potencial desenvolvimento da fitoesterolemia e a introdução de agentes hipolipidêmicos (PIIRONEN *et al.*, 2000).

Diversos mecanismos podem ser propostos para a regra da redução do colesterol pelos fitosteróis. A solubilização miscelar do colesterol é um pré-requisito essencial para o entendimento do que ocorre no intestino delgado. Estudos recentes indicaram que o fitosterol desloca o colesterol das micelas por competição pela solubilização miscelar. Este pode ser o maior mecanismo de inibição da absorção do colesterol (IKEDA *et al.*, 1989; IKEDA *et al.*, 1988a, 1988b; SLOTA *et al.*, 1983). O sitosterol pode reduzir a absorção miscelar do colesterol em uma extensão muito maior do que se poderia esperar de uma equivalência equimolar da substituição do colesterol pelo sitosterol (SLOTA *et al.* 1983). Uma razão de 1:1 do colesterol sobre o sitosterol presente na dieta pode inibir de maneira efetiva a solubilização do colesterol nas micelas (IKEDA e SAGANO, 1983). Devido ao fato de que aproximadamente de 1 a 3g de colesterol provenientes da dieta, morte de células epiteliais e bile passam através do intestino delgado a cada dia, 3g de sitosterol por dia parece ser uma dose efetiva, sendo que nenhuma redução da absorção do colesterol adicional em adultos foi encontrada ao se administrar altas doses de fitosterol (LEES *et al.*, 1977; GRUNDY e MOK, 1976). Como resultado, o estado físico dos fitosteróis são importantes quando o fitosterol e o colesterol são introduzidos no intestino delgado como uma solução miscelar na forma líquida de uma dieta na proporção do sitosterol sobre o colesterol ao redor de 0,5, a absorção do colesterol foi inibida (GRUNDY e MOK, 1977). Da mesma maneira, quando 1 g de sitosterol e 0,5 g de colesterol foram totalmente misturados no alimento, a absorção do colesterol foi diminuída em 42 % (MATTSON e VOLPENHEIM, 1982).

A solubilidade tanto do colesterol como do fitosterol na gordura á temperatura do corpo humano é de aproximadamente 3 %, e eles mutuamente limitam cada um a solubilidade do outro. Entretanto, os fitosteróis podem reduzir a solubilidade do colesterol na água e no meio lipídico justamente por formar uma mistura de cristais de colesterol-fitosterol. Presume-se que os fitosteróis precipitam o colesterol proveniente da dieta alimentar, na fazer oleosa no intestino delgado, e menos efetivamente na fase miscelar, sugerindo que os fitosteróis podem inibir a absorção do colesterol proveniente da dieta alimentar mais efetivamente do que o colesterol biliar (MATTSON *et al.*,1977). De fato, em experimentos para ratos nos quais os mesmos eram tratados com colesterol livre, a adição de sitosterol não inibia a absorção do colesterol endógeno, enquanto que se esta mesma alimentação possuía colesterol normal, a absorção deste diminuía em 50% (IKEDA *et al.*, 1985). Porém, no homem, tanto a absorção do colesterol endógeno, proveniente da bile e da morte de células epiteliais, como na absorção do colesterol proveniente da dieta alimentar foram inibidos (VANHANEN *et al.*,1994; LEES *et al.*,1977; GRUNDY e MOK, 1976; KUDCHODKAR *et al.*,1976). Entretanto, estudos feitos por BEVERIDGE *et al.* (1958) mostraram que a alimentação de 0,8g/dia de sitosterol em humanos na ausência de colesterol provenientes da dieta reduziam o colesterol sanguíneo em 13%. Deste modo, o efeito quantitativo de fitosteróis na absorção do colesterol endógeno ou proveniente da dieta alimentar pode ser diferente, por que a eficiência da absorção do colesterol endógeno e da dieta podem ser diferentes (SKLAN *et al.*, 1977).

2.4.8. Esterol vs estanol

Os esteróis podem ser convertidos em estanóis pela hidrogenação, o sitosterol é

convertido para sitostanol, campesterol para campestanol, etc. Nos experimentos feitos com ratos alimentados com colesterol (1 % colesterol, massa % dos ingredientes sólidos), 0,5 % e 1 % de estanois reduziram o colesterol plasmático em uma extensão maior do que a dos esteróis num mesmo experimento (SUGANO *et al.*,1977). Estudos feitos de maneira similar em seres humanos mostraram que o sitosterol reduziu a absorção do colesterol em 50 %, enquanto que o sitostanol diminuiu a absorção do colesterol em 85 % (HEINEMANN *et al.*, 1991).

Na alimentação de ratos com colesterol (0,5 %) e sitostanol (0,5 %) o colesterol foi deslocado da miscela aquosa do intestino delgado mais efetivamente do que com o sitosterol (IKEDA *et al.*,1989).

2.4.9. Esterol livre vs fitosterol esterificados

Em um estudo feito por MATTSON *et al.* (1982) voluntários receberam alimentos contendo 0,5 g de colesterol e nenhum, ou 1 g de sitosterol ou 2 g de sitosteril oleato por 5 dias durante três períodos. O sitosterol e o sitosteril oleato reduziram a absorção do colesterol em 42 % e 33 % respectivamente. Contudo, os mesmos experimentos quando feitos com ratos não mostraram diferenças na utilização do ester ou da forma livre de fitosterol na absorção do colesterol (MATTSON *et al.*,1977; BEST e DUCAN,1958).

O sitosteril ester de propionato, caprato e palmitato inibem com menor eficiência a absorção do colesterol em galinhas e ratos do que o fitosterol livre ou acetato ou oleato de sitosterol (BEST e DUCAN,1958; PETERSON *et al.*, 1953). Devido ao fato de que o

sitosterol deve estar na forma livre para ser ativo os resultados indicaram que o ester de sitosterol com ácidos graxos saturados são menos hidrolisados pelo colesterol estearase do que os ésteres com ácidos graxos insaturados. Contudo, um estudo mais recente indicou que os ester de esterol oleato, decanoato e succinato inibem a absorção do colesterol em ratos com a mesma eficiência (MATTSON *et al.*, 1977).

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Este trabalho foi desenvolvido utilizando-se frutas e castanhas provenientes do norte e nordeste do País, as quais em sua maioria coletada *in natura* provenientes da flora natural da região. Todas as amostras foram coletadas pela EMBRAPA-pa, embaladas, congeladas e enviadas por avião. Para o Laboratório de Análise de Alimentos, FEA-Unicamp.

3.1.1. Frutas e castanhas utilizadas

Para este experimento, foram utilizadas as frutas e castanhas, apresentadas na **tabela 6** abaixo e ilustradas nas **figuras 23 a 25**. Foram analisados três diferentes lotes, sendo que cada um representou uma safra anual. Em cada safra foram recebidos aproximadamente 0,5 Kg de castanhas e de frutas.

Para as determinações na polpa, o conteúdo total de cada lote foi homogeneizado, após o descarte das partes indesejáveis (casca, caroços), em processador de alimentos e dividido em porções para as análises subseqüentes. Cada porção foi colocada em sacos plásticos, que após a retirada do ar foram lacrados e submetidos à refrigeração (2 °C) até o momento da análise, que ocorreu no menor tempo possível. As castanhas foram moídas diretamente num homogeneizador Kinematics (**figura 22**).

Tabela 6. Frutas e castanhas analisadas neste estudo.

Tipo de fruto	safra 2004	safra 2005	safra 2006	parte do fruto analisado
castanha de Cotia	x	-	-	castanha
castanha do Pará (ou do Brasil)	x	x	x	castanha
castanha de Sapucaia	x	x	x	castanha
muçajá	x	x	x	Polpa e castanha
açaí vermelho	x	x	-	castanha
inajá	x	x	x	Polpa
jenipapo	x	x	x	Polpa
buriti	x	x	x	Polpa e castanha
uxi	x	x	-	Polpa



Figura 22. Homogeneizador Kinematics A10 modelo CH 6014.

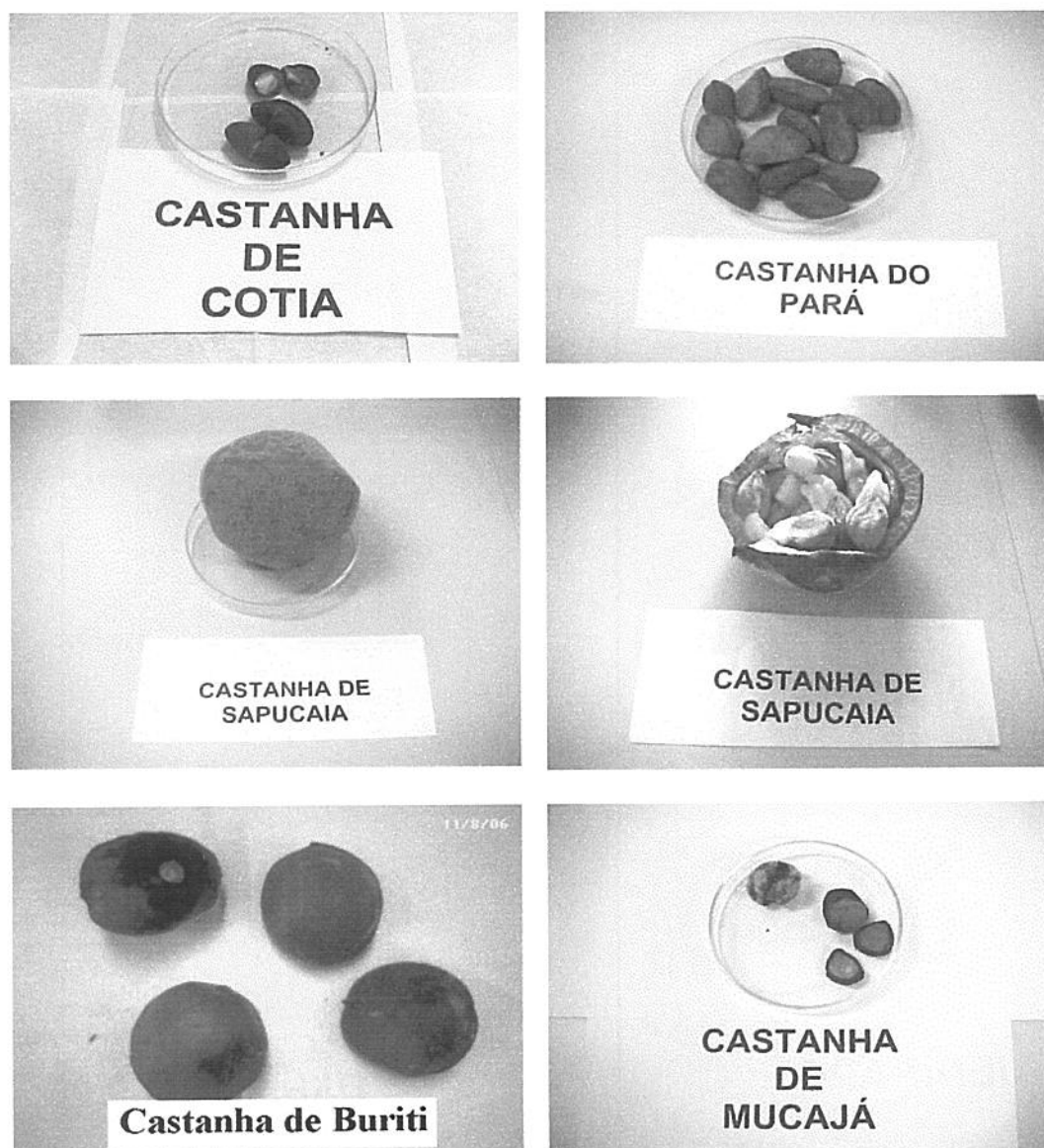


Figura 23. Fotos das castanhas analisadas.

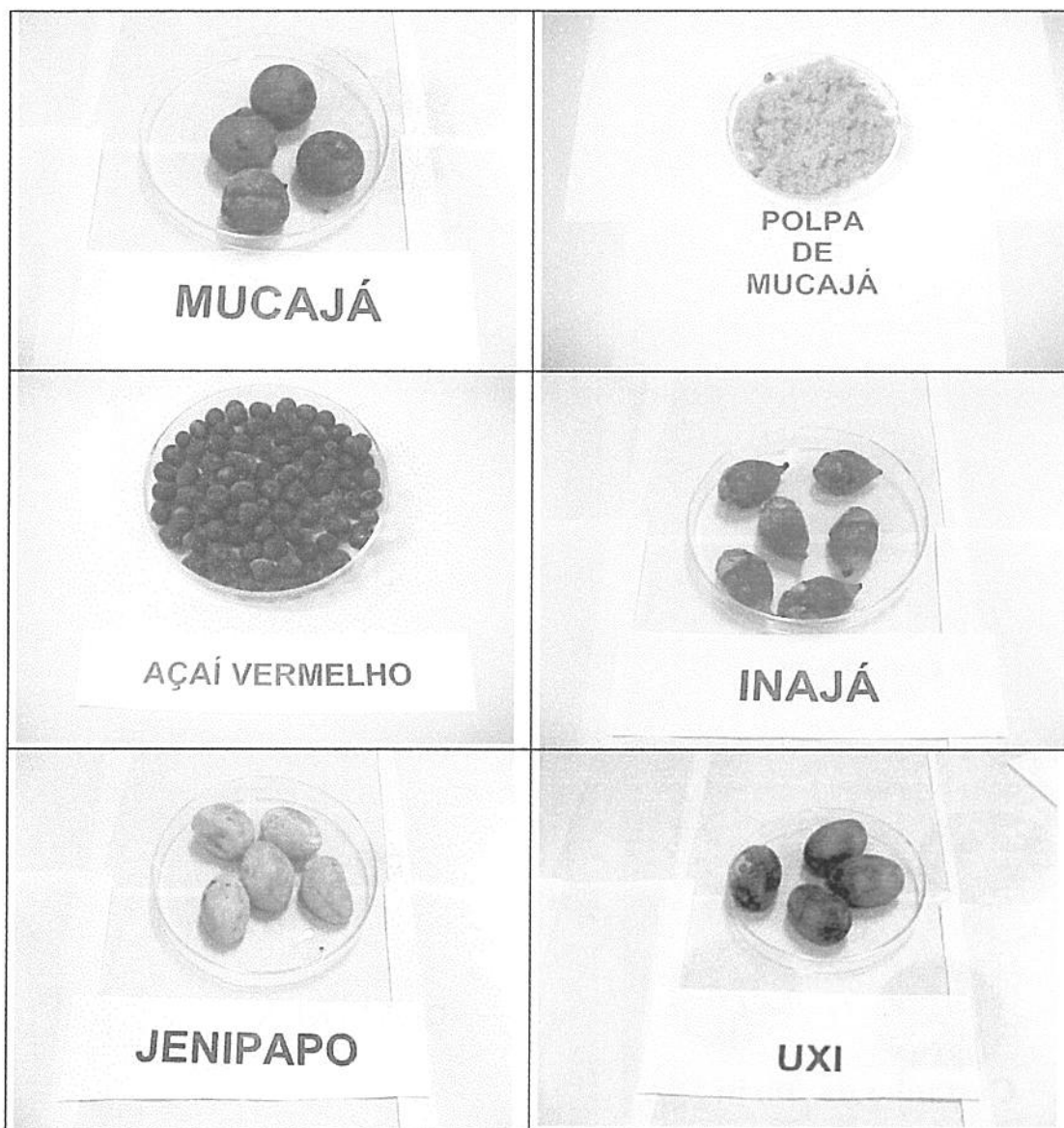


Figura 24. Fotos das frutas analisadas.

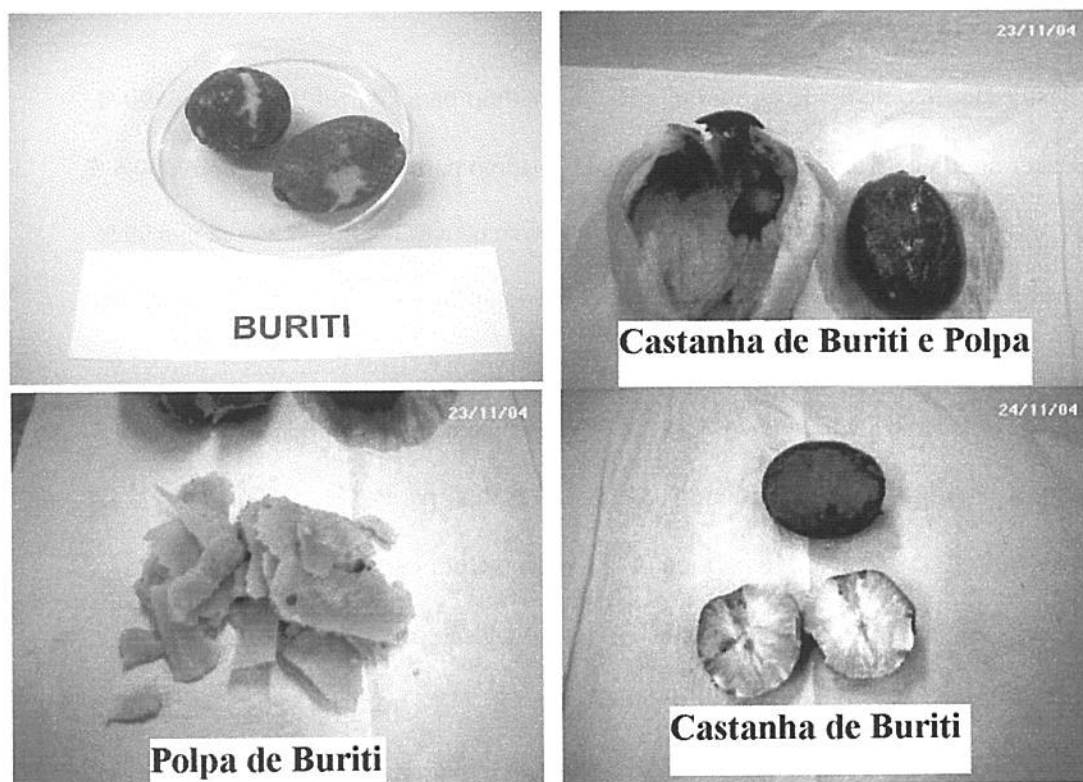


Figura 25. Fotos do fruto, castanha e Polpa de buriti.

3.2. Métodos

3.2.1. Extração dos lipídeos totais

A extração do óleo contido nas frutas (polpa) e castanhas foi feita pelo método descrito por SADLER; DAVIS; DEZMAN (1990), de modo a se evitar a utilização de solventes organo-clorados no tratamento das amostras. O óleo foi obtido por evaporação do solvente em um banho rota-vapor Bucchi, a 60 °C, sob vácuo. A fração oleosa obtida pela extração a frio, colocada num tubo de ensaio com tampa e rosca, foi guardada em freezer (-8 °C) imediatamente.

3.2.2. Determinação do perfil graxo de esteres metílicos

Padrões utilizados

C12:0 ester metílico do ácido láurico ($C_{13}H_{26}O_2$) padrão para CG-ref 9693 Merck 99 %

C14:0 ester metílico do ácido mirístico ($C_{15}H_{30}O_2$) padrão para CG-ref 9736 Merck 99,5 %

C16:0 ester metílico do ácido palmítico ($C_{17}H_{34}O_2$) padrão para CG-ref 9737 Merck min 99 %

C17:0 ester metílico do ácido margárico ($C_{17}H_{32}O_2$) padrão para CG-ref 28500 Serva

C18:0 ester metílico do ácido esteárico ($C_{19}H_{38}O_2$) padrão para CG-ref 9602 Merck min 99 %

C18:1 ester metílico do ácido oléico ($C_{19}H_{36}O_2$) padrão para CG-ref 9743 Merck min 99 %

C18:2 ester metílico do ácido linoleico ($C_{19}H_{34}O_2$) padrão para CG-ref 9767 Merck

C18:3 ester metílico do ácido linolênico ($C_{19}H_{32}O_2$) padrão para CG-ref 9756 Merck

C22:0 ester metílico do ácido behemico ($C_{23}H_{46}O_2$) padrão para CG-ref 9625 Merck

C22:1 ácido erúico ($C_{22}H_{42}O_2$) padrão para CG-ref 3171 Merck

C24:0 ester metílico do ácido lignocérico ($C_{25}H_{50}O_2$) padrão para CG-ref 9764 Merck

Equipamentos

Cromatógrafo a Gás – Shimadzu GC 14A com auto injetor, equipado com sistema de injeção capilar split/splitless (1:60), detector de ionização de chama, integrador/processador CR7-A Shimadzu, software cromatográfico Chromatopack 3.1 Shimadzu, detector FID.

Coluna

Coluna cromatográfica CP-Sil 88 Wcot Fused Sílica, 50 m x 0,25 mm di, 0,20 μ m de espessura de filme. Part Number CP 7488 Varian (Varian Inc.).

Método utilizado

ISO 15304 :2002 (E) adaptado no gradiente de temperatura*

*Gradiente de Temperatura:

Temperatura inicial – 150 °C

Tempo de espera 1 – 0 min

Gradiente 1 – 0,4 °C/min

Temperatura final 1 – 160 °C

Tempo de espera 2 – 2 min

Gradiente 2 – 5 °C/min

Temperatura final 2 – 200 °C

Tempo de espera 3 – 10 min

Tempo total da análise : 45 min

*Condições de Análise :

Gás de arraste – H₂ (30 cm/seg)

Temperatura do injetor – 210 °C

Temperatura do detector – 230 °C

Volume de amostra injetado - 0,1 µL

Preparação do éster metílico

Saponificação: solução metanólica de NaOH 0,5 mol L⁻¹. Pesou-se 20 g de NaOH em pastilhas e dissolveu-se em 1 L de MeOH pa.

Metilação: solução de metilação composta na proporção de 2g NH_4Cl , 60 mL de MeOH e 3 mL H_2SO_4 . Pesou-se 20 g de NH_4Cl , adicionou-se 600 mL de MeOH e 30 mL de H_2SO_4 , aqueceu-se em um balão de 1000 mL com condensador, e manteve-se em ebulição suave por meia hora. Esfriou-se a temperatura ambiente e guardou-se em frasco âmbar tipo Merck fechado.

Extração: heptano pa.

Procedimento : Pesou-se 0,25 g de óleo ou gordura e adicionou-se 5 mL da solução Metanólica de NaOH. Adicionou-se algumas pérolas de vidro. Aqueceu-se em ebulição por 20 min, até a formação do sabão, visível como uma crosta branca nas bordas do balão. Adicionou-se a seguir 10 mL da solução de metilação. Aguardou-se 5 min e agitou-se levemente o balão para que todo o sabão formado seja convertido em éster metílico. Adicionou-se 5 mL de heptano pa, e deixou-se esfriar até a temperatura ambiente. Adicionou-se água destilada até que a camada orgânica ficasse no topo do balão. Esperou-se o heptano ficar límpido e recolheu-se com uma pipeta de pasteur em um tubo de ensaio com Na_2SO_4 anidro. Agitou-se e recolheu-se o heptano com o éster metílico num frasco de 2 mL equipado com septo e tampa. A solução assim obtida foi injetada no cromatógrafo.

Identificação dos ácidos graxos

A identificação dos ácidos graxos foi feita através da comparação dos tempos de retenção (t_R) dos padrões sob as mesmas condições dadas pela metodologia e verificadas pela metodologia do comprimento da cadeia carbônica (ECL).

Para o cálculo do ECL foi feita uma correlação com os padrões utilizados de ácidos graxos, em uma corrida isotérmica a 180 °C, para se obter o comprimento equivalente da cadeia carbônica, conforme descrito por THOMPSON (1996), STRÁNSKY, JURŠÍK e VÍTEK (1997) e SCHOLFIELD (1981). A quantificação foi feita por normalização de área.

3.2.3. Determinação de fitosteróis

Reagentes

etanol pa 99,8 %

KOH sólido, em Pastilhas.

Terc-butil-metil eter (MTBE) CAS no[1634-04-4], c[C₅H₁₂O] >99,8 %

n-heptano, grau HPLC

água destilada

Na₂SO₄ anidro

Solução etanólica de KOH: preparada pela adição de 14 g de KOH em pastilhas em um frasco âmbar de 250 mL, 10 mL de água destilada e 100 mL de Etanol pa.

Padrão Interno

Beta-colestanol, CAS no [80-97-7], c[C₂₇H₄₈O] > 98 %, Sigma Aldrich.

Solução padrão

Preparar uma solução de β-Colestanol com uma concentração de 3 mg/mL. Pesou-se 75 mg do padrão β-Colestanol em um balão volumétrico de 25 mL e completou-se até a

marca com MTBE, homogeneizando sempre. A solução pode ser guardada em freezer por até 6 meses.

Equipamento

Cromatógrafo a Gás – Shimadzu GC14-B com auto-injetor

Injetor on column a frio

Detector de ionização de chama (FID)

Integrador – Workstation PC Intel 586 com software de aquisição de dados

LabSolution GC Solution 5.1 Shimadzu, acoplado a uma interface CBM 102

Shimadzu.

Condições de Análise

Gás de Arraste – H₂ 2,2 mL/min (45,6 cm/seg)

Programação do forno – 60 °C (1min), rampa 10 °C/min até 300 °C (3 min)

Temperatura do detector – 320 °C

Volume de injeção – 0,5 µL

Eletrômetro – 10²

Atenuação - 2⁴

Colunas cromatográficas utilizadas

Coluna capilar: Pré-coluna de sílica, apolar, desativada, 2,5 m x 0,53 mm diâmetro interno, Varian CP8009 (Fused Silica Retention GAP) com conector de vidro desativado.

Coluna analítica: CP-Sil 5CB 10 m x 0,32 mm diâmetro interno Varian CP7730
0,20 µm de espessura de filme.

Método:

UMA 0069, Unilever (UNILEVER FOODS, PLANK, HAM, 1999) Certificado com teste interlaboratorial de determinação de esterol feito pela Unilever em novembro de 2000.

Para a aquisição de dados foi utilizado um PC equipado com uma interface CBM-102 Shimadzu acoplado ao computador, e o software de aquisição de dados LabSolution GC Solution 5.1 Shimadzu

Pesou-se 50-100mg de óleo em um tubo de ensaio com rosca e tampa, adicionou-se com uma seringa de 500 µL, 100 µL do padrão interno, e 1 mL de uma solução alcoólica de KOH. Homogeneizou-se em vortex por 10 s. Colocou-se a solução em banho-maria a 70 °C por 50 min, homogenizando a cada 5 min em um vortex. Ao final do tempo, homogeneizou-se devagar para que não houvesse perda de fitosterol formado.

Adicionou-se 1 mL de água destilada e 5 mL de heptano pa. Agitou-se vigorosamente, e transferiu-se a camada orgânica para outro tubo de ensaio com Na₂SO₄, por meio de uma pipeta de pasteur. Repetiu-se a operação mais duas vezes com 5 e 4 mL de heptano pa. Juntou-se as fases orgânicas e homogeneizar. Deixou-se a solução descansar até a mesma ficar límpida e injetou-se no cromatógrafo.

Identificação dos Fitosteróis

A identificação dos fitosteróis foi feita comparativamente ao padrão interno, mediante o tempo de retenção relativo, por meio de uma tabela fornecida na metodologia UMA 0069, e apresentada na tabela 13. Na análise de fitosteróis foi necessário utilizar esta tabela com os tempos de retenção relativo ao padrão interno, para a identificação dos picos devido à limitação do equipamento utilizado na análise de fitosteról, no qual se dispunha somente do cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama, sem o recurso de um detector de massas. Desta forma, comparando-se o tempo de retenção relativo ao padrão interno, foi possível estimar a presença de outros fitosteróis além do brassicasterol, campesterol, stigmasterol e beta-sitosterol, comumente encontrados.

Cálculo da concentração dos fitosteróis

Os fitosteróis foram quantificados individualmente aplicando-se a equação abaixo:

$$\text{Fitosterol (\%)} = (C_{PI} * V_{PI} * A_{esterol} / A_{PI} * M_a * 10) * \text{Pureza}_{PI} / 100 \quad (1)$$

onde:

C_{PI} = concentração do padrão interno em mg/mL

V_{PI} = volume adicionado do padrão interno em μL

$A_{esterol}$ = área do pico do esterol

A_{PI} = área do pico do padrão interno

M_a = massa da amostra em mg

3.2.4. Tocoferóis

Reagentes

hexano HPLC/UV, CAS [110-54-3] J.T.Baker

isoproPAnol HPLC/UV, CAS [67-63-0] J.T.Baker

clorofórmio HPLC/UV, CAS [67-66-3] J.T.Baker

metanol HPLC/UV, CAS [67-56-1] J.T.Baker

tetrahidrofurano HPLC/UV, CAS [109-99-9] J.T.Baker

água deionizada

padrão utilizado

DL-alfa tocoferol : Art 8283 Merck 98 %

(+)-delta-tocoferol : Art T-2028 Sigma 90 %

Equipamentos

Cromatógrafo líquido de alta eficiência Varian, composto de bomba ternária modelo 9012 Varian, detector UV/Vis 9050 e detectores de arranjo de diodos (DAD) 9065 Varian, auto-injetor 9100 Varian, forno para coluna Mistral – Varian.

Espectrofotômetro de varredura, GBC UV/Vis 914.

Coluna Cromatográfica

Zorbax ODS 15cm x 0,46mm di, 5µm partícula, Part Number 883952-702 Du Pont.

Método Utilizado

AOCS Ce 8-89 modificado.

Modificação na fase móvel, de acordo com SADLER, DAVIS E DEZMAN (1990).
Certificado com teste de exatidão em novembro de 2000 pelo International Interlaboratory Studies.

Composição da fase móvel: MeOH/THF/H₂O (67:27:6 v/v)

Vazão da fase móvel : 0,8 mL/min

Deteção: UV – 292 nm

Arranjo de diodos: 292 nm, varredura 200-350 nm

Volume de Injeção: 10 µL

Solução padrão de tocoferol e acordo com AOCS Ce 8-89

Pesou-se em torno de 0,4g do óleo em um frasco de 4mL. Adicionou-se 4mL de uma mistura 75:25 de isopropanol/clorofórmio, tampar o frasco e homogenizar. Injetar a amostra, logo após os padrões de tocoferol.

Identificação dos tocoferóis

Comparativamente ao tempo de retenção do padrão de tocoferol. A confirmação feita também com o espectro de absorção obtido no DAD, comparando-se com o espectro dos padrões utilizados.

Cálculo da concentração de tocoferóis

De acordo com AOCS Ce 8-89

Cálculo da concentração de tocoferóis

A concentração de tocoferol (para cada isômero) em µg/g é dada pela seguinte equação:

$$\frac{C \times a \times D \times 25}{A \times m} \quad (2)$$

onde

C = a concentração do isômero de tocoferol padrão

A = a média das áreas dos picos obtidas do tocoferol padrão

a = a média das áreas dos picos obtidas do tocoferol presente na amostra

m = a massa da amostra pesada para a análise

D = o fator de diluição. Para uma solução teste preparada a partir da diluição de 1:10 de uma solução de 25 mL do estoque, este fator é 10.

A metodologia AOCS Ce 8-89 foi utilizada para estas determinações por ser ela a metodologia oficial utilizada nos laboratórios de desenvolvimento da Unilever Foods, em Valinhos, e pelo laboratório ter sido certificado nesta análise pelo International Interlaboratory Studies.

4. Resultados e Discussão

4.1. Teor de lipídeos totais

O teor de lipídeos totais encontrados nas frutas e castanhas analisadas neste trabalho está apresentado na **tabela 7**. Os resultados são médias dos diferentes lotes analisados. O teor de lipídeos nas castanhas variou de 14,22 % a 45,49 %. Nas polpas o teor encontrado, como era de se esperar, foi bem menor, destacando-se, entretanto, as polpas de jenipapo e buriti que apresentaram teores acima de 40 %. O teor de lipídeos totais da polpa de açaí e da castanha de sapucaia não foi determinado em virtude da baixa concentração presente.

Tabela 7. Teor de lipídeos totais das frutas e castanhas da região norte e nordeste.

Amostra	% Lipídeos Totais
Polpa de mucajá	18,63
Castanha de mucajá	34,48
Polpa de jenipapo	40,34
Castanha de jenipapo	45,49
Polpa de buriti	41,28
Castanha de buriti	23,53
Polpa de uxi	14,44
Polpa de inajá	18,55
Castanha do Brasil	44,13
Castanha de cotia	14,22

Os resultados são médias de 2 a 3 lotes diferentes, determinados em duplicata

4.2. Perfil graxo dos ésteres metílicos

A esterificação dos ácidos graxos dos lipídios totais foi feita segundo os procedimentos descritos em material e métodos. Todas as etapas do processo foram realizadas sob procedimentos para impedir a oxidação e a perda dos ésteres metílicos. A análise do perfil graxo de éster metílico foi feita de acordo com as condições descritas na metodologia ISO 15304:2002, adaptado com o gradiente de temperatura conforme descrito no item Material e Métodos. Primeiramente foi obtido um cromatograma dos padrões de ácidos graxos com gradiente de temperatura, para obtenção dos tempos de retenção dos mesmos. Na Figura 26 está apresentado o cromatograma dos padrões de ácidos graxos obtido e na tabela 8 a identificação dos padrões de ácidos graxos com os respectivos tempos de retenção.

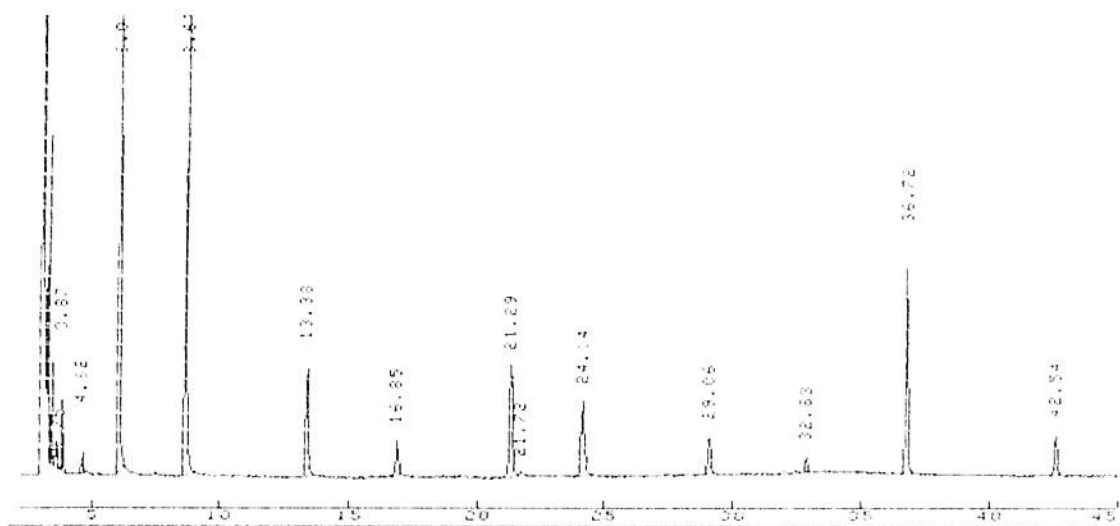


Figura 26. Perfil cromatográfico dos padrões de ácidos graxos em gradiente de temperatura. Condições de Análise: T_i 150 °C, Δt_i 0 min, ΔG_1 0,4 °C/min, T_{f1} 160° C, Δt_1 2 min, ΔG_2 5 °C/min, T_{f2} 200 °C, Δt_2 10min. Coluna CP-Sil 88 Wcot Fused Sílica 50 m x 0,25 mm di, 0,20 μ m filme. T injetor 210 °C, T detector 230 °C, gás de arraste: H₂ (30 cm/seg) Split/Splitless 1:60. Volume de amostra injetado 0,1 μ L. Detecção FID.

Tabela 8. Tempo de retenção dos padrões de éster metílico obtidos segundo as condições cromatográficas utilizadas nesta análise.

ácido graxo (nome trivial)	número de átomos de carbono	t _R (min)
caprilico	C8:0	3,87
caprico	C10:0	4,52
laurico	C12:0	6,04
mirístico	C14:0	8,67
palmitico	C16:0	13,38
-	C17:0	16,85
oleico	C18:1	21,29
linoleico	C18:2	24,14
linolênico	C18:3	29,06
behêmico	C22:0	32,83
erúcico	C22:1	36,72
rignocélico	C24:0	42,54

t_R = tempo de retenção referente ao cromatograma apresentado na figura 27

Uma vez obtida as condições de identificação dos padrões pelo tempo de retenção, foi iniciada a análise do perfil graxo de ésteres metílicos das frutas e castanhas, feitas sob as mesmas condições de análise dos padrões. Exemplos dos perfis cromatográficos da determinação de ácidos graxos obtidos da castanha do Pará e da polpa do uxi são mostrados nas figuras 27 e 28, respectivamente.

A tabela 9 apresenta a composição percentual relativa (normalizada) de ácidos graxos presentes nos lipídios totais da castanha do Pará e do uxi. Os resultados apresentados foram obtidos a partir da média de 3 determinações feitas a partir dos lotes recebidos.

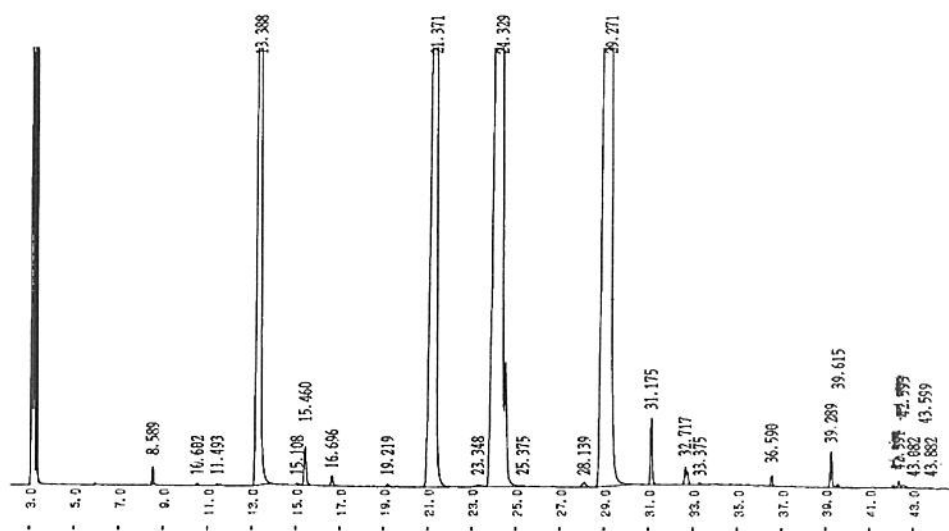


Figura 27. Cromatograma dos ésteres metílicos de ácidos graxos dos lipídios totais da castanha do Pará. Condições de Análise: T_i 150 °C, Δt_i 0 min, ΔG_1 0,4 °C/min, T_{f1} 160° C, Δt_1 2 min, ΔG_2 5 °C/min, T_{f2} 200 °C, Δt_2 10min. Coluna CP-Sil 88 Wcot Fused Sílica 50 m x 0,25 mm di, 0,20 μ m filme. T injetor 210 °C, T detector 230 °C, gás de arraste: H₂ (30 cm/seg) Split/Splitless 1:60. Volume de amostra injetado 0,1 μ L. Detecção FID

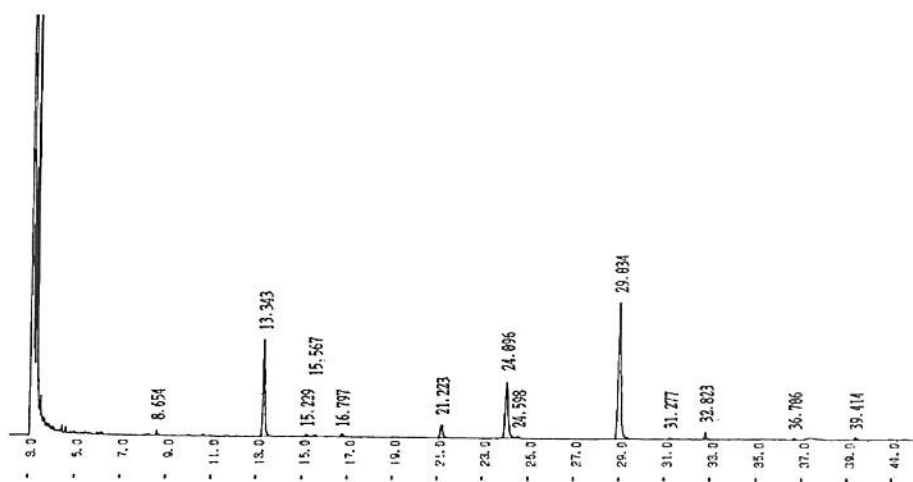


Figura 28. Cromatograma dos ésteres metílicos de ácidos graxos dos lipídios totais da polpa de uxi. Condições de Análise: T_i 150 °C, Δt_i 0 min, ΔG_1 0,4 °C/min, T_{f1} 160° C, Δt_1 2 min, ΔG_2 5 °C/min, T_{f2} 200 °C, Δt_2 10min. Coluna CP-Sil 88 Wcot Fused Sílica 50m x 0,25mm di, 0,20 μ m filme. T injetor 210 °C, T detector 230 °C, gás de arraste: H₂ (30 cm/seg) Split/Splitless 1:60. Volume de amostra injetado 0,1 μ L. Detecção FID

Tabela 9. Composição de ácidos graxos das castanhas do Pará e da polpa do uxi.

Ácido Graxo [*]	Castanha do Pará(%)	Polpa de Uxi (%)
C8:0	nd	nd
C10:0	nd	nd
C12:0	nd	0,6
C12:1	nd	nd
C14:0	0,06	nd
C14:1	0,02	nd
C16:0	14,58	23,08
C16:1	0,22	0,61
C17:0	0,06	0,92
C17:1	0,02	nd
C18:0	11,61	4,51
C18:1tr	0,02	nd
C18:1c	26,05	22,84
C18:2tr	0,06	nd
C18:2c,c	46,55	44,16
C18:3tr	nd	nd
C18:3c,c,c	0,09	1,75
C20:0	0,31	0,37
C20:1	0,05	nd
C22:0	0,04	0,36
C22:1	0,17	nd
C24:0	0,01	0,80
outros	0,08	nd
Ácidos graxos saturados	26,69	30,64
Ácidos graxos mono-insaturados	26,52	23,45
Ácidos graxos poli-insaturados	46,64	45,91
Total Ácidos Graxos		
Trans	0,08	nd

* os resultados de ácidos graxos são expressos em porcentagem de área relativa em relação à área total.

A identificação dos ácidos graxos feita somente através do tempo de retenção nem sempre é satisfatória do ponto de vista analítico, uma vez que podem ocorrer erros comuns de interpretação dos resultados. Pelo menos um segundo parâmetro de confirmação da identificação se torna necessário, e o melhor experimento para esta finalidade, exceção feita à espectrometria de massas, é verificar o tamanho da cadeia carbônica (ECL), construindo-se uma curva de calibração feita a partir dos padrões utilizados, comparando-se os resultados obtidos com uma tabela internacional, normalmente descrita em metodologias ISO. Por exemplo, na metodologia ISO 15304, o anexo C fornece os valores de ECL em função da coluna utilizada. A metodologia de determinação do comprimento da cadeia carbônica foi descrita por Thompson (1996) e Stránsky (1997).

Uma nova análise dos ácidos graxos foi feita sob condição isotérmica a 180°C, conforme apresentado na figura 29, e a curva de correlação obtida está apresentada na tabela 10.

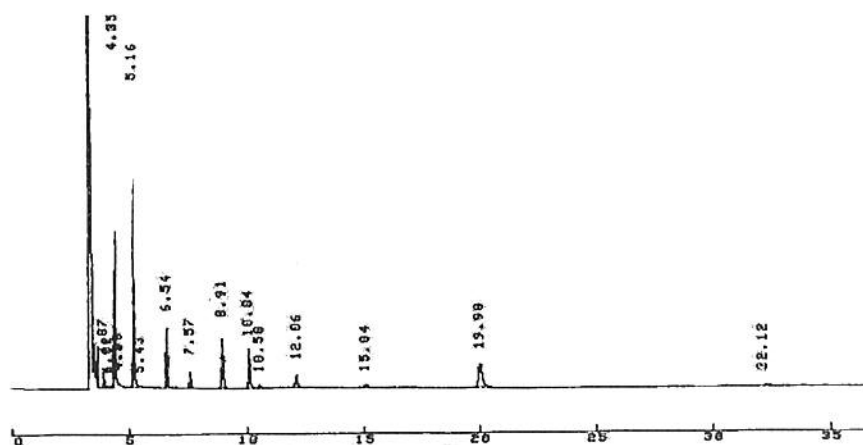


Figura 29. Cromatograma dos ésteres metílicos dos padrões de ácidos graxos sob condição isoterma a 180°C . Coluna cromatográfica CP-Sil 88 Wcot Fused Sílica, 50 m x 0,25 mm di, 0,20 µm de espessura de filme. T injetor 210 °C, T detector 230 °C, gás de arraste: H₂ (30 cm/seg) Split/Splitless 1:60. Volume de amostra injetado 0,1µL. Detecção FID.

Tabela 10. Parâmetros de retenção de uma mistura de padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Ácido Graxo	$t_R(\text{min})$	$t_{R'}(\text{min})$	$\log_{10}$
C12:0	4,353	1,1240	0,0508
C14:0	5,163	1,9340	0,2865
C16:0	6,548	3,3190	0,5210
C17:0	7,574	4,3450	0,6380
C18:0	8,916	5,6870	0,7549
C22:0	19,985	16,7560	1,2242
C24:0	32,127	28,8980	1,4609

Tempo de retenção de um composto não retido = $t_M(\text{min})$ 3,229, t_R = tempo de retenção, $t_{R'}$ = tempo de retenção corrigido

A curva de calibração obtida pela correlação do número de átomos de carbono da cadeia saturada em função do logaritmo na base 10 do tempo de retenção relativo é mostrada na figura 30.

Gráfico dos valores de ECL(x)

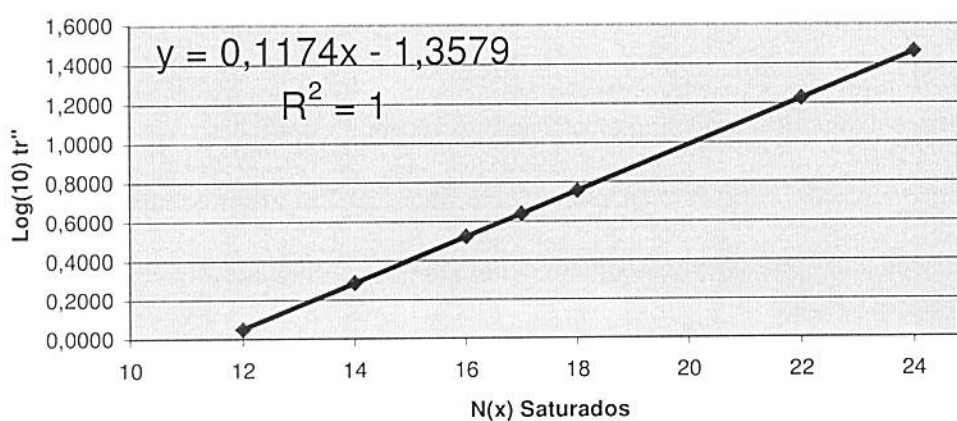


Figura 30. Regressão linear do $\log_{10}t_R$ em função do comprimento da cadeia de carbonos

saturados. $N(x) = n^{\circ}$ de carbono da cadeia saturada.

Uma vez obtida a curva de calibração, foi feita uma interpolação dos valores experimentais do valor do $\text{Log}_{10}t_R$ e os valores da cadeia carbônica foram estimados a partir da curva, conforme mostrado na tabela 11.

Tabela 11. Valores de $N(x)$ obtidos da curva de calibração, a partir dos tempos de retenção do cromatograma de padrões de ácidos graxos dado na fig. 30

ácido graxo	$\text{Log}_{10}t_R$	$N(x)$ calculado
12:0	0,0508	11,99
14:0	0,2865	14,00
16:0	0,5210	16,00
17:0	0,6380	16,99
18:0	0,7549	17,99
22:0	1,2242	21,99
24:0	1,4609	24,00
C18:1c	0,8337	18,66(18:1 _{9c})*
C18:2c,c	0,9464	19,63(18:2 _{9c12c})*
C18:3c,c,c	1,0725	20,69(18:3 _{9c12c15c})*

* de acordo com o anexo C da norma ISO 15304:2002(E). $N(x) = n^{\circ}$ de carbono da cadeia saturada.

A castanha do Pará foi analisada sob as mesmas condições da isoterma dos padrões de ésteres metílicos, conforme apresentado na figura 31. Da mesma maneira, a polpa de uxi foi analisada sob condições isotérmicas obtendo-se o cromatograma apresentado na figura 32.

Os valores dos ácidos graxos para a Castanha do Pará e para a polpa de uxi foram, então, calculados empregando-se a curva de calibração e os valores obtidos são apresentados nas tabelas 12 e 13 abaixo.

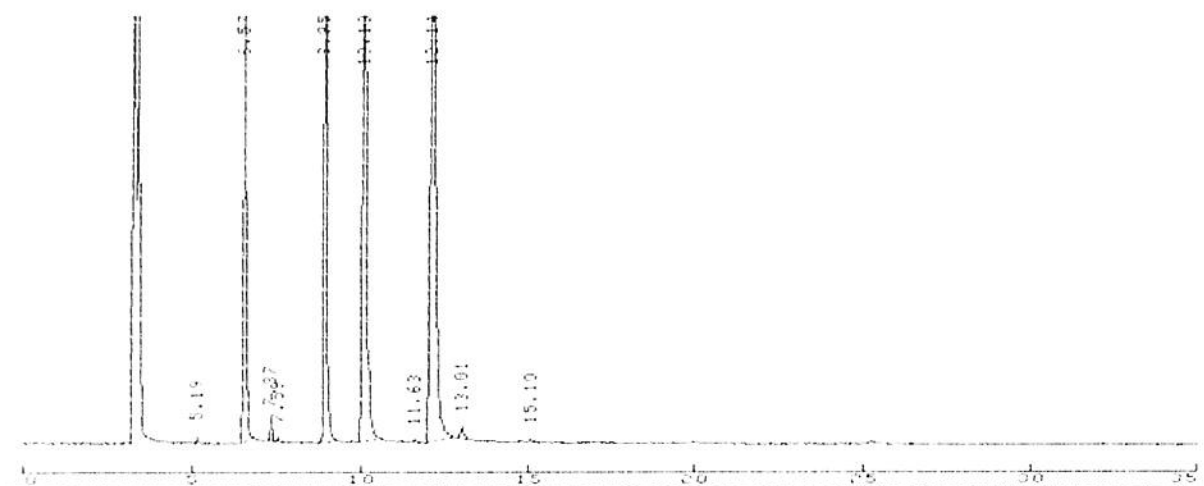


Figura 31. Cromatograma dos ésteres metílicos de ácidos graxos da castanha do Pará, obtido sob condições isotermicas a 180°C. Coluna cromatográfica CP-Sil 88 Wcot Fused Sílica, 50 m x 0,25 mm di, 0,20 µm de espessura de filme. T injetor 210 °C, T detector 230 °C, gás de arraste: H₂ (30 cm/seg) Split/Splitless 1:60. Volume de amostra injetado 0,1µL. Detecção FID

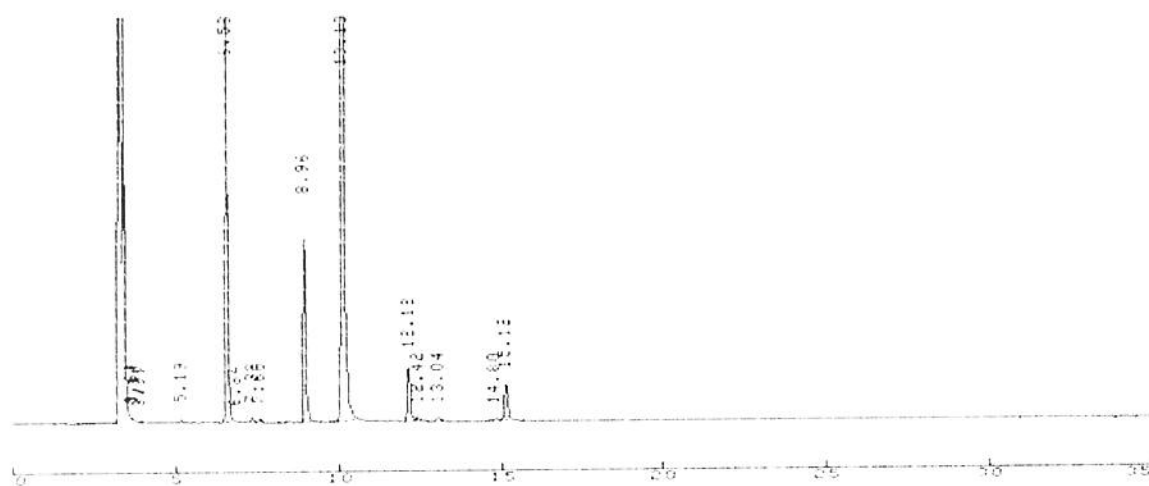


Figura 32. Cromatograma dos ésteres metílicos de ácidos graxos de uxi, obtido sob condições isotermicas a 180°C. Coluna cromatográfica CP-Sil 88 Wcot Fused Sílica, 50 m x 0,25 mm di, 0,20 µm de espessura de filme. T injetor 210 °C, T detector 230 °C, gás de arraste: H₂ (30 cm/seg) Split/Splitless 1:60 Volume de amostra injetado 0,1µL. Detecção FID

Tabela 12. Identificação dos ácidos graxos de acordo com o comprimento da cadeia carbônica da Castanha do Pará

Castanha Pará t _R '(min)	Log ₁₀ t _R '	acido graxo calculado	acido graxo encontrado
1,961	0,2925	14,05	14:0
3,347	0,5247	16,03	16:0
4,098	0,6126	16,78	16:1
4,368	0,6403	17,01	17:0
5,729	0,7581	18,02	18:0
6,874	0,8372	18,69	18:1 _{9c} *
8,4030	0,9244	19,43	18:2 _{9c12l} *
8,914	0,9501	19,65	18:2 _{9c12c} *
9,789	0,9907	20,00	20:0
11,871	1,0745	20,71	18:3 _{9c12c15c} *

* = de acordo com o anexo C da ISO 15304:2002(E)

Tabela 13. Identificação dos ácidos graxos por comprimento da cadeia carbônica da polpa de Uxi.

Polpa Uxi tr'(min)	Log ₁₀ tr'	acido graxo calculado	acido graxo encontrado
1,961	0,2925	14,05	14:0
3,355	0,5257	16,04	16:0
4,152	0,6183	16,83	16:1
4,377	0,6412	17,02	17:0
5,734	0,7585	18,02	18:0
6,906	0,8392	18,71	18:1 _{11c} *
8,892	0,9490	19,64	18:2 _{9c12c} *
9,191	0,9634	19,77	18:2 _{12c15c} *
9,818	0,9920	20,01	20:0
11,576	1,0636	20,62	18:3 _{9l12c15c} *
11,894	1,0753	20,72	18:3 _{9c12c15c} *

* = de acordo com o anexo C da ISO 15304:2002(E)

Os quadros 1 e 2 apresentam as médias dos lotes analisados das frutas e castanhas do norte e nordeste do Brasil, e os cromatogramas obtidos das análises estão apresentados no Anexo I. As análises das polpas e castanhas mostraram que as mesmas contêm uma grande diversidade de ácidos graxos, podendo ser agrupadas de acordo com o ácido graxo presente na sua forma majoritária. Por exemplo, a castanha do Pará (figuras 27 e 31) apresenta como ácido graxo majoritário o ácido linoléico (44,39 %), e como segundo componente majoritário, o ácido oléico (30,44 %). Então seria adequado classificar esta castanha como fonte de ácido linoléico, por exemplo. Já a castanha do buriti (figura 40 do Anexo I) apresenta o mesmo teor de ácido linoléico da castanha do Pará, com cerca de 44,26 %, mas contém também 23,04 % de ácido palmítico, metade da quantidade presente no óleo de palma. Como a fonte de referência mais comum para a comparação dos teores de ácidos graxos são as sementes oleaginosas disponíveis no mercado, como por exemplo, a soja, a palma, o algodão, a canola e o girassol por exemplo, pode-se então classificar estas polpas e castanhas de acordo com seu primeiro e segundo componentes majoritários, como se faz com as sementes oleaginosas (BAILEY'S 1996) .

Assim, o ácido oléico foi o principal ácido graxo encontrado nas polpas das frutas analisadas, com teor máximo encontrado de 66,10 % na polpa do uxi (figuras 28 e 32), e o mínimo encontrado de 3,26 %, na polpa de mucajá (figura 48 do Anexo I). Já nas castanhas analisadas o principal ácido graxo encontrado foi o ácido oléico com 55,94 % presente na castanha do açaí vermelho (figura 39 do Anexo I), seguida da castanha do Pará (figuras 27 e 31), com 44,39 %. O teor mínimo de ácido oléico encontrado foi de 3,93 % presente na castanha do mucajá (figura 42 do Anexo I). O ácido graxo láurico esteve presente em grande quantidade somente na castanha do mucajá, com um teor de 38,72 %.

Quadro 1 – Perfil graxo (%) médio das castanhas do norte/nordeste

Ácido Graxo (%)	Castanha do Pará		Castanha de Cotia		Castanha de Sapucaia		Castanha de Mucajá		Castanha de Buriti	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão
C8:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,39	0,92	nd	nd
C10:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,96	0,49	0,38	0,65
C12:0	0,02	0,03	nd	nd	0,10	0,10	38,72	3,32	0,52	0,20
C12:1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,77	0,67	nd	nd
C14:0	0,02	0,03	nd	nd	0,01	0,02	11,41	1,06	nd	nd
C14:1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,24	0,21	nd	nd
C16:0	13,18	1,76	29,49	nd	22,22	5,64	9,30	1,50	23,04	1,39
C16:1	0,27	0,06	1,40	nd	0,67	0,47	0,20	0,11	0,34	0,31
C17:0	0,06	0,01	0,09	nd	0,20	0,04	0,02	0,02	0,53	0,48
C17:1	0,01	0,01	0,42	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C18:0	10,74	1,25	7,32	nd	4,36	1,40	2,67	0,30	3,63	0,76
C18:1tr	0,01	0,01	0	nd	0,05	0,09	0,05	0,05	nd	nd
C18:1c	30,44	3,99	40,49	nd	29,19	4,13	24,70	3,71	21,95	0,86
C18:2tr	0,05	0,01	0,24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C18:2c	44,39	3,85	10,94	nd	39,82	4,64	3,93	0,25	44,26	3,63
C18:3tr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C18:3c,c	0,10	0,01	0,10	nd	1,73	0,67	0,12	0,01	1,98	0,33
C20:0	0,19	0,13	0,53	nd	0,48	0,07	0,14	0,02	0,12	0,21
C20:1	0,15	0,14	nd	nd	0,07	0,13	0,07	0,06	nd	nd
C22:0	0,05	0,01	nd	nd	0,26	0,23	0,07	0,05	1,46	2,10
C22:1	0,19	0,05	7,44	nd	0,54	0,73	0,03	0,03	0,45	0,42
C24:0	0,04	0,04	0,77	nd	0,09	0,08	0,04	0,01	1,17	0,49
Outros	0,09	0,08	0,77	nd	0,20	0,20	0,16	0,18	0,18	0,31
SAFA	24,30	2,95	38,2	nd	27,74	7,01	67,75	6,04	30,47	3,46
MUFA	31,06	3,88	49,75	nd	30,47	3,52	26,02	2,69	22,73	0,74
PUFA	44,49	3,83	11,04	nd	41,55	4,04	4,06	0,26	46,24	3,37
Total Trans	0,06	0,02	0,24	nd	0,05	0,09	0,05	0,05	nd	nd

Quadro 2 – Perfil graxo (%) médio das polpas das frutas do norte/nordeste

Ácido Graxo (%)	Polpa de Inajá		Polpa de Mucajá		Açaí vermelho		Polpa de Buriti		Polpa de Uxi		Polpa de Jenipapo	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão
C8:0	0,03	0,03	0,10	0,01	nd	nd	0,09	0,16	nd	nd	nd	nd
C10:0	0,06	0,07	0,08	0,02	nd	nd	0,13	0,23	0,02	0,02	0,01	0,01
C12:0	2,24	3,07	0,28	0,06	1,48	0,59	0,01	0,01	0,21	0,24	0,09	0,01
C12:1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14:0	3,76	5,11	0,28	0,01	3,56	1,80	0,93	1,56	0,38	0,58	0,01	nd
C14:1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C16:0	21,58	2,20	14,25	2,98	20,36	0,92	26,35	11,04	21,52	6,50	19,11	1,42
C16:1	0,14	0,13	1,17	0,95	2,83	0,47	0,33	0,28	0,35	0,03	0,19	0,05
C17:0	0,09	0,08	0,04	0,02	nd	nd	0,46	0,34	0,26	0,29	0,14	0,02
C17:1	0,02	0,03	0,05	0,05	nd	nd	0,58	0,52	0,05	0,05	0,03	0,02
C18:0	2,20	0,45	2,88	0,79	1,95	0,55	3,24	0,76	1,83	0,94	6,80	2,69
C18:1tr	nd	nd	nd	nd	0,08	0,11	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C18:1c	50,98	8,92	59,41	26,39	55,94	4,86	42,30	18,00	60,30	25,15	66,51	3,43
C18:2tr	0,01	0,02	nd	nd	0,05	0,07	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C18:2c,c	14,59	1,62	3,26	0,72	12,32	0,74	17,50	18,09	8,83	10,52	3,49	0,23
C18:3tr	0,01	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,16	0,23	0,02	0,01
C18:3c,c,c	3,42	2,90	0,48	0,34	0,89	0,12	4,20	4,24	4,51	4,69	2,85	0,24
C20:0	0,31	0,05	0,13	0,04	0,13	0,04	1,56	1,24	0,17	0,10	0,22	0,06
C20:1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,07	0,12	0,33	0,57	0,09	0,12
C22:0	0,13	0,03	0,04	0,08	0,10	0,13	0,84	0,72	0,20	0,25	0,07	0,01
C22:1	0,06	0,01	0,07	0,05	0,06	0,08	0,01	0,02	0,13	0,11	0,12	0,05
C24:0	0,10	0,03	0,04	0,01	0,12	0,16	1,31	1,09	0,32	0,23	0,14	nd
Outros	0,25	0,13	17,43	30,05	0,17	0,23	0,10	0,16	0,42	0,05	0,16	0,03
SAFA	30,48	9,01	18,06	3,32	27,68	4,19	34,92	5,80	24,92	9,06	26,57	4,16
MUFA	51,20	8,81	60,71	27,40	58,83	5,24	43,28	18,24	61,16	24,49	66,92	3,67
PUFA	18,01	1,31	3,74	0,70	13,21	0,86	21,70	22,34	13,34	15,21	6,3	0,47
Total Trans	0,03	0,05	nd	nd	0,13	0,04	nd	nd	0,16	0,23	0,02	0,01

Visualizados desta forma as castanhas obtidas da região norte/nordeste podem ser agrupadas conforme o teor do seu ácido graxo principal, seguido do ácido graxo secundário, conforme apresentado no quadro 3.

Quadro 3. Principais agrupamentos das castanhas da região norte e nordeste.

Ácido Graxo Principal	Tipo de Castanha	% ácido graxo encontrado
Palmitico	Açaí verm	20,36
	Sapucaia	22,22
	Buriti	23,04
	Cotia	29,49
Oleico		
	Cotia	40,49
	Açaí verm	55,94
Linoleico		
	sapucaia	38,82
	buriti	44,26
	para	44,39
Erúcico		
	Cotia	7,44

Do mesmo modo, as polpas das frutas podem ser agrupadas, conforme apresentado no quadro 4.

Segundo as recomendações feitas pela Organização Mundial de Saúde (OMS, 1993) e pela Fundação Britânica de Nutrição (1992), a proporção de ácidos graxos w6 (C18:2) e w3 (C18:3) deve se situar entre 3:1 a 4:1. Deste modo, o brasileiro habitante das regiões nordeste e norte do Brasil, principalmente da Amazônia, consegue ingerir, a partir de fontes naturais, uma dieta rica em óleos vegetais consistente com as recomendações mundiais de saúde e bem estar da população. Uma comparação feita a

partir dos dados obtidos mostra que a ingestão das frutas analisadas segue a proporção recomendada necessária para se manter o balanço da síntese dos ácidos graxos essenciais do tipo eicosanoides.(DAS, FAMS, 2002; TAPIERO *et al.*, 2002; HORROKS, YEO,1999), os quais têm como principais produtos os ácidos Eicosapentanóico (EPA) e Docosaheptaenóico (DHA). O quadro 5 apresenta a composição de ácidos graxos das frutas e castanhas mais consumidas na região norte do Brasil.

Quadro 4. Principais agrupamentos das polpas da frutas analisadas neste trabalho.

Ácido Graxo Principal	Tipo de Polpa	% ácido graxo encontrado
Palmitico	uxi	19,11
	buriti	21,52
	inaja	21,58
	jenipapo	26,35
Oleico	inaja	50,98
	mucaja	59,41
	buriti	60,3
	uxi	66,51
Linoleico	inaja	14,59
	jenipapo	17,5

Quadro 5. Proporção de ácidos graxos nas principais frutas consumidas no norte do Brasil.

Ácidos Graxos	Polpa Inajá	Polpa Mucaja	Polpa Jenipapo	Polpa Buriti	Polpa Uxi
Saturados	30,48	18,06	34,92	24,92	26,57
C18:1	50,98	59,41	42,30	60,30	66,51
C18:2	14,59	3,26	17,50	8,83	3,49
C18:3	3,42	0,48	4,20	4,51	2,85
w6/w3	4,27	6,79	4,17	1,96	1,22

Existe portanto um potencial econômico na exploração comercial destas frutas para fins comerciais, como por exemplo, na manufatura de sabonetes finos e cremes hidratantes, ou na manufatura de produtos comestíveis, tal como licores, doces e sorvetes, ou mesmo a polpa congelada. Porém, comparativamente à facilidade de cultivo e extração dos óleos vegetais, as sementes oleaginosas utilizadas hoje em dia levam grande vantagem.

Porém, o Brasil é um país rico em espécies vegetais e a alimentação natural decorrente da exploração racional destes recursos naturais poderá levar o brasileiro a equilibrar o balanço da sua dieta mediante a ingestão de ácidos graxos essenciais, sem recorrer a alimentos industrializados do tipo funcionais, ou a ingestão de cápsulas contendo ácidos graxos w6 (C18:2) e w3 (C18:3) na proporção recomendada pela OMS para suprir uma dieta deficiente nestes ácidos graxos, fazendo com que a população, sobretudo a carente economicamente, economize sobremaneira na compra destes alimentos e/ou suplementos alimentares de ácidos graxos essenciais. Conforme destacou REICHERT(2002), o suplemento destes ácidos graxos estão se tornando tão importantes, que algumas indústrias estão estudando a adição de óleo de peixe rico em DHA e EPA aos alimentos (DECKERE,1995) desconsiderando o fato de que a ingestão

balanceada de w6 e w3 por si só é suficiente para balancear a produção destes ácidos graxos essenciais.

4.3 Fitosteróis

A determinação de fitosteróis foi feita conforme a metodologia UMA 0069 publicada por DUCHATEAU *et al.*(2002), sendo que o padrão interno utilizado para a determinação dos fitosteróis foi o β -colestanol. A identificação dos fitosteróis foi feita a partir da comparação do tempo de retenção relativo ao padrão interno dado na tabela 9 da metodologia UMA 0069. Esta tabela foi elaborada após a identificação dos fitosteróis por CG-EM e comparação do tempo de retenção dos fitosteróis com o padrão interno β -cholestanol, possibilitando a identificação dos principais fitosteróis mediante a obtenção do seu tempo de retenção relativo ao β -cholestanol. Este método apresenta vantagens em relação aos outros métodos utilizados por não necessitar da separação dos componentes insaponificáveis, incluso os fitosteróis, pela metodologia de cromatografia de camada delgada (LOGNAY *et al.*,1992), o qual inclui a raspagem dos fitosteróis e posterior re-extração com solventes orgânicos da sílica, evaporação, diluição e injeção num cromatógrafo com forno pré-aquecido, o que provoca a perda dos fitosteróis por degradação, devido às diversas etapas que acompanham este processo. A reprodução da tabela 8 da metodologia UMA 0069 está apresentada na tabela 14 abaixo.

Tabela 14. Tempo de retenção padrão dos fitosteróis relativo ao β -colestanol.

Esterol	Tempo de retenção relativo ao β -Colestanol
Colesterol	0,98
β -Colestanol(PI)	1,00
Brassicasterol	1,01
Campesterol	1,03
Stigmasterol	1,04
β -Sitosterol + Sitostanol	1,06
$\delta 5$ -Avenasterol + $\delta 7$ -Stigmasterol	1,08
$\delta 7$ -Avenasterol	1,11

PI = padrão interno. Fonte : DUCHATEAU *et al* (2002) em UMA 0069

Os cromatogramas dos fitosteróis assim obtidos estão apresentados, como exemplos, nos cromatogramas da castanha do Pará (figura 33) e da castanha de sapucaia (figura 34). Os cromatogramas de todas as frutas analisadas são apresentados no Anexo II.

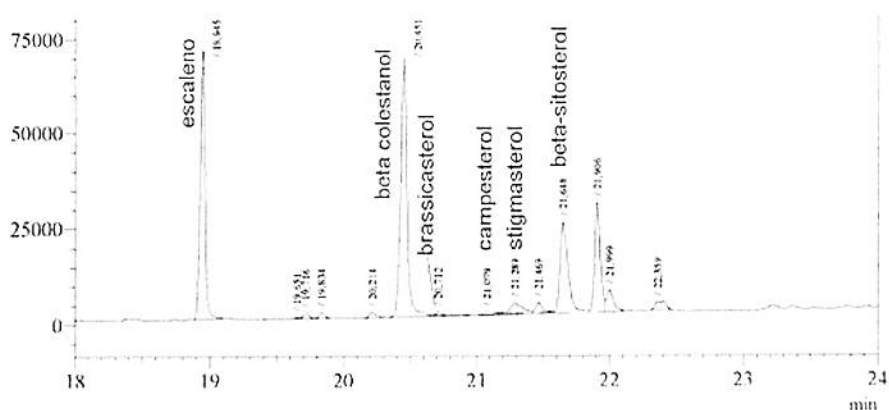


Figura 33. Perfil cromatográfico da separação dos fitosteróis da fase esterólica da castanha do Pará. Coluna CP-Sil 5CB 10 m x 0,32 mm di, 0,12 μ m de filme. Pré-coluna sílica desativada 1 m x 0,53mm di conectada à coluna analítica por meio de um conector de vidro. Gás de arraste – H₂, velocidade linear 45 cm/s. Condições de análise : T_i 60 °C, Δt 3 min, ΔG 10 °C/min até 300 °C temperatura final, Δt 10 min. Vol injeção 0,5 μ L, on column.

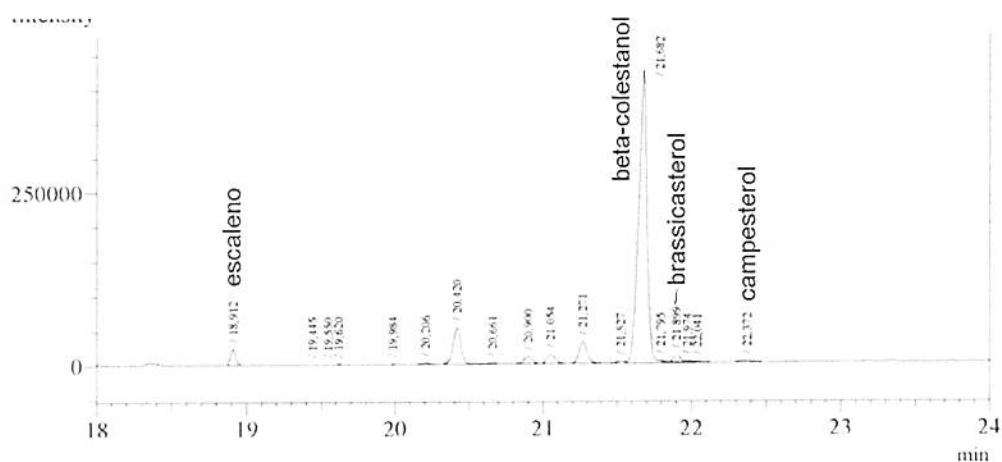


Figura 34. Perfil cromatográfico da separação dos fitosteróis da fase esterólica da castanha de Sapucaia. Coluna CP-Sil 5CB 10 m x 0,32 mm di, 0,12 μ m de filme. Pré-coluna sílica desativada 1 m x 0,53mm di conectada à coluna analítica por meio de um conector de vidro. Gás de arraste – H₂, velocidade linear 45 cm/s. Condições de análise : T_i 60 °C, Δ _i 3 min, Δ G 10 °C/min até 300 °C temperatura final, Δ _f 10 min. Vol injeção 0,5 μ L, on column

Os cromatogramas da polpa de mucajá e da castanha do mucajá são apresentados nas figuras 35 e 36, respectivamente.

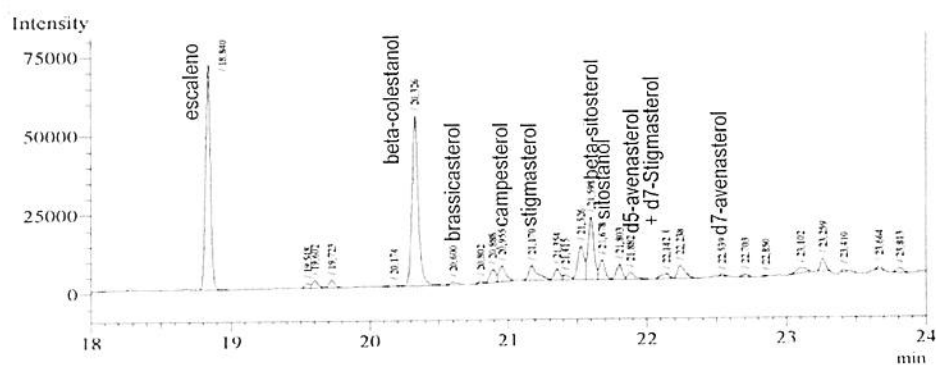


Figura 35. Perfil cromatográfico da separação dos fitosteróis da fase esterólica da polpa de mucajá. Coluna CP-Sil 5CB 10 m x 0,32 mm di, 0,12 μ m de filme. Pré-coluna sílica desativada 1 m x 0,53mm di conectada à coluna analítica por meio de um conector de vidro. Gás de arraste – H₂, velocidade linear 45 cm/s. Condições de análise : T_i 60 °C, Δ _i 3 min, Δ G 10 °C/min até 300 °C temperatura final, Δ _f 10 min. Vol injeção 0,5 μ L, on column

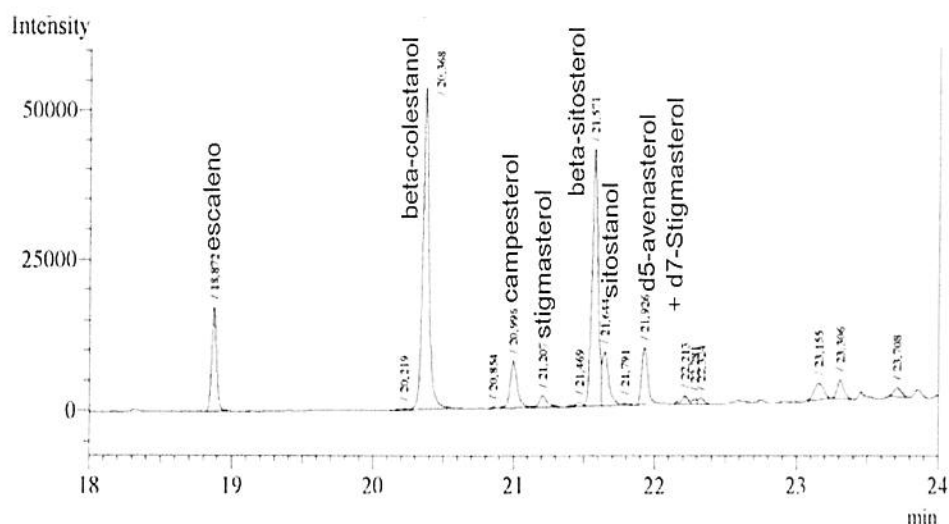


Figura 36. Perfil cromatográfico da separação dos fitosteróis da fase esterólica da castanha do mucajá. Coluna CP-Sil 5CB 10 m x 0,32 mm di, 0,12µm de filme. Pré-coluna sílica desativada 1 m x 0,53mm di conectada à coluna analítica por meio de um conector de vidro. Gás de arraste – H₂, velocidade linear 45 cm/s. Condições de análise : T_i 60 °C, Δ_i 3 min, ΔG 10 °C/min até 300 °C temperatura final, Δ_f 10 min. Vol injeção 0,5 µL, on column

Uma vez que a quantidade mínima de fitosteróis ingerida deve ser de 1-3 g/dia para que os efeitos benéficos possam ser sentidos (KEYS ;1957a, 1957b), a quantidade presente na dieta alimentar normal não supre esta necessidade, pois a quantidade ingerida de fitosteróis não ultrapassa 250 mg/dia. Das frutas e castanhas analisadas neste estudo, nenhuma apresentou uma quantidade superior a 300 mg/100 g de fitosterol total, de modo que as mesmas, do ponto de vista medicinal, não suprem a dieta necessária para a redução do colesterol sanguíneo. A tabela 15 apresenta o teor total de fitosteróis encontrados nas frutas e castanhas analisadas.

Tabela 15. Teor total de fitosteróis nas principais frutas e castanhas coletadas.

Amostra	Total de fitosteróis (mg/100g)
Castanha do Pará (Brasil)	47-148
Castanha de Cotia	80
Castanha de Mucajá	179-243
Polpa de Mucajá	26-236
Açaí vermelho	111
Açaí branco	206
Polpa de Inajá	119-285
Polpa de Jenipapo	216
Castanha de jenipapo	233
Polpa de Buriti	183-265
Castanha de buriti	25
Polpa de Uxi	108-360

A tabela 16 apresenta o teor total de fitosteróis, para comparação, em alguns óleos vegetais, os quais são considerados fontes destes compostos.

Tabela 16. Óleos vegetais com a maior quantidade de fitosteróis.

Óleo vegetal	Total de fitosteróis no óleo (mg/100g)
Milho	580-1500
Aveia	1100-3200
Perilla	2400
Canola	480-1110
Arroz	350-1800
Germe de trigo	1300-2600
Girassol	250-750

Fonte : UNN library UNC Scientific Reviews – Sterols (1999).

Os maiores teores de fitosterol verificados nas frutas e castanhas analisadas oscilam entre 240 mg/100g e 360 mg/100g respectivamente, valores inferiores ao encontrado no óleo das sementes vegetais, e coincidentes com a faixa do total de fitosteróis encontrados no óleo de girassol.

O quadro 6 apresenta o teor dos fitosteróis encontrados nas polpas e castanhas dos diferentes frutos analisados. O beta sitosterol mais sitostanol foi encontrado em todas as amostras analisadas, exceto na castanha de sapucaia (Figura 54 do Anexo II), e foi o esterol mais abundante, destacando-se na polpa de buriti (Figura 56 do Anexo II), na polpa de uxi (Figura 60 do Anexo II), na polpa do jenipapo (Figura 58 do Anexo II) e na castanha de mucajá (Figura 53 do Anexo II), onde foi detectado um teor de 154,3; 152,0; 150,0 e 138,0 mg/100 g respectivamente. Já o δ^7 -avenasterol foi o fitosterol presente numa menor quantidade nas amostras, não ultrapassando 4,3 mg/100 g na polpa de buriti. Por outro lado, o stigmasterol foi encontrado em todas as amostras analisadas, porém em quantidade menor do que o beta sitosterol mais sitostanol, sendo encontrados em quantidades de 74,0; 94,0 e 37,7 mg/100 g respectivamente na castanha de jenipapo, na castanha do açaí branco e na polpa do buriti.

Quadro 6 – Teor de fitosteróis* (mg/100g)

AMOSTRA	brassicasterol (mg/100g)	campesterol (mg/100g)	stigmasterol (mg/100g)	beta-sitosterol + sitosterol (mg/100g)	δ5-avenasterol + δ7-stigmasterol (mg/100g)	δ7-avenasterol (mg/100g)
Castanha do Pará	1,5 (1,0-2,0)	1,3 (0-4,0)	11,3 (5,0-18,0)	79,0 (41,0-104,0)	6,7 (0-20,0)	0
Castanha de Cotia	0	5	25,0	50,0	0	0
Castanha de Mucajá	1,0 (0-1,0)	25,0 (25,0)	5,3 (4,0-7,0)	138 (125,0-153,0)	42,3 (25,0-57,0)	2,0 (0-2,0)
Polpa de Mucajá	3,0 (0-3,0)	21,0 (2,0-46,0)	12,0 (5-19)	64,3 (16,0-118,0)	15,3 (3,0-37,0)	2,33 (0-7)
Açaí Vermelho	0	5,0	12,0	94,0	18,0	0
Açaí Branco	0	2,0	94,0	94,0	16,0	0
Polpa Inajá	2,3 (0-5,0)	24,0 (21,0-26,0)	7,0 (5,0-10,0)	93,3 (71,0-139,0)	49,66 (21,0-96,0)	1,7 (0-5,0)
Polpa Jenipapo	0	1,0	8,0	150,0	21,0	4,0
Castanha Jenipapo	0	0	74,0	123,0	33,0	3,0
Polpa Buriti	1,7 (0-4,0)	10,7 (0-16,0)	37,7 (35,0-42,0)	154,3 (148,0-161,0)	2,0 (0-4,0)	4,3 (0-13,0)
Castanha Buriti	0	8,0	6,0	6,0	5,0	0
Polpa Uxi	13,5 (8,0-19,0)	4,0 (0-8,0)	24,5 (12,0-37,0)	152,0 (88,0-216,0)	30,0 (0-60,0)	0,5 (0-1,0)
Castanha Sapucaia	29,0	14,0	0	0	0	0

Os valores encontrados são médias de 3 determinações em duplicata. Os valores entre parênteses indicam a faixa encontrada

4.4 Tocoferóis

A determinação dos tocoferóis foi feita segundo a metodologia AOCS Ce 8-89 modificada na composição da fase móvel, de acordo com Sadler, Davis e Dezman (1990).

Através dos espectros obtidos no detector de arranjo de diodos foi possível a identificação dos tocoferóis, uma vez que algumas amostras apresentavam compostos desconhecidos com o mesmo tempo de retenção dos tocoferóis. Os padrões de tocoferol foram injetados no cromatógrafo líquido após terem sido padronizados por espectroscopia UV/Vis segundo a metodologia AOCS Ce 8-89. Os tempos de retenção dos padrões foram então obtidos, bem como os seus espectros de absorção no UV, os quais mostraram-se muito semelhantes entre si. Este perfil foi então utilizado para identificar os tocoferóis contidos no óleo das polpas e das frutas coletadas.

As amostras foram analisadas, e os picos cromatográficos cujo tempo de retenção eram iguais ao dos tocoferóis tiveram seus espectros de absorção no UV comparados aos espectros de alfa e delta tocoferol previamente obtidos. Deste modo, verificou-se que muitos componentes que eram atribuídos a tocoferóis (alfa, delta ou gama tocoferol), eram na verdade outros compostos, apesar do tempo de retenção coincidente com o dos padrões de tocoferol. Como exemplo pode-se citar a análise da polpa de mucajá, mostrada na figura 37, na qual foi encontrado um composto com o mesmo tempo de retenção do alfa tocoferol, mas após comparação dos espectros obtidos pelo arranjo de diodos mostrou ser outro composto.

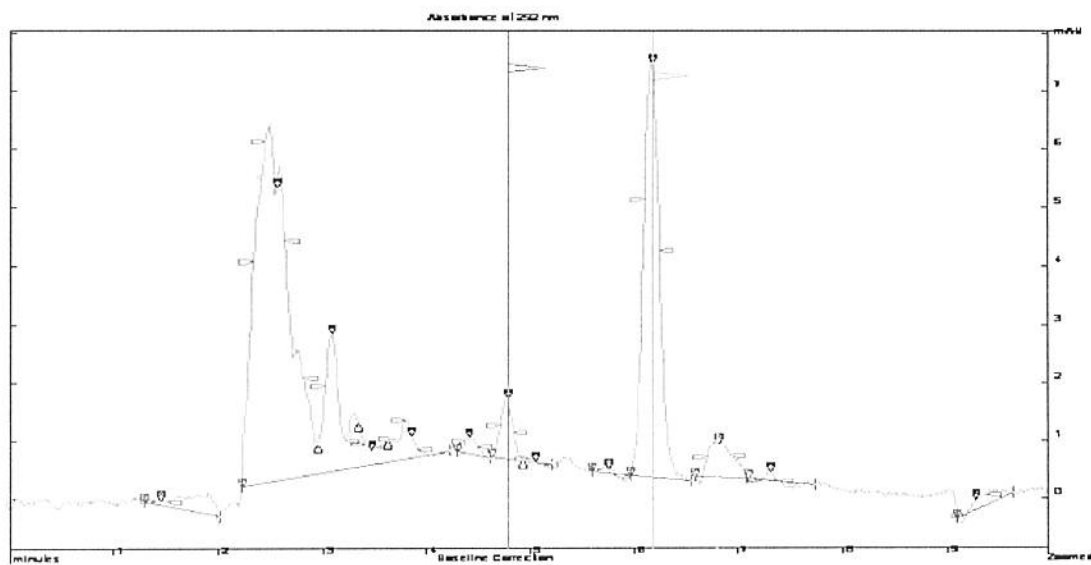


Figura 37. Perfil cromatográfico da fase orgânica da polpa do mucajá para análise de tocoferóis. Coluna Zorbax ODS 15 cm x 0,46 mm di, 5µm partícula. Fase móvel : MeOH/THF/H₂O 67:27:6 v/v. Vazão FM 0,8 mL/min. Detecção UV a 292 nm. Arranjo de diodos a 292nm, varredura de 200 a 350nm.

Similarmente, foram analisadas as demais amostras da polpa das frutas e das castanhas. A figura 38 apresenta o cromatograma da polpa do Uxi, no qual foi comparado o tempo de retenção do composto e o espectro de arranjo de diodos do mesmo comparado com o do padrão do tocoferol.

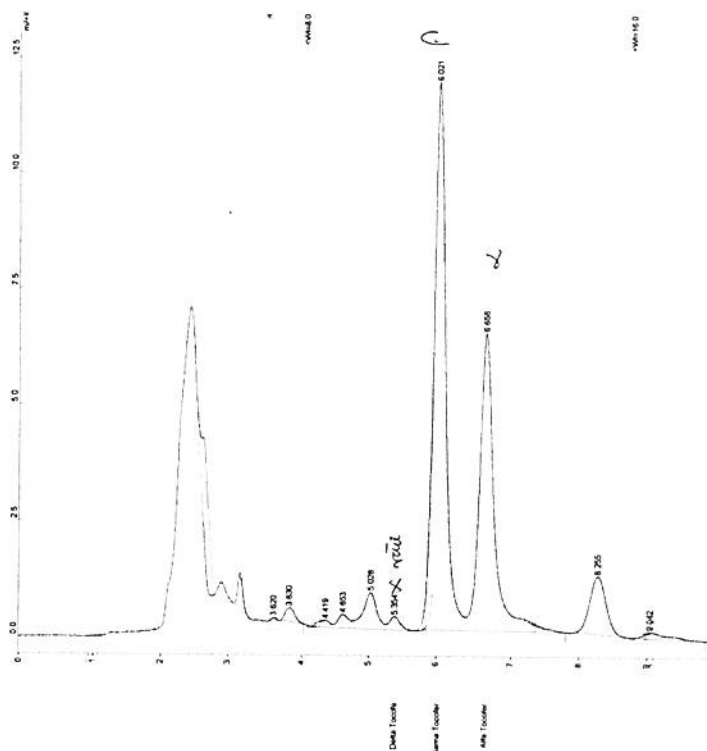


Figura 38 - Perfil cromatográfico da fase orgânica da polpa do uxi para análise de tocoferóis. . Coluna Zorbax ODS 15 cm x 0,46 mm di, 5µm partícula. Fase móvel : MeOH/THF/H₂O 67:27:6 v/v. Vazão FM 0,8 mL/min. Detecção UV a 292 nm. Arranjo de diodos a 292nm, varredura de 200 a 350nm.

Os resultados encontrados na análise de tocoferól estão resumidos no Quadro 7. Os teores de tocoferol encontrados nas frutas e castanhas do nordeste brasileiro são significativos e realçam a importância destas frutas naturais para o brasileiro que vive no interior do país. De fato, é graças ao consumo destas frutas que o brasileiro consegue incluir na sua dieta, os nutrientes necessários à sua constituição. Se for comparado a média dos teores de tocoferol encontrados nas frutas e castanhas provenientes do norte e nordeste com a média encontrada em óleos vegetais, conforme apresentado na tabela 3, verifica-se que as frutas e castanhas contém uma quantidade significativa de vitamina E.

Quadro 7. Teor de tocoferóis (µg/g) em frutas e castanhas do nordeste.

Amostra	δ- Tocoferol* µg/g	γ-tocoferol* µg/g	α-tocoferol* µg/g	aTE** µg/g
Castanha do Pará	5,90 (0 -17,66)	74,35 (0 – 121,24)	72,55 (23,79 – 144,89)	80,16 (33,97 – 144,89)
Açaí Vermelho	0	0	147,72	147,72
Polpa Inajá	0	50,97 (0 – 50,97)	114,85 (87,91 – 141,78)	117,39 (93,00 – 141,78)
Polpa Burití	224,18 (0 – 448,35)	653,45 (502,39 – 1254,50)	252,15 (0 – 504,29)	346,72 (50,24 – 643,19)
Castanha de Burití	378,82	616,90	0	73,32
Polpa de Uxi	0	337,49 (321,00 - 353,97)	167,17 (100,02 – 234,31)	200,92 (132,12 – 269,71)
Castanha de Sapucaia	0	847,99	138,99	223,79

* valores superiores obtidos a partir da média de 3 determinações e os valores entre parentes correspondem aos limites inferiores e superiores. ** aTE - α-tocoferol equivalente

Considerando-se ainda o fato de que muitas populações ribeirinhas não tem como comprar óleo vegetal, e por isso extraem o óleo de muitas frutas presentes na natureza, como o Uxi, por exemplo (SHANLEY, MEDINA;2005), pode-se entender a importância do valor nutricional que estas frutas apresentam para muitas populações do interior do Brasil. A tabela 17 resume os teores de tocoferol total encontrados em alguns óleos vegetais e compara-os com as das frutas e castanhas do norte e nordeste brasileiro.

Tabela 17. Teor de tocoferol total em alguns óleos vegetais e frutas do nordeste.

Óleo vegetal	Tocoferol total (µg/g)	Fruta NE	Tocoferol total (µg/g)
Soja	1549	Castanha Para	152,80
Milho	1647	Polpa inaja	165,82
Palma	630	Polpa buriti	1129,78
girassol	709	Castanha buriti	995,72
canola	766	Polpa Uxi	505,14
		Açaí vermelho	147,72
		Castanha de Sapucaia	986,98

Sendo o alfa tocoferol o principal tocoferol para o organismo humano, observou-se que a polpa do buriti e a polpa do uxi têm especial importância para a saúde, pois são espécies amplamente difundidas no interior do Brasil central, norte e nordeste, e muito apreciadas pelas populações locais, além de serem as espécies que têm a maior quantidade de alfa tocoferol. Comparando-se os teores de alfa tocoferol presentes em alguns óleos vegetais, como o óleo de soja, palma e girassol, que são os mais comuns no mercado brasileiro, observou-se que somente o óleo de girassol consegue superar o valor nutricional de vitamina E de todas as frutas analisadas, conforme apresentado na tabela 18. Por outro lado, os óleos de palma e de soja superam o teor de vitamina E da castanha do Pará e da polpa de mucajá. Deste modo, pode-se dizer que a polpa de buriti, consumida *in natura*, pode ser classificada como fonte de vitamina E, seguida da polpa do uxi, muito apreciado pelas populações ribeirinhas da Amazônia.

Tabela 18. Teor de alfa tocoferol em óleo vegetal e em frutas do nordeste brasileiro*

Óleo vegetal	Alfa tocoferol(μg/g)	Fruta NE	Alfa tocoferol(μg/g)
Soja	252	Castanha Para	144,89
Palma	185	Polpa inaja	141,78
Girassol	855	Polpa buriti	643,19
		Polpa Uxi	269,71

* teores máximos encontrados

5. Conclusão

Dos resultados obtidos, podemos verificar que:

1. O perfil graxo das frutas analisadas permite classificá-las conforme seu ácido graxo presente em maior quantidade.
2. Todas as frutas analisadas contém a proporção correta de w6/w3 necessárias ao metabolismo orgânico equilibrado de eicosanóides.
3. Algumas frutas, como o Buriti (*Mauritia vinífera* M) e o Uxi (*Endopleura uchi* Cuatrec) podem ser classificadas como fontes de vitamina E.
4. O teor de fitosteróis nas frutas analisadas não é significativamente relevante, quando comparado a outros óleos vegetais de muito melhor acesso e extração.

6. Considerações Finais

As frutas analisadas neste trabalho formam uma pequena amostra do rico potencial nutricional que compõe a nossa flora vegetal. O perfil graxo e seu conteúdo em vitamina E e de fitosteróis compõe uma ligeira superfície das informações nutricionais que estas frutas podem fornecer, em vista da quantidade de usos que a mesma têm, quando aproveitadas nas diversas formas de consumo existentes na cultura popular. Como exemplo, podemos citar o “vinho de Buriti”. Que tipo de compostos fenólicos este pode conter?

Por outro lado, vemos que o consumo destas frutas típicas não faz parte da dieta do Sudeste e Sul do país, de modo que pode-se dividir a população brasileira como habituada ao consumo de produtos industrializados, e sujeitas às doenças cardiovasculares advindas desta, e outra parte habituada ao consumo de produtos naturais encontrados na natureza, tal como peixes e frutos típicos da região. A extensão do benefício e da re-educação alimentar da população brasileira têm que passar pelas etapas de cultivo e manejo destas culturas, de modo a se obter o aproveitamento de longo prazo, sem a destruição ou esgotamento da flora vegetal.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Este não é, em absoluto, o fim de um trabalho. Existem centenas de frutas típicas da Amazônia e do Nordeste Brasileiro que deveriam ser coletadas e analisadas, com o objetivo de compor um perfil mais amplo das características destas. Como exemplo temos o Patauí (*Oenocarpus bataua* Mart), ou o fruto do vinho, cujo óleo tem propriedades parecidas com o do azeite de oliva. A lista pode incluir também o Bacuri (*Platonia insignis*), a Copaíba (*Copaifera* spp), de lendária ação medicinal, o Jatobá (*Hymenaea courbaril*), o Piquiá (*Cariocar villosum*), a Pupunha (*Bactris gasipaes*) e a Andiroba (*Carapa guianensis*), cujo óleo extraído à maneira dos habitantes da floresta, fornece um poder cicatrizante não encontrado nos métodos tradicionais de extração, a exemplo do Soxlet, ou pelo método de Bligh&Dyer. De fato, um trabalho completo não se resumiria à coleta das frutas e extração via laboratório dos óleos para análise, mas uma pesquisa ampla para se saber como os habitantes da floresta extraem das frutas suas necessidades alimentícias e medicinais. Um resgate da cultura de extração, aperfeiçoada por centenas de anos através da observação dos efeitos, seria de grande valia para a medicina moderna.

Um complemento das características destas frutas poderia ser a análise de carotenóides e folatos contidos nas mesmas. Enfim, um perfil completo da composição graxa, mineral, do teor de vitaminas contido na polpa e castanhas, e uma análise do método tradicional de extração de óleo feito pelos povos da floresta, para se determinar quais agentes benéficos à saúde estão presentes neste método não destrutivo das propriedades medicinais das plantas brasileiras.

Bibliografia

ADAMSTONE,FB; CARD,LE. The effects of vitamin E deficiency on the testes of the male
fowl (*Gallus domesticus*) **J.Morphol.**, v.56, p. 339-359,1934.

ALLINGER ,**Química Orgânica**. 2.ed. Rio de Janeiro: Ed Guanabara Dois ,1978. cap 3 e
Cap 8.

ALLINGER ,**Química Orgânica**. 2.ed . Rio de Janeiro :Ed Guanabara Dois,1978. cap 3.

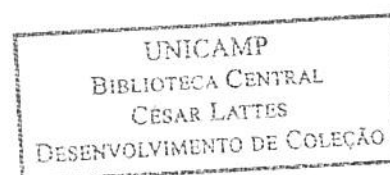
ALLINGER , **Química Orgânica**. 2.ed . Rio de Janeiro :Ed Guanabara Dois,1978. cap 7

ASCUFF,RV;THEDFORD,SS; HIDIROGLOU,NN; PAPAS,AM; DOM,JR. Relative
bioavailability of RRR- and *all-rac*- α -tocopherol acetate in human: studies using deuterated
compounds. **Am.J.Clin. Nutr.**,v.60, p. 397-402, 1994.

AHRENS,EH; INSULL,W; BLOMSTRAND, R. The influence of dietay fat on serum lipid
levels in man. **Lancet** v.1, p. 943-953,1957.

AKIHISA,T; KOKKE,W; TAMURA,T. Naturally occuring sterols and related compounds
from plants. Physiology and Biochemistry of Sterols. **Am.Oil.Chem.Soc**, NY,Ed by
Patterson GW and Nes WD. Champaign IL: 172-228,1991.

AMUNDSEN,AL; OSE,L. Plant Sterol Ester-enriched spread lowers plasma total and LDL
cholesterol hypercholisterolemic. **Lipide Clinic Hospital OSLO**, Norway; Institute for



Nutrition Research, Universty OSLO, Unilever Health Institute – Unilever Research, Vlaardingen,1999.

ARO,A. Epidemiological studies on trans fatty acids and coronary heart disease. In: Sébédio JL and Christie WW(eds) **Trans fatty acids in Human Nutrition**, 235-260, 1998.

ARMSTRONG, MJ; CAREY, MC. Thermodynamic and molecular determinants of sterol solubilities in bile salt micelles. **J.Lipid.Res.**, v. 28, p. 1144-1155,1987.

BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS 4.ed.NY: 1979.Vol 1, pg 312

BAILLY'S INDUSTRIAL OIL & FAT PRODUCT, 5.ed. NY:1996. VI, Cap 11

BALL,GEM. Vitamin E. In **Bioavailability and analysis of vitamin in foods**. London Chapman & Hall ,1998, p.195-239

BECHER,M; STAAB,D;VON BERGMANN,K. Treatment of severe familia hypercholesterolemia in childhood with sitosterol and sitostanol. **J.Pediatr.**,v. 122, p. 292-296,1993.

BELL,SJ; DONDEENA,B. The new dietary fats in health and disease. **Journal of the American Dietetic association**, v 97.3,280-286,March.1997.

BENDER,DA; BENDER,AE. **Nutrition, a reference handbook**. London:Oxford University Press,1997. p416-419.

BESTE,MM; DUNCAN,CH. Effects of the esterification of supplemental cholesterol and sitosterol in the diet. **J.Nutr.** ,v. 65, p. 169-181,1958.

BEVERIDGE, JMR; CONNELL, WF; MAYER,GA; HAUST, HL. Plant sterols, degree of unsaturation, and hypocholesterolemic action of certain fats. **Can.J.Bioche. Physiol.**, v. 36,p. 895-911,1958.

BIERI,JG; EVARTS,RJ. Gamma tocopherol, metabolism, biological activity and significance in human vitamin E nutrition. **Am.J.Clin.Nutr.**,v. 27, p. 980-986,1974.

BJÓRNEBOE, A; BJÓRNEBOE,GEA; DREVON,CA. Absorption, transport and distribution of vitamin E. **J.Nutr.** v. 120,p. 233-242,1990.

BLOCH,K. Sterol structure and functions. **J.Am.Oil.Chem.Soc.**v. 65, p. 632-650,1998.

BOUGET,LJ; BRIGGS,GM; CALLOWAY,DH(1966) **Nutrition and physical fitness**. Ed NY: WB Saunders, p 614

BROUWER,IA; GEELEN,A; KATAN, BM. n-3 Fatty acids, cardiac arrhythmia and fatal coronary heart disease. **Progress in Lipid Research**, v. 45,p. 357-367,2006.

BURDGE,GC. Metabolism of alfa linolenic acid in humans. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential fatty acids**, v.75,p. 161-168,2006.

BURTON GW, TRABER MG, ACUFF RV, WALTERS DN, KAYDEN H, HUGHES L, INGOLD KU. Human plasma and tissue alpha-tocopherol concentrations in response to supplementation with deuterated natural and synthetic vitamin E. **Am J. Clin.Nutr.**, v. 67, p. 669–684,1998.

BURTON, GW. Vitamin E: molecular and biological function. **Proc.Nutr.Soc.**, v. 53, p. 251-262,1994.

BURTON,GW; TRABER,MG. Vitamin E: antioxidant activity, biokinetics and bioavailability. **Annu.Rev.Nutr.**, v. 10, p. 357-382,1990.

CARDOSO,CEL;ALMEIDA,CO;NASCIMENTO,AS. Frutas: Tendências de consumo e implicações para o setor. Frutas e Hortaliças.

Capturado em: <http://www.embrapa.br/publicacoes/index.htm> em 26/10/2006

CAVALCANTI,PB. **Frutas comestíveis da Amazônia**. Museu Paraense Emílio Goeldi, Ed CEJUP, CNPq, Belém,1991.

CHILD, P, KUKSIS, A. Uptake of 7-dehidro derivatives of cholesterol, campesterol, and beta-sitosterol by rat erythrocytes, jejunal villus cells, and brush border membranes. **J.Lipid.Res.**, v. 24, p. 552-565,1983.

COELHO,VG *et al.* Perfil lipídico e fatores de risco para doenças cardiovasculares em estudantes de medicina. **Arq. Bras. Cardiol.**, São Paulo, v. 85, n.1,2005.

COHN, W. Bioavailability of vitamin E. **Eur.J.Clin.Nutr.**, v. 51, p. 580-585,1997.

CORREA, M. **Dicionário das Plantas Úteis do Brasil**. 2.ed. Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal. 9 volumes,1963.

COULTATE,TP.**Food chemistry of its components**, 3ed Cambridge: Royal Society of Chemistry , p. 208-244,1996.

DECKERE, EAM. **Effects of n-3 and n-6 fatty acids on Rheumatoid arthritis in men** . LP VD 95 0078,1995. UNC Scientific Reviews.

DAS,UN; FAMS,MD. Essential fatty acids as possible enhancers of the beneficial actions of probiotics. **Nutrition** ,v. 18(9), p. 786-789,2002.

DUCHATEAU,GSMJE; BAUER-PLANK,CG; LOUWER, AJH; VAN DER HAM,M; BOERMA,JA; VAN ROOIJEN,JJM; ZANDBELT, PA. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends, and raw materials. **JAACS**, v. 79(3), p. 273-278,2002.

DUTTA-ROY,AK;GORDON,MJ; CAMPBELL,EM;DUTHIE,GG;JAMES,WPT. Vitamin E requirements, transport, and metabolism: role of alfa-tocopherol-binding proteins. **J.Nutr.Biochem.** v. 5,(12), p. 562-570,1994.

EATON,SB; KONNER,M. Paleolithic nutrition. A consideration of its nature and current implications. **New.Engl.J.Med.**, v. 312, p. 283-289,1985.

EMBRAPA notícias, abril, 2006. Capturado em :
http://www.embrapa.br/noticias/banco_de_noticias/folder.2006/ em 13/06/2006.

EMERSON,OH; EMERSON,GA; MOHAMED,A; EVANS,HM. The chemistry of vitamin E. Tocopherols from various sources. **J.Biol.Chem.**, v. 122, p. 99-107,1937.

EVANS,HM; BURR,GO. The anti-sterility vitamin fat soluble E. **Proc.Natl.Acad.Sci. USA.**,v. 11, p. 334-341,1925.

EVANS,H; BISHOP,KS. On existence of hitherto unrecognized dietary factor essential for reproduction. **Science**, v. 56, p. 651,1922.

EVANS,HM;EMERSON,OH;EMERSON,GA.**J. Biol.Chem.**, v. 113, p. 319 *apud* SMITH,LI (1940) The chemistry of vitamin E. **Chem.Rev.**, v. 27, p. 287-339,1936.

FAO/WHO. **Report , fats and oils in human nutrition**. Rome: Food and Agricultural Organization of the United Nations,1993. p. 49-55

FERNHOLTZ,E. On the constitution of alfa-tocopherol. **J.Am.Chem.Soc.**, v. 60, p. 700-705,1938.

FONTENELE, AM, MELO,MCP.(1998) **Efeitos da Abertura Comercial sobre o Setor Externo da Região Nordeste do Brasil: Especialização e Vantagem Comparativa Revelada.** in Anais da I Jornada Nacional de Economia Política. Vitória,1998: SEP.

FUNDAÇÃO BRITÂNICA DE NUTRIÇÃO. Recommendations for intakes of unsaturated fatty acids. In: Anonymous, **The Report of the British Nutrition Foundation's Task Force.** NY: Chapman and Hall,1992., p. 152-163.

GILL,I; VALIVETY,R. Polyunsaturated fatty acids, part 1 and part 2: Ocurrence, biological activities and applicatons. Reviews. **Tibtech October**, v. 15, p. 401-409(part 1); p. 470-478(part 2),1997.

GIVENS,DI; KLIEN,KE; GIBBS,RA. The role of meat as source of n-3 polyunsaturated fatty acids in the human diet. **Meat Science**, v. 74, p. 209-218,2006.

GOETTSH,MA; PAPPENHEIMER,AM. Nutritional muscular dystrophy in the guinea pig and rabbit. **J.Exp.Med.**, v. 54, p. 145-165,1931.

GOODWIN, TW. **Biosynthesis of sterols. The Biochemistry of Plants.** Lipids: Structure and Function. London: Ed Stumpf PK and Conn EE , Academic Press ,1980., v. 14, p. 485-507.

GRUNDY, SM; MOK, HYI. **Effects of low dose phytosterol on cholesterol absorption in man.** Lipoprotein Metabolism, Berlin: Ed Springer-Verlag, Greten, H, 1976., p. 112-118.

GRUNDY, SM; MOK, HYI. Determination of cholesterol absorption in man by intestinal perfusion. **J.Lipid.Res.**, v. 18, p. 263-271, 1977.

HARRIS, WS. Omega-3 long-chain PUFA and triglyceride lowering: minimum effective intakes. **European Heart Journal Supplements** 3(D): D59-D61, 2001.

HARTMANN, MA, BENVENISTE, P . Plant membrane sterols: isolation, identification, and biosynthesis. **Methods Enzymol** , v. 148, p. 632-650, 1987.

HEINEMANN, T *et al.* Mechanisms of action of plant sterols on inhibition of cholesterol absorption. **Eur.J.Clin.Pharmacol** , v. 40(suppl. I), S59-S63, 1991

HEINEMANN, T; AXTEMANN, G, VON BERGMANN, K. Comparison of intestinal absorption of cholesterol with different plant sterols in man. **Eur.J.Clin. Invest.**, v. 23, p. 827-831, 1993.

HILDITCH, T.P. **The Chemical Constitution of Natural Fats**, 3ed., New York: Wiley, 1956.

HOLMAN, R.T., LUNDBERG, W.O, MALKIN, T. **Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids**, NY: Pergamon, 1958., v. I, III

HORROKS, L.A; YEO, Y.K. Health benefits of docosahexaenoic acid (DHA). **Pharmacological Research**, v. 40(3), p. 211-225, 1999.

HORWITT, M.K. Vitamin E: A reexamination. **Am.J.Clin.Nutr.**, v. 29, p. 569-578, 1976.

HORWITT, M.K. Relative biological values of δ -alpha-tocopherol acetate and *all-rac-alpha*-tocopherol acetate in man. **Am.J.Clin.Nutr.**, v. 33, p. 1856-1860, 1980.

IKEDA, I, NAKASHIMA-YOSHIDA, K, SUGANO, M. Effects of cycloartenol on absorption and serum levels of cholesterol in rats. **J.Nutr. Sci.Vitaminol** , v. 31, p. 375-384, 1985.

IKEDA, I; TANAKA, K ; SUGANO, M; VAHOUNY, G.V; GALLO, L.L. Inhibition of cholesterol absorption in rats by plant sterols. **J.Lip.Res.**, v. 29, p. 1573-1582, 1988a

IKEDA,I; TANAKA,K ; SUGANO,M; VAHOUNY,GV; GALLO, LL. Discrimination between cholesterol and sitosterol for absorption in rats. **J.Lipid.Res.**, v. 29, p. 1583-1591,1998b

IKEDA,I; SAGANO,M. Some aspects of mechanism of inhibition of cholesterol absorption by beta sitosterol. **Biochim.Biophys Acta**, v. 732, p. 651-658,1983.

IKEDA,I; NAKASHIMA-YOSHIDA,K; SUGANO,M. Effects of cycloartenol on absorption and serum levels of cholesterol in rats. **J.Nutr.Sci. Vitaminol**, v. 31, p. 375-384,1985.

IKEDA,I; TANABE,Y; SUGANO,M. Effects of sitosterol and sitostanol on micellar solubility of cholesterol. **J.Nutr.Sci. Vitaminol**, v. 35, p. 361-369,1989.

INNIS, SM. Essential fatty acids in growth and development. **Prog.Lipid.Res.** v. 30, p. 39-103,1991.

INSTITUTE OF MEDICINE DRI – dietary Reference Intakes for vitamin C, vitamin E, selenium , and carotenoids. National Academy Press p95-262. Capturado em <http://www.nap.edu> em 28/09/2006.

ISLIKER,H; WEISER,H; MOUSER,U. Stabilization of rat heart mitochondria by alpha-tocopherol in rats. **Internat.J.Vit.Res.**, v. 67, p. 91-94,1997.

IVY,AC; LIN,TM; KARVINEM,E. Absorption of dihydrocholesterol and soya by the rat's intestine. **Am.J.Physiol.**, v. 183, p. 79-85,1955.

IUPAC-IUB, (1977) Commission on Biochemical Nomenclature, *Lipids*, 12:445

IUPAC (1997) Compendium of chemical terminology. 2a ed.

IUPAC, (1989) The nomenclature of steroids. Capturado em
<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/steroid/> em 15/03/2006

KAMAL-ELDIN,A; APPELQVIST,LA. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, v. 31(7), p. 671-701,1996.

KEYS, A. ANDERSON J.T, GRANDE F. " Essential" fatty acids , degree of unsaturation and effect of corn(maize) oil on the serum cholesterol level in man. **The Lancet** , v. I, p. 66-68,1957a

KEYS, A , ANDERSON J.T., GRANDE F. Prediction of serum cholesterol responses of man to changes in fats in the diet. **The Lancet** , v. II, p. 959-966,1957b.

KRITCHEVSKY,D. Trans fatty acids and cardiovascular risk.**Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 57(4&5), p. 399-402,1997.

KIRIBUCHI, M. MIURA K, TOKUDA, S, KANEDA, T. Hypocholesterolemic effect of triterpene alcohols with soysterol on plasma cholesterol in rats. **J.Nutr.Sci Vitaminol**, v. 29, p. 34-43,1983.

KIYOSE,C; MURAMATSU,R; KAMEYAMA, Y; UEDA,T; IGARASHI,O.
Biodiscrimination of α -tocopherol stereoisomers in humans after oral adminsitration.
Am.J.Clin.Nutr, v. 65, p. 785-789,1997.

KOCHHAR,SP. Influence of processing on sterols of edible vegetable oils. **Prog.Lip.Res**, v. 22, p.161-188,1983.

KUDCHODKAR,BJ; HORLICJ,L; SODHI,HS. Effects of plant sterols on cholesterol metabolism in man. **Atherosclerosis**, v. 28, p.239-248,1976.

KUDCHODKAR, BJ, HORLICK,L, SODHI,HS. Effects of plant sterols on cholesterol metabolism in man. **Atherosclerosis**, v. 28, p. 239-248,1976.

KUSHI,L; GIOVANNUCCI,E. A Symposium: Dietary fat and cancer. **The American Journal of Medicine**, v. 113(9B), p. 63S-70S,2002.

KUSKOSKI,EM; ASUERO,AG; MORALES,MT,(2006) **Frutos Tropicais silvestres e polpas congeladas:Atividade Antioxidante, polifenóis e antocianinas**. Santa Maria: Ciência Rural Santa Maria, 2006, jul-ago. v. 36(4), p. 1283-1287.

LANG, W. Cholesterol, Phytosterol, and tocopherol content of food products and animal tissue. **J.Am.Chem.Soc.**, v. 27, p. 414-422,1950.

LEES, AM, MOK,HYL, LEES,RS, MCCLUSKEY,MA GRUNDY,SM. Plant sterols as cholesterol-lowering agents : clinical trials in patients with hypercholesterolemia and studies of sterol balance. **Atherosclerosis**, v. 28, p. 325-338,1977.

LEMOS,JJS. **Revista Econômica do Nordeste, Fortaleza**, v. 32 (3) , p. 406-429, jul-set. 2001.

LEVINE,GN *et al.*Cholesterol reduction in cardiovascular disease. **New Engl.J.Med**, v. 332, p. 512-521,1995.

LUSSENBURG, RN, ZAALBERG, J. **Comparison of sunflowerseed oil and maize oil with respect to their hypocholesterolemic action in man (statistical analysis)** in UNN Library, Unilever Nutrition Centre, 1999.

MACHLIN,LJ. **Vitamin E – Handbook of Vitamins**: nutritional, biochemical, and clinical aspects.NY: Marcel Dekker,1984, p.99-146.

MCLAREN ,DS; LOVERIDGE,N; DUTHIE,G; BOLTON-SMITH,D. **Fat soluble vitamins** in: GARROW,J.S; JAMES,WPT (eds) **Human nutrition and dietetics**. 9a Ed Singapore:1993.Longman p 208-238.

MARCKMANN,P (2000) Nutrition 16(11/12):1097-1098

MARKS, C. Detemination of free tocopherols in deodorizer distillate by capillary gas chromatography. **J.Am.Oil.Chem.Soc.**, v. 65, p. 1936-1939,1988.

MARTINDALE,W(1996). **The extra pharmacopoeia**, 31.ed.London:Royal Pharmaceutical Society, 1996.

MARTIN,A; WU,D; MEYDANI,N; BLUMBERG,JB; MEYDAMY,M. Vitamin E protects human aortic endothelial cells from cytotoxic injury induced by oxidized LDL in vitro. **Nutr.Biochem.**, v. 9(4), p. 201-208,1998.

MASON , KE. Differences in testis injuty and rapair after vitamin A deficiency, vitamin E deficiency and inanition. **Am.J.Anat.**, v. 52, p. 133,1933.

MATTSON, F.H AND VOLPENHEIN, R.A. Optimizing the effect of plant sterol esters on the absorption of dietary cholesterol. **J.Lip.Res.**, v.3, p. 281-296,1982.

MATTSON, FH; VOLPENHEIM, FA; ERICKSON,BA. Effect of plant sterol esters on the absorption of dietary cholesterol. **J.Nutr.**, v. 107, p. 1139-1146,1977.

MATTSON, FH; GRUNDY,SM; CROUSE,JR. Optimizing the effect of plant sterols on cholesterol absorption in man. **Am.J.Clin.Nutr.** , v. 35, p. 697-700,1982.

MORGULIS,S; SPENCER,HC. A study of the dietary factors concerned in nutritional muscular dystrophy. **J.Nutr.Bethesda**, v. 11, p. 573-591,1936.

MUELLER,DH; BURKE,F. **Vitamin and mineral therapy**.In: MORRISON,G and HARK,L (eds) Medical nutrition and disease.Cambridge:1996.Blackwell Science, p46-66.

NAUDET, M. RAKOTOVAO,M. CECCHI,G. Sur la répartition des stérols au cours de la désodorisation des huiles végétales. **Rev.Fr.Corps.Gras.**, v. 20, p. 27-31,1973.

NES,WR. **Multiple roles for plant sterols**. The Metabolism, Structure and Function of Plant Lipids. NY:Ed Stumpf PK, Mudd BJ and Nes WR. Plenum.1987

NES,WD,VENKATRAMESH, M. **Enzymology of phytosterol transformations**. Biochemistry and Function os Sterols. Boca Raton, FL: Ed Parish EJ and Nes WD, CRC Press.1997., p. 111-122.

NEUNTEUFL,T; *et al*. Additional benefit of vitamin E supplementation to Simvastatin therapy on vasoreactivity of the brachial artery of hypercholesterolemic. **J.Am.Cardiol.**, v. 32, p.711-716,1988.

NICOLOSI, RJ, AUSMAN, LM, HEGSTED, DM. Rice bran oil lowers serum total and low density lipoprotein cholesteol and apo B levels in nonhuman primates. **Atherosclerosis** , v. 88, p. 133-142,1991.

OLCOTT,HS; EMERSON ,OH. Antioxidants and autoxidation of rats. IX The antioxidant properties of the tocopherols. **J.Am.Chem.Soc.** , v. 59, p. 1008-1009,1937.

O'BRIEN BC, SKUTCHES CL, HENDERSON,GR, REISER,R. Interralted effects of food lipis on steroid metabolism in rats. **J.Nut.** , v. 107, p. 1444-1454,1977.

OKUYAMA,H. **Recommended LNA/LA ratio for the prevention of chronic, elderly diseases.** Abstracts 88th AOCS Annual Meeting and Expo:75-75,1997.

PAPPENHEIRMER,AM; GOETTSHS,M. A cerebellar disorder in chicks, apparently of nutrition origin. **J.Exp.Med.** , v. 53, p. 11-16,1931.

PARODI, PW . Fate of dietary sterols in hydrogenated oils and fats. **J.Am.Oil.Chem.Soc.**, v. 52, p. 345-349,1975.

PENNY,M; KRIS-ETHERTON, ETHERTON, TD. The impact of the changing fatty acid profile of fats on diet assessmet and health. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 16, p. 373-378,2003.

PETERSON,DW; SHNEOUR,EA, PEEK,NF, GAFFEY,HW. Dietay constituents affecting plasma and liver cholestrol in cholesterol-fed chicks. **J.Nutr.** , v. 50, p. 191-201,1953.

PETERSON, DR., LLANEZA, JE. Plant sterols – Quantity in margarine and other foodstuffs and hypocholesterolemic action. P.ED 73 1026,1973 in UNN LIBRARY 1999.

PIIRONEN,V; LINDSAY, DG; MIETTINEN,TA, TOIVO,J; LAMPI,AM. Review: Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. **J.Sci.Food.Agric.** ,v. 80, p. 939-966,2000.

PLANT STEROLS AT HEART. Diet and Health News: novelty from nature n° 2. UNC UR - Vlaardingen,1998.

POLLAK,OJ, KRITCHEVSKY,D. **Sitosterol.** Monographs on atherosclerosis. S.Karger, Basel.1981. v. 10.

RAES,K; SMET,SD; DEMEYER,D. Effect of dietary fatty acids on incorporation of long chain polyunsaturated fatty acids and conjugated linoleic acid in lamb, beef and pork meat: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 113, p. 199-221,2004.

RAMAMURTHI S, MCCURDY,AR. Enzymatic pretreatment of deodorizer distillate for concentration of sterols and tocopherols. **J.Am.Oil.Soc.**, v. 70, p. 287-295,1993.

RAPER,NR; CRONIN,FJ; EXLER,J. Omega-3 fatty acid content of the US food supply. **J.Am.Coll.Nutr.**, v. 11, p. 304-308,1992.

RATES,CJ; HESEKER,H. Human bioavailability of vitamins. **Nutr.Rev.**, v. 7, p. 93-128,1994.

REICHERT,RD. Oilseed medicinals: in natural drugs, dietary supplements and in new functional foods. **Trends in food science&technology** , v. 13, p. 353-360,2002.

REYNIER, MO, CROTTE, C, CHAUTAN, M, LAFONT, H, GEROLAMI, A .Influence of unsaturated oils on intestinal absorption of cholesterol. **Nut. Res.** , v. 9, p. 663-671,1989.

ROCK,CL; JACOB,RA; BOWEN,PE. Update on the biological characteristics of the antioxidant micronutrients: vitamin C, Vitamin E, and the carotenoids. **J.Am.Diet.Assoc.**, v. 96(7), p. 693-672,1996.

RODRIGUES E SILVA,FB(2000) : Desenvolvimento Sustentável, Ecossistemas
Capturado em: http://www.embrapa.br/publicacoes/index_htm em 02/12/2006.

SADLER, DEVIS E DEZMAN. **Journal of Food Science**, v. 55(5), p. 1460-1461,1990.

SCHOLFIELD,C.R., DUTTON,H.J. **J.Am.Oil Chemists'Soc.** ,v. 38, p. 175-177,1961.

SCHOLFIELD,C.R., DUTTON,H.J. **J.Am.Oil Chemists'Soc.**, v. 35, p. 493-496,1958.

SIDHU,KS. Health benefits and potencial risks related to consumption of fish or fish oil. **Regulatory Toxicology and Pharmacology** ,v. 38, p. 336-344,2003.

SIMOPOULOS,AP;CHILDS,R.(1990) Genetic Variation and Nutrition. **World Rev.Nutr.Diet**, v. 63. Karger:Basel

SIMOPOULOS,AP.Evolutionary aspects of omega-3 fatty acids in the food supply. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids** , v. 60(5&6), p.421-429,1999.

SIMOPOULOS,AP. Evolutionary aspects of diet, essential fatty acids and cardiovascular disease. **European Heart Journal Supplements** , v. 3, p. D8-D21,2001.

SKALAN,D; DAHAN,M; BUDOWSKI,P; HURWITZ,S. Differential absorption of endogenous and exogenous cholesterol in chick as affected by dietary oil level and phytosterols. **J.Nutr.** , v. 107, p. 1996-2001,1977.

SHANLEY,P; MEDINA,G. **Frutíferas e Plantas úteis na vida Amazônica.**

Capturado em : [http:// www.cifor.cgiar.org](http://www.cifor.cgiar.org) em 15/01/2006

SLOTA, T, KOZLOV, NA, AMMON, HA. Comparison of cholesterol and beta sitosterol: Effects of jejunal fluid secretion induced by oleate, and absorption from mixed micellar solutions. **Gut**, v. 24, p. 653-658,1983.

SMITH ,LI. The chemistry of vitamin E. **Chem.Rev.**, v. 27, p. 287-239,1940.

SMITH, L.K.; HARRISON, J.H.; HANCOCK, D.D.; TODHUNTER, D.A.; CONRAD, H.R. Effect of vitamin E and selenium supplementation on incidence of clinical mastitis and duration of clinical symptoms. **J. Dairy Sci.**, v.67, p.1293-1300,1984.

SHIRATORI,T; GOODMAN,DS. Complete hydrolisis of dietary cholesterol esteres during intestinal absorption. **Biochim.Biophys. Acta**, v. 106, p. 625-627,1965.

SPRECHER,H. Interconversions between 20 and 22 carbon w3 and w6 fatty acids via 4-desaturase independent pathways. **AOCS** , p. 18-22,1992.

SONG,C *et al.* Effects of dietay n-3 or n-6 fatty acids on inteleukin-1 β -induced anxiety, stress, and inflammatoy responses in rats. **Journal of Lipid Research** , v. 44, p. 1984-1991,2003.

STOWE, H.D.; THOMAS, J.W.; JOHNSON, T;MARTENIUK, J.V.; MORROW, D.A.; ULLREY,D.E. Responses of Dairy Cattle to long-term and short-term supplementation with oral selenium and vitamin E. **J. Dairy Sci.**, v.71, p. 1830-1839,1988.

STRÁNSKY, K; JUSÍK, T; VÍTEK,A. Standard Equivalent Chai Lengh Values of Monoenic and Polyenic Fatty Acids. **J.High.Resol.Chromatogr.**, v. 20, p. 143-158,1977.

SUGANO,M; MORIOKA,H; IKEDA,I. A comparasion of hypocholesterolemic activity of beta-sitosterol and beta-sitostanol in rats. **J.Nutr.** , v. 107, p. 2011-2019,1977.

SUN,J; GIRAUD,DW; MOXLEY,RA; DRISKELL,JA. β -carotene and α -tocopherol inhibit the development at atherosclerotic lesions in hyopercholesterolemic rabbits. **Internat.J.Vit.Nutr.Res.** , v. 67, p. 155-163,1997.

SWERN,Ed.D**Industrial Oil and Fat Products**, 3.ed, NY: Wiley, 1964, p. 5-13.

TASSARO,H; SILVA,S Frutas no Brasil. Empresa das Artes – São Paulo.

Capturado em <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/index.php> em 06/03/2006

TAPIERO,H *et al.* Polynsaturated fatty acids and eicosanoids in human health and pathologies . **Biome.Pharmacother.**, v. 56, p. 215-222,2002.

TARRAGO-TRANI,MA *et al.* New and existing oils and fats used in products with reduce trans-fatty acid content. **Journal of the American Dietetic Association** , v. 106(6), p. 867-880,2006.

THOMPSON,RH. Simplifying Fatty Acids in Multicomponent Foods with a Standard Set of Isothermal GLC Conditions Coupled with ECL Determinations. **Journal of Chromatographic Science**, v. 34, p.495-504,1996.

TRABER,MG; BURTON, GW; INGOLD, KU; KAYDEN,HJ. RRR- and SRR- α -tocopherols are secreted without discrimination in human chylomicrons, but RRR- α -

tocopherols is preferentially secreted in very low density lipoproteins. **J.Lipid.Res.** , v. 31, p. 675-685,1990 a.

TRABER,MG; LAWRENCE,LR; BURTON,GW; HUGHES,L; INGOLD,KU; KAYDEN,HJ. Nascente VLDL from liver perfusion of cynomolgus monkeys are preferentially enriched in RRR- compared with SRR- α - tocopherol: studies using deuterated tocopherols. **J.Lipid.Res.** , v. 31, p.687-694,1990b.

TRABER,MG. **Vitamin E**. In: Shils,ME et al . Modern nutrition in health and disease, 9.ed Baltimore: Willians&Wilkins,1999. p347-362.

TRABER,MG; ELSNER,A; BRIGELIUS-FLOHÉ,R. Syntehtic as c ompared with natural vitamin E is preferentially excreted as alfa CEHC in human-urine: studies using deuterated α -tocopheryl acetates . **FEBS Lett.** , v. 437, p. 145-148,1998.

UHI – UNILEVER HEALTH INSTITUTE .Assessment of The merits of unsaturated fatty acids: balanced dietary intakes,2002.

UNN LIBRARY . UNC Scientific Reviews – Sterols : Phytosterols : UNC Report,1999.

VANDER WAL, R.J,(1955) **Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids**, NY:Pergamon,1955., v. 3 Chapter 9.

VAHOUNY,GV, CONNOR,WE, SUBRAMANIAM,S LIM,DS, GALLO,LL. Comparative lymphatic absorbtion of sitosterol, stigmasterol, and fuctosterol and differential inhibition of cholesterol absorption. **Am.J.Clin.Nutr.** , v. 37, p. 805-809,1983.

VANHANEN, H. Cholesterol malabsorption caused by sitostanol ester feeding and neomycin in pravastatin-treateed hypercholesteraeamic patients. **Eur.J.Clin.Pharmacol.**, v. 47, p. 169-176,1994.

VAN STRATUM P, ZAALBERG K, VAN WEZEL LA, KRAAL JH (1974) Comparation of a safflower oil margarine and a corn oil margarine with respect to their hypocholesteremic action in man. 1. Results on blood lipids. **P VD 74 3047** in UNILEVER LIBRARY 1999.

VIENO, P, LINDSAY, DG, MIETTINEN, TA. Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition **J.Sci.Food.Agric.**, v. 80, p. 939-966,2000.

WEIHTRAUCH, JL, GARDNER, JM. Sterol content of foods of plant origin. **J.Am.Diet.Assoc.** ,v. 73, p. 39-47,1978.

WEISER,H; VECCHI,M. Stereoisomers of alfa tocopheryl acetate. II Biopotencies of all eight stereoisomers, individually or in mixtures, as determined by rat resorption-gestation testes. **Internat.J.Vit.Nutr.Res.** , v. 52, p. 351-370,1982.

WITTING, LA.**Vitamin E: Do we need?** NY: In BRONNER,F. CRC Press ,1995.250p (ed) Nutrition and health: topics and controversies.

YEDA, SAD,; CICOONA,AC; PADOVANI,CR *et al.* Diets rich in saturated and polyunsaturated fatty acids: metabolic shifting and cardiac health. **Nutrition**, v. 20,(2), p. 230-234,2004.

Anexos

ANEXO I

Cromatografía Gasosa de Éster Metílico

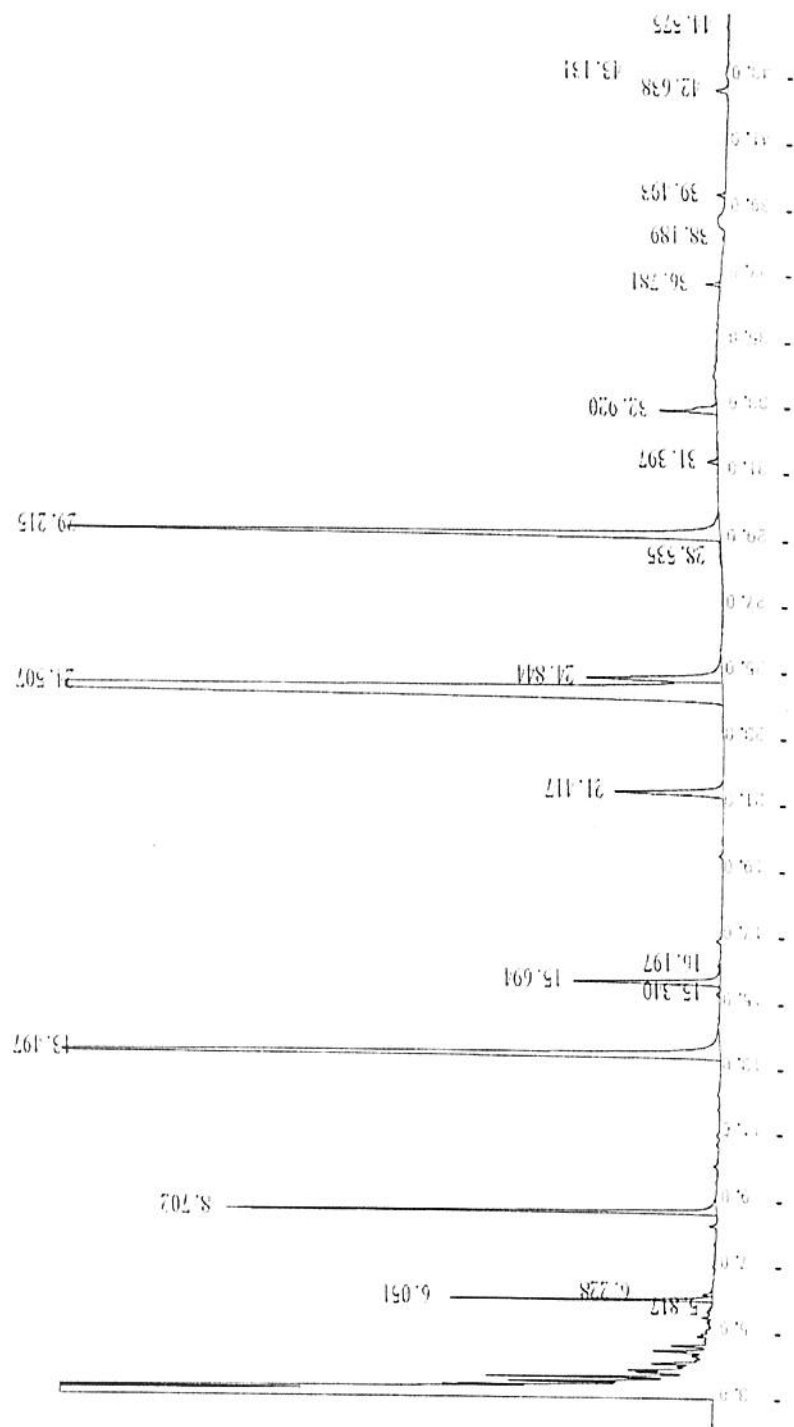


Figura 39 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Castanha do Açai Vermelho

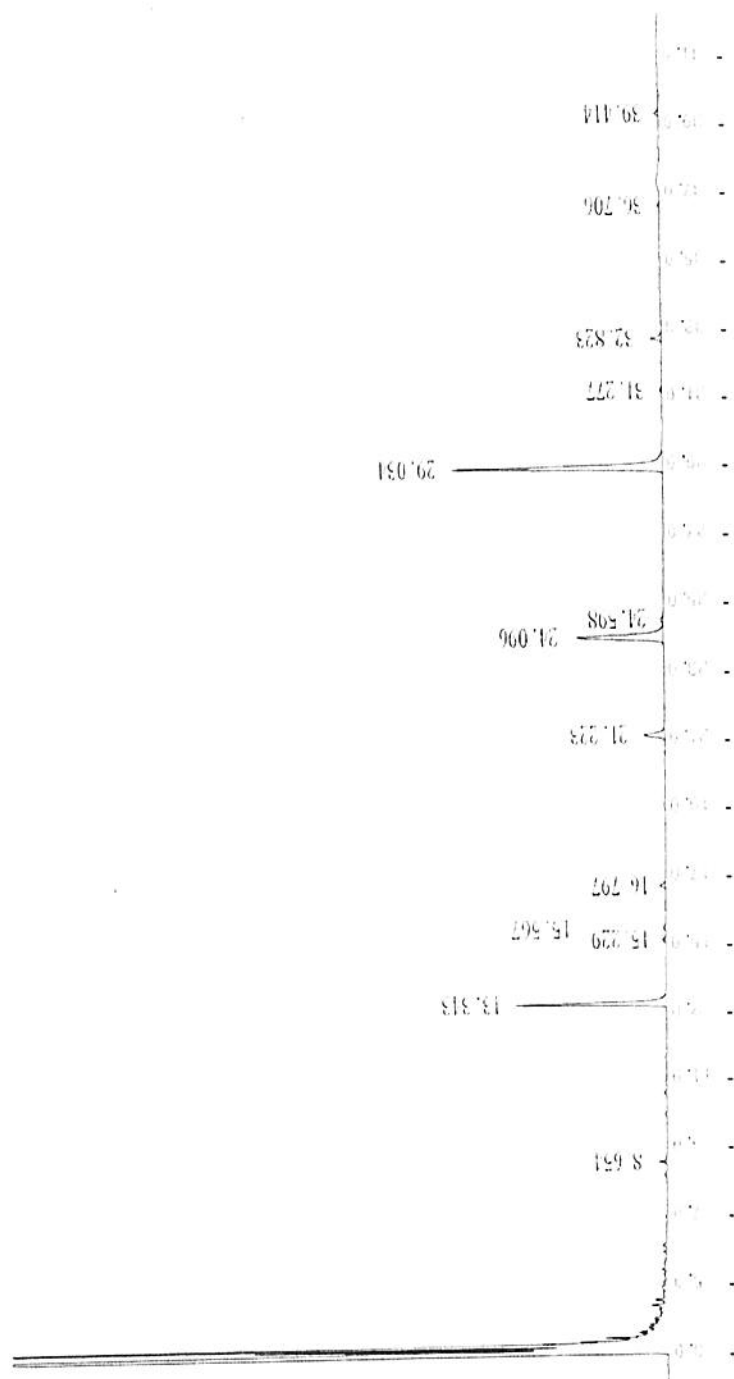


Figura 40 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Castanha do Buriti

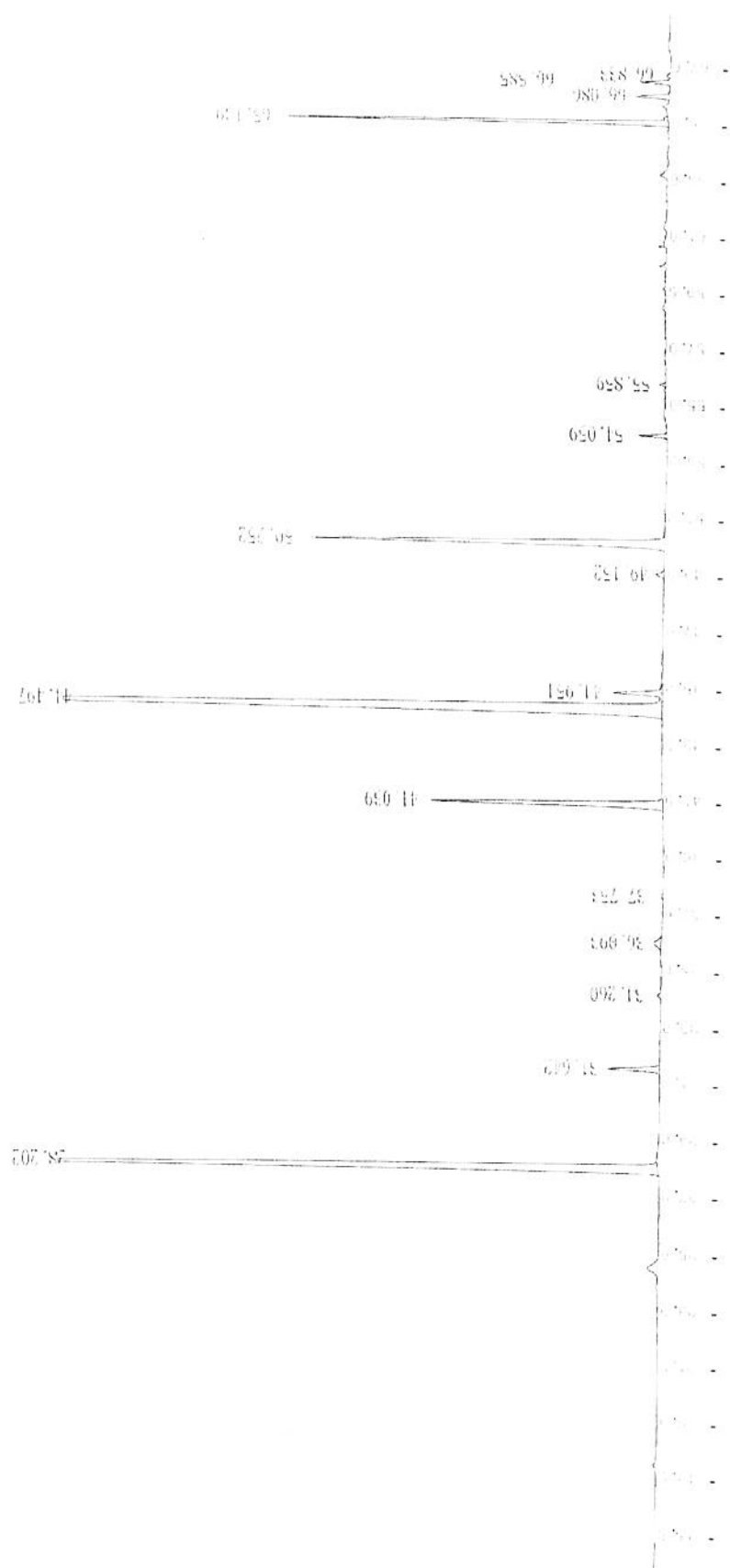


Figura 41 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Castanha de Cotia

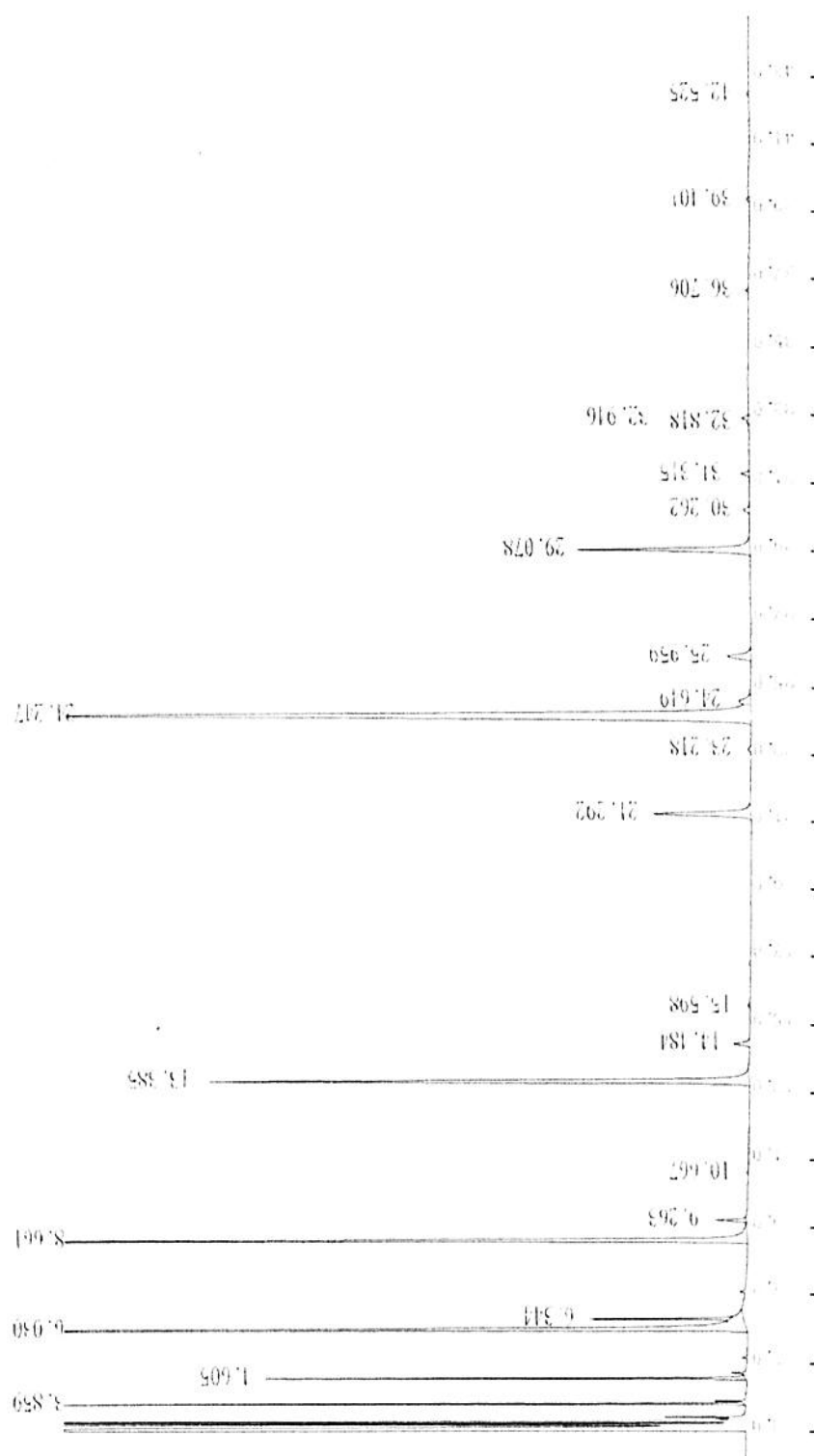


Figura 42 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Castanha do Mucajá

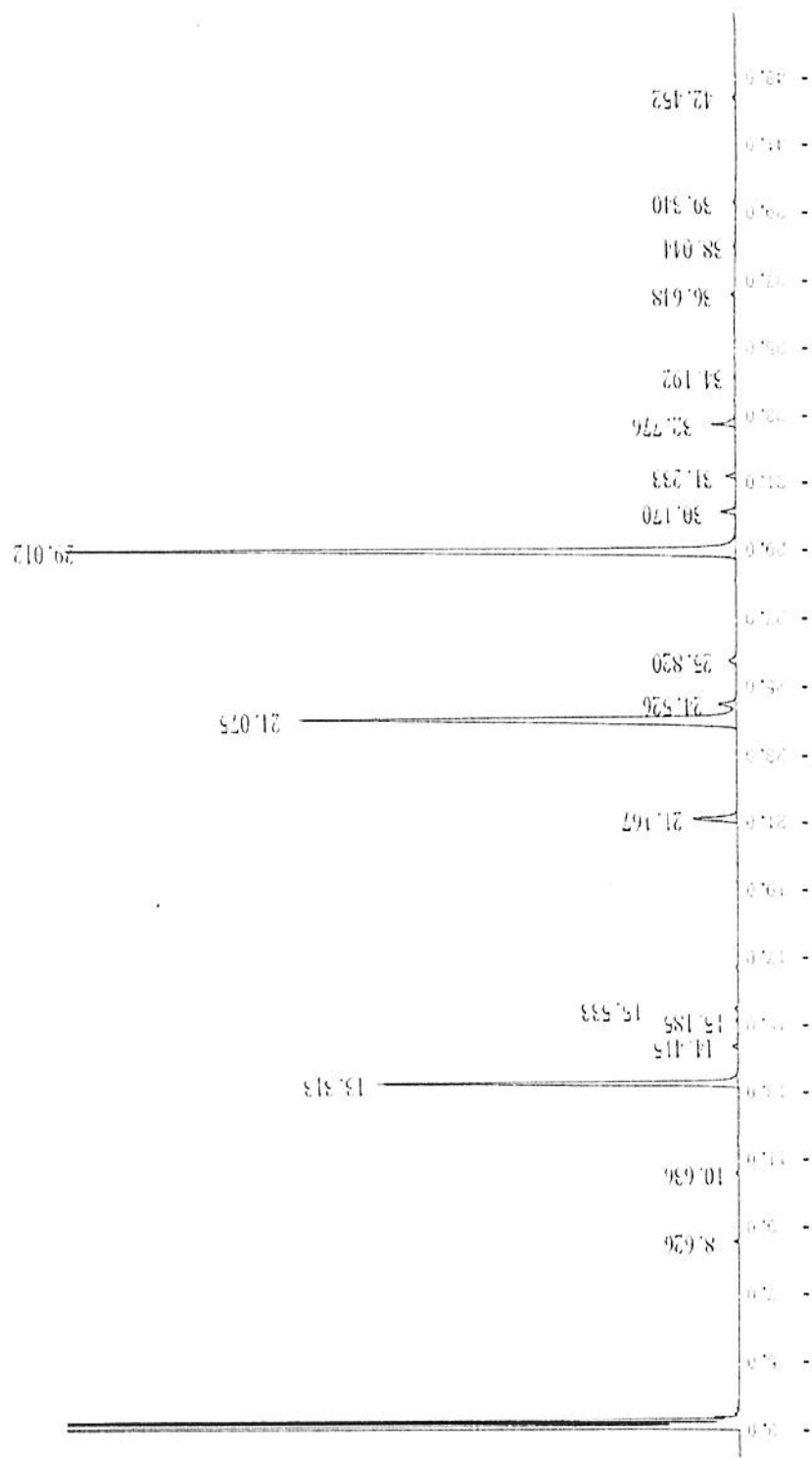


Figura 43 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Castanha de Sapucaia

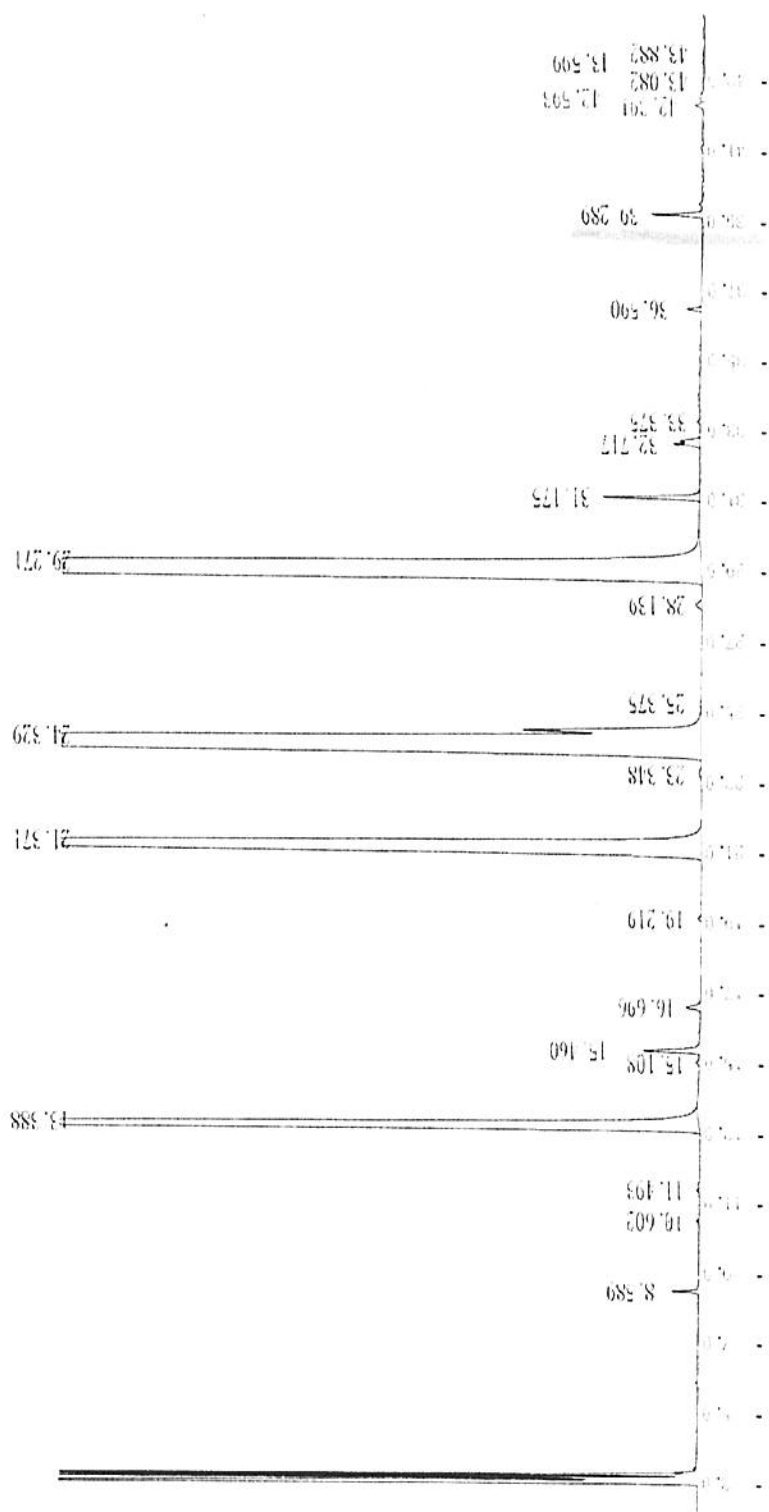


Figura 44 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Castanha do Brasil (ou do Pará)

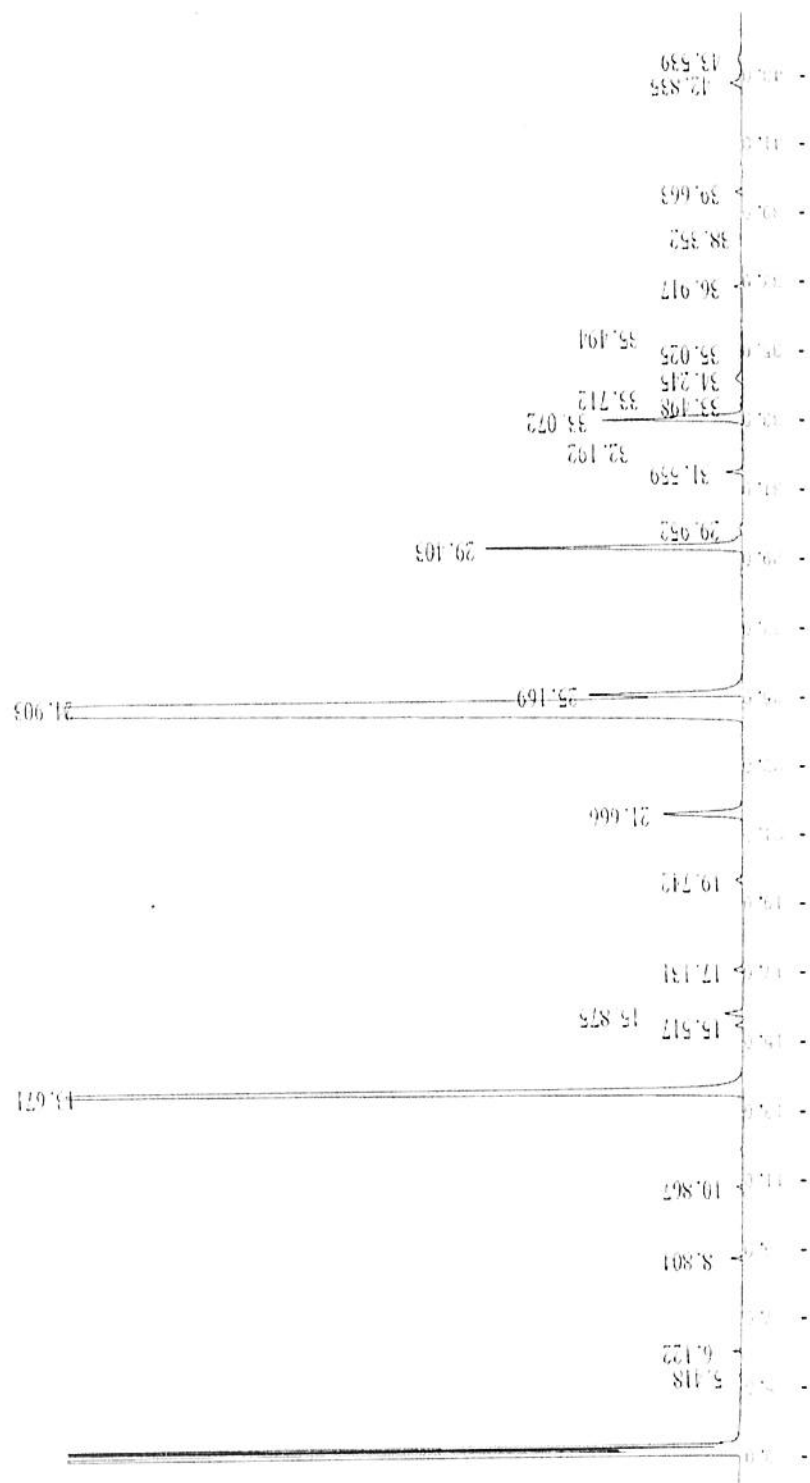


Figura 45 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Polpa de Buriti

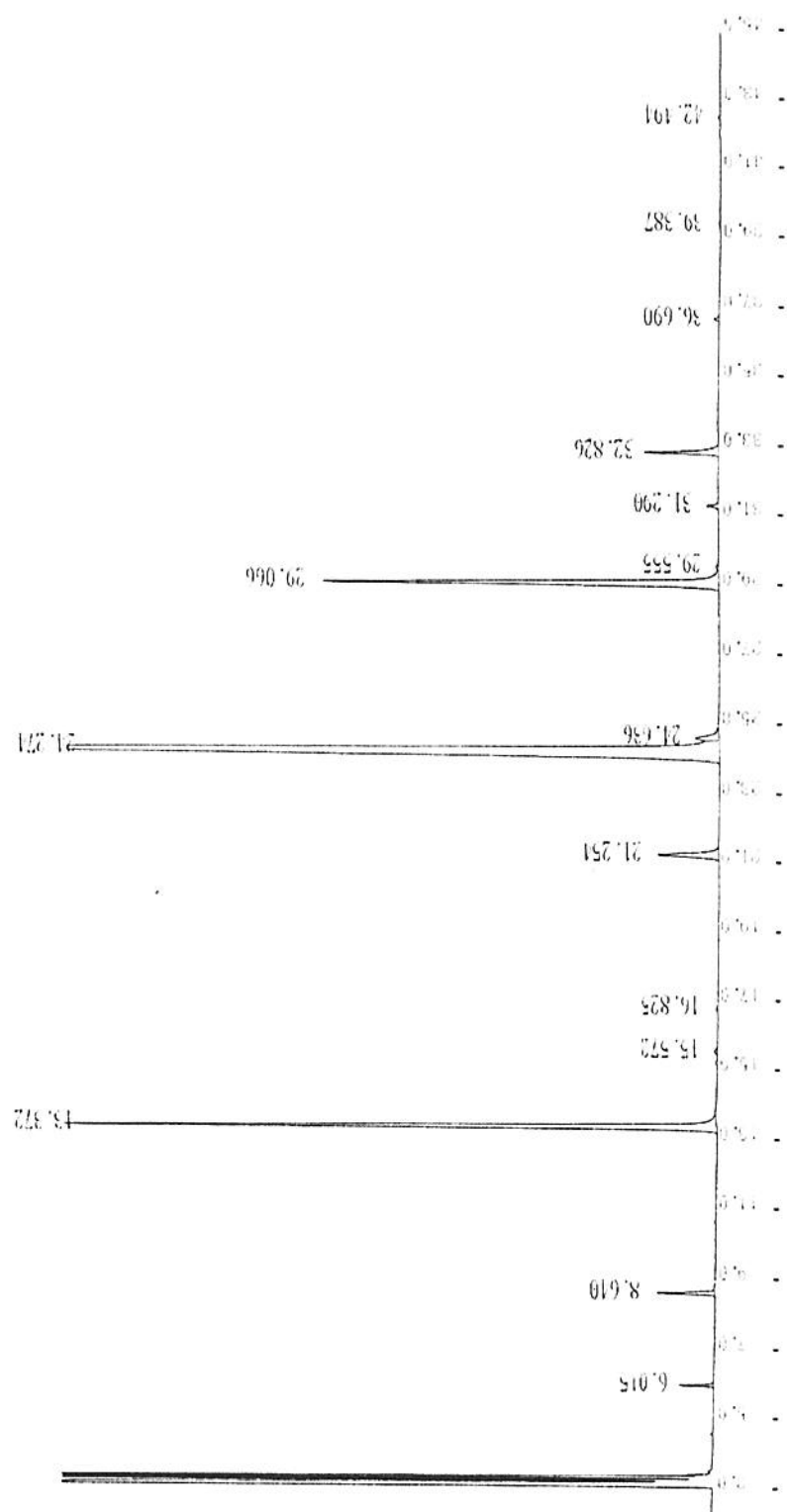


Figura 46 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Polpa do Inajá

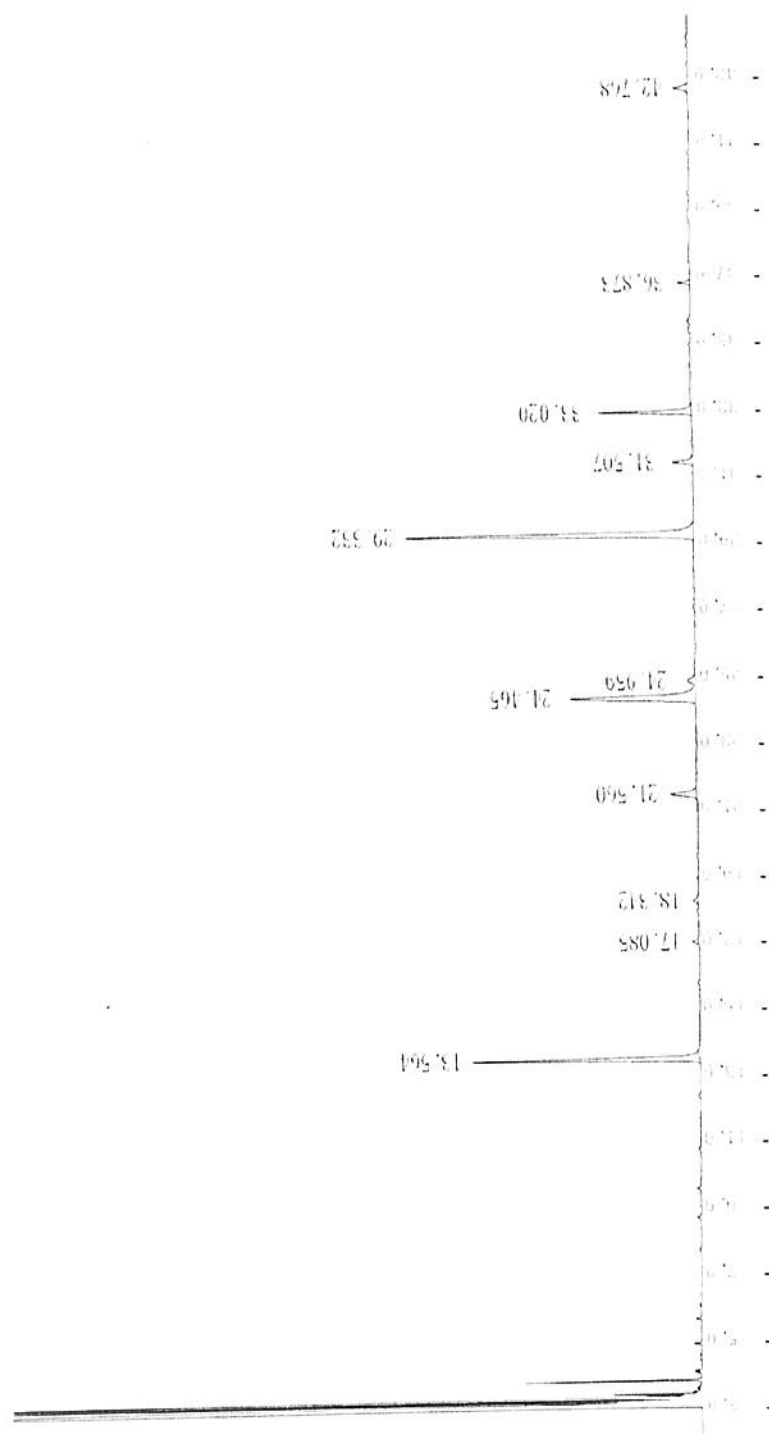


Figura 47 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Polpa do Jenipapo

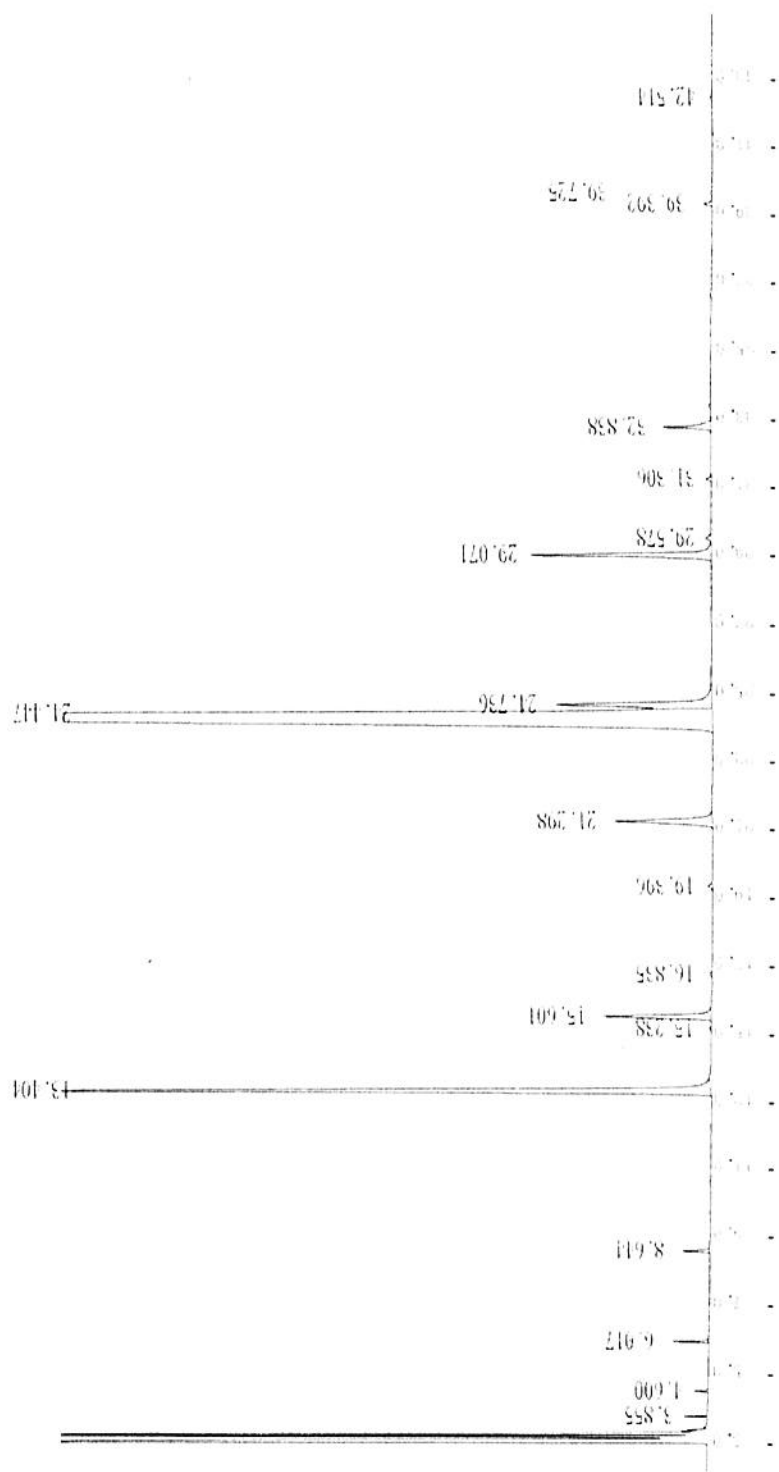


Figura 48 – Perfil Graxo de Éster Metílico da Polpa do Mucajá

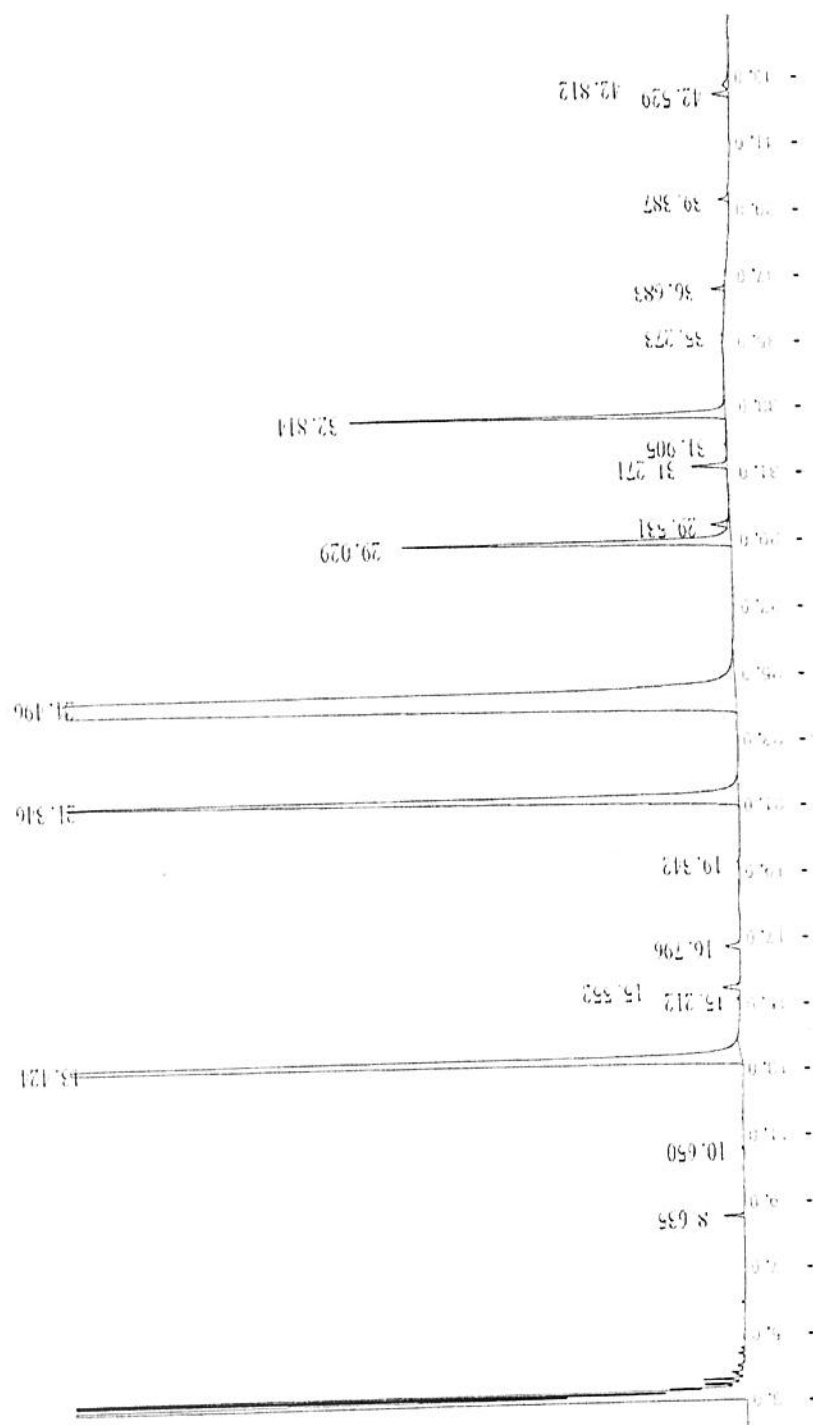
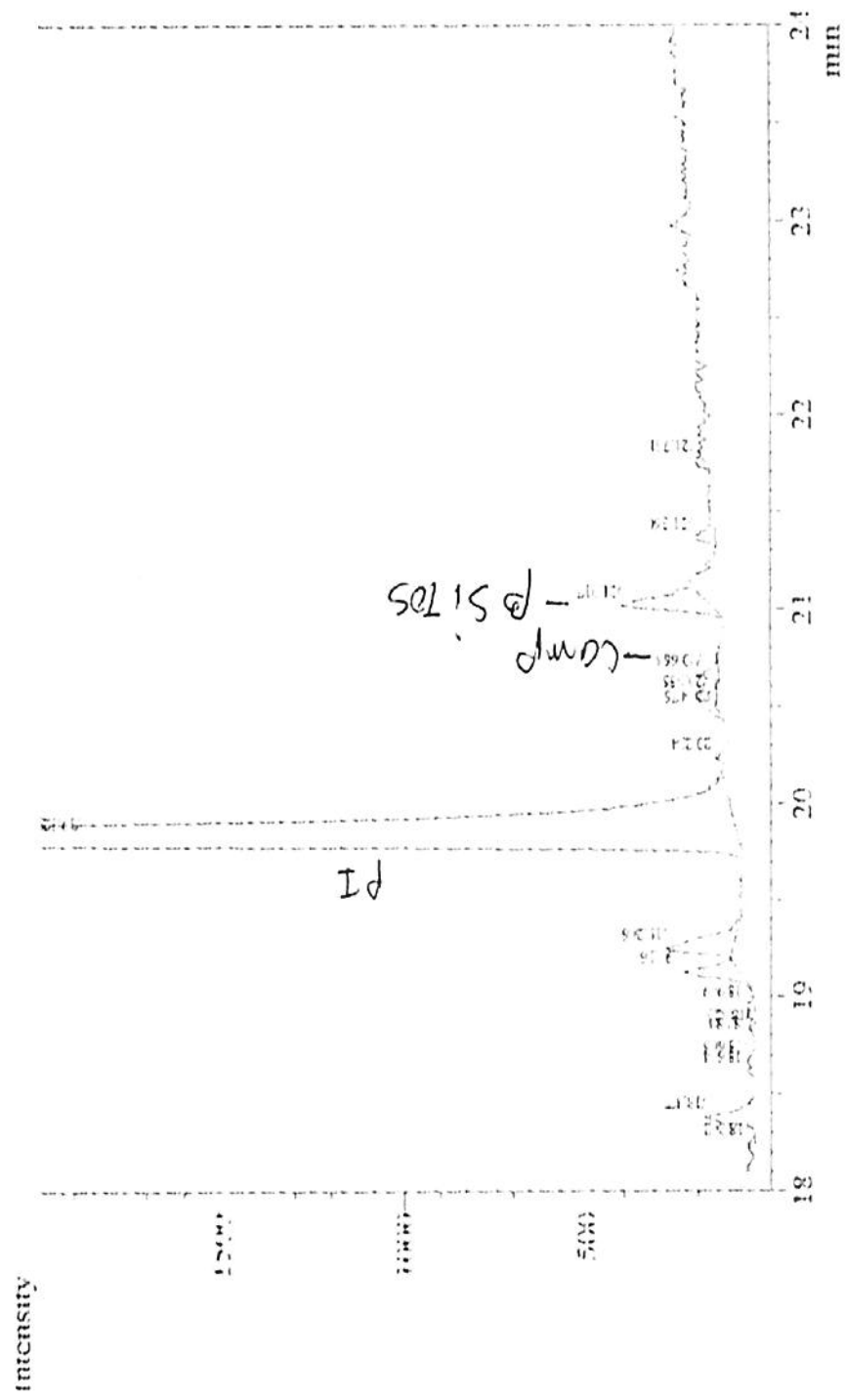


Figura 49 - Perfil Graxo de Éster Metílico da Polpa do Uxi

Anexo II

Cromatografia Gasosa de

Fitosterol





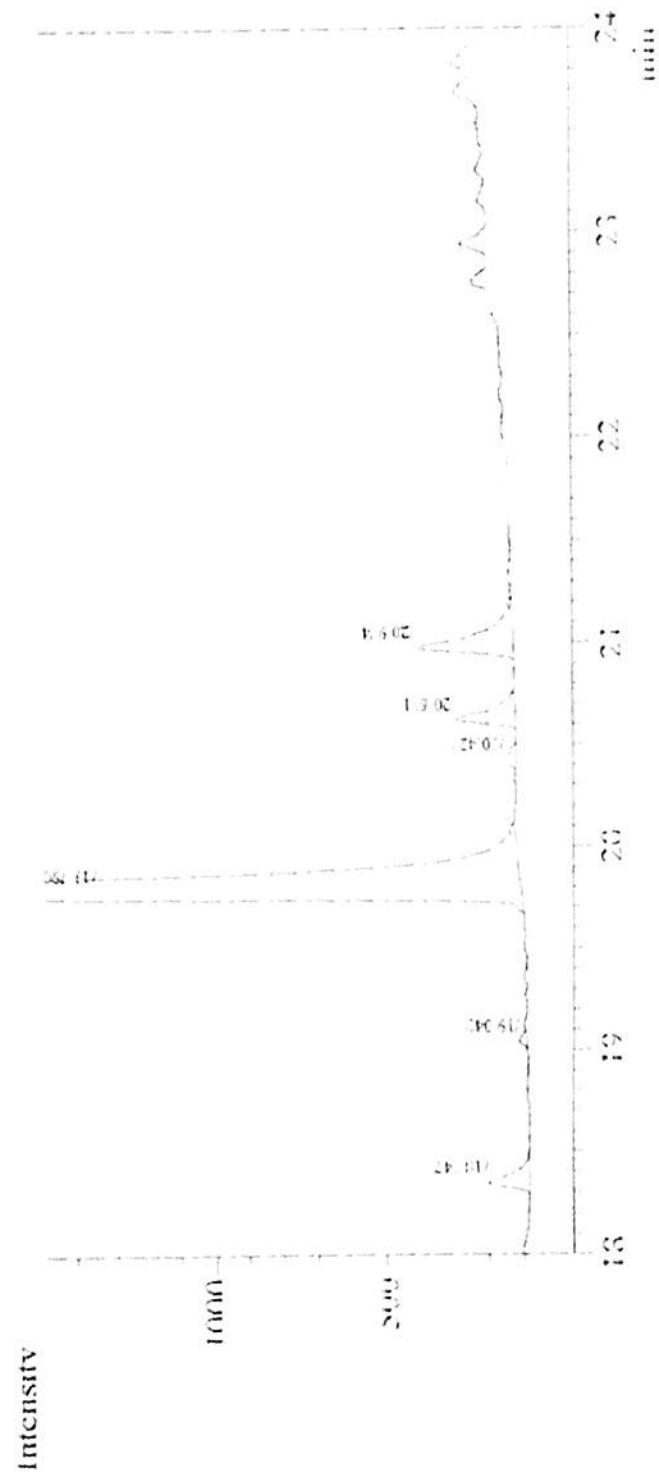


Figura 52 – Perfil Cromatográfico de fitosterol da Castanha de Cotia

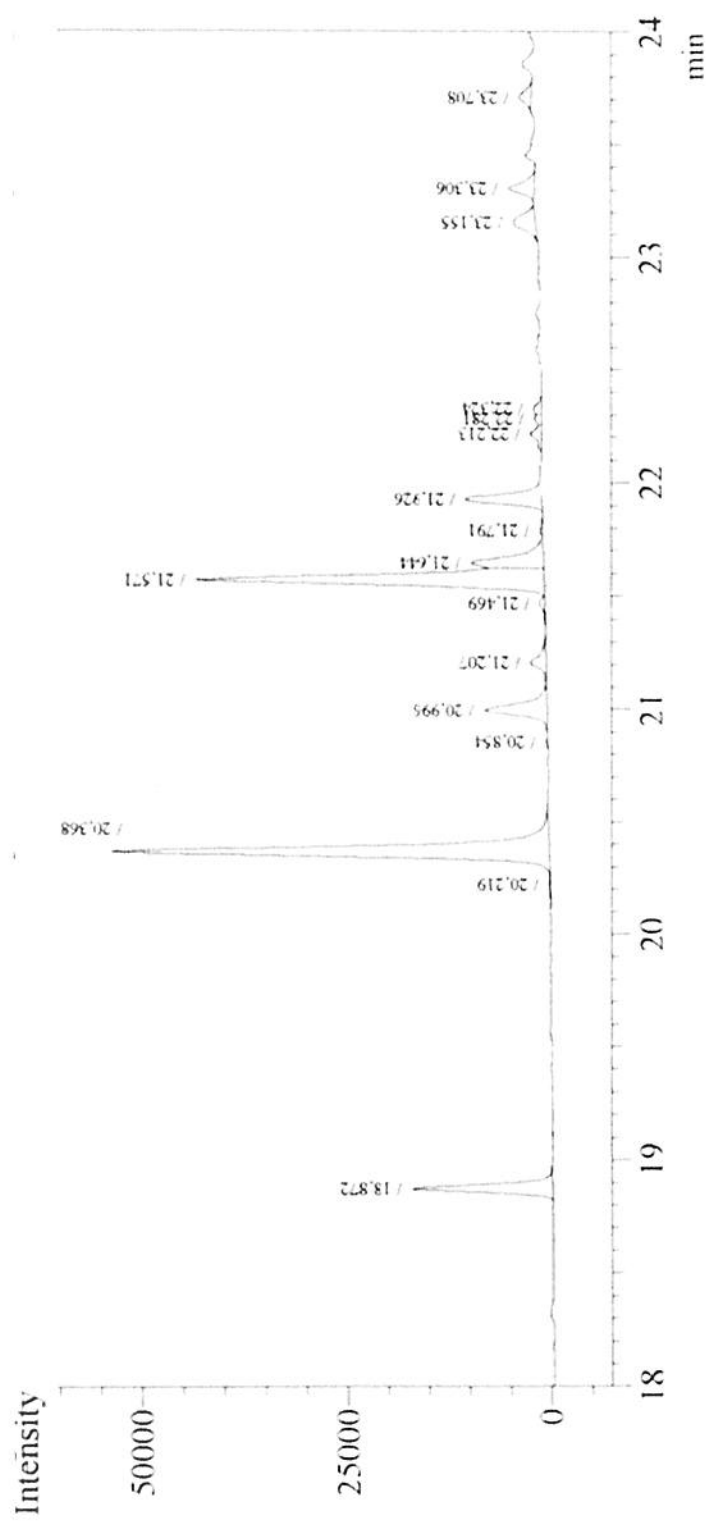


Figura 53 – Perfil Cromatográfico de fitosterol da Castanha de Mucajá

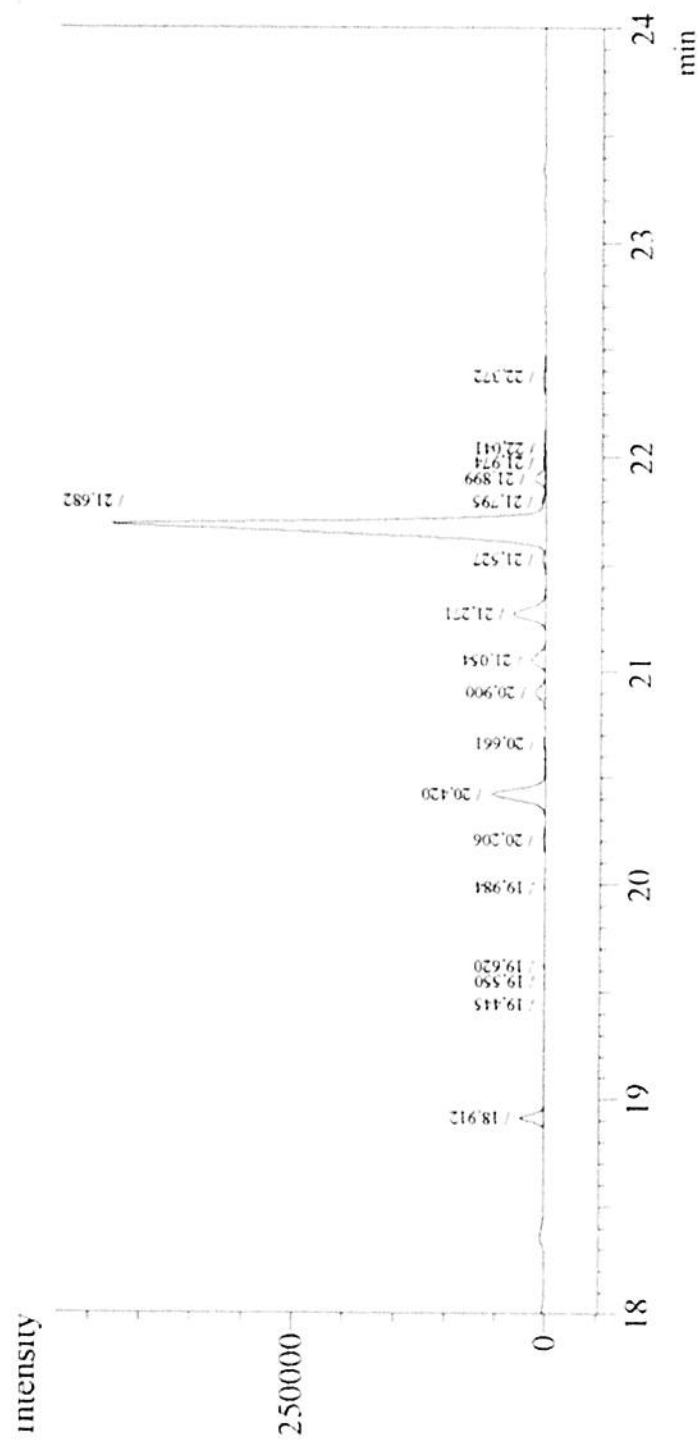


Figura 54 – Perfil Cromatográfico de fitosterol da Castanha de Sapucaia

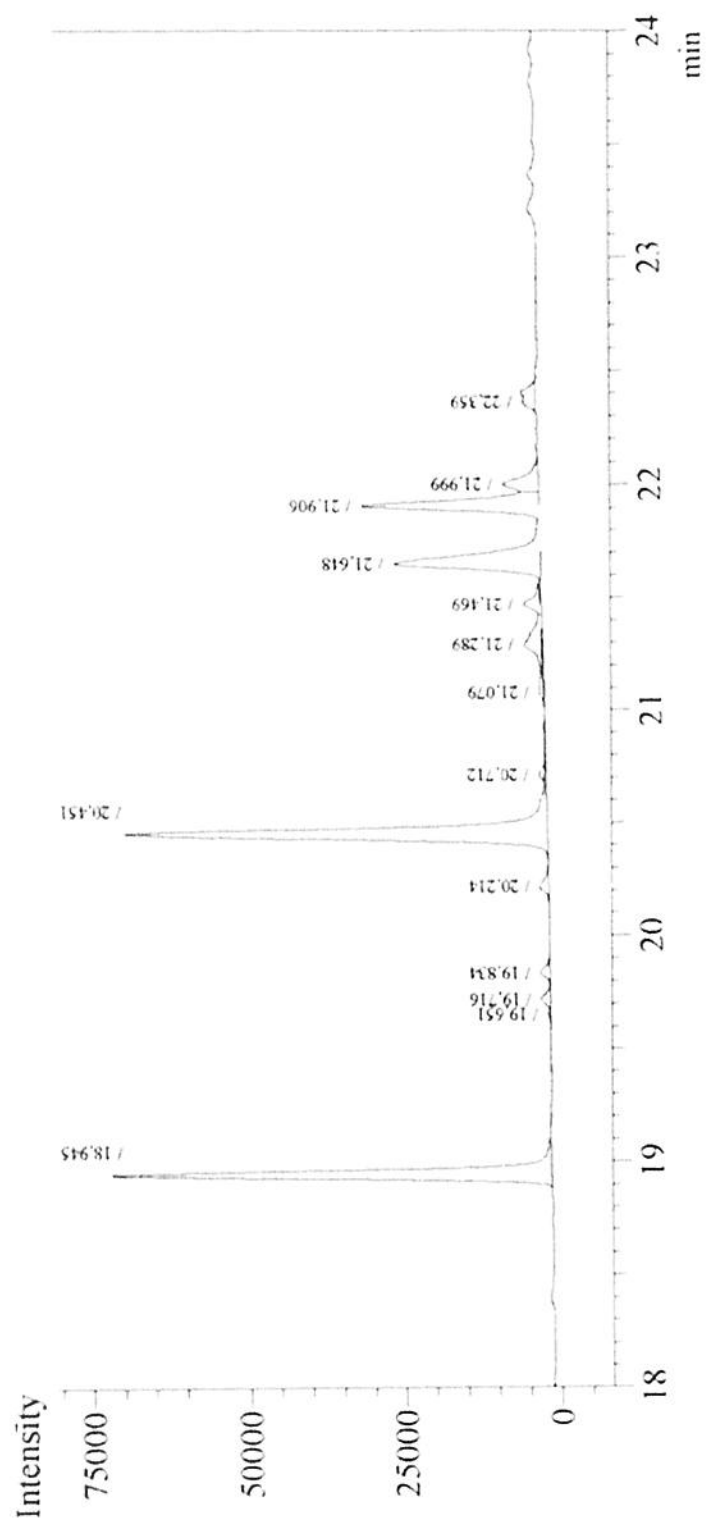


Figura 55 - Perfil Cromatográfico de fitosterol da Castanha do Brasil (ou do Pará)

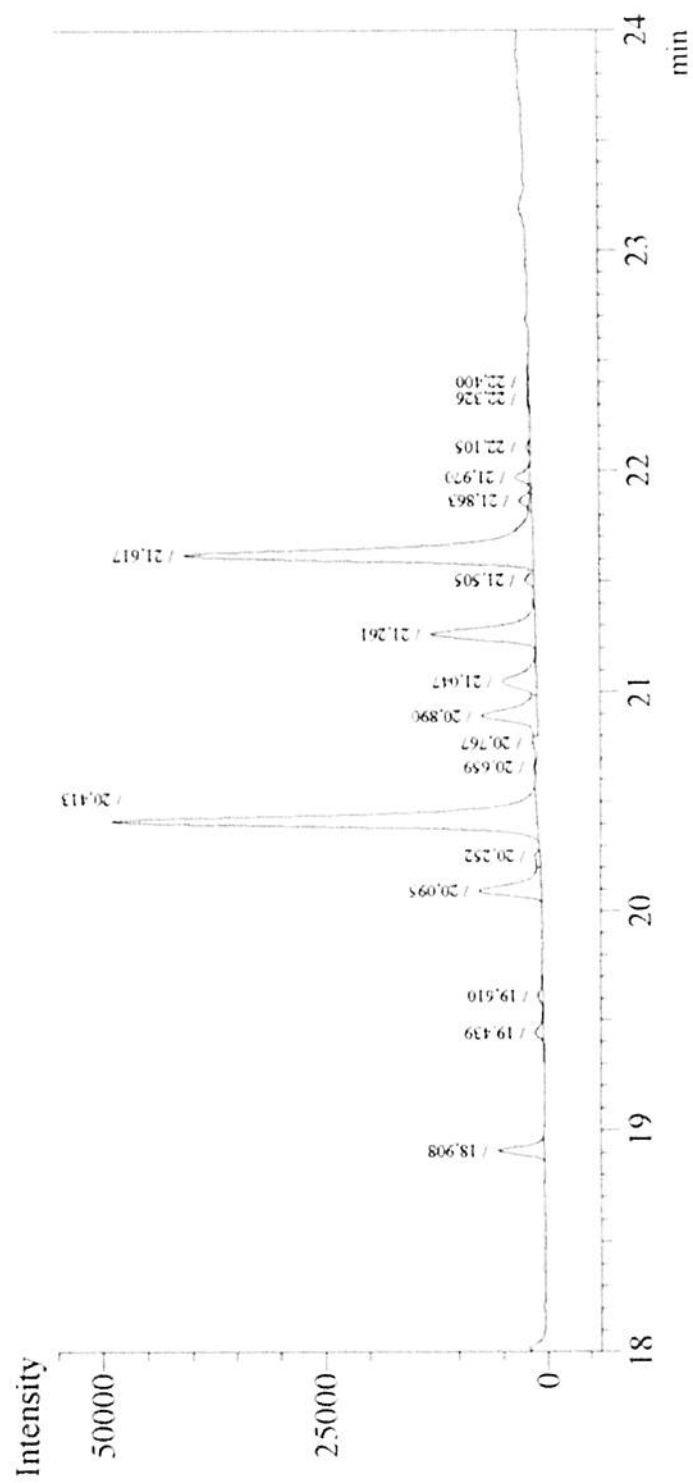


Figura 56 – Perfil Cromatográfico de fitosterol da Polpa do Buriti

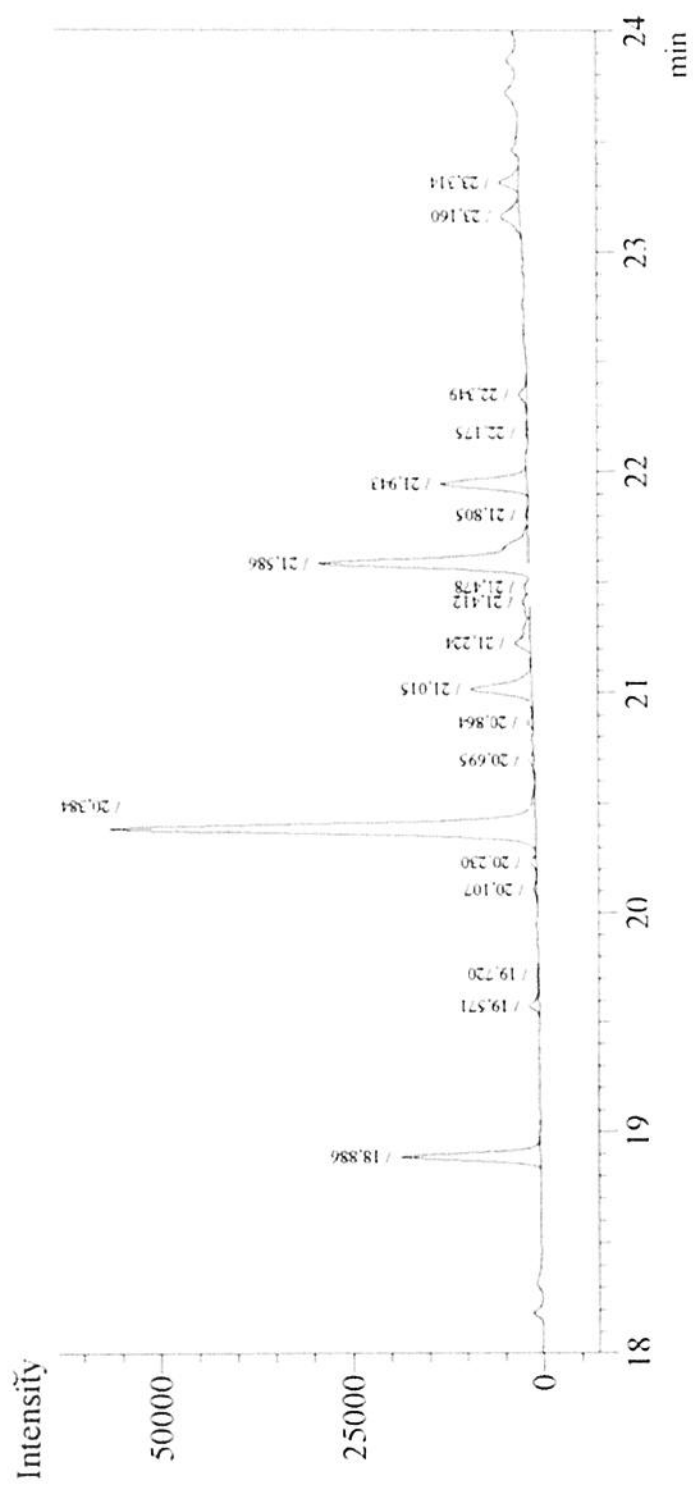


Figura 57 – Perfil Cromatográfico de fitosterol da Polpa do Inajá



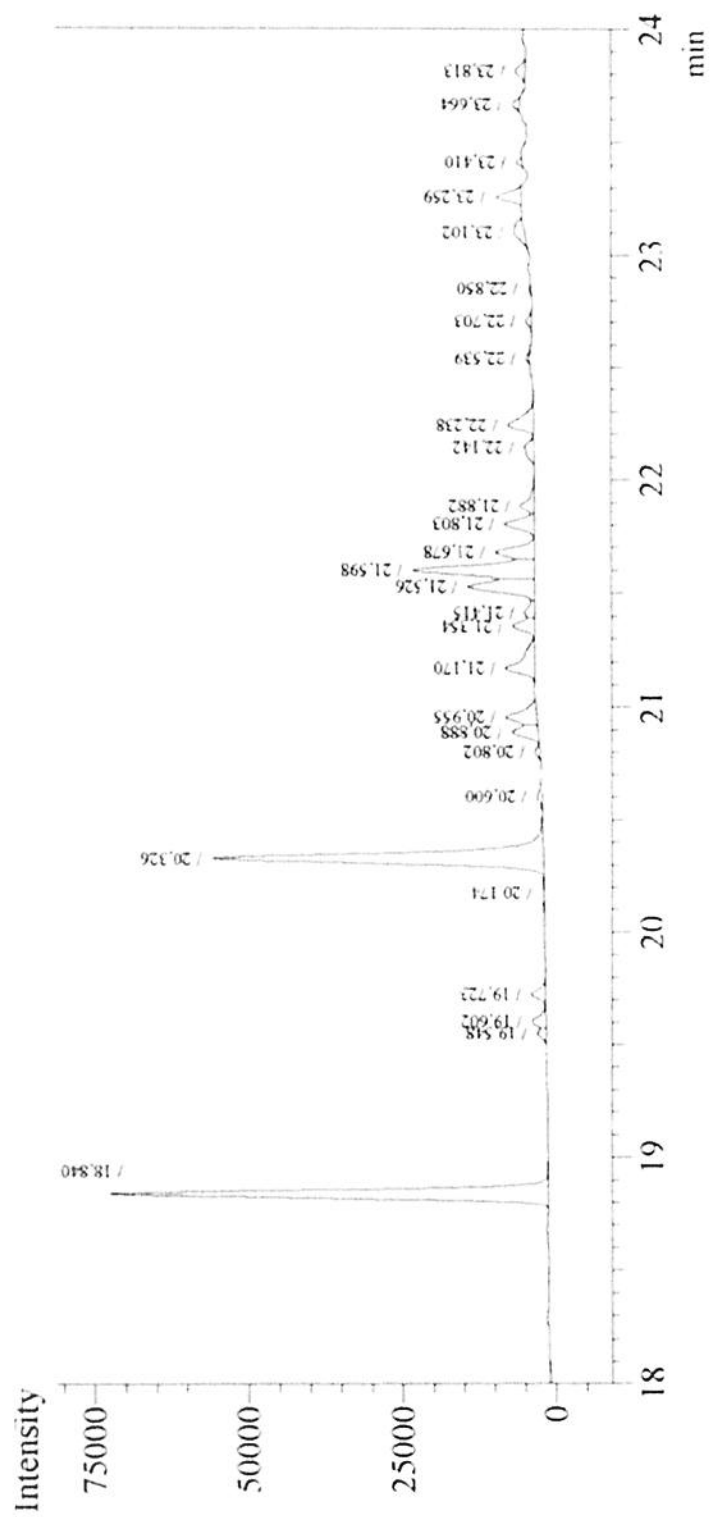


Figura 59 – Perfil Cromatográfico da Polpa de Mucajá

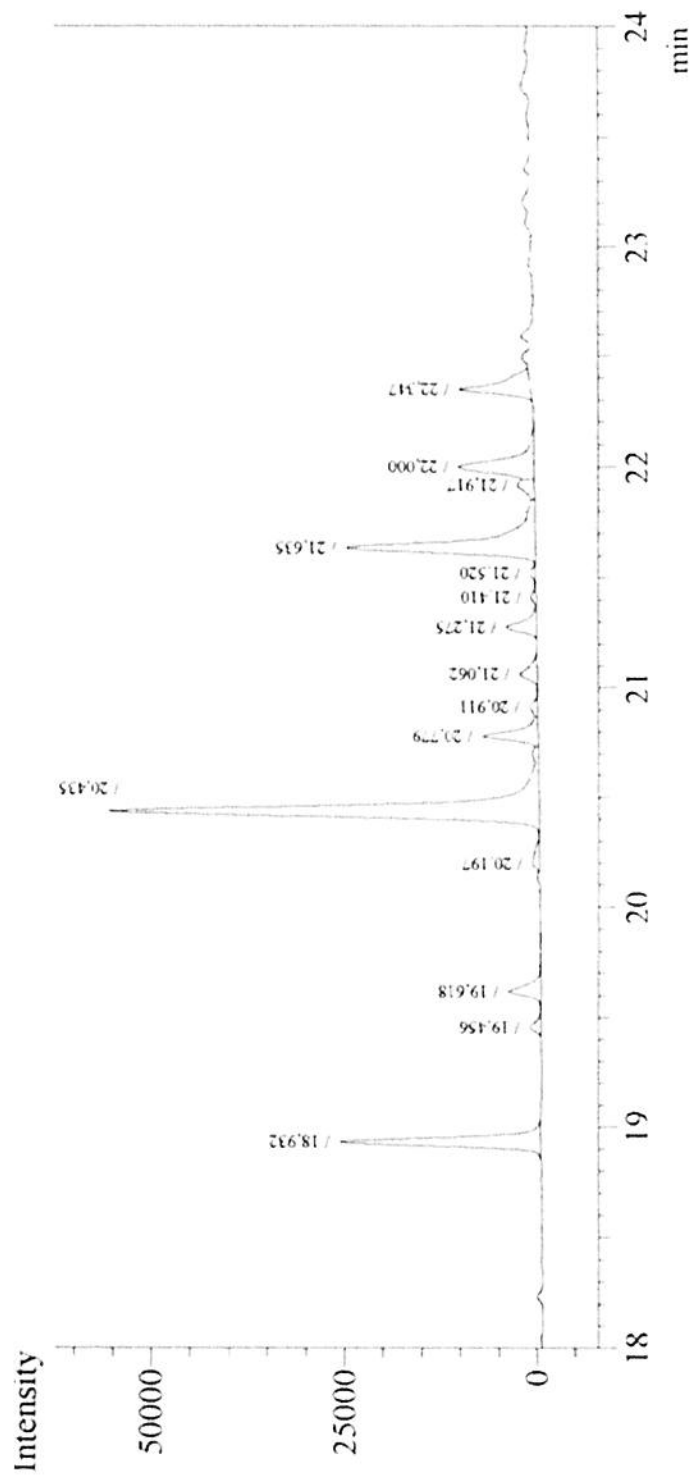


Figura 60 – Perfil Cromatográfico de fitosterol da Polpa do Uxi

Anexo III

Cromatogramas no UV de Tocoferol

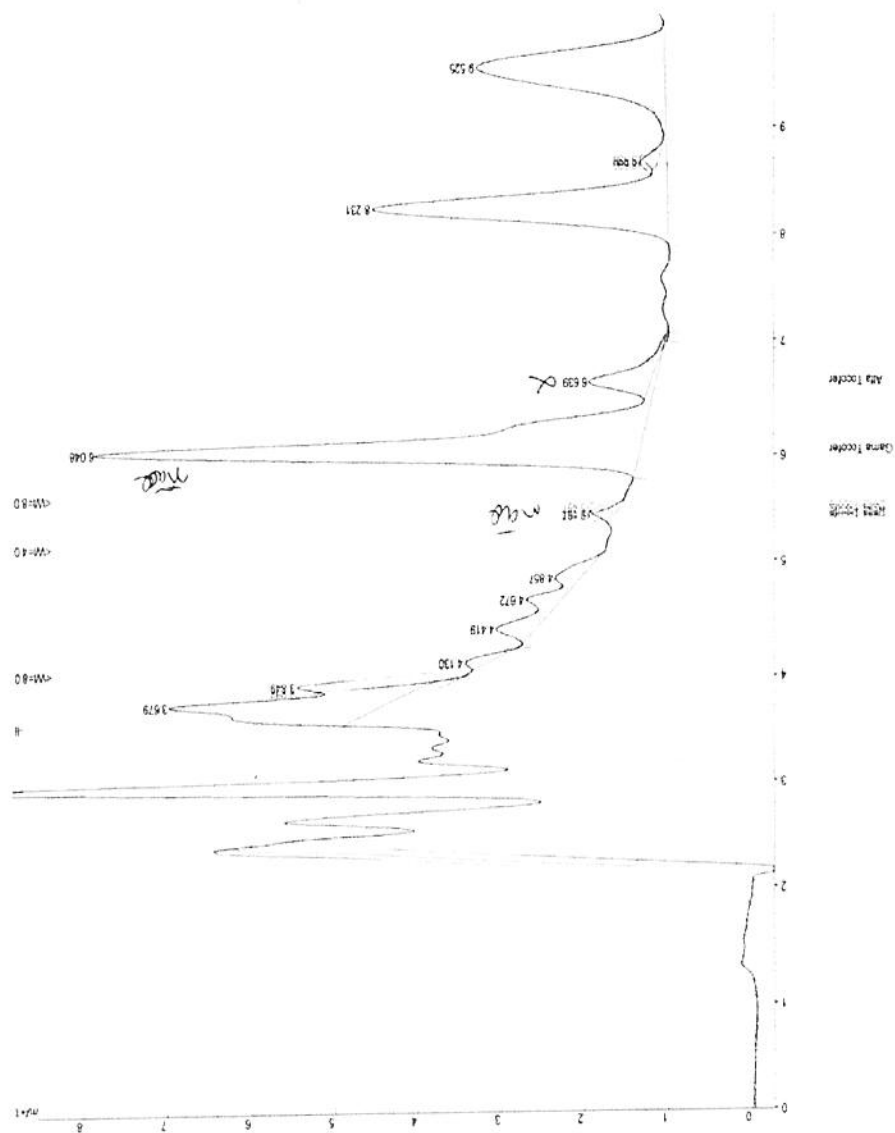


Figura 61 – Perfil Cromatográfico de Tocoferol da Castanha do Açaí Vermelho

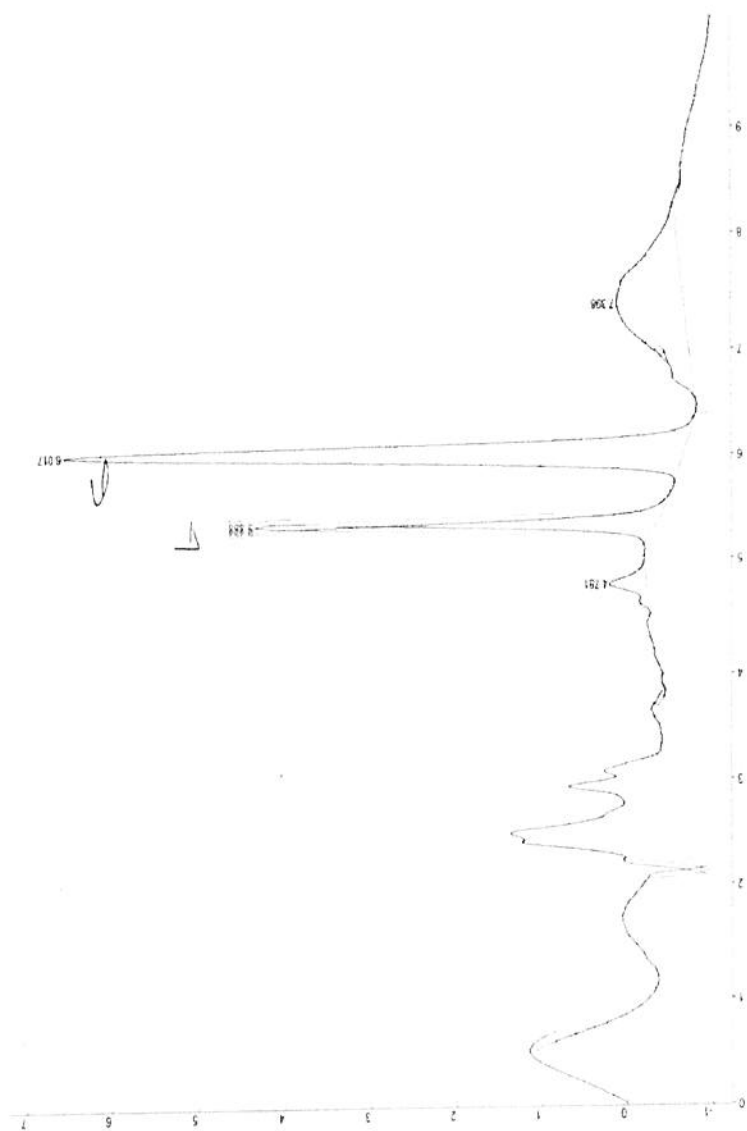


Figura 62 - Perfil Cromatográfico de Tocoferol da Castanha de Buriti

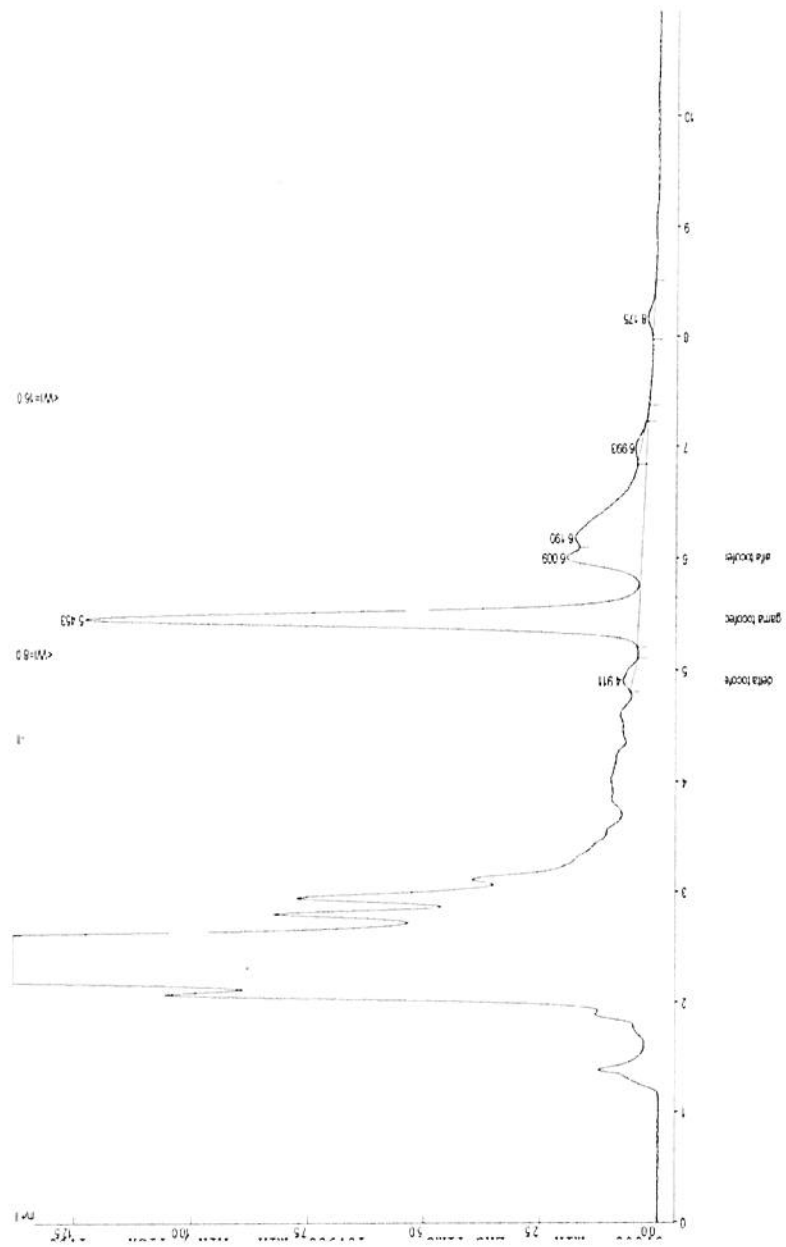


Figura 63 – Perfil Cromatográfico de Tocoferol da Castanha de Sapucaia

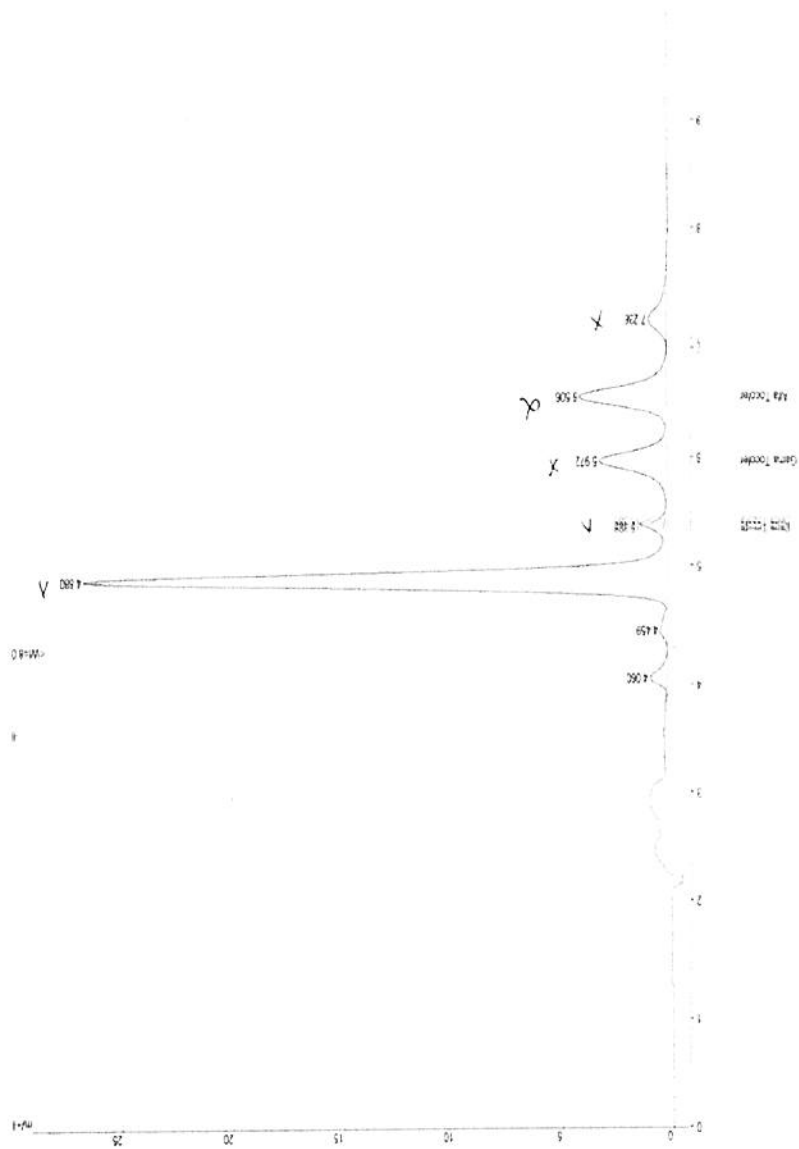


Figura 64 – Perfil Cromatográfico de Tocoferol da Castanha do Brasil (ou do Pará)

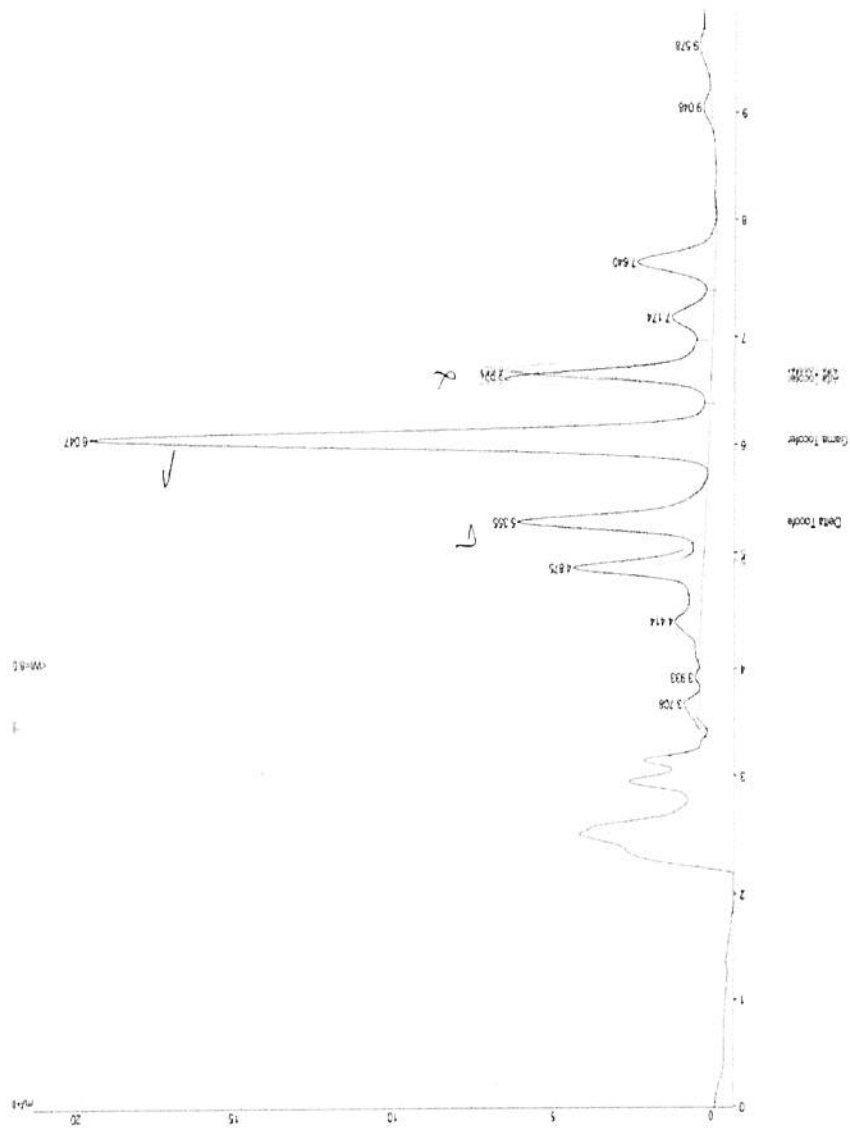


Figura 65– Perfil Cromatográfico de Tocoferol da Polpa de Buriti

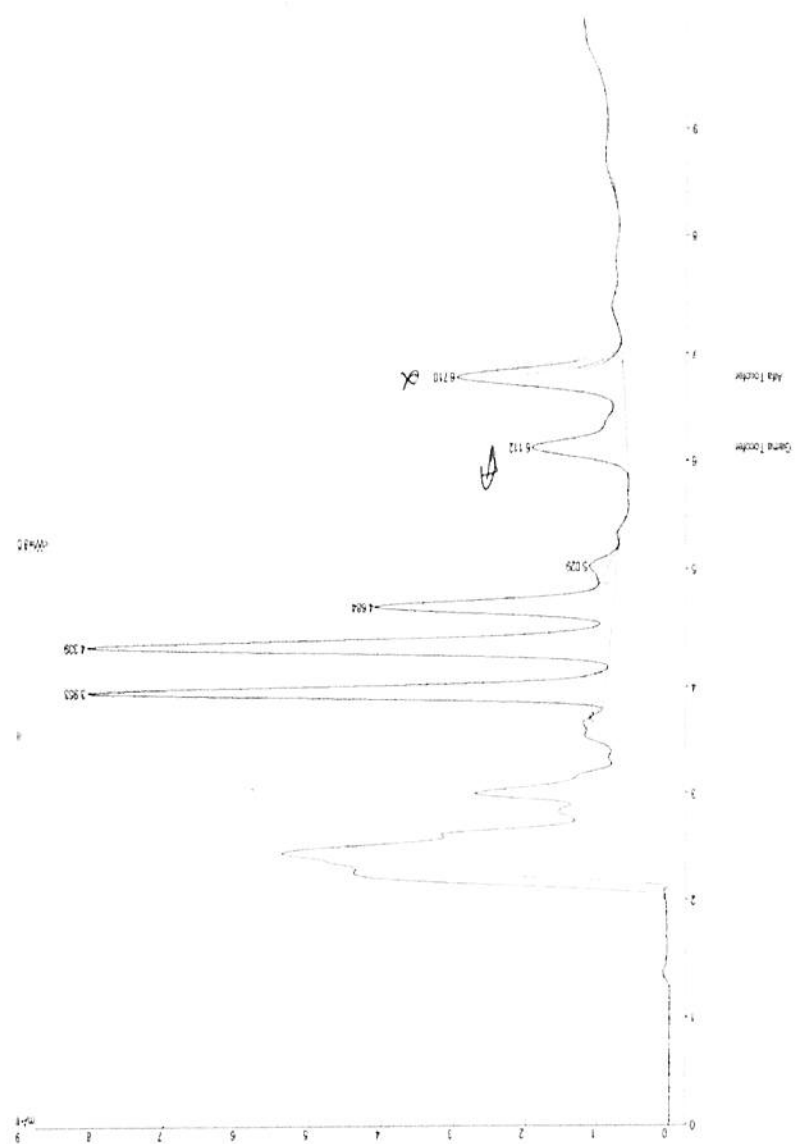


Figura 66— Perfil Cromatográfico de Tocoferol da Polpa de Inajá

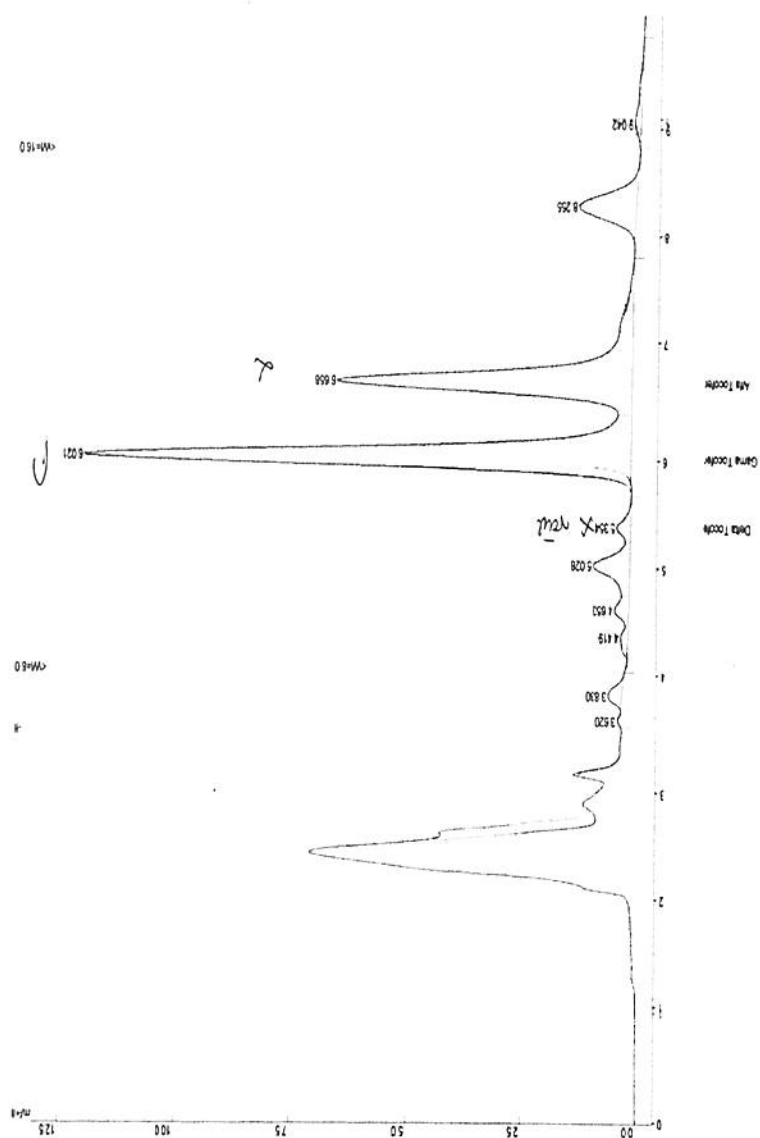


Figura 67 – Perfil Cromatográfico de Tocoferol da Polpa de Uxi

Anexo IV

Espectro de Arranjo de Diodos da análise de Tocoferol

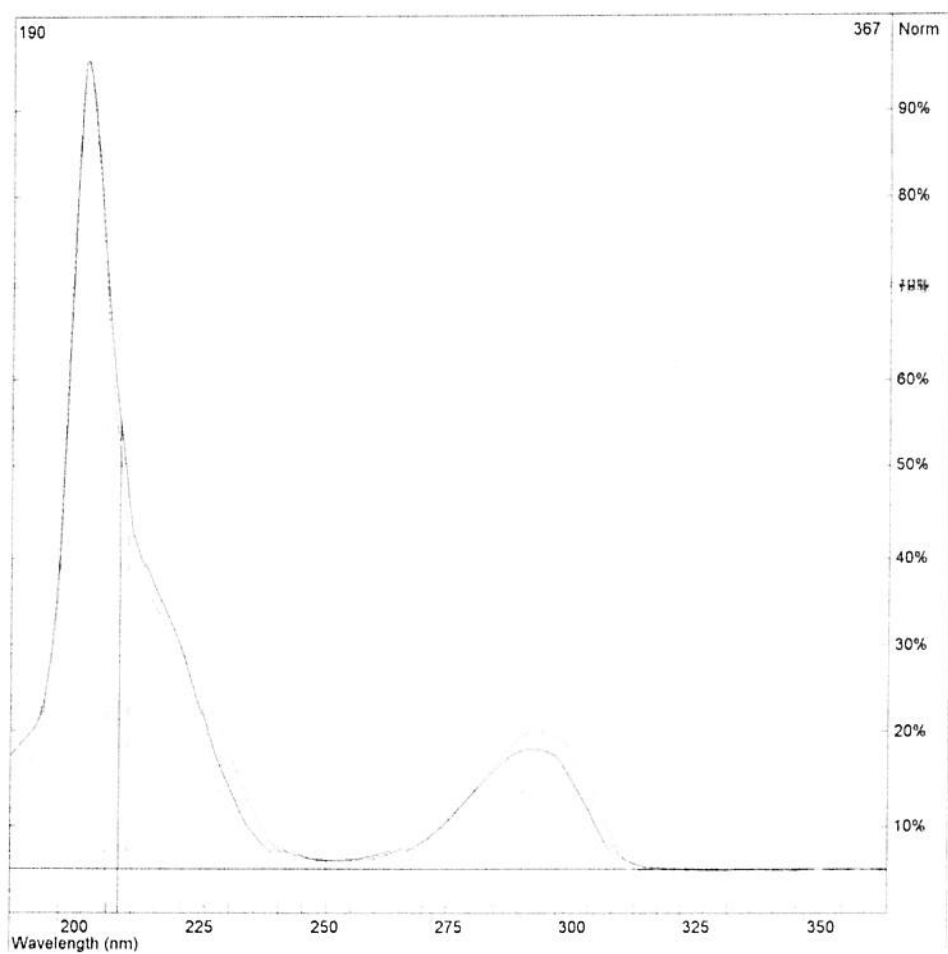


Figura 68 – Arranjo de Diodos da Castanha de Burití

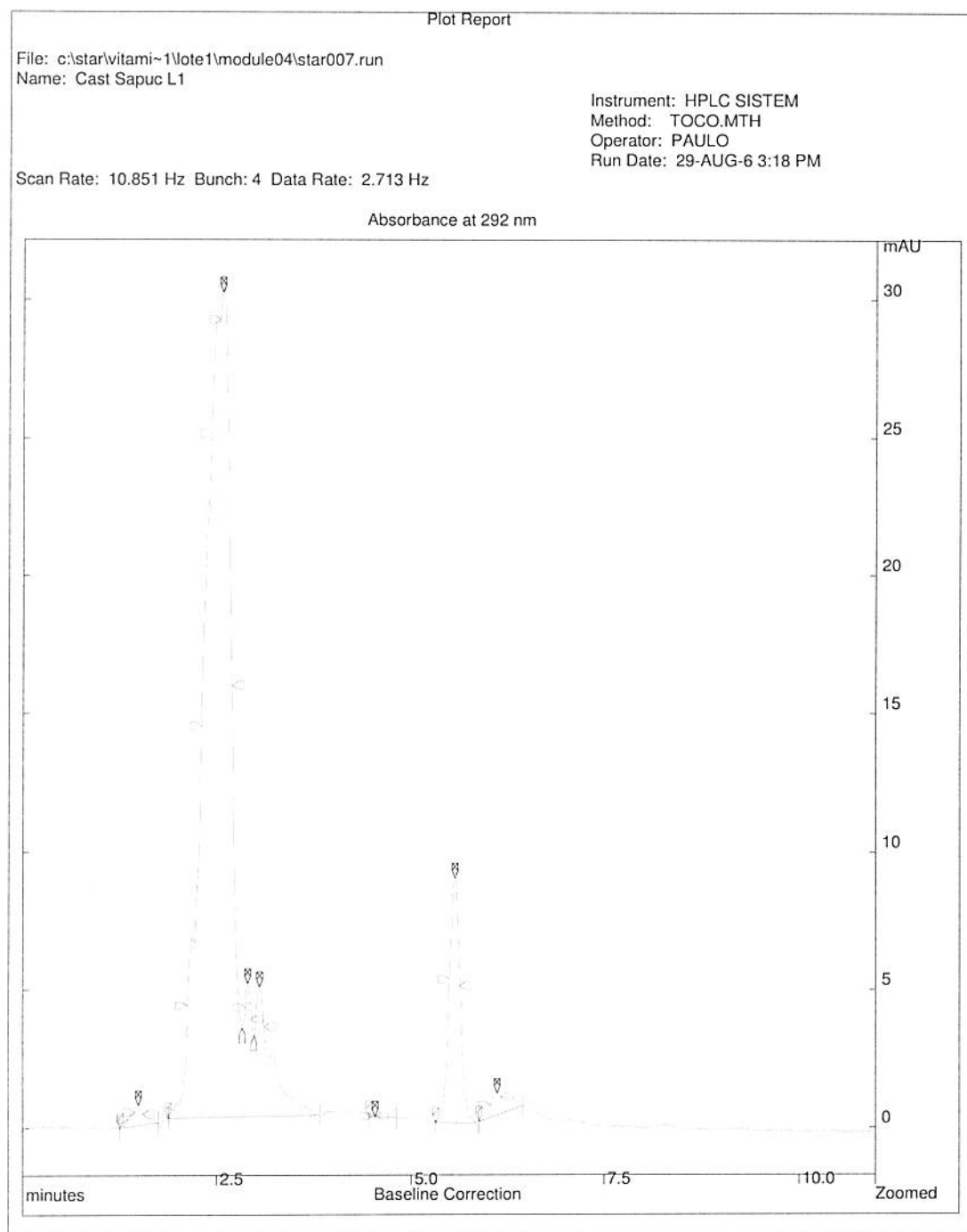


Figura 69 A – Perfil Cromatográfico de UV de um pico de tocoferol da Castanha de Sapucaia

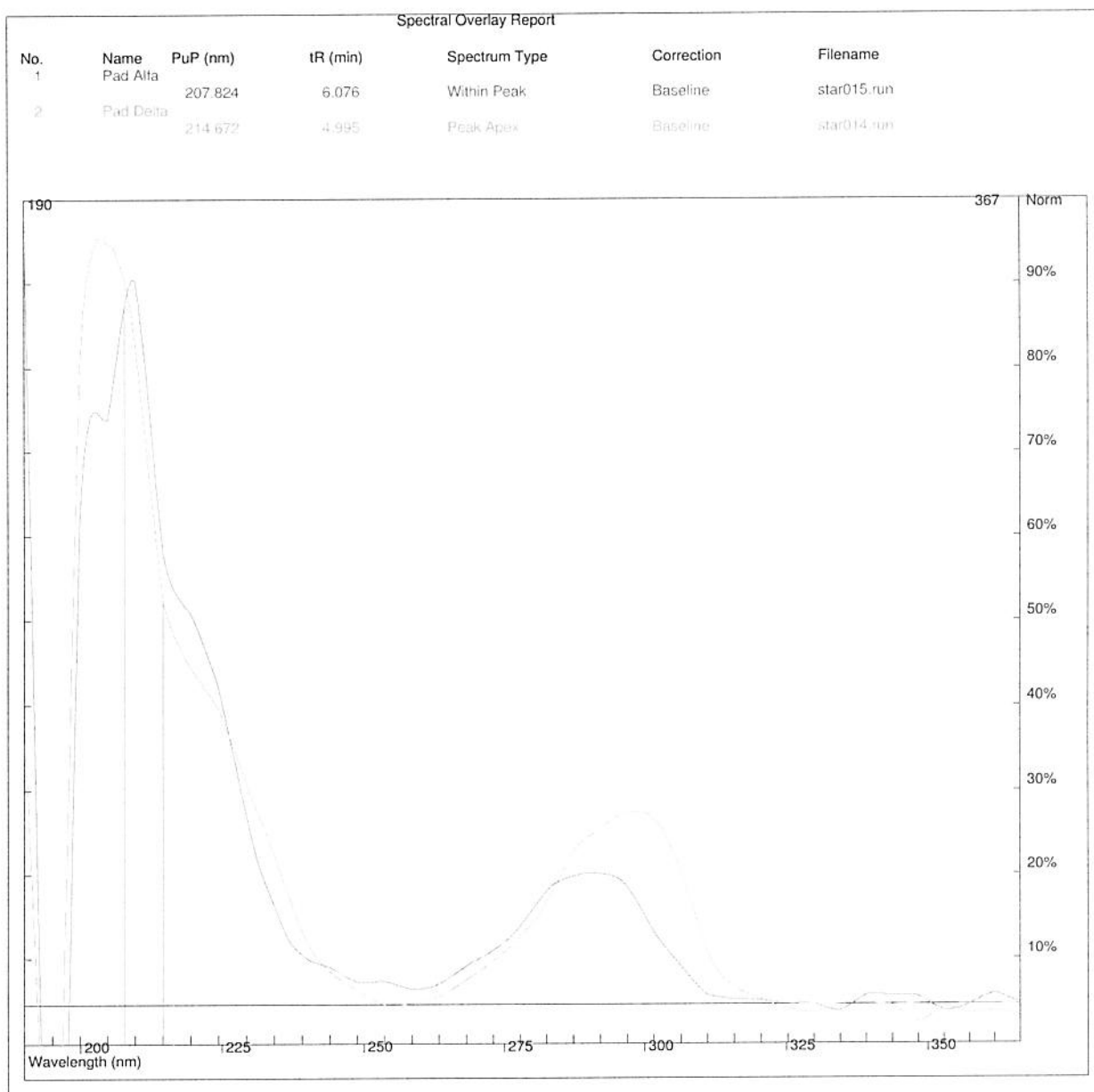


Figura 69 B – Espectro de Arranjo de Diodos do pico de tocoferol da Castanha de Sapucaia

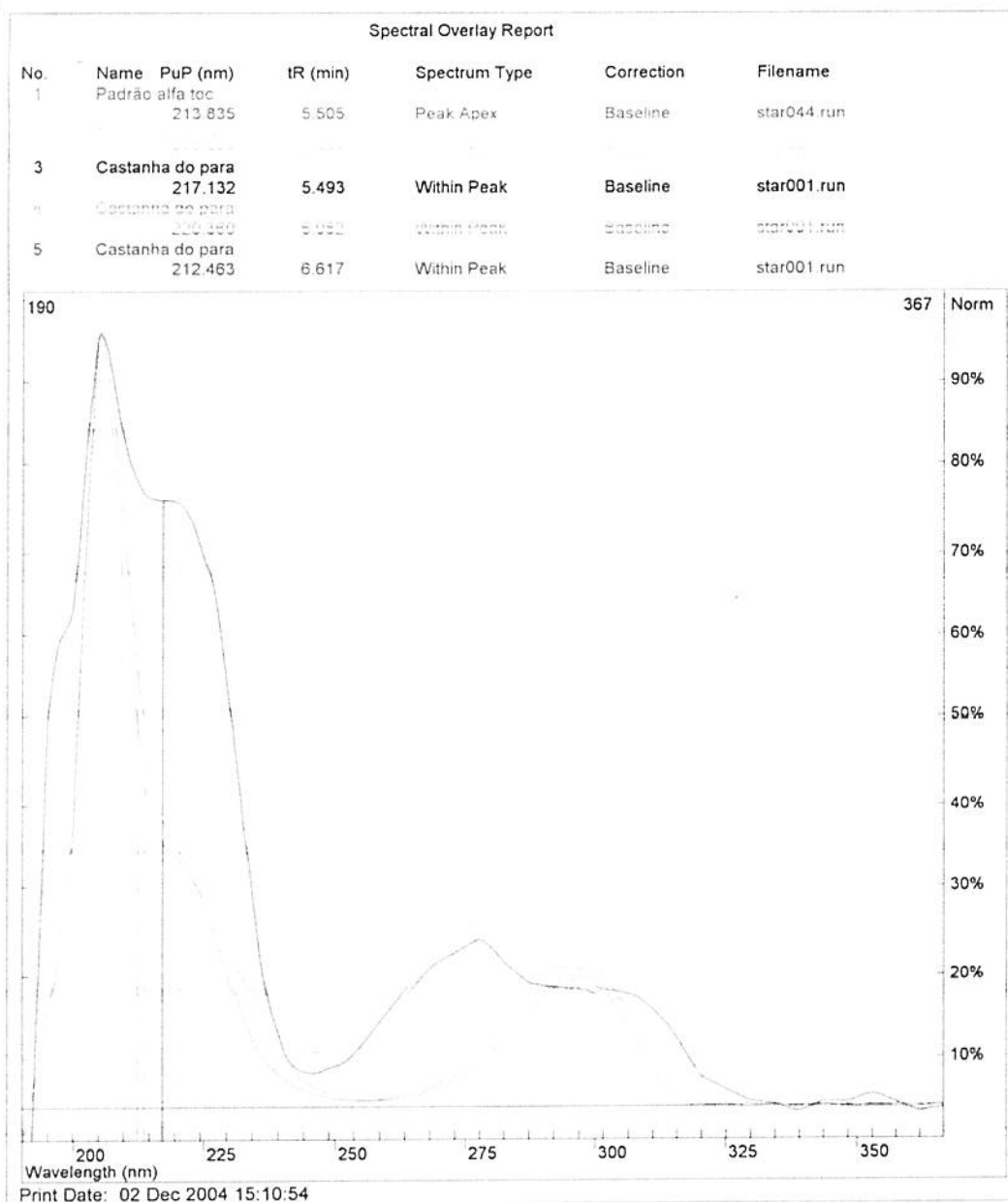


Figura 70 – Arranjo de Diodos da Castanha do Brasil (ou do Pará)

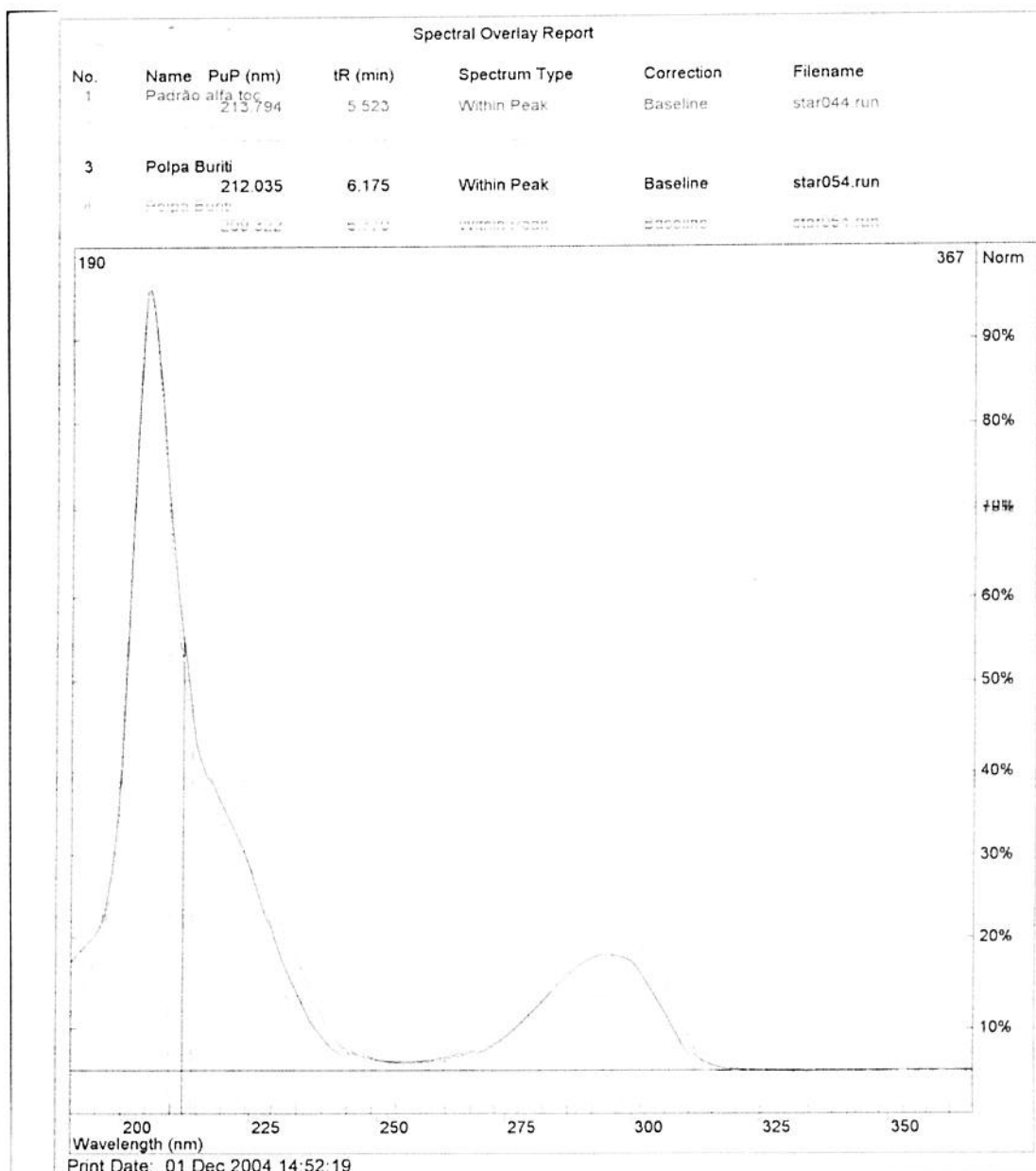


Figura 71 – Arranjo de Diodos da Polpa de Buriti

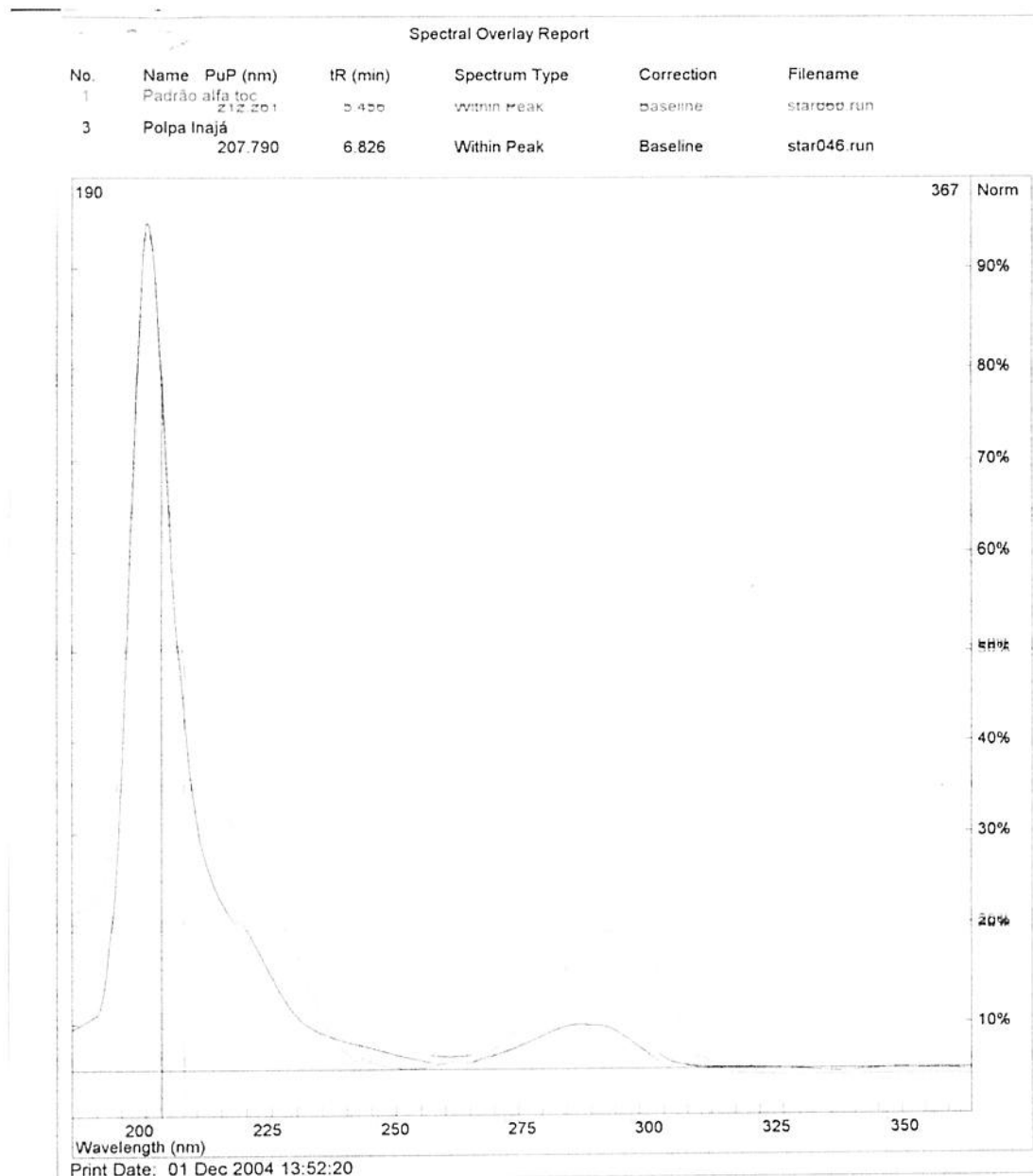


Figura 72 A – Arranjo de Diodos para o alfa tocoferol da Polpa de Inajá

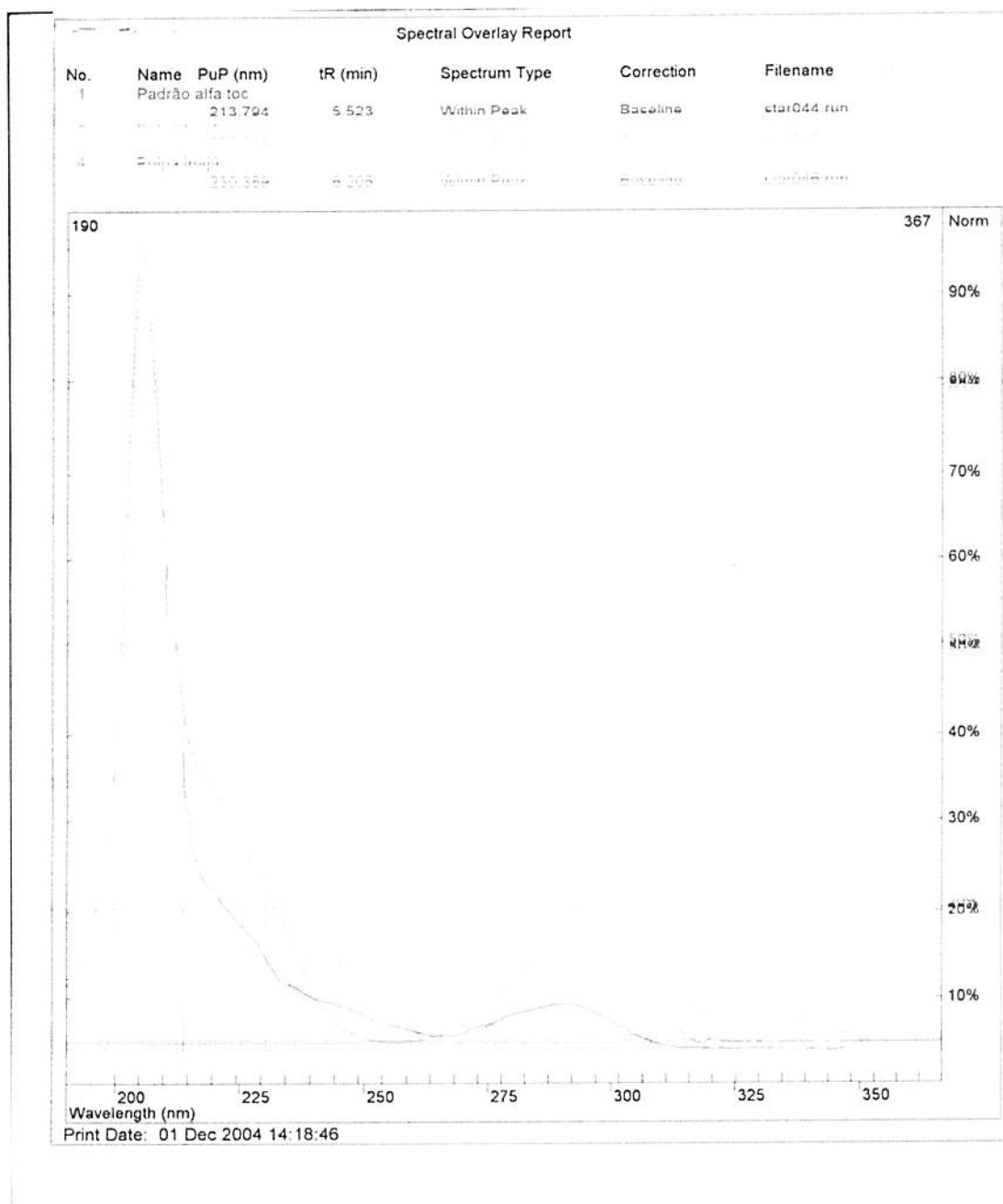


Figura 72 B – Arranjo de Diodos para o gama tocoferol da Polpa de Inajá