

M. H. Silva Bentes (*)
H. Serruya (*)
G. N. Rocha Filho (*)
R. L. Oliveira Godoy (**)
J. A. Silva Cabral (**)
J. G. Soares Maia (**)

RESUMO

A análise comparativa das sementes de bacuri e bacuripari mostrou, com respeito à gordura, diferenças na composição quantitativa de seus ácidos graxos (ácidos palmítico 44,2:42,3, palmitoleico 13,2:1,0, esteárico 2,3:4,6, oleico 37,8:39,9 e linoleico 2,5: 12,2; %:%, respectivamente), além da presença de tripalmitina nos extrativos graxos das sementes de bacuri, em apreciável quantidade (10%). Estas gorduras, em especial a do bacuri, podem ser indicadas como fontes alternativas à indústria.

INTRODUÇÃO

O bacuri (*Platonia insignis* Mart.) e o bacuripari (*Rheedia acuminata* Planch. et Tr.), da família das Gutíferas, encontram-se em estado silvestre na região amazônica, estendendo-se ao Maranhão, Goiás e Mato Grosso. Seu centro de dispersão é, entretanto, o estado do Pará, ocorrendo em quase todos os municípios, em áreas mais ou menos descampadas ou de vegetação baixa. Proliferam com muita facilidade, tanto de sementes abandonadas como de brotações de raízes. Florescem regularmente entre junho e julho. A queda dos frutos tem início em dezembro, prolongando-se até maio do ano seguinte. São comercializados nos mercados de Belém e em municípios próximos (Cavalcante, 1976).

O endocarpo carnoso do fruto do bacuri possui um sabor ácido peculiar que o torna apreciadíssimo para o consumo *in natura* ou sob a forma de compotas, doces, sucos, sorvetes e licores. O preparo e consumo destes produtos é praticamente restrito à Amazônia. Sua exportação para fora do país e, mesmo para outras regiões do Brasil, verifica-se ainda na forma quase artesanal.

(*) Centro de Ciências Exatas e Naturais, Departamento de Química, UPPa, Belém - PA.

(**) Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA, Departamento de Produtos Naturais, CNPq, Manaus - AM.

Análise do endocarpo do bacuri, por cromatografia líquida de alta pressão em fase reversa, evidenciou a presença de vitamina C (1,3 mg/100mg) e vitamina E (0,3mg/100mg). No endocarpo do bacuripari foi possível detectar-se somente vitamina C (1,6 gm/100 gm) (Marx & Maia, 1983).

Como as sementes de bacuri e, por extensão, as de bacuripari constituem-se em refugo após a separação do endocarpo do fruto, propôs-se analisar o conteúdo graxo deste material, com vistas ao aproveitamento integral dos frutos dessas espécies.

PARTE EXPERIMENTAL

Isolamento dos constituintes

Dois lotes de frutos maduros de bacuri e bacuripari foram trabalhados isoladamente. Aqueles coletados no Campus do Museu Paraense Emílio Goeldi foram submetidos a pré-tratamento no IMPA. Os frutos adquiridos nos mercados de Belém foram tratados na UFPA. As sementes de bacuri (100 g) e bacuripari (100 g) foram secas em estufa a 55°C, até peso constante, operação em que perderam, respectivamente, 28 e 30% de água. Estas foram trituradas e extraídas exaustivamente com n-hexano, em aparelho tipo soxhlet. Após concentração do n-hexano em evaporador rotativo a pressão reduzida, obteve-se um material graxo correspondente aos extrativos do bacuri (46g, 65%) e outro aos do bacuripari (11g, 15,5%). O extrato n-hexânico do bacuri, de consistência oleosa, mantido a temperatura ambiente durante alguns dias, levou a precipitação de um material branco, amorfo, o qual foi separado, parcialmente, por filtração. Este foi purificado através de lavagens sucessivas com acetona, devido sua insolubilidade neste solvente e, posteriormente, recriсталizado em éter etílico fornecendo um sólido branco (7,3 g, 10%) de ponto de fusão 62-64°C, identificado como sendo o lipídio tripalmitina. O extrato n-hexânico do bacuripari apresentou consistência oleosa inalterada.

Hidrólise e Esterificação

Separadamente, as gorduras de bacuri (5 g) e bacuripari (5 g) foram tratadas com uma solução 10% de KOH (7 ml) em etanol + éter etílico (3:1, v/v) (50 ml). As misturas foram aquecidas em banho-maria durante duas horas. Após resfriamento adicionou-se água às soluções, procurando estabelecer uma relação igual de água: etanol, a fim de garantir uma completa extração das partes insaponificáveis. Em seguida, as misturas foram extraídas com éter de petróleo (75 ml), por duas vezes. As soluções em éter de petróleo contendo os insaponificáveis foram lavadas com água, secas com Na₂SO₄ anidro e destiladas em evaporador rotativo a pressão reduzida, para eliminar o solvente. Obteve-se respectivamente 0,6 g (12%) de constituintes insaponificáveis da gordura de bacuri e 0,4g (8%) daqueles da gordura de bacuripari. As soluções hidro-alcoólicas contendo os sais de potássio dos ácidos graxos, foram tratadas com solução aquosa 1,5N de HCl, até alcançar pH 5,5 e, em seguida, extraídas com éter de petróleo (75 ml). As soluções em éter de petróleo contendo os saponificáveis foram lavadas com água, secas com Na₂SO₄ anidro e, destiladas em evaporador rotativo a pressão reduzida, para eliminar o solvente. Obteve-se,

respectivamente, 4,1 g (82%) e 4,3 g (86%) da mistura de ácidos graxos liberados do bacuri e do bacuripari (Hammarstrand, 1966). Uma alíquota de 100 mg de cada uma destas misturas foram tratadas, separadamente, com 3 ml de MeOH + BF₃ (10%). Estas soluções foram aquecidas em banho-maria durante dois minutos. Em seguida, foram diluídas com água (20 ml) e extraídas com éter de petróleo (30 ml), individualmente. As soluções em éter de petróleo foram lavadas com água, secas com Na₂SO₄ anidro e o solvente eliminado por destilação até pequeno volume e, em seguida, à temperatura ambiente.

Análise Cromatográfica

Os ésteres metílicos obtidos dos ácidos graxos liberados das sementes de bacuri e bacuripari foram submetidos a análise em: (1) um cromatógrafo gás-líquido Carlo Erba, com ionização de chama, usando uma coluna capilar de sílica de 30m x 0,25mm, contendo um filme de 0,25µm de SE-54. Hidrogênio foi usado como gás de arraste, ajustado para fornecer uma velocidade linear de 33cm/seg (medido a 150°C) e uma relação 20:1. Injeção tipo "splitless" de 2µl de uma solução 1:1000 em n-hexano foi seguida de uma espera de 30seg depois de purgar o solvente. A injeção foi feita com a temperatura de forno a 50°C. Após 3min iniciais, a temperatura foi programada para 6°C/min até atingir 270°C; (2) um sistema de cromatografia de gás acoplado à espectrometria de massa (CG/EM), modelo Finnigan 4021, com computador INCOS. O CG foi equipado com uma idêntica coluna capilar de sílica de 30m x 0,25mm (SE-54). O tipo de injeção e o programa da temperatura do forno foram os mesmos, com exceção do gradiente de 4°C/min usado. O EM trabalhou por impacto eletrônico a 70eV. O filtro do quadrupolo varreu de 34 a 434 daltons, a cada segundo, e os espectros obtidos foram armazenados em disco para posterior aquisição.

Tripalmitina

Sólido amorfo, p.f. 62-64°C (éter etílico) [lit. "The Merck Index Ed. 1976, 66°C].
 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$: 2960, 2920, 2850, 1735, 1470, 1410, 1385, 1280, 1260, 1240, 1220, 1195, 1175, 1110 e 730. RMN^1H (60 Mhz, CCl₄, δ): 0,90 [s, -CH₃], 1,30 [s, -(CH₂)_n-], 2,24 [t, -OCOCH₂(CH₂)_n-], 4,10 [m, -CH₂OCO-] e 5,20 [m, CH-OCO-] [lit. Bhacca et al., 1962]. EM: 806 (0%) (M⁺); m/z (%) 551 (4) 296 (22), 255 (100), 239 (41), 211 (16), 41 (12).

RESULTADOS E CONCLUSÕES

A Tabela 1 mostra a composição percentual da mistura de ácidos graxos encontrados na fração oleosa das sementes de bacuri e bacuripari. Os ácidos graxos detectados foram os mesmos, variando exclusivamente o valor percentual de cada um, nas respectivas misturas.

A Tabela 2 assinala que a uma série de constantes físicas e químicas comparáveis, unem-se outras diferenciadoras, baseadas na composição química (Tabela 1). Estas eventuais diferenças não podem ser atribuídas a fatores climáticos (Berbert & Alvim, 1972), uma vez que as sementes de bacuri e bacuripari analisadas foram obtidas na mesma região.

Tabela 1. Composição percentual da mistura de ácidos graxos liberados das sementes do bacuri e bacuripari.

| Ácidos graxos | | Bacuri | Bacuripari |
|---------------|-------|--------|------------|
| Palmítico | C16/0 | 44,2 | 42,3 |
| Palmitolêico | C16/1 | 13,2 | 1,0 |
| Esteárico | C18/0 | 2,3 | 4,6 |
| Olêico | C18/1 | 37,8 | 39,9 |
| Linolêico | C18/2 | 2,5 | 12,2 |

Tabela 2. Constantes físicas e químicas da fração oleosa das sementes do bacuri e bacuripari.

| Constantes | Bacuri | Bacuripari |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| Densidade específica | 0,896 ¹ | 1,004 ² |
| Índice de refração | 1,4570 ¹ | 1,4830 ¹ |
| Índice de acidez | 14,1 | 14,3 |
| Índice de saponificação | 205,1 | 212,4 |
| Índice de iodo | 47,0 | 87,0 |
| Índice de matéria insaponificável | 26,4 | 18,4 |

1 - obtido a 40°C

2 - obtido a 65°C

O sólido branco precipitado da fração oleosa do bacuri (10%) apresentou uma faixa de ponto de fusão (62-64°C) muito próximo daquela descrita na literatura para o lipídio tripalmitina (Merck Index, 1976). Hidrólise e esterificação do material puro, conforme técnicas descritas na parte experimental e, posterior análise por cromatografia gás-líquido, permitiram identificá-lo como sendo o éster metílico do ácido palmítico (Bonelli, 1968). Os dados espectrométricos (IV, RMN¹H e massa) obtidos para a tripalmitina confirmaram a sua identificação.

A composição da gordura das sementes do bacuri assemelha-se à de outras, excepcionalmente ricas em ácidos palmítico e olêico, em que pese o alto rendimento obtido que foi de 63%, podendo ser indicada sua utilização como gordura vegetal. O elevado percentual de ácido palmítico nas gorduras de bacuri e bacuripari, constitui-se um fato inusitado na família das Gutíferas (Eckey, 1954).

SUMMARY

The comparative analysis of the seeds of bacuri and bacuripari show, with respects to the fat content, differences in the quantitative composition of their fatty acids (palmitic 44,2:42,3, palmitoleic 13,2:1,0, stearic 2,3:4,6, oleic 37,8:39,9 and linoleic acids 2,5:12,2; %:%, respectively), and the fact that tripalmitin is present in the fatty extracts of bacuri seeds, in appreciable quantities (10%). These fats, especially from bacuri seeds, can be recommended as alternative sources for industry.

Referências bibliográficas

- Bhacca, N. S.; Johnson, L. F.; Shoolery, J. N. - 1962. **High resolution NMR spectra catalog**. California, Varian Associates, espectro (368).
- Berbert, P. R. F. & Alvim, P. de T. - 1972. Fatores que afetam o índice de iodo na manteiga do cacau no Brasil. *Theobroma*, 2(1): 3-14.
- Bonelli, E. J. - 1968. **Lipid analysis by gas chromatography - Applications laboratory**. California, Varian Aerography, p. 1-8.
- Cavalcante, P. B. - 1976. **Frutas comestíveis da Amazônia**. 2. ed. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi.
- Eckey, E. M. - 1954. **Vegetable fats and oils**. New York, Reinhold Published p.689-691.
- Hammarstrand, K. - 1966. **Gas chromatographic analysis of fatty acids**. California, Varian Aerography, 1-16.
- Marx, F. & Maia, J. G. S. - 1983. Vitamins in fruits and vegetables of the Amazon. 1. Methods for the determination of β -carotene, tocopherol and ascorbic acid with high performance liquid chromatography (HPLC). *Acta Amazonica*, 13(5-6): 823-830.
- The Merck Index - 1976. **An encyclopedia of chemicals and drugs**. 9. ed. New Jersey. p. 9405.

(Aceito para publicação em 27.II.1986)