

Atividade antioxidante de frutas do cerrado

Antioxidant activity of cerrado fruits

Roberta ROESLER^{1*}, Luciana Gomes MALTA¹, Luciana Cristina CARRASCO¹,
Roseane Barata HOLANDA¹, Clélia Alves Socorro SOUSA², Glaucia Maria PASTORE¹

Resumo

Annona crassiflora (araticum), *Solanum lycocarpum* (lobeira), *Eugenia dysenterica* (cagaita), *Caryocar brasiliense* (pequi) e *Swartzia langsdorffii* (banha de galinha) são frutas do bioma cerrado, conhecidas e consumidas principalmente por populações nativas dessa região. Nesse estudo, as diferentes frações dos frutos acima descritos (polpa, semente e casca) foram avaliadas por meio de extratos aquosos e etanólicos. Alguns extratos mostraram altíssimos conteúdos de compostos fenólicos e foram escolhidos para avaliação do potencial em seqüestrar radicais livres por meio do modelo 2,2 difenil-1-picril hidrazil (DPPH). Os melhores resultados foram: extrato aquoso e etanólico de casca de pequi (IC₅₀ igual a 9,44 e 17,98 µg.mL⁻¹ respectivamente), extrato etanólico de sementes de cagaita (IC₅₀ igual a 14,15 µg.mL⁻¹), extrato etanólico de sementes e casca de araticum (IC₅₀ igual a 30,97 e 49,18 µg.mL⁻¹, respectivamente). Este é o primeiro estudo que avalia o potencial em seqüestrar radicais livres de frações de frutas do cerrado. Os resultados indicam que os extratos possuem grande potencial antioxidante e estudos adicionais são necessários para avaliar essa propriedade dos extratos como uma aplicação sustentável dos recursos do cerrado nos setores farmacêuticos, cosméticos e nutricionais.

Palavras-chave: frutas tropicais; cerrado; atividade antioxidante; DPPH; fenóis.

Abstract

Annona crassiflora (araticum), *Solanum lycocarpum* (lobeira), *Eugenia dysenterica* (cagaita), *Caryocar brasiliense* (pequi) and *Swartzia langsdorffii* (banha de galinha) are tropical fruits consumed mainly by native people in the Brazilian Cerrado (second biggest biome of Brazil). In this study, pulp, seed and peel of the fruits were extracted using ethanol and water. Some of the extracts showed a high content of total phenols and were screened for their potential as antioxidants using the in vitro model 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). The best results were found for aqueous and ethanolic extracts of pequi peel (IC₅₀ of 9,44 and 17,98 µg.mL⁻¹ respectively), ethanolic extract of cagaita seeds (IC₅₀ of 14,15 µg.mL⁻¹), ethanolic extract of araticum seeds and peel (IC₅₀ of 30,97 and 49,18 µg.mL⁻¹ respectively). This is the first report on the antioxidant properties of the extracts of cerrado fruit fractions. Owing to these properties, studies can be further extended to use them for possible applications as natural antioxidant for cosmetics, supplements and functional ingredients for food products as well as being able to represent a sustainable application of the natural sources in the Brazilian bioma cerrado.

Keywords: tropical fruits; cerrado; antioxidant activity; DPPH; phenols.

1 Introdução

A oxidação é um processo metabólico que leva à produção de energia necessária para as atividades essenciais das células. Entretanto, o metabolismo do oxigênio nas células vivas também leva à produção de radicais^{1,27}. Oxidantes são compostos produzidos pelo metabolismo normal do corpo e, se não controlados, podem provocar danos extensivos. O stress oxidativo tem sido associado ao desenvolvimento de muitas doenças crônicas e degenerativas, incluindo o câncer, doenças cardíacas, doenças degenerativas como Alzheimer, bem como está envolvido no processo de envelhecimento^{4,5,12,14,22,35}. O balanço entre o stress oxidativo e as funções antioxidantes dos organismos vivos parece ter um papel na carcinogênese^{43,44}. Estudos clínicos e epidemiológicos têm mostrado evidências de que antioxidantes fenólicos de cereais, frutas e vegetais são os principais fatores que contribuem para a baixa e significativa redução da incidência de doenças crônicas e degenerativas encontradas em populações cujas dietas são altas na ingestão desses alimentos³⁶. Desta forma, a importância da pesquisa

por antioxidantes naturais tem aumentado muito nos últimos anos¹⁷. Compostos típicos que possuem atividade antioxidante incluem a classe de fenóis, ácidos fenólicos e seus derivados, flavonóides, tocoferóis, fosfolipídios, aminoácidos, ácido fólico, ácido ascórbico, pigmentos e esteróis. Antioxidantes fenólicos são antioxidantes primários que agem como terminais para os radicais livres⁴². O Cerrado que ocupa 25% do território brasileiro é o segundo maior bioma da América do Sul, perdendo em tamanho somente para a Floresta Amazônica²⁹. Sua flora riquíssima só agora começa a ser conhecida, existindo cerca de 1000 espécies de árvores, 3000 espécies de ervas ou arbustos e quase 500 trepadeiras²⁸. Nos últimos 30 anos, a progressiva mecanização da lavoura e a facilidade de limpar e adubar a terra tem contribuindo para uma devastação acelerada de vegetação nativa e estima-se que cerca de 40% do bioma já tenha sido desmatado³¹.

O primeiro grupo de frutas escolhido para avaliação da atividade antioxidante engloba cinco frutas típicas do cerrado: *Annona crassiflora* (araticum), *Solanum lycocarpum* (lobeira), *Eugenia dysenterica* (cagaita), *Caryocar brasiliense* (pequi) e *Swartzia langsdorffii* (banha de galinha).

Os frutos do araticum, também conhecidos como marolo, pertencem à família das Annonaceae e são coletados entre fevereiro e março. Os frutos são utilizados na alimentação e são muito apreciados por sua polpa doce, amarelada e de aroma bastante forte. As sementes possuem ação contra afecções pa-

Recebido para publicação em 5/12/2005

Aceito para publicação em 24/1/2007 (001645)

¹ Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Av. Monteiro Lobato, 80, Barão Geraldo, CP 6121, CEP 13083-862, Campinas - SP, Brasil,

E-mail: roesler@fea.unicamp.br

² Departamento de Engenharia, Universidade Católica de Goiás, Goiânia - GO, Brasil

*A quem a correspondência deve ser enviada

rasitárias do couro cabeludo. Na medicina popular, a infusão das folhas e das sementes pulverizadas serve para combater a diarreia e induzir a menstruação^{2,23,37}.

A banha de galinha, também conhecida por banana de papagaio e pacová-de-macaco, é da família das leguminosae (*Swartzia langsdorffii* Radlk.) e seus frutos são coletados de agosto a outubro. A árvore de banha de galinha é pequena e notável pelos frutos muito grandes (tamanho de uma manga comum) com arilos polposos, cor de laranja, de sabor e cheiro repugnantes ao homem, porém muito apreciados pelas antas^{10,37}. Apesar de a polpa deste fruto ser tradicionalmente consumida por populações tradicionais, poucos relatos são encontrados sobre essa fruta visualmente muito intrigante. Somente a atividade contra moluscos, principalmente no controle de esquistossomose, foi reportada na Tanzânia por um fruto da família das Swartzia⁹. Recentemente, a *Swartzia langsdorffii* também demonstrou atividade contra *B. glabrata*, importante intermediário hospedeiro do esquistossomo²⁴.

A cagaita (*Eugenia dysenterica*) ocorre no cerrado ou cerradão e frutifica entre outubro e dezembro³⁷. O uso alimentar é bastante difundido na região, sendo consumido ao natural, apenas com algumas precauções em relação à quantidade ingerida, uma vez que pode tornar-se laxante, principalmente quando fermentados ao sol. Quanto ao seu uso medicinal, além do efeito purgativo dos frutos, a garrafada das folhas produz efeitos contrários, anti-diarréicos, é também utilizada para combater problemas cardíacos².

A lobeira (*Solanum lycocarpum*) também conhecida como fruto do lobo ocorre no cerrado, cerradão e campo sujo, sendo seus frutos produzidos de julho a janeiro³⁷. Os frutos da lobeira são comestíveis e reputados como medicinais. A polpa é enjoativa, possui cheiro muito ativo e penetrante e contém alcalóides de natureza pouco conhecida. A infusão da raiz da lobeira é usada contra hepatite e o xarope dos frutos, contra asma. Um pó branco extraído do fruto verde é também utilizado para combater diabetes. Os frutos verdes contêm solasodina, substância química precursora de esteróides^{2,23}.

O pequi (*Caryocar brasiliense*) assim como o piquiá (*Caryocar villosum*) ocorre no cerrado, cerradão e mata calcária, sendo seus frutos produzidos de outubro a março³⁷. A polpa do pequi contém uma boa quantidade de óleo comestível e é rico em vitamina A e proteínas, transformando-se em importante complemento alimentar. A amêndoa do pequi, pela alta quantidade de óleo que contém e por suas características químicas, pode ser também utilizada com vantagem na indústria de cosmética para a produção de sabonetes e cremes. Ambos os frutos de pequi e piquiá possuem a mesma característica, sendo que a grande e notável diferença entre as duas espécies reside no tamanho da planta como um todo³⁸. O pequi é bastante apreciado nas regiões onde ocorre e o uso alimentar é bastante difundido. O arroz, feijão e a galinha cozida com pequi são pratos fortes da culinária regional; o licor de pequi tem fama nacional; e há também boa variedade de receitas de doces aromatizados com seu sabor². Como uso medicinal, o óleo da polpa tem efeito tonificante, sendo usado contra bronquites, gripes e resfriados e no controle de tumores. O chá das folhas é tido como regulador do fluxo menstrual².

O objetivo do presente trabalho foi selecionar um grupo de frutas típicas do cerrado (araticum, banha de galinha, cagaita, lobeira e pequi), preparar extratos aquosos e etanólicos das diferentes frações das frutas (polpa, semente e casca), quantificar o total de compostos fenólicos e avaliar a capacidade de seqüestrar radicais livres, ou seja, o potencial antioxidante por meio de modelo "in vitro" 2,2 difenil-1-picril hidrazil radical (DPPH).

Espera-se que os resultados do trabalho em questão proporcionem o desenvolvimento social, econômico e ambiental do cerrado por meio da valorização de frutas nativas da região, gerando renda para as populações locais e a proteção ambiental por meio da redução de áreas destinadas a pastagens e plantio de oleaginosas.

2 Material e métodos

2.1 Matérias-primas

As frutas foram obtidas da Fazenda Erlow, Km 07, BR 070, Goiânia, Brasil, transportadas para a Universidade Estadual de Campinas e armazenadas a 5 °C até o preparo dos extratos, período não superior a 02 meses.

2.2 Extração aquosa

As frutas foram separadas em sementes, polpas e cascas e homogeneizadas por aproximadamente 20 minutos com água destilada na proporção de 1:3 (m.m⁻¹) fruta:água. O material foi filtrado em gazes e o resíduo foi reextraído com água nas mesmas condições. O material filtrado, bem como o material retido no filtro, foi liofilizado a -18 °C a 13,3 Pa. Os extratos liofilizados foram armazenados em frascos âmbar a -18 °C até sua utilização.

2.3 Extração etanólica

As frutas foram separadas em sementes, polpas e cascas e o material resultante foi utilizado para extração com solução aquosa de etanol (5:95, v.v⁻¹, água:etanol) na proporção de 1:3 (m.m⁻¹) fruta: solução de etanol. O material foi filtrado em gazes e o resíduo foi reextraído nas mesmas condições. Os materiais obtidos, resíduo e extrato etanólico, foram colocados em rota- evaporador a 40 °C, sendo que o extrato concentrado e o resíduo obtidos foram liofilizados a -18 °C a 13,3 Pa e armazenado em frascos âmbar a -18 °C até sua utilização.

2.4 Determinação dos macronutrientes

O conteúdo de água, cinzas, proteínas, açúcares totais e lipídios foi determinado segundo a Associação Analítica de Química (AOAC): Official Methods of Analysis. Washington (USA) 1998.

2.5 Ensaio de determinação de fenóis totais

A quantificação de compostos fenólicos foi realizada por Folin-Ciocalteu, método que envolve a redução do reagente pelos compostos fenólicos das amostras com concomitante forma-

ção de um complexo azul cuja intensidade aumenta linearmente a 760 nm, conforme descrito por SWAIN e HILLIS⁴¹. Os extratos aquosos e etanólicos foram dissolvidos em metanol, a fim de se obter uma concentração de 0,5 mg.sólidos.mL⁻¹, e analisados utilizando-se o reagente de Folin-Ciocalteu. A quantidade total de fenóis de cada extrato foi quantificada por meio de uma curva padrão preparada com ácido gálico e expresso como equivalentes de ácido gálico (GAE). Para a reação calorimétrica, uma alíquota de 0,5 mL da solução metanólica de extrato (concentração 0,5 mg.sólidos.mL⁻¹) foi adicionada de 2,5 mL de solução aquosa do reativo Folin-Ciocalteu a 10% e 2,0 mL de carbonato de sódio a 7,5%. A mistura foi incubada por 5 minutos em banho-maria a 50 °C e, posteriormente, a absorbância foi medida usando-se branco como referência. A quantificação dos compostos fenólicos nos extratos de frutas foi realizada em triplicata.

2.6 Determinação da capacidade de seqüestrar radicais livres

O radical estável 2,2-difenil-1-picril hidrazil (DPPH[•]) tem sido amplamente utilizado para avaliar a capacidade de antioxidantes naturais em seqüestrar radicais livres^{8,11,34}. A partir dos extratos aquosos e etanólicos, soluções etanólicas com diferentes concentrações foram preparadas pela adição de 1000 µL de DPPH (0,004% m.v⁻¹), e o volume final foi ajustado para 1200 µL com etanol. A concentração final dos extratos nas cubetas foi de 1,0 µg.mL⁻¹ a 2000,0 µg.mL⁻¹. Cada amostra foi incubada 30 minutos à temperatura ambiente no escuro. O mesmo procedimento foi adotado para o ácido gálico e para o extrato comercial de alecrim, para efeito comparativo. O controle foi preparado conforme procedimento acima, sem adição de extrato, e etanol foi utilizado para correção da linha de base. A solução de DPPH[•] foi preparada diariamente e estocada em frascos cobertos com folhas de alumínio, mantidas no escuro a 4 °C até o momento das determinações. O percentual de decréscimo na absorbância foi medido para cada concentração e a capacidade de seqüestrar radicais livres foi calculada com base no decréscimo da absorbância observada. Mudanças na absorbância da amostra foram acompanhadas a 517 nm. A capacidade de seqüestrar radical

livre foi expressa como percentual de inibição de oxidação do radical e calculado conforme fórmula abaixo⁴⁷:

$$\% \text{ Inibição} = ((A_{\text{DPPH}} - A_{\text{Extr}}) / A_{\text{DPPH}}) * 100 \quad (1)$$

Onde A_{DPPH} é a absorbância da solução de DPPH[•] e A_{Extr} é a absorbância da amostra em solução. A_{Extr} foi calculado com base na diferença da absorbância da solução de amostra em teste com seu branco. O valor de IC₅₀ é definido com a concentração final em µg.mL⁻¹ do extrato seco presente na cubeta, requerido para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50%.

3 Resultados e discussões

3.1 Determinação do percentual das frações (semente, polpa e casca) e dos macronutrientes

A determinação centesimal das diferentes frações das frutas e dos principais macronutrientes segue na Tabela 1. Os dados obtidos permitem afirmar que as polpas e cascas das frutas estudadas são basicamente constituídas de açúcares e água, enquanto as sementes são ricas em nutrientes como proteínas e lipídios. Em relação aos constituintes nutricionais, destacam-se as sementes de araticum que representam 13% (m.m⁻¹) do fruto e possuem alto teor de óleo, 15,1% (m.m⁻¹), e proteínas, 10,4% (m.m⁻¹). Estudos previamente realizados sugerem o uso do óleo de sementes de araticum como óleo de fritura, por conter alta quantidade de ácidos graxos insaturados, 84,0%, sendo 50% de ácido oléico e 34% de ácido linoléico⁴⁸. Essa fração do araticum é usualmente descartada durante o consumo, sendo utilizada apenas a polpa, que representa aproximadamente 53% (m.m⁻¹). As sementes do araticum são descritas pela medicina tradicional como agentes contra diarreias e para afecções do couro cabeludo. Destacam-se, ainda, as cascas de banha de galinha, que representam 73% (m.m⁻¹) do fruto e possuem 7,7% (m.m⁻¹) de proteínas; e as sementes de lobeira, que constituem apenas 3% (m.m⁻¹) do fruto, com 13,4% (m.m⁻¹) de proteínas e 3,7% de lipídios (m.m⁻¹). Em relação ao pequi, a fração mais importante (polpa e semente) representa 24,8% do fruto. Há uma vasta quantidade de dados referentes a esse fruto em relação a sua composição centesimal, composição

Tabela 1. Composição Centesimal, pH e acidez das frações (semente, polpa e casca) das frutas do Cerrado.

		Fração (%)	Proteínas (%m.m ⁻¹)	Lipídios (%m.m ⁻¹)	Cinzas (%m.m ⁻¹)	Umidade (%m.m ⁻¹)	Açúcares Totais (%m.m ⁻¹)	pH	Acidez (%m.m ⁻¹)
Banha	Polpa	15,8	3,77 ± 0,23	0,46 ± 0,15	0,54 ± 0,10	76,2170	34,04 ± 2,77	6,0	3,6 ± 0,14
	Casca	73,4	7,72 ± 0,23	0,29 ± 0,02	0,62 ± 0,29	82,9489	17,91 ± 3,31	5,4	1,9 ± 0,07
	Semente	10,9	2,67 ± 0,47	0,45 ± 0,05	0,93 ± 0,03	45,5832	18,41 ± 2,09	6,5	2,7 ± 0,10
Cagaita	Polpa + Casca	75,6	2,09 ± 0,48	0,32 ± 0,07	0,23 ± 0,04	89,7127	20,47 ± 0,59	2,8	26,4 ± 0,20
	Semente	24,4	4,42 ± 1,36	0,49 ± 0,11	0,75 ± 0,12	51,1452	17,84 ± 1,84	4,3	12,2 ± 0,14
Araticum	Polpa	55,7	1,80 ± 0,06	3,22 ± 0,73	0,77 ± 0,01	67,85 ± 0,59	19,05 ± 1,50	4,8	4,66 ± 0,22
	Casca	31,8	2,14 ± 0,40	0,75 ± 0,14	0,61 ± 0,02	57,88 ± 0,19	19,23 ± 1,11	4,7	2,96 ± 0,11
	Semente	12,5	9,61 ± 0,62	15,91 ± 0,04	1,14 ± 0,13	30,97 ± 1,67	20,14 ± 1,29	5,7	3,56 ± 0,10
Lobeira	Polpa	68,3	1,79 ± 0,44	0,40 ± 0,05	0,58 ± 0,23	74,7047	24,17 ± 1,41	4,2	8,5 ± 0,43
	Casca	29,1	2,51 ± 0,50	0,55 ± 0,12	0,61 ± 0,24	70,8425	30,40 ± 1,01	4,1	4,03 ± 0,43
	Semente	2,6	13,41 ± 0,50	3,73 ± 0,26	1,80 ± 1,01	36,1926	n.d.	5,7	5,4 ± 0,21
Pequi	Casca	75,2							
	Semente + Polpa	24,8				n.d. (1)			

Cada valor foi obtido por meio da média ± desvio padrão de pelo menos três replicatas; n.d. = não determinado; e (1) = priorização do material em função da baixa quantidade de amostra disponível para testes e alta quantidade de dados científicos já publicados.

graxa dos lipídios encontrados na polpa e amêndoa, bem como de vitaminas, minerais e componentes voláteis presentes no óleo essencial da polpa, conforme descrito por MARX et al.²⁶ e RODRIGUEZ-AMAYA³².

O mesocarpo (polpa) contém aproximadamente 76% de óleo na matéria seca, 3% de proteínas, 14% de fibras e 11% de outros carboidratos²⁶. O endocarpo (semente), por sua vez, contém aproximadamente 6,76% de carboidratos, 1,02% de proteínas e 10% de lipídios³⁷. Os dados acima confirmam a grande tradição da utilização desse fruto para consumo alimentar e para extração de óleo com fins industriais.

Quanto à acidez, destaca-se a fração polpa + casca da cagaita (26,4%) e suas sementes (12,1%) com pH de 2,8 e 4,3, respectivamente. A cagaita é descrita como uma fruta bastante suscetível à fermentação, quando exposta ao sol.

3.2 Determinação de fenóis totais

O método de Folin-Ciocalteu permite quantificar flavonóides, antocianinas e compostos fenólicos presentes nas amostras. A Tabela 2 demonstra a quantidade total de fenóis dos extratos provenientes de cada fração das diferentes frutas obtidas por extração aquosa e etanólica, bem como dos resíduos obtidos após a etapa de filtração e reextração. Os extratos que contêm maiores conteúdos de fenóis totais em ordem decrescente foram: extratos etanólico e aquoso de casca de pequi (209,37 e 208,42 g GAE.kg⁻¹, respectivamente), extrato etanólico de semente de araticum (136,99 g GAE.kg⁻¹), extrato etanólico de semente de cagaita (136,96 g GAE.kg⁻¹), extrato etanólico de casca de banha de galinha (99,18 g GAE.kg⁻¹) e extrato etanólico de casca de araticum (90,72 g GAE.kg⁻¹). Com exceção do extrato aquoso de casca de pequi, a extração etanólica foi a mais eficiente para remoção dos compostos fenólicos das diferentes frações das diversas frutas estudadas. As frações que apresentaram maior conteúdo de compostos fenólicos foram as sementes e as cascas, frações normalmente desprezadas durante o consumo in natura ou nas formulações caseiras de compotas, sorvetes e outras. Os extratos com menores concentrações de fenóis foram

aqueles obtidos das polpas, principalmente, quando utilizada a extração aquosa, como por exemplo, o extrato aquoso de polpa de banha de galinha com apenas 1,59 g GAE.kg⁻¹. E. O processo de extração não apresentou performance máxima para alguns extratos, como por exemplo, para o extrato etanólico de casca de pequi e extrato etanólico de casca de araticum, cujos resíduos, mesmo após reextração, apresentaram alto conteúdo de fenóis totais, 161,77 e 79,64 g GAE.kg⁻¹, respectivamente. O aproveitamento total dos compostos fenólicos desses extratos deverá ser estudado por meio de estudos adicionais dos parâmetros empregados no processo de extração como razão solvente: massa, tempo de extração, número de reextrações, etc. Um extrato comercial de *Rosmarinus officinalis* (alecrim), usualmente empregado como antioxidante em formulações alimentares e cosméticas, foi empregado para efeito comparativo para a análise do potencial antioxidante dos extratos obtidos de frações das frutas do cerrado. Considerando o alto conteúdo de fenóis totais dos extratos de algumas frações das frutas do cerrado, comparado com estudos de extratos de frutas recentemente publicados, em que a atividade antioxidante foi correlacionada, principalmente, com alto conteúdo de fenóis totais, como, por exemplo, extratos obtidos de romã com 18% de fenóis totais como ácido tânico equivalente (massa seca)³⁹, extrato de maçã com 2866 mg.100 g⁻¹, extrato de ameixa com 2643 mg.100 g⁻¹, extrato de pêra com 1194 mg.100 g⁻¹ de fenóis totais como catequina equivalente (massa seca)¹⁶, extrato de casca e polpa de goiaba com 58,7 e 26,3 g.kg⁻¹, respectivamente, de fenóis totais como ácido gálico equivalente (massa seca)¹⁹ e “berries” diversas com valores entre 177,5 e 690,2 mg.100 g⁻¹ de fenóis totais como ácido gálico equivalente (frutos frescos)⁷, a capacidade de seqüestrar radicais livres dos extratos produzidos por diferentes frações de frutas do cerrado foi determinada utilizando-se o modelo “in vitro” 2,2-difenil-1-picril hidrazil (DPPH’).

3.3 Determinação da capacidade de seqüestrar radicais livres

A capacidade de seqüestrar radicais livres em relação ao radical estável 2,2-difenil-1-picril hidrazil (DPPH’) foi inicialmente escolhida por se tratar de uma metodologia simples,

Tabela 2. Teor de fenóis totais expressos com ácido gálico equivalente (GAE)^a.

Fruta	Parte Utilizada	FT (g GAE.kg ⁻¹ ms)			
		Extração		Resíduo	
		Etanólica	Aquosa	Etanólica	Aquosa
Banha Galinha	casca	99,18 ± 3,935	19,55 ± 1,046	3,18 ± 0,492	4,73 ± 2,608
	semente	7,38 ± 0,425	4,53 ± 0,296	n.d.	n.d.
	polpa	4,68 ± 0,574	1,59 ± 0,502	2,75 ± 0,350	n.d.
Cagaita	casca + polpa	18,38 ± 0,817	16,23 ± 1,363	15,22 ± 0,465	n.d.
	semente	136,96 ± 6,215	38,18 ± 1,887	11,90 ± 0,731	22,78 ± 1,036
Pequi	casca	209,37 ± 3,573	208,42 ± 1,349	161,77 ± 1,145	n.d.
	semente + polpa	27,19 ± 1,248	20,88 ± 3,451	15,03 ± 2,846	20,59 ± 0,641
Araticum	casca	90,72 ± 4,999	48,86 ± 3,059	79,64 ± 3,539	43,23 ± 1,783
	semente	136,99 ± 7,565	29,07 ± 1,403	27,17 ± 0,846	45,17 ± 0,844
	polpa	20,31 ± 3,525	16,91 ± 0,810	n.d.	17,39 ± 1,454
Lobeira	casca	35,15 ± 19,267	15,09 ± 0,541	n.d.	n.d.
	semente + polpa	35,58 ± 19,726	25,81 ± 2,227	28,84 ± 15,798	55,67 ± 32,394
<i>Rosmarinus officinalis</i>	extrato comercial	35,68 ± 0,950*	n.d.	n.d.	n.d.

^aCada valor foi obtido por meio da média ± desvio padrão de pelo menos três replicatas; FP = fenóis totais; n.d. = não determinado; ms = massa seca; GAE = ácido gálico equivalente; e *Fenóis totais por kg de extrato comercial.

rápida e sensível, muito conveniente para realização de “screening” de um grande número de amostras com diferentes polaridades²¹. O potencial dos diferentes extratos de frutas do cerrado em seqüestrar radicais livres foi expresso como concentração final do extrato necessária para inibir a oxidação do radical DPPH em 50%, e os resultados são descritos na Tabela 3 e Figuras 1 a 6. As substâncias antioxidantes presentes nos extratos reagem com o DPPH que é um radical estável, e converte-o em 2,2-difenil-1-picril hidrazina. O grau de descoloração indica o potencial antioxidante do extrato. Um extrato que apresenta alto potencial em seqüestrar radicais livres possui baixo valor de IC₅₀. Desta forma, uma pequena quantidade de extrato é capaz de decrescer a concentração inicial do radical DPPH em 50%, ou seja, inibir a oxidação do radical em 50%. Os menores valores de IC₅₀ foram obtidos pelo ácido gálico (1,38 µg.mL⁻¹), extrato etanólico e aquoso de casca de pequi (9,44 e 17,98 µg.mL⁻¹, respectivamente), extrato etanólico de semente de cagaita (14,15 µg.mL⁻¹), extrato etanólico de semente e casca de araticum (30,97 e 49,18 µg.mL⁻¹, respectivamente). O IC₅₀ para o extrato comercial de alecrim foi de 80,84 µg.mL⁻¹. Conforme relatado na determinação de compostos fenólicos, o resíduo do extrato etanólico de casca de pequi apresentou alto conteúdo de fenóis e conseqüentemente bom potencial para seqüestrar radicais livres (IC₅₀ de 28,49 µg.mL⁻¹). É importante ressaltar que esse extrato poderá ser ainda mais efetivo como antioxidante por meio de aprimoramentos no processo de extração dos compostos fenólicos. Os extratos aquosos apresentaram alto IC₅₀ para todas as frações de frutas estudadas, com exceção do extrato aquoso de casca de pequi. A performance do extrato etanólico e aquoso de casca de pequi, extrato etanólico de semente de cagaita, extrato etanólico de semente e casca de araticum e extrato etanólico de casca de banha de galinha foi excelente, sendo que a atividade antioxidante dos extratos pode ser atribuída à habilidade de seqüestrar radicais livres por meio da doação de hidrogênio, visto que os extratos mencionados apresentam altíssimo conteúdo de compostos fenólicos. Desta forma, os estudos realizados indicam a presença de compostos com alto potencial antioxidante nos extratos das frações das frutas citadas acima. A relação entre concentração

de fenóis totais e a capacidade de seqüestrar radicais livres dos extratos de frações das frutas do cerrado parece ser bastante significativa, visto que os extratos com maior concentração de fenóis totais são justamente os extratos com maior atividade antioxidante (extrato de casca de pequi etanólico e aquoso, extrato de semente de cagaita etanólico e extrato de semente de araticum etanólico). Os extratos de polpas que, por sua vez, possuem baixa quantidade de fenóis totais não apresentaram atividade antioxidante, independente do solvente utilizado na extração. Essa relação sugere que a contribuição dos compostos fenólicos nesse modelo é relevante. Outros compostos como o ácido ascórbico e carotenóides não foram mensurados, mas podem estar presentes nos extratos estudados e contribuir para o potencial antioxidante dos extratos. Embora o método de Folin-Ciocalteu seja o método mais utilizado para quantificação de compostos fenólicos, o reagente Folin-Ciocalteu pode interagir com outros compostos não fenólicos o que pode levar a resultados superestimados de fenóis totais⁴⁰. Desta forma, alguns autores sugerem um passo adicional na análise de fenóis totais, ou seja, a quantificação de ácido ascórbico ou sua destruição por calor ou condições ácidas⁴⁶. Entretanto, esse composto apresenta menor potencial antioxidante no modelo DPPH que os compostos fenólicos, conforme relatado por quantidade extensiva de artigos^{18,30,33,34}. O coeficiente de correlação relatado entre DPPH e vitamina C para frutas tropicais diversas como carambola, goiaba, papaia e manga é de 0,20, enquanto o coeficiente de correlação para DPPH e fenóis totais é de 0,92, segundo estudos da USDA-ARS²⁵. Resultados similares foram obtidos para quatro diferentes “berries”, ou seja, o coeficiente de correlação entre DPPH e vitamina C para “berries” estudadas conjuntamente foi de 0,47, enquanto que o coeficiente de correlação para DPPH e fenóis totais foi de 0,992⁷. De um modo geral, a correlação entre fenóis totais e atividade antioxidante relatada na literatura é contraditória. Enquanto alguns autores observaram uma alta correlação^{7,19,20}; outros não observaram correlação direta^{15,16,45}. Estudos indicam que a correlação entre fenóis totais e a capacidade antioxidante pode depender do método escolhido e também das características hidrofóbicas ou hidrofílicas do sistema teste e dos antioxidantes testados.

Tabela 3. Determinação da capacidade de seqüestrar radicais livres (DPPH).

	Parte Utilizada	IC ₅₀ (µg.mL ⁻¹ .m.v ⁻¹)			
		Extração		Resíduo	
		Etanólica	Aquosa	Etanólica	Aquosa
Banha Galinha	casca	37,42 ± 1,54	n.d.	n.d.	n.d.
Cagaita	casca + polpa	387,47 ± 8,70	879,33 ± 11,70	1038,17 ± 5,21	n.d.
	semente	14,15 ± 0,18	247,93 ± 0,29	775,99 ± 8,21	548,97 ± 10,50
Pequi	casca	9,44 ± 0,30	17,98 ± 0,35	28,49 ± 0,45	n.d.
	semente + polpa	298,75 ± 3,80	534,43 ± 7,32	974,55 ± 1,29	847,23 ± 34,83
Araticum	casca	49,18 ± 3,13	198,28 ± 8,24	423,99 ± 31,96	404,52 ± 1,09
	semente	30,97 ± 0,99	417,54 ± 11,06	590,33 ± 13,11	222,90 ± 1,67
	polpa	148,82 ± 0,98	1321,93 ± 20,77	n.d.	1853,49 ± 44,33
Lobeira	casca	182,16 ± 9,58	1328,98 ± 9,42	n.d.	n.d.
	semente + polpa	162,97 ± 2,05	199,34 ± 2,75	209,18 ± 5,03	299,6 ± 6,51
<i>Rosmarinus officinalis</i>		80,84 ± 4,53	n.d.	n.d.	n.d.
Ácido gálico		1,38 ± 0,01	n.d.	n.d.	n.d.

O valor IC₅₀ foi obtido por meio de três replicadas de pelo menos seis diferentes concentrações de extratos, abrangendo a faixa de baixa inibição até alta inibição da oxidação do radical DPPH; e n.d. = não determinado.

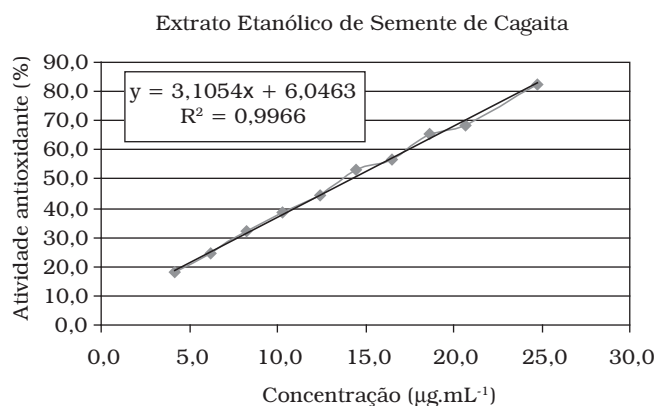


Figura 1. Percentual da atividade antioxidante em função da concentração de fenóis totais do extrato etanólico de semente de cagaita.

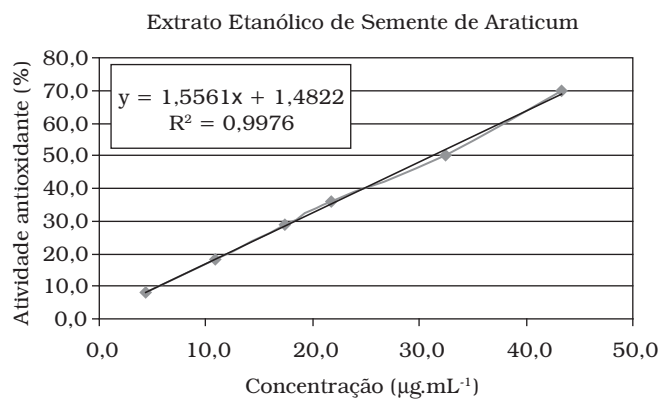


Figura 4. Percentual da atividade antioxidante em função da concentração de fenóis totais do extrato etanólico de semente de araticum.

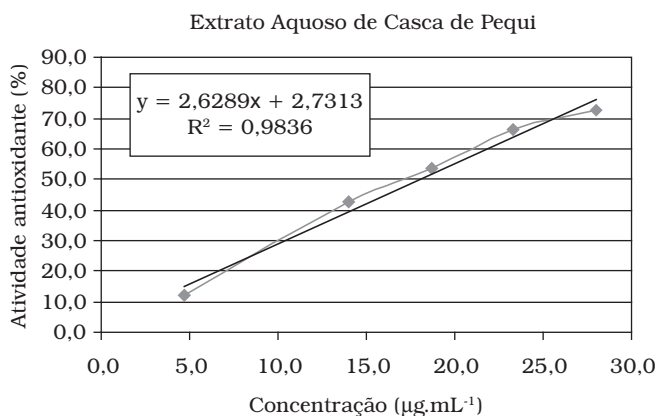


Figura 2. Percentual da atividade antioxidante em função da concentração de fenóis totais do extrato aquoso de casca de pequi.

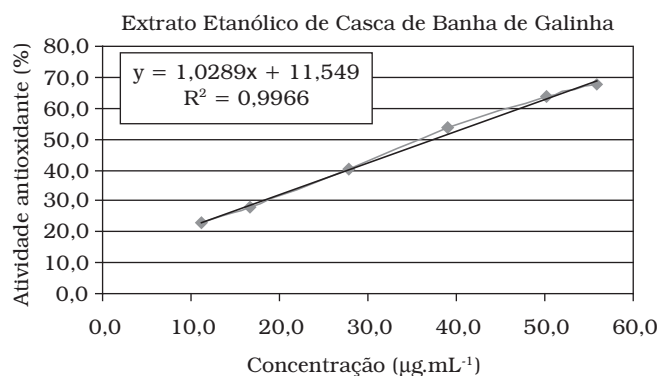


Figura 5. Percentual da atividade antioxidante em função da concentração de fenóis totais do extrato etanólico de casca de banha de galinha.

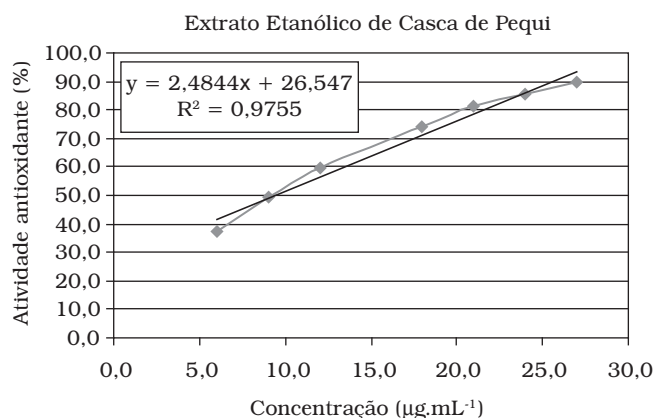


Figura 3. Percentual da atividade antioxidante em função da concentração de fenóis totais do extrato etanólico de casca de pequi.

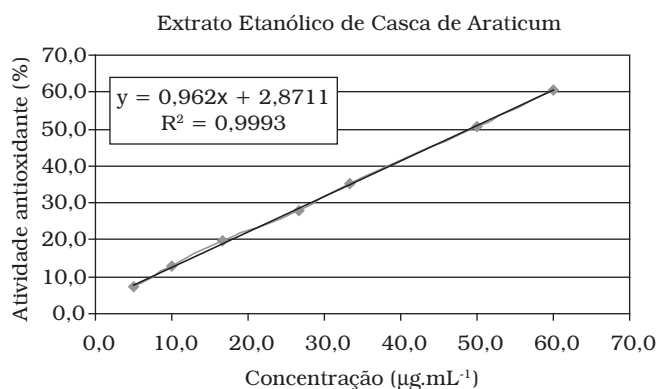


Figura 6. Percentual da atividade antioxidante em função da concentração de fenóis totais do extrato etanólico de casca de araticum.

Por meio da análise de regressão linear entre a concentração de fenóis e a capacidade do extrato em sequestrar radicais livres, obtiveram-se os seguintes coeficientes angulares em ordem decrescente: 3,1054; 2,6289; 2,4844; 1,5561; 1,0289 e 0,962, para o extrato etanólico de semente de cagaita, extrato aquoso de casca de pequi, extrato etanólico de casca de pequi, extrato

etanólico de semente de araticum, extrato etanólico de casca de banha de galinha e extrato etanólico de casca de araticum, conforme Figuras 1 a 6.

Os resultados do presente trabalho indicam a presença de compostos com excelente capacidade antioxidante provenientes de frações diversas de frutas do cerrado brasileiro, sendo os

extratos etanólicos de cascas e sementes as melhores fontes de compostos antioxidantes.

Verifica-se que a extração etanólica resulta em extratos com maiores conteúdos de compostos fenólicos e, conseqüentemente, com maior capacidade de seqüestrar radicais livres, ou seja, maior atividade antioxidante, com exceção para a casca de pequi, que apresentou alta capacidade antioxidante para o extrato etanólico e também para o extrato aquoso. Desta forma, os resultados indicam que, para a extração seletiva de antioxidantes naturais, é de grande importância e necessário um estudo sobre o solvente mais apropriado.

4 Conclusões

Este é o primeiro estudo que relata a atividade antioxidante das diferentes frações de diversas frutas do cerrado brasileiro. Por meio dos resultados obtidos, conclui-se que os extratos etanólico e aquoso de casca de pequi, extrato etanólico de semente de cagaita, extrato etanólico de semente e casca de araticum e extrato etanólico de casca de banha de galinha possuem excelente capacidade de seqüestrar radicais livres, ou seja, atividade antioxidante. Estudos adicionais serão necessários para as etapas de isolamento, caracterização dos compostos fenólicos responsáveis pela atividade antioxidante e, finalmente, para elucidação do mecanismo de ação desses compostos e possível sinergismo entre os compostos encontrados. É importante salientar que as frutas avaliadas neste estudo atualmente são utilizadas apenas pelas populações regionais e apresentam pouco ou nenhum valor comercial. Em função da baixa valorização econômica desses recursos naturais, o bioma cerrado vem sendo rapidamente devastado para criação de áreas de pastagens ou plantio de oleaginosas como a soja. Os resultados obtidos por meio desse estudo apresentam uma aplicação economicamente viável e ambientalmente correta dos recursos desse bioma, uma vez que a busca por antioxidantes naturais tem aumentado muito nos últimos anos, principalmente para aplicação nos setores farmacêuticos, cosméticos e nutricionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências bibliográficas

- ADEGOKE, G. O.; KUMAR, M. N.; GOPALAKRISHNA, A. G.; VARDARAJ, M. C.; SAMBAIAH, K.; LOKESH, B. R. Antioxidants and lipid oxidation in food – a critical appraisal. **J. Food Sci. Technol.**, v. 35, p. 283-298, 1998.
- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: espécies vegetais úteis**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Brasil (EMBRAPA), Brasil, 1994, p. 48-335.
- ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. **Piqui e Buriti – Importância alimentar para a população dos Cerrados**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Brasil (EMBRAPA - CPAC), Brasil, 1994, p. 10-30.
- AMES, B. N.; GOLD, L. S.; WILET, W. C. The causes and prevention of cancer. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, U.S.A. v. 92, p. 5258-5265, 1995.
- AMES, B. N.; SHIGENAGA, M. K.; HAGEN, T. M. Oxidants, antioxidants, and degenerative diseases of aging. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, U.S.A., v. 90, p. 7915-7922, 1993.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists: **Official Methods of Analysis**. Washington (USA) 1998.
- BENVENUTI, S.; PELLATI, F.; MELEGARI, M.; Bertelli, D. Polypehols, Anthocyanins, Ascobic Acid, and Radical Scavenging Activity of Rubus, Ribes and Aronia. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 69, n. 3, p. 164-169, 2004.
- BONDET, V.; BRAND-WILLIAMS, W.; BERSET, C. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH free radical method. **Lebensm-Wiss Technol.**, v. 30, n. 6, p. 609-615, 1997.
- BOREL C, GUPTA M. P., HOSTETTMANN K. Molluscicidal saponins from Swartzia simplex. **Phytochemistry**, v. 26, n. 10, p. 2685- 2689, 1987.
- BRAGA, R.. Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará. 3 ed, **Coleção Mossoroense**, Tipografia Progresso, v. XLII, 1976.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensm-Wiss Technol.**, v. 28, p. 25-30, 1995.
- CHRISTEN, Y. Oxidative stress and Alzheimer's disease. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 71, n. 2, p. 621S-629S, 2000.
- DIAS, B. F. S. **Alternativas de desenvolvimento dos cerrados: Manejo e Conservação dos Recursos Naturais Renováveis**. Fundação Pró-natureza (FUNATURA), Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Brasil (EMBRAPA), Brasil, 1992.
- DIAZ, M. N.; FREI, B.; KEANEY, J. F. Jr. Antioxidants and atherosclerotic heart disease. **New Engl. J. Med.**, v. 337, n. 6, p. 408-416, 1997.
- EBERHARDT, M. V.; LIU, R. H.; SMITH, N. L.; LEE, C. Y.; : Antioxidant activity of various apple cultivars. Abstract of papers of The American Chemical Society: **American Chemical Society**: Washington, DC, v. 221, part 1, 118-AGFD. 2001.
- IMEH, U.; KHOKBAR, S. Distribution of conjugated and free phenols in fruits: Antioxidant activity and cultivar variations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 22, p. 6301-6306, 2002.
- JAYAPRAKASHA, F. K.; JAGANMOHAN RAO, L. Phenolic constituents from lichen *Parmotrema stuppeum* (Nyl.). Hale and their antioxidant activity. **Z. Naturforsch.**, v. 55C, p. 1018-1022, 2000.
- JIMENES-ESCRIG, A.; JIMENES- JIMENES, I.; SANCHEZ-MORENO, C.; SAURA -CALIXTO, F. Evaluation of free radical scavenging of dietary carotenoids by the stable radical 2,2 diphenyl-1picrylhydrazyl. **J. Agric. Food Chem.**, v. 80, n. 11, p. 1686-1690, 2000.
- JIMENEZ, E. A. ; RINCÓN, M.; PULIDO, R.; F S. C. Guava fruit (*Psidium guajava* L.) as a new source of antioxidant dietary fiber. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 11, p. 5489-5493, 2000.
- KAHKONEN, M. P.; HOPIA, A I.; VUORELA, H. J.; RAUHA, J. P.; PIHLAYA, K.; KUJALA, T. S.; HEINONEN, M. Antioxidant of plant extracts containing phenolic compounds. **J. Agric. Food Chem.**, v. 47, n. 10, p. 3954-3962, 1999.
- KOLEVA, I. I.; BEEK, T. A.; LINSSEN, A.; EVSTATIEVA, L. N. Screening of Plant Extracts for Antioxidant Activity: a Comparative Study of Three Testing Methods. **Phytochemical Analysis**, v. 13, n. 1, p. 8-17, 2002
- LANG, A. E.; LOZANO, A. M. Parkinson's disease. First of two parts. **N. Engl. J. Med.**, v. 339, n. 16, p. 111-114, 1998

23. LORENZI, H. **Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. 2 ed., Ed. Plantarum, Brasil, 1988.
24. MAGALHÃES, F. A.; TOZZI, A. M. G. A.; SANTOS, C. C.; SERRANO, D. R.; ZANOTTI-MAGALHÃES, E. M.; MAGALHÃES, E. G.; MAGALHÃES, L. A. Saponins from *Swartzia langsdorffii*: **Biological Activities**. Mem Inst. Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, v. 98, n. 5, 713-718, 2003.
25. MAHATANATAWEE, K.; GOODNER, K.; BALDWIN, E.; MANTHEY, J.; LUZIO, G. Total antioxidant activity of Florida's tropical fruit. First report for Trust Fd Project with Tropical Fruit Growers of South Florida. **USDA-ARS Citrus & Subtropical Products Laboratory** (USCSPL) Winter Haven, FL.
26. MARX, F.; ANDRADE, E. H. A.; MAIA, J. G. Chemical composition of the fruit of *Caryocar villosum*. **Z Lebensm Unters Forsch A**, v. 204, n. 6, p. 442-4, 1997.
27. MCCORD, J. M. Free radicals and pro-oxidants in health and nutrition. **Food. Technol.** v. 48, n. 3, p. 106-110, 1994.
28. MENDONÇA, R. C.; FELFILI, J. M.; WALTER, B. M. T.; SILVA, M. C.; REZEMDE, A. R.; FILGUEIRAS, T. S.; NOGUEIRA, P. E. **Flora vascular do Cerrado in Cerrado: ambiente e flora**. SANO, S. M. e ALMEIDA, S. P. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Brasil (EMBRAPA), Brasil, 1988, p. 286-556.
29. PROENÇA, C.; OLIVEIRA, R. S.; SILVA, P. **Flores e Frutos do Cerrado**. Editora Universidade Brasília; São Paulo – Imprensa Oficial, Brasil, 2000.
30. PULIDO, R.; BRAVO, L.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant Activity of dietary polyphenols as determined by a modified Ferric Reducing antioxidant Power assay. **J. Agric. Food. Chem.**, 2000. v. 48, n. 8, 3396-3402.
31. RATTER, J. A.; RIBEIRO, J. F.; BRIDGEWATER, S. The Brazilian cerrado vegetation and threats to its biodiversity. **Annals of Botany**, v. 80, n. 3, 1997, p. 223-230.
32. RODRIGUEZ-AMAYA-D.B. Latin American food sources of carotenoids. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v. 49, n. 1S, p. 74-S-84S, 1999.
33. SANCHEZ-MORENO, C.; JIMENES-ESCRIG, A.; SAURA-CALIXTO, F. A. Study of low-density lipoprotein oxidizability indexes to measure the antioxidant activity of dietary polyphenols. **Nutri. Res**, v. 20, n. 7, 941-953, 2000.
34. SANCHEZ-MORENO, C.; LAURRAURI, J. A.; SAURA-CALIXTO, F. A. Procedure to measure the anti-radical efficiency of polyphenols. **J. Agric. Food. Chem.**, v. 76, n. 10, p. 270-276, 1998.
35. SHAHIDI, F. **Preface "in" Natural Antioxidants Chemistry, Health Effects, and Applications**. AOCS Press: Champaign, Illinois, 1996.
36. SHAHIDI, F. **Natural Antioxidants: An Overview "in" Natural Antioxidants Chemistry, Health Effects, and Applications**. AOCS Press: Champaign, Illinois, p. 1-11. 1996.
37. SILVA, J. A.; SILVA, D. B.; JUNQUEIRA, N. J.; ANDRADE, L. R. M. **Frutas Nativas dos Cerrados**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Brasil (EMBRAPA), Brasil, 1994, p. 50-149
38. SILVA, S.; TASSARA, H. **Frutas no Brasil**. Livraria Nobel S. A. Brasil, 2001, p. 30-209
39. SINGH, R. P. J.; CHIDAMBAR, MURTHY, K. N.; JAVAPRAKASHA, G. K. Studies on antioxidant activity of pomegranate (*Punica granatum*) peel and seed extracts using in vitro models. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, n. 1, p. 81-86, 2002.
40. STEPHANE, G.; PEIERRE, B.; PASCALINE, A.; MARIE J. A. Rapid Determination of Polyphenols and Vitamin C in Plant-Derived products. **J. Agric. Food Chem.**, v. 53. n. 5, p. 1370-1373, 2005.
41. SWAIN, T.; HILLIS, W. E.; The phenolic constituents of *Prunus domestica*. The quantitative analysis of phenolic constituents. **J. Sci. Food Agric.**, v. 10, p. 63-68, 1959.
42. XING, Y.; WHITE, P. J. Antioxidants from Cereals and Legumes in Natural Antioxidants Chemistry, Health Effects, and Applications "in" SHAHIDI, F. **AOCS Press**: Champaign, Illinois, p. 25-55, 1996.
43. WEISBURGER, J. H. Mechanism of action of antioxidants as exemplified in vegetables, tomatoes and tea. **Food Chem. Toxicol.**, v. 37, n. 9-10, p. 943-948, 1999.
44. WETTASINGHE, M.; BOLLING, B.; PLHAK, L.; PARKIN, K. Screening for Phase II Enzyme inducing and Antioxidant Activities of Common Vegetables. **J. Food Science**, v. 67, n. 7, p. 2583-2588, 2002.
45. WU, X.; BEECHER, R. G.; HOLDEN, J. M.; HAYTOWITZ, D. B.; GEBHARDT, S. E.; PRIOR, R. L. Lipophilic and Hydrophilic Antioxidant Capacities of Common Foods in the United States. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, n. 12, p. 4026-4037, 2004.
46. VINSON, J. A.; SU, X.; ZIBIK, L.; BOSE, P. Phenol Antioxidant Quantity and Quality in Foods: Fruits. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, n. 11, p. 5315-5321, 2001.
47. YEN, G. C.; DUH, P. D. Scavenging effect of methanolic extracts of peanut hulls on free-radical and active-oxygen species. **J. Agric. Food Chem.**, v. 42, n. 3, p. 629-632, 1994.
48. ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI, N. R. F. **Avaliação das potencialidades de plantas nativas e introduzidas no Cerrado na obtenção de óleos e gorduras vegetais**. Goiânia, 2001, 116 p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás.