

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**

SHARA RODRIGUES DA SILVA

**POTENCIAL NUTRICIONAL E EFEITO DE
SOLVENTES NA EXTRAÇÃO DE POLIFENÓIS DA
POLPA E CASCA DE BARU**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

**DOURADOS/MS
JULHO/2016**

SHARA RODRIGUES DA SILVA

**POTENCIAL NUTRICIONAL E EFEITO DE
SOLVENTES NA EXTRAÇÃO DE POLIFENÓIS DA
POLPA E CASCA DE BARU**

**ORIENTADOR: ELIANA JANET SANJINEZ
ARGANDOÑA**

**Dissertação de mestrado submetida ao
programa de pós-graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental, como um dos
requisitos necessários para a obtenção do
título de mestre em Ciência e Tecnologia
na área de concentração em Tecnologia
Ambiental.**

DOURADOS/MS

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S586p Silva, Shara Rodrigues Da
POTENCIAL NUTRICIONAL E EFEITO DE SOLVENTES NA
EXTRAÇÃO DE POLIFENÓIS DA POLPA E CASCA DE BARU / Shara
Rodrigues Da Silva -- Dourados: UFGD, 2016.
50f. : il. ; 30 cm.

Orientador: ELIANA JANET SANJINEZ ARGANDOÑA

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Faculdade de
Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados.

Inclui bibliografia

1. baru. 2. bioprospecção. 3. composição nutricional. 4. metabólitos
secundários. 5. taninos. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Potencial nutricional e efeito de solventes na extração de polifenóis da polpa e casca de baru”**, de autoria de **Shara Rodrigues da Silva**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof.ª Dr.ª Eliana Janet Sanjinez Argandoña
Presidente da banca examinadora

Prof.ª Dr.ª Anelise Samara Nazar Formagio
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Marcelo Fossa da Paz
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 10 de junho de 2016.

Para Honete Rodrigues
cuja vida dedicou a ser uma boa mãe

Agradecimentos

Primeiramente dou graças a Deus Pai em Cristo Jesus, pois até aqui tem me ajudado o Senhor.

Agradecimentos especiais a minha mamãe Honete Rodrigues e meu pai João Adorno que com grande amor me ensinaram, corrigiram e apoiaram por toda vida. Aos meus familiares amados que me auxiliam em tantos aspectos que não caberiam citá-los aqui, obrigada meus maninhos Kiko e David, tia Beré e tia Clau.

Agradecimentos especiais a Rosana minha amigona do coração e a dona Neiva sua mãe, família que me adotou há cinco anos e pela qual tenho imenso carinho e profunda gratidão.

Meu muito obrigado a minha amiga Alinne que mesmo longe tanto me empresta seus ouvidos, me aconselha, consola e alegra o coração.

Agradeço a professora Eliana Janet Sanjinez Argandoña por ser muito mais que uma orientadora, pois com certeza estive sob a orientação da melhor pessoa que poderia me conduzir nestes dois anos de mestrado. Agradeço ao grupo de pesquisa do qual faço parte GEPPAC (Grupo de Estudos em Produtos e Processos Agroindustriais do Cerrado) que é constituído por pessoas muito queridas que tanto me ajudaram ao longo deste estudo.

Aos professores Marcelo Paz e Anelise Formagio que prontamente aceitaram o convite para participar e contribuir como banca de qualificação e defesa.

Meu profundo agradecimento a todos os meus amigos, irmãos de fé, colegas, professores, técnicos, enfim tantos que não posso mencionar e que constituem os detalhes importantes para mais esta realização em minha vida.

E por fim aos órgãos financiadores: CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e Fundect (Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul) pelo apoio financeiro fundamental para o desenvolvimento do presente estudo.

Lista de abreviaturas

MS	Mato Grosso do Sul
GO	Goiás
<i>D. alata</i>	<i>Dipteryx alata</i>
UTI	Unidade Inibidora de Tripsina
IC50	Índice de concentração
DNA	Acido desoxirribonucleico
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
TH	Taninos hidrolisáveis
TC	Taninos condensados
C-C	Ligação química entre carbonos
Da	Dalton
RJ	Rio de Janeiro
S	Sul
W	Oeste
mesh	Unidade de medida de abertura de peneira
rpm	Rotações por minuto
PA	Para Análise
v/v	Volume por volume
TSS	Teor de sólidos solúveis
AT	Acidez titulável
TSS/AT	Relação entre teor de sólidos solúveis e acidez titulável
mgAGE	Miligramas de ácido gálico equivalente
mgCAE	Miligramas de catequina equivalente
AR	Açúcares redutores
ART	Açúcares redutores totais
°Brix	Escala numérica de índice de refração

Listas de tabelas

Tabela 1 - Composição nutricional e valor energético da polpa de baru de três diferentes safras do fruto (lote de 2013, 2014 e 2015)39

Tabela 2 - Conteúdo de sólidos solúveis, acidez titulável, razão SST/TA, pH, atividade de água e cor da farinha da polpa do fruto de baru de três diferentes safras (Lote de 2013, 2014 e 2015).41

Tabela 3 - Conteúdo de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados da casca e da farinha da polpa de baru de três diferentes safras do fruto (Lote de 2013, 2014 e 2015) extraídos com acetona (70%) acidificada..42

Tabela 4 - Efeito de diferentes solventes na extração de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados da farinha da polpa de baru de frutos coletados em 2014.44

Listas de figuras

Figura 1. Resumo gráfico do estudo do potencial nutricional e efeito de solventes na extração de polifenóis da polpa e casca de baru	11
Figura 2. Distribuição do baru no Cerrado Sentido Restrito, em 84 localidades e 316 levantamentos no Bioma Cerrado. Fonte: Ratter apud Sano [5].	14
Figura 3. O barueiro e o fruto do baru. Fonte: Fonte: Adaptado de Martins [19]	15
Figura 4. Corte transversal do baru e partes constituintes do pericarpo: casca, polpa, endocarpo lenhoso e semente. Fonte: Martins Fonte: Martins [19].	15
Figura 5. Mancha foliar causada por <i>Phoma multirostrata</i> em condições naturais (A) e Sintomas causados por inoculação artificial do fungo (B). Fonte: Anjos [30].....	17
Figura 6. Frutos maduros do baru coletados do chão após queda natural. Fonte: Sano [5].....	17
Figura 7. Frutos, castanhas e polpa de baru. Fonte: Almeida Almeida [34]..	18
Figura 8. Produtos de baru: castanhas torradas e salgadas embaladas a vácuo (A), licor da castanha (B), doce de leite pastoso com castanhas e chocolate (C) e doce de leite com castanhas (D). Fonte: Martins [19].	19
Figura 9. Principais rotas de biossíntese de metabólitos secundários, em destaque a via de síntese de compostos fenólicos: taninos hidrolisáveis, flavonoides e taninos condensados. Fonte: Simões [55].	22
Figura 10. Biossíntese de flavonoides. Fonte: Andersen & Markham [56]	23
Figura 11. Estrutura molecular das unidades constituintes dos taninos condensados: catequina e leucoantocianina. Fonte: Araújo [60].	24
Figura 12. Estrutura da catequina e de um tanino condensado. Fonte: Araújo [60].....	26

Sumário

1 INTRODUÇÃO GERAL.....	10
2 OBJETIVOS	12
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	12
3.1 Bioma Cerrado	12
3.1.2 Baru - Aspectos botânicos e ecológicos	14
3.1.3 Aspectos práticos quanto à propagação e cultivo	16
3.1.4 Principais usos	18
3.1.5 Valor nutricional	20
3.2 Metabólitos secundários	21
3.3 Extração química de polifenóis.....	25
3.4 Referências.....	27
4 MANUSCRITO	33

1 INTRODUÇÃO GERAL

As fruteiras nativas no ecossistema do Cerrado ocupam lugar de destaque, com grande potencial de utilização agrícola, seus frutos são tradicionalmente utilizados pela população local para consumo *in natura* ou processadas na forma de sucos, licores, sorvetes, geleias e doces diversos [1,2].

Além dos macronutrientes essenciais muitos desses frutos possuem considerável quantidade de micronutrientes de importância para a saúde humana como minerais, fibras, vitaminas e compostos fenólicos aliados ao bom paladar [3]. No entanto o aproveitamento dessas espécies frutíferas dependerá principalmente de informação científica e técnica sobre a qualidade na produção de mudas e frutos, composição nutricional e conservação pós-colheita [2,4].

O baru (*Dipteryx alata* Vog.) uma leguminosa arbórea, é uma das espécies mais promissoras por sua importância econômica silvicultural e frutífera com uso alimentar e medicinal, além de apresentar grande relevância ecológica [5]. Produz um fruto drupáceo conhecido como baru constituído por polpa fibrosa e seca, e endocarpo lenhoso que protege uma semente, cuja polpa e semente são comestíveis e podem ser empregadas no preparo de diversas receitas culinárias [6].

Apesar de adocicada e rica em carboidratos a polpa é considerada resíduo da cadeia de extrativismo e beneficiamento da castanha, a qual constitui o principal produto comercializado do barueiro [7]. O desinteresse pela polpa como ingrediente para formular produtos alimentícios pode ser atribuído ao seu elevado conteúdo de taninos que diminui a palatabilidade e aceitabilidade da polpa como alimento [8].

Os taninos são compostos fenólicos provenientes do metabolismo secundário das plantas caracterizados por seu elevado peso molecular (500-3000 Dalton), solubilidade em água e capacidade de precipitar proteínas. Os taninos são classificados de acordo com sua estrutura química em taninos hidrolisáveis e taninos condensados [9].

Na alimentação humana os taninos podem reduzir a digestibilidade de carboidratos, minerais e principalmente proteínas, podendo causar danos à mucosa intestinal, sendo considerado um antinutriente [10]. Porém como composto fenólico biologicamente ativo os taninos além de influenciar o valor nutricional e a qualidade sensorial, conferindo atributos como amargor e adstringência, eles podem ter efeito benéfico como antioxidante diminuindo a formação de radicais livres [11].

Os taninos têm sido utilizados no curtimento de couro substituindo o uso de sais de cromo, na produção de adesivos para madeira como substituto do fenol, em aplicações médicas e como antioxidantes naturais [12]. Devido a sua diversa aplicabilidade e o crescente interesse por compostos de origem natural de menor impacto ambiental em substituição aos sintéticos, aumentaram consideravelmente os estudos relacionados à extração de fenólicos visando o aproveitamento de resíduos [13].

No entanto as fontes naturais de polifenóis possuem uma composição variada o que dificulta ter um procedimento padrão ou completamente satisfatório, apropriado para a extração de todos os fenóis ou de uma classe específica de substâncias fenólicas [14]. Portanto processos específicos devem ser desenvolvidos, buscando as melhores condições de extração para cada fonte vegetal de compostos fenólicos.

A extração de compostos fenólicos em material vegetal é influenciada por vários fatores como a sua natureza química, método de extração empregado, tamanho da partícula da amostra, tempo de extração e temperatura utilizada [15]. Contudo a natureza química e a escolha do solvente (polaridade) são os fatores que mais influenciam o processo de extração [16].

Do exposto, o interesse tecnológico pela polpa subutilizada de baru, deve-se ao conteúdo de importantes nutrientes para o metabolismo humano (metabólitos primários) e à presença de metabólitos secundários (Figura 1).

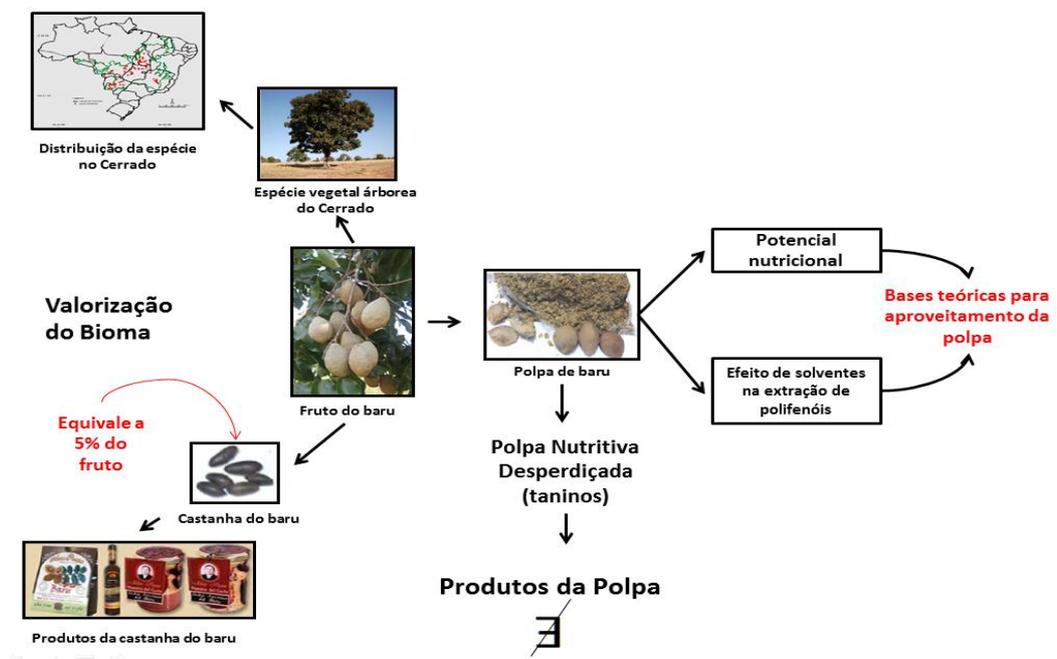


Figura1. Resumo gráfico do estudo do potencial nutricional e efeito de solventes na extração de polifenóis da polpa e casca de baru.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi caracterizar a composição nutricional da polpa de três diferentes safras, determinar o conteúdo de polifenóis da polpa e casca, e avaliar o efeito de solventes na extração de polifenóis da polpa de baru.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar e avaliar a composição nutricional da polpa de baru das safras de 2013, 2014 e 2015;
- Determinar o conteúdo de polifenóis da casca e polpa de baru das safras de 2013, 2014 e 2015;
- Estudar o efeito de diferentes solventes na extração de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados da farinha da polpa da safra de 2014.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Bioma Cerrado

Considerada uma das maiores fronteiras agrícolas do mundo a região do Cerrado ganha importância a partir dos anos 60 quando passa a ser inserida no contexto de produção de alimentos e energia para o país [1]. Com grande extensão territorial o Cerrado é o segundo maior bioma brasileiro representando 21% do território nacional (200 milhões de hectares), sendo superado em área apenas pela Amazônia [17].

O Cerrado é considerada a savana mais rica em biodiversidade do mundo por reunir grande variedade de fauna e flora encontrado nos diferentes tipos fisionômicos de paisagens, dentre esses o cerrado, o cerradão, o campo limpo, o campo sujo, a vereda, a mata de galeria e a mata calcárea [18].

Todavia o bioma passa por um processo de descaracterização, com poucas áreas de conservação frente ao avanço da fronteira agrícola que se dá de forma rápida e desordenada, o uso inadequado dos seus recursos naturais tem gerado grande risco de perda de seu patrimônio genético [17]. Portanto são necessárias medidas que valorizem o bioma, promovam maior interesse por seus recursos e assim incentivem sua conservação e uso sustentável, neste sentido o meio científico pode ser um relevante contribuinte em mostrar seu potencial.

Uma alternativa interessante para popularizar e agregar valor a espécies vegetais, embora seja insuficiente para conter o desmatamento, é o aproveitamento de frutos nativos na elaboração de alimentos e bebidas, como tem ocorrido com espécies amazônicas: tais como o açaí, cupuaçu e a castanha-do-Brasil [19].

Entre as peculiaridades do Cerrado pode-se ressaltar sua riqueza em espécies frutíferas nativas com potencial de inserção em sistemas de produção, por possuírem características nutricionais e compostos bioativos importantes para a saúde humana, aliados ao bom paladar [20]. Tradicionalmente alguns frutos são utilizados pela população local através do consumo *in natura* ou processados na forma de sucos, licores, sorvetes, geleias e doces diversos [18].

Entre os frutos do Cerrado considerados promissores para a exploração sustentada, com perspectiva de fomentar seu uso pelo pequeno agricultor e pelas comunidades rurais, estão o pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), mangaba (*Hancorniaspeciosa* Gomes), cagaita (*Eugenia dysenterica* DC.), baru (*Dipteryx alata* Vog.), araticum (*Annona crassiflora* Mart.), maracujá-do-cerrado (*Passiflora setacea*), cajuí (*Anacardium othonianum* Rizzini), buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.), e gabioba (*Campomanesia cambessedeano* O. Berg.) [1].

Dentre essas espécies o baru se destaca por sua importância econômica silvicultural e frutífera com uso medicinal [5]. Na região Centro-Oeste, onde o Cerrado é o bioma predominante, o aproveitamento tecnológico de espécies frutíferas nativas representa uma preciosa fonte de alimentos e riqueza [2]. No Estado do Mato Grosso do Sul, a substituição da vegetação natural e o manejo inadequado de muitas culturas têm levado à perda de oportunidades que poderiam beneficiar os agricultores familiares e as comunidades tradicionais que o habitam [21].

Um estudo realizado em uma comunidade rural no município de Nioaque (MS) demonstrou que o cultivo e beneficiamento da castanha de baru além de complementar a renda familiar, proporcionou melhoria na autoestima e bem estar social estimulando a cooperação em comunidade [22].

Portanto o fornecimento de bases científicas, teóricas e de divulgação dos frutos do Cerrado é essencial para o seu uso e aproveitamento tecnológico. No caso do baru cuja castanha é comercialmente viável o aproveitamento integral do fruto pode servir de estímulo para o cultivo da espécie, gerar renda para pequenos agricultores e incentivar a sua conservação sustentável.

3.1.2 Baru - Aspectos botânicos e ecológicos

O baru é uma espécie vegetal arbórea nativa do Cerrado, pertencente à divisão Magnoliophyta (Angiospermae), classe Magnoliopsida (Dicotyledonae), ordem Rosales e família da Leguminosae Papilionoideae [23].

A espécie é conhecida popularmente por vários nomes tais como: barujo, baruzeiro, baruí, coco-feijão, cumbaru, cumaru e pau cumaru. As variações de nome são de acordo com o local de ocorrência, nos Estados de São Paulo, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul é mais conhecida como cumaru ou cumbaru, em Goiás, Tocantins, Minas Gerais e Distrito Federal como baru, no exterior é chamada de *tonka beans* [5].

Encontrada no Pantanal e em países vizinhos como Paraguai e Bolívia, a espécie geralmente ocorre em locais com solos bem drenados [1]. No bioma Cerrado apresenta distribuição irregular na paisagem, podendo às vezes formar grandes agrupamentos homogêneos (Figura 2).

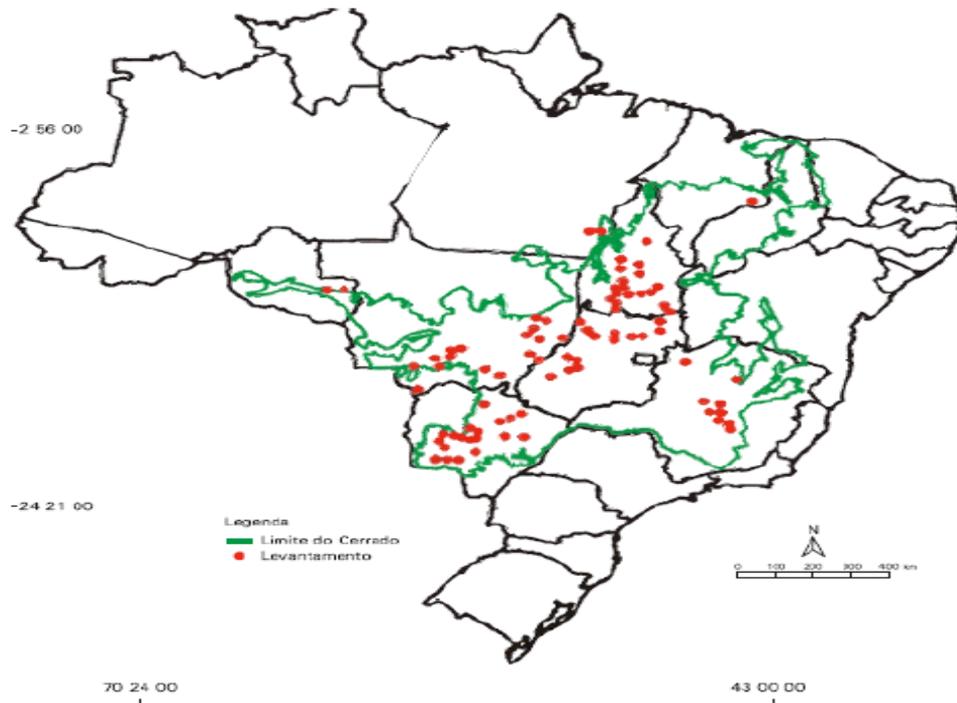


Figura 2. Distribuição do baru no Cerrado Sentido Restrito, em 84 localidades e 316 levantamentos no Bioma Cerrado. Fonte: Ratter apud Sano [5].

O barueiro (15 a 25 metros de altura) possui copa densa e arredondada de 6 a 11 m de diâmetro e tronco com madeira de alta densidade [5]. Seu fruto é do tipo legume

drupáceo, monospérmico, levemente achatado de coloração marrom-clara, em média com 5,4 cm de comprimento e 32,2 g de massa [6]. A semente de cor brilhante varia de marrom amarelada ou avermelhada a quase preto, levemente ovalada e largo elíptica apresenta dimensões e massa variada, com comprimento de 1 a 2,6 cm e 0,9 a 1,3 cm de largura (Figura 3) [1].

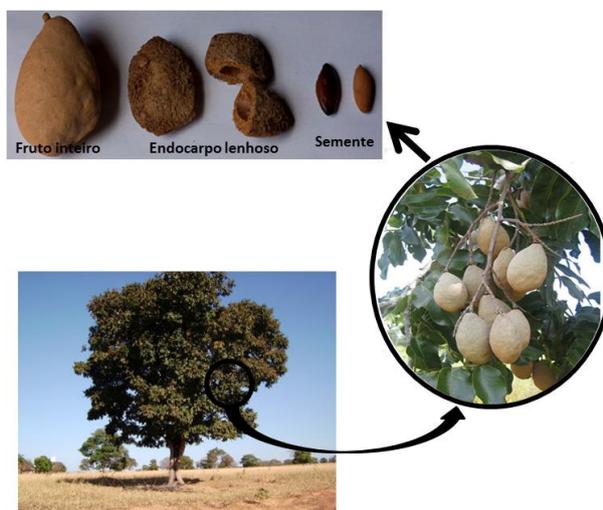


Figura 3. O barueiro e o fruto do baru. Fonte: Adaptado de Martins [19].

Quando o fruto é aberto, o pericarpo apresenta três camadas (Figura 4): epicarpo fino de consistência macia e quebradiça (casca), o mesocarpo marrom de consistência macia e farinácea, que corresponde à polpa e endocarpo lenhoso de cor marrom formado de fibras lignificadas, que o torna duro e resistente [1].

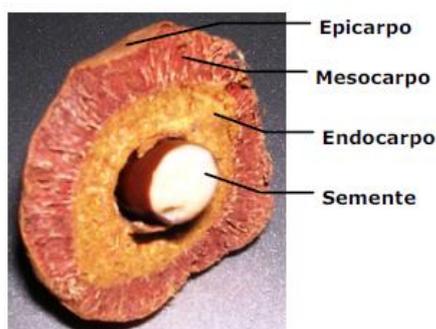


Figura 4. Corte transversal do baru e partes constituintes do pericarpo: casca, polpa, endocarpo lenhoso e semente. Fonte: Martins [19].

A floração (novembro a fevereiro) e a frutificação (a partir de dezembro) ocorrem no início da estação chuvosa, e os frutos encontram-se maduros na estação seca quando a árvore encontra-se praticamente sem folhas, sendo estas renovadas com o início das chuvas [5,6]. Suas flores são visitadas por muitas espécies de abelhas e seu

principal polinizador é a abelha *Xylocopa suspecta* [24]. O tempo de maturação dos frutos não está determinado e a maturação fisiológica da semente acontece com início da queda dos frutos e folhas, que se dá no período de julho a outubro [1].

É uma das poucas espécies vegetais que apresentam frutos com polpa carnosa durante a estação seca, portanto, o baru é considerado uma espécie de grande importância para alimentação da fauna nessa estação, sendo consumido por morcegos, primatas, arara-azul e bovinos, que auxiliam na dispersão da espécie [5].

3.1.3 Aspectos sobre propagação e cultivo

Dos frutos cerca de 90% apresentam sementes sadias e a germinação dentro do fruto ocorre aos 36 dias devido ao seu rígido endocarpo, contudo com sua remoção as sementes emergem a partir de oito dias após semeadura, sendo este o método mais eficiente [5,25]. Relatos científicos comprovam diferenças consideráveis na taxa de germinação se escarificada a semente (92%) em relação quando somente o fruto é escarificado (4%) [25]. Em outro estudo realizado por Zuffo et al. [26] relatam que sementes depositadas com o hilo para baixo proporcionam melhores resultados na emergência e desenvolvimento inicial de plântulas de baru.

O plantio de mudas de baru no campo tem sido bem sucedido [5]. O crescimento das plântulas tem sido avaliado em casa de vegetação ou em viveiro, sob diversas condições de luz, substrato e adição de nutrientes, constatando-se a importância do fósforo e magnésio no desenvolvimento das mudas [1].

Por conseguinte estudos relatam que condições de sombreamento são mais indicadas para desenvolvimento e ganho de massa que a pleno sol, contudo sob sombreamento também há maior incidência de pragas [5,27]. De acordo com Ajalla et al. [28] que avaliaram tipos de solo os melhores resultados foram apresentados em solo argiloso, Costa et al. [27] ao avaliarem porcentagens de esterco bovino indicam 10, 20 e 30% de esterco como os mais propícios para a formação de mudas e Silva et al. [29] em estudo sobre a produção e crescimento de mudas fazem uma estimativa da lâmina de irrigação ótima correspondente a 71% da evapotranspiração.

Em relação a pragas Anjos et al. [30] relatam a doença da mancha foliar do baru causada pelo fungo *Phoma multirostrata* (Figura 5) e Santos et al. [31] detectaram várias espécies de fungos, onde o *Cylindrocadium clavatum* mostrou-se prejudicial ao baru podendo levar ao tombamento e morte de mudas.

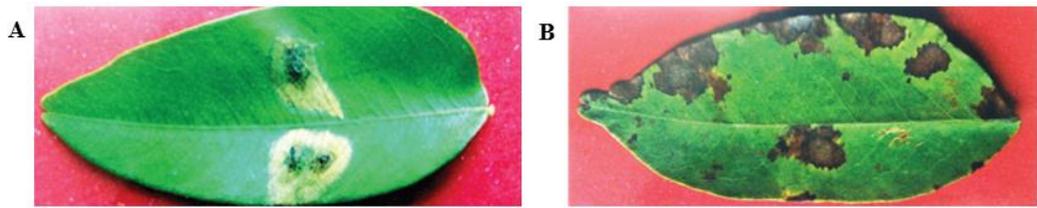


Figura 5. Mancha foliar causada por *Phoma multirostrata* em condições naturais (A) e por inoculação artificial do fungo (B) em folhas do barueiro. Fonte: Anjos [30].

Para fins de plantação é sugerido espaçamento de 5 x 5 m a fim de que a copa receba incidência solar eficiente para a boa produtividade de frutos, no caso do aproveitamento da madeira sugere-se o espaçamento de 3 x 1,5 m com desbaste aos 10 anos [32].

O barueiro tem sua primeira frutificação após 6 anos, porém não apresenta regularidade de produção de frutos, sendo considerada uma safra representativa a cada 2 anos [33]. Na Figura 6 é mostrada a colheita dos frutos maduros do barueiro que se dá pela coleta no chão. A semente é detectada pelo barulho típico quando o fruto é sacudido e pode ser retirada partindo-o com auxílio de instrumentos como, martelo, foice ou máquina específica para a tarefa [5].

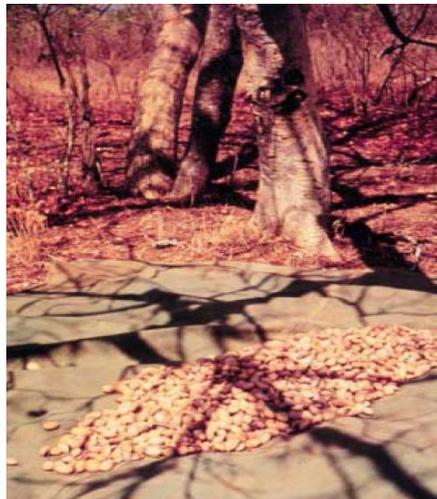


Figura 6. Frutos maduros do baru coletados do chão após queda natural. Fonte: Sano [5].

Considerando que 90% dos frutos apresentam sementes sadias, estimativas sobre o rendimento (100 g) podem ser calculadas a partir da produção e da massa média dos frutos (26 g) e das sementes (1,2 g), assim de uma planta com produção média de 7800

frutos, será obtido 8,4 kg/árvore de sementes e 193,4 kg/árvore de polpa [34]. Com apenas uma castanha por fruto, que representa 5% do fruto inteiro, é necessário promover meios de aproveitar o mesocarpo (Figura 7), a fim de reduzir o desperdício e aumentar o percentual de rendimento do fruto [35].



Figura 7. Frutos, castanhas e polpa de baru. Fonte: Almeida [34].

3.1.4 Principais usos

Com multiplicidade de usos o baru apresenta grande potencial econômico, alimentar, forrageiro, madeireiro, medicinal, paisagístico, podendo também ser empregado em recuperação de áreas degradadas [1].

A polpa e a semente são comestíveis. A polpa pode ser consumida *in natura* e apresenta desde textura farinácea à pastosa, apesar de adocicada possui sabor residual amargo atribuído aos taninos, que contribuem para o desinteresse do seu uso [35].

Com intuito de estimular o uso e aproveitamento alimentar do fruto Lima et al. [36] produziram barras de cereais a partir da polpa e da castanha de baru e obtiveram boa aceitação global. Rocha e Santiago [35] utilizaram a polpa e a casca de baru no desenvolvimento de pães do tipo forma e notaram melhorias nas características nutricionais e atributos sensoriais do produto. Araujo et al. [7] estudaram a otimização da extração de açúcares da polpa e Gadioli [37] patenteou a cristalização do açúcar a partir da polpa de baru.

De sabor agradável semelhante ao do amendoim a castanha é consumida torrada como aperitivo ou em inúmeras receitas na forma de pé de moleque, paçoca, rapadurinha, cajuzinho e outros [6]. Da castanha podem ser extraídos extrato hidrossolúvel (leite) e óleo, o substrato residual dessa extração é utilizado para produzir bebidas alcoólicas, como licor [1]. Em Goiânia (GO) alguns produtos já são processados e comercializados (Figura 8).



Figura 8. Produtos de baru: castanhas torradas e salgadas embaladas a vácuo (A), licor da castanha (B), doce de leite pastoso com castanhas e chocolate (C) e doce de leite com castanhas (D). Fonte: Martins [19].

Biscoitos do tipo *cookie* formulados com diferentes teores de farinha de castanha de baru foram desenvolvidos por Junior et al. [38] que observaram aumento no conteúdo nutricional sem interferir na aceitabilidade. Paçoca da castanha de baru foi desenvolvida por Santos et al. [39], além de bebida de baru saborizada por Oliveira [40], bolo sem glúten por Pineli et al. [41] e granola elaborada com adição da castanha de baru por Souza [42].

O baru também é empregado como planta forrageira, representando fonte complementar de calorias para os animais quando os frutos caem no final da estação seca [5]. Com potencial madeireiro a árvore do baru possui tronco cilíndrico, reto e madeira de alta densidade, compacta, de durabilidade e resistência ao apodrecimento, fungos e cupins, sendo utilizada para produzir estacas, postes, moirões e na construção civil [1].

Na medicina popular a espécie é usada no combate à bronquite, diarreia, disenteria, dor de garganta, gripe, picada de cobra e cicatrizante [5]. Assim com a finalidade de investigar e aplicar suas propriedades medicinais, Esteves-Pedro et al. [43] avaliaram *in vitro* e *in vivo* a toxicidade do extrato da casca da árvore de baru e concluíram que o extrato não foi mutagênico para as estirpes de *Salmonella* e não tóxico para a gestação de ratos.

Nazato et al. [44] avaliaram a ação do extrato da casca do baru, extraído em diferentes solventes, contra veneno de serpentes e verificaram que o extrato metanólico diminuiu ações neurotóxicas do veneno de *Bothrops jararacuçu* (jararaca) e o extrato de diclorometano inibiu cerca de 40% os efeitos do veneno, essas ações foram atribuídas às substâncias fenólicas e aos triterpenóides.

Em estudo fitoquímico da polpa de baru e sua atividade biológica Sanches [45] concluiu que a polpa do baru é rica em alcaloides, taninos, flavonoides, glicosídeos

cardiotônicos e saponinas tendo em menor concentração antraquinonas, ademais constatou potencial esquistossomicida e atividade antioxidante do extrato da polpa.

Silverio et al. [46] em estudo do potencial antioxidante das folhas verificaram a inibição de 42% da enzima tirosinase (enzima crítica na melanogênese) pelo extrato etanólico após uma hora de ensaio.

Outro trabalho ao estudar a atividade antioxidante do extrato e o consumo da semente na dieta de ratos, demonstrou que o baru atuou na proteção contra o estresse oxidativo induzido por ferro e sugerem que o ácido fítico pode ser parcialmente responsável por esta proteção, juntamente com outros compostos fenólicos [47].

Bonavides et al. [48] identificaram quatro inibidores da enzimas α -amilase na castanha de baru com possível aplicação no controle biológico de *Callosobruchus maculatus* o bruquídeo, inseto praga para acultura de feijão caupí.

Ainda o barueiro pode ser utilizado no paisagismo, pelo seu bom crescimento com baixa exigência de adubação e manutenção, sendo uma espécie indicada para a recuperação de áreas degradadas devido a sua alta produção de massa foliar [5].

3.1.5 Baru: valor nutricional

Os frutos de baru são fonte de carboidratos, proteínas, lipídios, fibras, minerais e compostos bioativos. A polpa apresenta valor energético de aproximadamente 300 Kcal/100 g, devido a seu alto conteúdo em carboidratos (63%) dentre eles principalmente os açúcares (23% glicose) e amido (32%). Possui conteúdo de lipídeos entre 2 e 5% e representa fonte em minerais como potássio (572 mg/100 g), fósforo (82,2 mg/100 g), cobre (3,54 mg/100 g) e ferro (5,94 mg/100 g) [5,1,49]. Com teores de proteínas descritos entre 5,9 e 9,2 g/100 g, com predominância do aminoácido prolina [1,35,37]. Entretanto também estão presentes na polpa substâncias antinutricionais como taninos (3112 mg/100 g), inibidor de tripsina (0,67 UTI/mg amostra) e ácido fítico (0,27%), porém o teor de taninos tende a decrescer com o tempo de armazenamento do fruto e o inibidor de tripsina pode ser inativado por tratamento térmico [8,50]. Em termos de compostos bioativos a polpa apresenta considerável quantidade de compostos fenólicos (568 mg AGE/100 g) e atividade antioxidante (IC50 = 0,082 μ g/mL) semelhante à vitamina C [45].

A castanha é rica em minerais, contém cálcio, fósforo, manganês, zinco, ferro e cobre. Em decorrência do seu alto conteúdo em lipídeos (40,2%) e proteínas (26%),

além das fibras solúveis e uma pequena quantidade de açúcares (7%) apresenta maior valor energético do que a polpa (480 a 560 Kcal/100 g) [1]. Seu óleo de excelente qualidade é composto em sua maioria por ácidos graxos insaturados (80%) com 50% de ácido graxo oleico e 28% de linolênico, essenciais para a saúde humana [8,49]. Além do valor nutricional foram identificados oito compostos fenólicos com predominância do ácido gálico (224 mg/100 g) [51].

3.2 Metabólitos secundários

No metabolismo vegetal são produzidos componentes orgânicos que são divididos em metabólitos primários e secundários. Os metabólitos primários constituem as substâncias químicas com função estrutural, plástica e armazenamento de energia como: carboidratos, proteínas e lipídios [52]. Os metabólitos secundários são substâncias orgânicas originadas de várias vias metabólicas biossintéticas restritas do metabolismo secundário vegetal (Figura 8) e aparentemente não possuem relação direta com o crescimento e desenvolvimento da planta [53].

Os metabólitos secundários são produzidos em resposta a agentes externos como fungos, parasitas, insetos, plantas (atividade aleloquímica), fatores ambientais e de solo (nutrientes). Esses fatores são tão influentes que exemplares da mesma planta, que crescem em locais distintos, produzem metabólitos diferentes ou em concentrações variadas [9].

Nas plantas os metabólitos secundários possuem importantes funções ecológicas como proteção contra herbívoros e patógenos, servem como atrativos (aroma, cor, sabor) para polinizadores e podem funcionar como agentes de competição entre plantas e de simbiose entre plantas e microrganismos [52]. Nos seres humanos e animais os metabólitos secundários vegetais podem ter efeito farmacológico ou toxicológico sobre o sistema biológico, logo quando comprovado este efeito recebe a denominação de composto bioativo [15].

Os metabólitos secundários são divididos em três grupos químicos: os terpenos, os alcaloides e os compostos fenólicos [53]. Os compostos fenólicos constituem um dos maiores grupos e mais amplamente distribuídos devido à sua diversidade estrutural e variedade de combinações que ocorrem na natureza. Quimicamente são definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos,

sendo resultantes de duas principais vias metabólicas de síntese: a via do ácido chiquímico e a via do ácido mevalônico [14] (Figura 9).

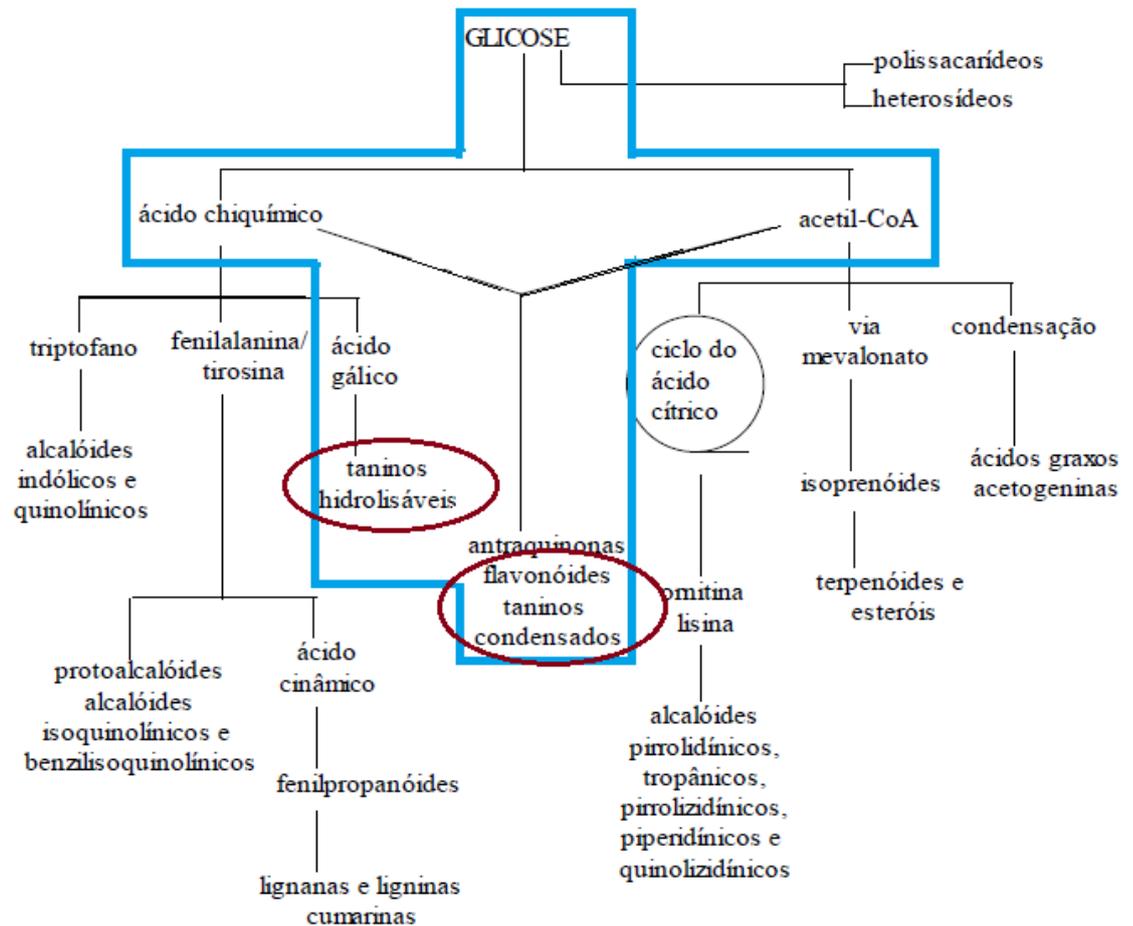


Figura 9. Principais rotas de biossíntese de metabólitos secundários, em destaque a via de síntese de compostos fenólicos: taninos hidrolisáveis, flavonoides e taninos condensados. Fonte: Simões [54].

Categorizados em várias classes, os compostos fenólicos incluem desde simples fenóis, cumarinas, flavonoides, estilbenos, taninos hidrolisáveis e condensados, lignanas e lignina [14,54]. Dentre estes se destaca como o mais comum antioxidante de fonte natural os ácidos fenólicos, os flavonoides e os taninos, sendo estes dois últimos relacionados com a cor, amargor e adstringência nos alimentos [55].

Os flavonoides são compostos de baixo peso molecular, formado por 15 átomos de carbono, divididos em duas classes principais: antocianinas e antoxantinas. As antocianinas são derivados glicosilados de antocianidinas, compostos coloridos presente em flores e frutas e as antoxantinas são compostos incolores divididos em várias

categorias incluindo flavonas, flavanas, flavonóis, isoflavonas e seus glicosídeos [14]. Na figura 10 é mostrada a biossíntese de flavonoides a partir do ácido chiquímico.

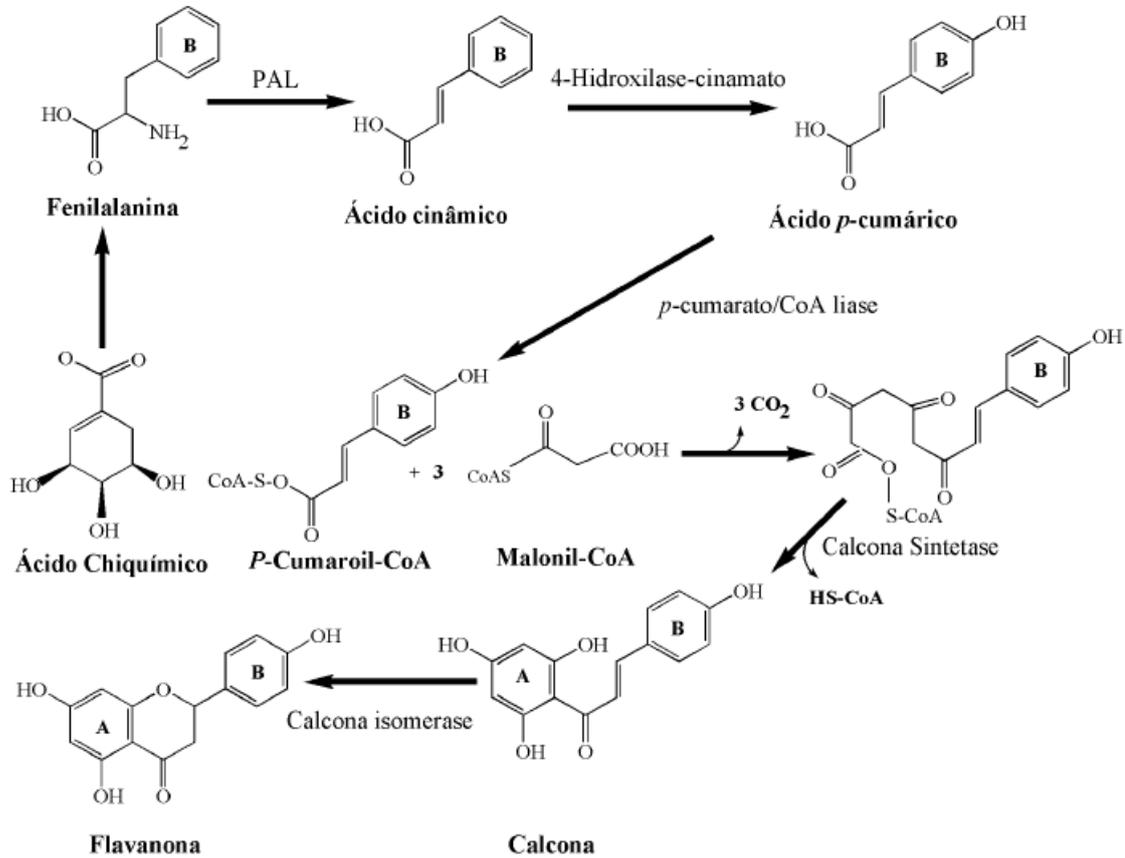


Figura 10. Biossíntese de flavonoides. Fonte: Andersen & Markham [56]

Os flavonoides constituem a classe de compostos fenólicos mais abundantes na dieta dos seres humanos, ocorrendo em frutas como amoras, groselha-preta, mirtilo, uva, morangos, cerejas, ameixas, romã, e framboesa [57].

Devido a sua capacidade de sequestro de radicais livres os flavonoides são considerados agentes terapêuticos na proteção contra danos oxidativos ao DNA, redutores do LDL no sangue, no tratamento de doenças degenerativas (Parkinson e Alzheimer), processos de envelhecimento do cérebro atuando como agente neuroprotetor [58].

Os taninos são compostos de peso molecular relativamente elevado (500 a 3000 Dalton), solúveis em água, com habilidade de formar complexos insolúveis em água, quando em contato com proteínas, gelatinas e alcaloides. São classificados segundo a estrutura química em taninos hidrolisáveis (TH) e taninos condensados (TC) [10].

Os TH são ésteres de ácido gálico e elágico glicosilados, formados a partir do chiquimato, onde os grupos hidroxilas do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos como ácido gálico ou ácido hexaidroxidifenílico formando galotaninos e elagitaninos, respectivamente [55]. Os taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster-carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas, básicas ou por enzimas [14]. Os TH estão presentes em folhas, galhos, cascas e madeiras de várias árvores como, por exemplo: *Terminalia*, *Phyllanthus* e *Caesalpinia*, dentre outros gêneros, o mais conhecido entre os TH é o ácido tânico que corresponde a um galotanino [59].

Os TC ou proantocianidinas são constituídos por unidades flavanol: flava-3-ols (catequina) ou flavan 3,4-diols (leucoantocianinas) (Figura 11), produtos do metabolismo do fenilpropanol, variam desde duas a cinquenta unidades flavonoides de estrutura complexa e, portanto resistentes à hidrólise, porém podem ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, dependendo de sua estrutura [55,59].

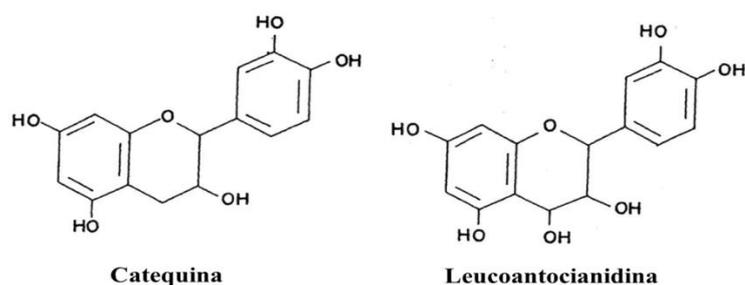


Figura 11. Estrutura molecular das unidades constituintes dos taninos condensados: catequina e leucoantocianina. Fonte: Araújo [60]

Estão presentes nos alimentos normalmente consumidos sendo os pigmentos antocianidinas responsáveis por um vasto conjunto de nuances rosa, vermelha, violeta e azul em flores, folhas, frutos, sucos, vinhos e em muitos casos são compostos bioativos em plantas medicinais [14]. Além da coloração os taninos constituem a principal fração fenólica responsável pelas características da adstringência dos vegetais. São encontrados na uva (sementes e pele), suco de maçã, morangos, framboesas, romã, nozes, pêssigo, amora, azeitona, ameixa, grão de bico, feijão-fradinho, lentilha, cacau, chocolate, chás, cidra, café e frutos imaturos são as principais fontes de taninos [58].

Por possuir capacidade antioxidante os taninos também atuam na proteção celular contra danos oxidativos e peroxidação lipídica. Entre os efeitos fisiológicos

relatados os taninos podem acelerar a coagulação do sangue, reduzir a pressão arterial, diminuir o nível sérico lipídico e atuar na modulação de respostas imunes [58].

Com vasta aplicação os taninos são empregados na estabilização da cerveja, no curtimento de peles, na produção de resinas adesivas, na produção biotecnológicas de enzimas, entre outros [59].

3.3 Extração química de polifenóis

Numerosos métodos de extração de compostos fenólicos a partir de espécies vegetais têm sido estabelecidos devido o uso crescente desses compostos em diferentes setores da indústria de alimentos, farmacêutica e química, contudo não há um método considerado padrão para extração [15]. Isso ocorre porque a extração desses compostos em materiais vegetais é influenciada por vários fatores dentre eles a natureza química, o método de extração empregado, o tamanho da partícula da amostra, o tempo e as condições de armazenamento [16]. Ainda os extratos vegetais são uma mistura de diferentes classes de compostos solúveis no solvente utilizado o que dificulta a padronização de um procedimento que consiga extrair todos os compostos fenólicos ou uma classe específica de substâncias [14].

Das variadas técnicas de extração de compostos bioativos existem as “convencionais ou clássicas” como a extração por *Soxhlet*, a maceração e a hidrodestilação. As estabelecidas mais recentemente consideradas “não convencionais” são a extração assistida por ultrassom, extração por campo elétrico pulsado, extração assistida por micro-ondas, extração por pressurização e extração supercrítica [15].

A maioria das técnicas “convencionais” baseia-se na capacidade de extração de diferentes solventes e a aplicação de calor à mistura. Mesmo com as inovações nos métodos de extração, métodos convencionais, tal como *Soxhlet* ainda são considerados métodos de referência para validar novas metodologias [15].

A maceração é utilizada há muito tempo para preparação caseira de tônicos tornando-se a maneira mais popular e barata para obtenção de compostos bioativos. O método consiste em três etapas, na primeira etapa o material vegetal é triturado para aumentar a superfície de contato com o solvente, na segunda adiciona-se o material vegetal ao solvente para extrair os compostos de interesse e na terceira o líquido é separado do material vegetal geralmente por filtração [15]. As variações ou adaptações do método como agitação, temperatura, tempo, proporção amostra/solvente, entre outros

são realizadas a fim de auxiliar na solubilização dos compostos e otimizar a extração [14]. Consequentemente a eficiência da extração de qualquer método convencional depende principalmente da escolha do solvente [61]. A polaridade do composto alvo é o fator mais importante para a escolha do solvente [16]. Afinidade molecular entre solvente e soluto, transferência de massa, uso de co-solvente, segurança ambiental, toxicidade humana e viabilidade financeira também devem ser consideradas na seleção de solvente para a extração de composto bioativo [15].

Os compostos fenólicos são substâncias polares, logo são dissolvidos em solventes polares, portanto entre eles os comumente utilizados, para a extração em laboratório, metanol, etanol, acetona, água, acetato de etila e, em menor grau, propanol, dimetilformamida, e suas combinações [14,15]. Neste sentido os taninos hidrolisáveis, classe específica dos compostos fenólicos, unidos por ligações éster-carboxila são facilmente extraídos com solventes polares ou em condições ácidas ou básicas [59]. Os taninos condensados devido a sua estruturação polimerizada complexa constituída por unidades flavan-3-ol ligadas entre si por ligação C-C são mais resistentes à hidrólise (Figura 12), por isso em escala industrial a extração de taninos é realizada com água na presença de uma base (carbonato de sódio) e sulfito de sódio sob temperatura de 70 a 100°C [62].

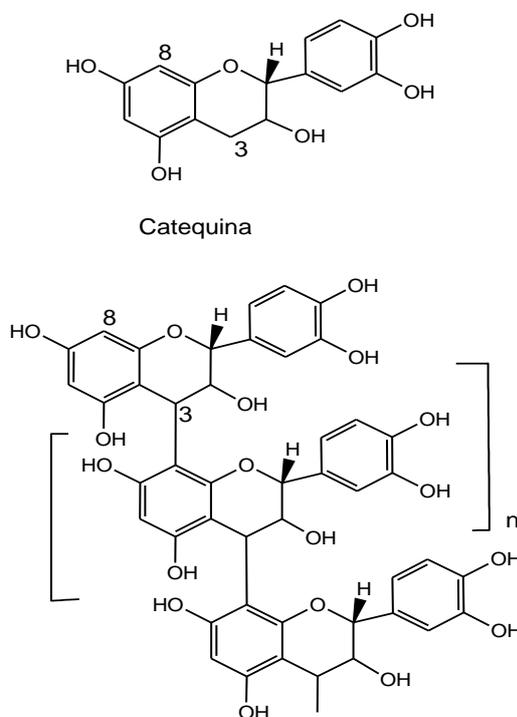


Figura 12. Estrutura da catequina e de um tanino condensado. Fonte: Araújo [60]

No entanto como a qualidade de extração é dependente de vários fatores, no caso do uso da maceração além da agitação, tipo de solvente, proporção amostra/solvente, temperatura e tempo são fatores importantes, sendo o mais influente o solvente, logo para cada amostra é necessário estudar o solvente mais adequado e então otimizar os outros fatores para se obter melhores resultados no processo de extração de compostos bioativos [12].

3.4 Referências

1. Vieira RF, Agostini Costa TS, Silva DB, Ferreira FR, Sano SM. (2006). Frutas Nativas da região Centro-Oeste do Brasil. In: Frutas Nativas da Região Centro-Oeste do Brasil, 320p.
2. Clerici MTPS & Carvalho Silva LB. (2011). Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil. *Food Res Int* 44:1658–1670.
3. Rufino M do SM, Alves RE, de Brito ES, Pérez-Jiménez J, Saura-Calixto F, Mancini Filho J. (2010). Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food Chem* 121:996–1002.
4. Rufino M do SM, Alves RE, de Brito ES, Silveira MRS, Moura CFH. (2009). Quality for fresh consumption and processing of some non-traditional tropical fruits from Brazil. *Fruits* 64:361–370.
5. Sano SM, Ribeiro JF, Brito MA de. (2004). Baru: biologia e uso. Planaltina: Embrapa, (Documento 116) 51p.
6. Vera R, Souza ERB de. (2009). Baru. *Revista Brasileira de Fruticultura*. Jaboticabal 31:001-295.
7. Araujo WO de, Martins D. (2013). Otimização do processo de extração de açúcares redutores da polpa do baru (*Dipteryx alata* Vog.). *Rev Agrotecnologia* 4:118–133.
8. Togashi M, Scarbieri VC. (1994). Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata* Vog.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 14:85-95
9. Barbehenn RV & Constabel CP. (2011). Tannins in plant–herbivore interactions. *Phytochemistry* 72:1551–156
10. Benevides C, Souza M, Souza R, Lopes M. (2011). Fatores Antinutricionais em Alimentos: Revisão. *Segurança Aliment. e Nutr.* 18:67–79.

11. Singh J, Basu OS. (2012). Non-Nutritive compounds in pulses and their impact on human health: an overview. *Food Nutrition Sciences*, 3:1664-1672.
12. Souza AD. (2013). Otimização da extração de taninos da casca do cajueiro. Universidade Federal do Ceará, Dissertação: Fortaleza, Brasil.
13. Aires A, Carvalho R, Saavedra MJ. (2016). Valorization of solid wastes from chestnut industry processing: Extraction and optimization of polyphenols, tannins and ellagitannins and its potential for adhesives, cosmetic and pharmaceutical industry. *Waste Manag* 48:457–464.
14. Nacz M, Shahidi F. (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. *J Chromatogr A* 1054:95–111.
15. Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Mohamed A, Sahena F, Jahurul MHA, Ghafoor K, Norulaini NAN, Omar AKM. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *J. of Food Eng* 117:426–436.
16. Xu BJ, Chang SKC. (2007). A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents. *J Food Sci* 32:159-166.
17. Klink CA, Machado R.B. (2005). A conservação do Cerrado brasileiro. *Megadiversidade* 1:147-155.
18. Ávidos MFD, Ferreira LT. (2000). Frutos dos cerrados: preservação gera muitos frutos. *Rev Biotec Ciência e Desenvolvimento* 15:36-41.
19. Martins BA. (2010). Desenvolvimento tecnológico para o aprimoramento do processamento de polpa e amêndoa do baru (*Dipteryx alata* Vog.). Universidade Estadual de Campinas. Dissertação: Campinas, Brasil.
20. Silva MR, Lacerda DBCL, Santos GG, Marrtins DMO. (2008). Chemical characterization of native species of fruits from savanna ecosystem. *Ciência Rural* 38:1790-1793.
21. Ramos MIL, Ramos Filho MM, Hiane PA, Braga Neto JA, Siqueira EMA. (2008). Qualidade nutricional da polpa de bocaiuva *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. *Ciênc Tecnol Alim* 28:1-5.
22. Arakaki AH, Arruda EJ, Candil RFM. (2007). O Cumbaru (*Dipteryx alata* Vog.), o desenvolvimento local e a sustentabilidade biológica no assentamento Andalucia, Nioaque/MS. *Rev Int de Desenvol Local* 8:75-80.
23. Silva LO, Costa DA, Santo Filho KE, Ferreira HD, Brandão D. (2002). Levantamento florístico e fitossociológico em duas áreas de cerrado sensu

stricto no Parque Estadual da Serra de Caldas Novas, Goiás. Acta Botânica Brasilica 16:43-53.

24. Oliveira MIB, Sigrist MR. (2008). Fenologia reprodutiva, polinização e reprodução de *Dipteryx alata* Vogel (Leguminosae-Papilionoideae) em Mato Grosso do Sul, Brasil. Rev Bras Botânica 31:195-207.
25. Pagliarini MK, Feliciano ME, Castilho RMM, Conti M. (2012). Superação de dormência em sementes de baru. Tecnol e Ciência Agropec 6:19-22.
26. Zuffo AM, Jesus APS, Dias SGF. (2014). Posição de semeadura na emergência e desenvolvimento inicial de plântulas de baru. Pesq Flor Bras 34:251-256.
27. Costa E, Dias JG, Lopes KG, Binotti FFS, Cardoso ED. (2015). Telas de sombreamento e substratos na produção de mudas de *Dipteryx alata* Vog. Floresta e Ambiente 22:416-425.
28. Ajalla ACA, Volpe E, Vieira MC, Zarate NAH. (2012). Produção de mudas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) sob três níveis de sombreamento e quatro classes texturais de solo. Rev Bras Frutic 34:888-896.
29. Silva CJ, Silva CA, Freitas CA, Golynski AA. (2015). Produção e crescimento de mudas de barueiro em função de recipientes e lâminas de irrigação. Rev Irriga 20:652-666.
30. Anjos JRN, Charchar MJD, Anjos SSN, Junqueira NTV, Silva MS. (2009). Mancha foliar em baru (*Dipteryx alata*) causada por *Phoma multirostrata*. Rev Bras Frutic 31:593-595.
31. Santos MF, Ribeiro WRC, Faiad MGR, Sano SM. (1997). Fungos associados as sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog). Rev Bras de Sementes 19:135-139.
32. Aguiar IB, Valeri SV, Ismael JJ, Alho DR. (1992). Efeitos do espaçamento no desenvolvimento de *Dipteryx alata* Vog. em Jaboticabal-SP até a idade de 20 anos. Rev Instituto Florestal 4:570-572.
33. Carrazza L, Ávila JCC. (2010). Manual Tecnológico de Aproveitamento integral do Fruto do Baru (*Dipteryx alata*). 2. ed. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 56p.
34. Almeida SP, Silva JÁ, Ribeiro JF. (1990). Aproveitamento alimentar de espécies nativas dos cerrados: araticum, baru, cagaita e jatobá. 2. ed. Planaltina DF: Embrapa 83p.
35. Rocha LS, Santiago AC. (2009). Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipteryx Alata* vog.) na elaboração de pães. Ciência e Tecnol Aliment 29:820–825.

36. Lima JCR, de Freitas JB, Czedler L de P, Fernandes DC, Naves MMV. (2010). Qualidade microbiológica, aceitabilidade e valor nutricional de barras de cereais formuladas com polpa e amêndoa de baru. *Bol Cent Pesqui Process Aliment* 28:331–343.
37. Gadioli IL. (2013). Composição nutricional, características antioxidantes e viabilidade tecnológica da cristalização de açúcares da polpa de baru (*Dipteryx alata* Vog.). Universidade Federal de Goiás, Dissertação: Goiânia, Brasil.
38. Júnior MSS, Caliari M, Torres MCL, Vera R, Teixeira JS, Alves LC. (2007). Qualidade de biscoitos formulados com diferentes teores de farinha de amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog.). *Pesq Agropec Trop* 37:51–56.
39. Santos GG, Silva MR, Lacerda DBCL, Martins DMO, Almeida RA. (2012). Aceitabilidade e qualidade físico-química de paçocas elaboradas com amêndoa de baru. *Pesq Agropec Trop* 42:159-165.
40. Oliveira AC. (2015). Desenvolvimento de bebida aromatizada da amêndoa de baru. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Dissertação: Mato Grosso do Sul, Brasil.
41. Pineli LLO, Aguiar LA, Oliveira GT, Botelho RBA, Ibiapina MDFP, Lima HC, Costa AM. (2015). Use of Baru (Brazilian Almond) Waste from Physical Extraction of Oil to Produce Gluten Free Cakes. *Plant Foods Hum Nutr* 70:50–55.
42. Souza, PLC. (2011). Qualidade de granola elaborada com passas de caju-do-cerrado e amêndoa de baru. Universidade Federal de Goiás, Dissertação: Goiânia, Brasil.
43. Esteves-Pedro NM, Borim T, Nazato VS, Silva MG, Lopes PS, Santos MG, Dal Belo CA, Cardoso CRP, Varanda EA, Groppo FC, Gerenutti M, Oshima Franco Y. (2012). In vitro and in vivo safety evaluation of *Dipteryx alata* Vogel extract. *BMC Complement Altern Med* 12:2-9.
44. Nazato VS, Rubem Mauro L, Vieira NAG, Rocha Junior DS, Silva MG, Lopes OS, Dal Belo CA, Cogo JC, Santos MG, Cruz-Hofling MA, Oshima Franco Y. (2010). *In Vitro* Antiophidian Properties of *Dipteryx alata* Vogel Bark Extracts. *Molecules* 15:5956-5970.
45. Sanchez, R.M. (2014). Estudo fitoquímico e Propriedades Biológicas da *Dipteryx alata* Vogel (baru). Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Dissertação: São Paulo, Brasil.

46. Silvério MDO, Castro CFS, Miranda AR. (2013). Avaliação da atividade antioxidante e inibitória da tirosinase das folhas de *Dipteryx alata* Vogel (Baru). Rev Bras Pl Med 15:59-65.
47. Siqueira E, Marin A, Cunha M, Fustinoni A, Sant'ana L, Arruda SF. (2012) Consumption of baru seeds [*Dipteryx alata* Vog.], a Brazilian savanna nut, prevents iron-induced oxidative stress in rats. Food Res Int 45:427–433.
48. Bonavides KB, Pelegrini PB, Laumann RA, Grossi-de-Sá MF, Bloch C, Melo JAT, Quirino BF, Noronha EF, Franco OL. (2007). Molecular Identification of Four Different α -amylase Inhibitors from Baru (*Dipteryx alata*) Seeds with Activity Toward Insect Enzymes. J of Biochem and Mol Biol 40:494-500.
49. Vallilo MI, Tavares M, Aued S. (1990). Composição química da polpa e da semente do fruto do cumbaru (*Dipteryx alata* Vog.) - caracterização do óleo da semente. Rev do Inst Florestal 2:115-125.
50. Alves AM, Mendonça AL, Caliaro M, Andrade Cardoso-Santiago R. (2010). Avaliação química e física de componentes do baru (*Dipteryx alata* Vog.) para estudo da vida de prateleira. Pesq Agropec Trop 40:266–273.
51. Lemos MRB, Siqueira EMA, Arruda SF, Zambiazzi RC. (2012). The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.). Food Research International 48:592-597.
52. Vizotto M, Krolow AC, Weber GEB. (2010). Metabólitos secundários encontrados em plantas e sua importância. Pelotas: Embrapa, (Documento 316) 16p.
53. Taiz L, Zeiger, E (2009). Fisiologia vegetal. 4 ed. Porto Alegre: Artmed. 819p.
54. Simões CMO. (2007). Farmacognosia: da planta ao medicamento. 6 ed. Porto Alegre: UFSC/UFRGS, 1104p.
55. Angelo PM, Jorge N. (2006). Compostos fenolicos nos alimento – Uma breve revisão. Rev Inst Adolfo Lutz. 66:1-9.
56. Andersen M, Markham KR. (2006). Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications, Taylor & Francis, Nova York.
57. Scalbert A, Williamson G. (2000). Dietary intake and bioavailability of polyphenols. J of Nutrition 130:2073-2085.
58. Ozcan T, Akpinar-Bayazit A, Yilmaz-Ersan L, Delikanli. (2014). Phenolics in human health. Inter J of Chem Eng and Applications 5: 393-396.
59. Battestin V, Matsuda LK, Macedo GA (2004). Fontes e Aplicações de Taninos e

Tanases em Alimentos. Alim Nutr 15:63–72.

60. Araújo MEM. (2012). Química de produtos naturais: taninos. Universidade de Lisboa. 1-7.
61. Cowan, M.M., 1999. Plant products as antimicrobial agents. *Clinical Microbiology Reviews*. 12:564–582.
62. Martins CR, Lopes WA, Andrade JB. (2013). Solubilidade de substâncias orgânicas. *Quim Nova*. 36:1248-1255.
63. Ping L, Pizzi A, Guo ZD, Brosse N. (2011). Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. *Ind Crops Prod* 34:907–914.

4 MANUSCRITO

Potencial Nutricional e Efeito de Solventes na Extração de Polifenóis da Polpa e Casca de *Dipterix alata* Vog.

Shara Rodrigues da Silva^{1*¶}, Eliana Janet Sanjinez Argandoña^{1¶}, Aline Janaina Giunco^{2¶}

¹ Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Mato Grosso do Sul, Brasil,

² Faculdade de Ciências Biológicas e Ambientais, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Mato Grosso do Sul, Brasil.

Autor para correspondência: Shara Rodrigues da Silva

E-mail: sharabiotec@gmail.com

Resumo A polpa de baru tem sido considerada resíduo da cadeia de beneficiamento da castanha de baru, e apesar de comestível é uma polpa pouco utilizada devido ao amargor. Logo o objetivo deste estudo foi determinar o potencial nutritivo da polpa de três diferentes safras, e investigar o efeito de solventes na extração de polifenóis da polpa de baru. A composição nutricional, os minerais, os compostos bioativos na polpa e casca do fruto de baru foram determinados e o efeito de diferentes solventes extratores na extração de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados da polpa foram avaliados. Os resultados mostraram que houve diferença estatística ($P < 0.05$) quanto ao teor dos constituintes químicos entre os frutos das safras analisadas. A polpa de baru possui alto conteúdo nutricional e valor energético, teor considerável em fibras, zinco, cobre, cálcio e manganês. O teor de polifenóis foi maior na casca dos frutos, independente da safra. Entre os solventes utilizados na extração de polifenóis da polpa de baru, as soluções alcalinas na presença e ausência de sulfito de sódio foram os mais eficientes. Esses resultados podem ser úteis para o aproveitamento tecnológico da polpa de baru.

Palavras chave: baru, bioprospecção, composição nutricional, metabólitos secundários e taninos

Abstract The pulp of baru has been regarded as waste of processing chain baru nuts, and although edible pulp is a little used because of the bitterness. Soon the aim of this study was to determine the nutritional potential of the pulp of three different vintages, and investigate the solvent effect on polyphenol extraction baru pulp. The nutritional composition, minerals, bioactive compounds in pulp and peel the fruit baru were determined and the effect of different solvents extractors in the extraction of phenolic compounds, flavonoids, and condensed tannins of the pulp were measured. The results showed statistically significant differences ($P < 0.05$) on the content of the chemical constituents of the fruits of the analyzed crops. The pulp of baru has high nutritional content and energy, considerable fiber content, zinc, copper, calcium and manganese. The polyphenol content was higher in the peel of the fruit, regardless of the crop. Among the solvents used in the extraction of polyphenol baru pulp, alkaline solutions in the presence and absence of sodium sulfite were the most efficient. These results may be useful for the technological utilization of baru pulp.

Keywords: baru, bioprospecting, nutritional composition, secondary metabolites and tannins

Introdução

A crescente valoração e preservação de espécies nativas aliada a necessidade de novas fontes alternativas de alimentos a custos acessíveis, têm exigido maiores esforços no estudo do potencial de várias espécies do cerrado brasileiro, o bioma possui grande riqueza em espécies frutíferas nativas com potencial de inserção em sistemas de produção [1].

No entanto o aproveitamento dessas espécies dependerá principalmente de informação científica e técnica sobre a produção de mudas, qualidade de frutos, composição nutricional, conservação pós-colheita e desenvolvimento de produtos com aproveitamento integral dos frutos [2,3].

Dipterix alata Vog. é uma leguminosa arbórea de destaque neste bioma por seus múltiplos usos, alimentar, medicinal, forrageiro, madeireiro, industrial, paisagístico e ecológico [4]. Produz um fruto drupáceo conhecido como baru ou cumbaru, constituído por polpa fibrosa e seca, e endocarpo lenhoso que protege uma semente. Do fruto se

consome a polpa e a semente os quais podem ser empregados no preparo de diversas receitas culinárias.

Apesar de adocicada e rica em carboidratos a polpa é considerada resíduo da cadeia extrativista do beneficiamento da semente que é comercializada como castanha torrada [5]. Amplamente estudada a castanha possui valor nutricional e propriedades funcionais comprovadas, com elevado teor de minerais, compostos bioativos e óleo de excelente qualidade rico em ácidos graxos insaturados [6,7,8]. No entanto a castanha representa 5% em relação ao fruto inteiro, considerando uma boa produção de castanha (8,4 kg/árvore), descarta-se como resíduo cerca de 193,4 kg/árvore da polpa comestível que corresponde a 45% do fruto [4].

O desinteresse pela polpa como ingrediente para formular produtos alimentícios pode ser atribuído ao seu elevado conteúdo de taninos uma classe de compostos fenólicos que conferem características sensoriais de adstringência e leve amargor diminuindo a palatabilidade e aceitabilidade da polpa como alimento [9].

Os taninos são provenientes do metabolismo secundário das plantas, caracterizados por seu elevado peso molecular (500-3000 Da), solubilidade em água e capacidade de precipitar proteínas [10]. Na alimentação os taninos podem proteger o organismo contra o estresse oxidativo e por outro lado, reduzir a biodisponibilidade de proteínas e minerais [7].

Na polpa de baru além dos taninos foi descrita a presença de alcaloides, flavonoides, saponinas e antraquinonas [11], mas não há estudos realizados sobre quantificação e extração de polifenóis totais. No entanto devido à diversidade química de compostos fenólicos distribuídos na natureza, não há um procedimento padrão ou completamente satisfatório, para a extração de todos ou de uma classe específica de polifenóis [12].

Portanto diferentes solventes são empregados no processo de extração e diferentes metodologias analíticas no processo de quantificação destes compostos [13]. Mas sob as mesmas condições de tempo e temperatura o solvente e as propriedades da amostra constituem o fator mais influente no rendimento de uma extração química [14].

Por reconhecer a ausência de estudos sobre a extração de polifenóis e a pouca literatura que descreva a polpa deste fruto nativo do cerrado, este estudo objetivou determinar o potencial nutritivo da polpa de três diferentes safras, o conteúdo de

polifenóis da polpa e casca, e avaliar o efeito de solventes na extração de polifenóis da polpa de baru.

Material e Métodos

Material Vegetal

Frutos maduros de baru foram coletados em setembro de 2013, 2014 e 2015 nas proximidades de Dourados-MS, Brasil (21° 15' 33,1''S; 0,54° 26' 51,3''W; 21° 15' 35,4''S; 0,54° 26,48' 8''W e 20° 53' 49''S; 0,54° 30' 7,5''W respectivamente). O estudo não envolve espécie ameaçada ou protegida. Os frutos da safra de 2013 após coleta foram armazenados durante nove meses em condições de umidade e temperatura ambiente, após esse período foram processados e armazenados a -20°C. Os frutos das safras de 2014 e 2015 depois de coletados foram processados e armazenados a -20°C. O processamento consistiu na seleção dos frutos conforme estado de maturação e integridade física, sanitização por imersão em solução de dicloroisocianurato de sódio dihidratado (Sumaveg, de Diversey Lever) com 200 ppm de cloro ativo durante 15 minutos e à decocção dos frutos por 5 minutos para facilitar a retirada da casca e da polpa. A polpa e a casca foram armazenadas separadamente a -20°C até o momento das análises.

Obtenção da farinha

A polpa e a casca de baru previamente descongelada foram desidratadas em estufa com circulação de ar forçado a 50°C por 24 horas, depois de secas foram trituradas e tamisadas em peneira de 32 mesh obtendo-se a farinha.

Obtenção do extrato

O extrato foi preparado pela mistura da polpa ou da casca em pó (farinha) em solvente na proporção de 1:5 (m/v). A mistura foi agitada a 250 rpm em *shaker* com agitação orbital por 3 horas na ausência de luz. A mistura foi centrifugada a 1500 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante removido para um novo tubo, o qual foi considerado o extrato. Foram empregados dezesseis solventes diferentes: acetona, etanol, ácido acético, água destilada, acetona/água (50:50, v/v), acetona/água (80:20, v/v), acetona/água/ácido acético (70:29.5:0.5, v/v/v), etanol/água (70:30, v/v), NaOH 5%,

NaOH 3%, NaCO₃ 5%, NaCO₃ 3%, NaOH/NaSO₃ a 5% (50:50, v/v), NaOH/NaSO₃ 3% (50:50, v/v), NaCO₃/NaSO₃ 5% (50:50, v/v), NaCO₃/NaSO₃ 3% (50:50, v/v).

Composição nutricional da polpa

Foram determinados os teores de umidade pelo método gravimétrico [15], proteínas pelo procedimento de Kjeldahl [15], lipídeos totais pelo método de extração a frio [16], resíduo mineral fixo a 550°C por gravimetria [15], fibra em digestor semi-industrial [17], açúcares redutores por titulometria [18]. Amido pelo método de hidrólise química e física [19], pectina [19] e conteúdo de vitamina C pelo procedimento de Tillmans [20]. O valor energético foi estimado usando fatores de conversão de *Atwater* 4 kcal/g para proteínas e carboidratos e 9 kcal/g para lipídeos [21].

Minerais

Os minerais Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Zn, Mn, Cu, Mo e Si foram quantificados, por espectrofotometria de absorção atômica (Espectrômetro Perkin Elmer Analyst-200). A amostra de farinha foi incinerada e dissolvida com ácido clorídrico concentrado. Parâmetros instrumentais específicos (lâmpada, comprimento de onda, corrente da lâmpada, e a largura de fenda) foram utilizados para cada mineral [15].

Sólidos solúveis, acidez titulável, TSS/TA, pH, atividade de água e cor

Os sólidos solúveis foram mensurados por leitura direta em refratômetro de bancada tipo Abbe (Refratometer 704030 modelo 2waj), a acidez por titulometria [22]. Os valores de sólidos solúveis e acidez foram utilizados para calcular a relação TSS/TA. O pH foi determinado pela leitura direta em um potenciômetro digital (Medidor Lab) e atividade de água em higrômetro Aqualab (modelo CX-2T Decagon Devices Inc., USA) a 25°C previamente calibrado com água e solução saturada de NaOH. A cor da polpa foi determinada em colorímetro (Minolta, modelo CR 400), realizando-se a leitura dos parâmetros L* (luminosidade ou claridade), a* (índice de saturação verde-vermelho) e b* (índice de saturação azul-amarelo) do sistema CIELab, com ângulo de observação de 10° e luminante D65. A análise foi realizada com seis repetições.

Compostos fenólicos

O conteúdo de compostos fenólicos foi determinado pelo método espectrofotométrico com uso do reagente Folin-Ciocalteu [23]. A mistura contendo o extrato (50 μL), água destilada (3 mL), reagente Folin-Ciocalteu (250 μL) e carbonato de sódio 7% (750 μL) foi agitada em agitador tipo vórtex e incubada por 8 minutos a 25°C. Em seguida ajustou-se o volume da solução para 5 mL com água destilada. Após 2 horas de repouso a 25°C na ausência de luz a absorbância das amostras foi medida a 765 nm tendo como branco a água destilada. O teor de compostos fenólicos totais foi determinado por interpolação da absorbância das amostras contra uma curva de calibração construída com padrão de ácido gálico e expresso em equivalente de ácido gálico por g de amostra (mg AGE/g de amostra). Todas as análises foram conduzidas em triplicata.

Flavonoides

Os flavonoides foram determinados pelo método espectrofotométrico [24]. A mistura de extrato (0,25 mL), água destilada (1,25 mL) e nitrito de sódio a 5% (75 μL) foi agitada e incubada por 6 minutos a 25°C. Em seguida foi adicionado cloreto de alumínio a 10% (150 μL) e deixado em repouso por 5 minutos, logo adicionou-se à mistura hidróxido de sódio 1M (500 μL) e ajustou-se o volume para 2,5 mL com água destilada. A absorbância das amostras foi medida imediatamente a 510 nm tendo como branco a mistura sem amostra. O teor de flavonoides foi determinado por interpolação da absorbância das amostras contra uma curva de calibração construída com padrão de catequina e expresso em equivalente de catequina por g de amostra (mg de CAE/g de amostra). Todas as análises foram conduzidas em triplicata.

Taninos condensados

Os taninos condensados foram determinados pelo método de reação vanilina-HCl [25]. Para a reação foi misturado em tubos de ensaio o extrato (1 mL) a solução de vanilina (4 mL) reagente recém preparado (vanilina/ácido clorídrico concentrado/metanol 4:8:92 p/v/v), os tubos foram mantidos a 30°C em banho termostático durante 20 minutos e a absorbância foi mensurada a 500 nm em espectrofotômetro, utilizou-se a solução de vanilina como branco. O conteúdo de taninos condensados foi determinado por interpolação da absorbância das amostras contra uma curva de calibração construída

com padrão de catequina e expresso em equivalente de catequina por g de amostra (mg de CAE/g de amostra). Todas as análises foram conduzidas em triplicata.

Análise Estatística

Os resultados obtidos foram avaliados por análise de variância ANOVA e teste de comparação de médias de Tukey, ao nível de significância de 5% utilizando-se o software Statistica versão 8.0 [26].

Resultados e Discussão

Composição nutricional, física e química da polpa de baru

A composição nutricional e o valor energético da farinha obtida da polpa de baru de três safras diferentes do fruto (2013, 2014 e 2015) são apresentados na Tabela 1. As maiores variações no teor dos constituintes são observadas entre os lotes de 2015 e 2013, tendo o primeiro apresentado os maiores valores.

Tabela 1 - Composição nutricional e valor energético da polpa de baru de três diferentes safras do fruto (lote de 2013, 2014 e 2015).

Componentes	Lote 2013	Lote 2014	Lote 2015	Araujo et al.² (g/100 g em base seca)
*Umidade da polpa (g/100g)	15,26± 0,90c	20,84±0,16b	31,80±0,52a	20,00±0,09
Minerais (g/100g)	4,30±0,14b	4,30±0,26b	5,20±0,11a	3,50 ± 0,03
Proteína (g/100g)	6,40±0,55c	15,60±0,24b	24,70±0,99a	5,60 ± 0,30
Lipídeos (g/100g)	2,30±0,24c	4,40±0,091b	5,50±0,50a	3,10 ± 0,03
Fibras (g/100g)	3,79±0,05b	5,94±0,3a	5,18±0,4a	4,61 ± 0,40
Carboidratos (g/100g)	70,9±3,14	70,5±1,45	70,0±1,10	63,19 ± 0,05
AR¹ (g/100g)	40,90±2,40b	45,40±1,11ab	47,30±0,46a	-
Amido (g/100g)	30,00±0,74a	25,10±0,34b	22,70±0,64c	-
Pectina (g/100g)	1,30±0,14b	2,00±0,10ab	2,20±0,29a	-
Vitamina C (mg/100g)	26,10±0,85b	30,80±0,84a	30,00±0,47a	-
Valor energético (kcal/100g)	328,40	322,30	309,50	-

*Umidade e valor energético em base úmida. Os demais componentes foram analisados em 100g de massa seca. ^{a-c} Os valores são expressos com média e desvio padrão (n=3); valores dentro de cada lote marcado com a mesma letra na mesma linha não diferem significativamente (P≥0.05) pelo teste de Tukey. ¹Açúcares redutores, ²Araujo, et al.[5].

Entre os lotes de 2014 e 2015 não se observaram diferenças significativas (P>0.05) para açúcares redutores (AR), fibras, pectina e vitamina C. Os lotes de 2013 e

2014 não apresentaram diferença significativa ($P>0.05$) no conteúdo de minerais, AR e pectina, ou seja, apesar da diferença entre as médias, os lotes apresentaram pouca diferença entre si na sua composição nutricional. Os valores de umidade, proteínas e lipídeos diminuíram com o tempo de armazenamento e o teor de amido aumentou, porém os carboidratos quando analisados em massa seca mantiveram-se semelhantes entre as safras.

Uma vez que a respiração é primordialmente um processo oxidativo, após a colheita dos frutos o processo respiratório passa a depender das reservas energéticas de carboidratos, lipídeos e proteínas [27]. A região onde os frutos foram colhidos e armazenados apresenta temperatura média entre 17°C a 29°C o que favorece a elevação da taxa respiratória dos frutos acarretando degradação de lipídeos e proteínas. Alves et al.[28] em estudo da vida útil dos frutos de baru relatam a redução do teor de lipídeos e de carboidratos com o tempo de armazenamento.

Os valores da composição nutricional foram consistentes com os obtidos por Araujo et al. [5] para frutos coletados em 2009 (Tabela 1) exceto para proteínas (6,4 a 24,7 g/100g) e carboidratos (70 g/100g). O teor de proteínas foi maior na polpa da safra de 2015 diminuindo consideravelmente na de 2013. Isto sugere que as condições de armazenamento influenciaram na degradação desse constituinte devido ao processo oxidativo desencadeado por fatores intrínsecos (processo respiratório) e extrínsecos (temperatura e umidade).

Quanto ao teor de carboidratos a diferença decorre do fato de que os autores obtiveram o teor de carboidratos por diferença e no presente estudo foram determinados pela quantificação experimental de AR e amido. As pequenas variações dos demais constituintes entre as safras e de Araujo et al. [5] podem ser explicadas pelo elevado grau de diversidade genética da espécie, bem como da influência regional e sazonal na formação do fruto [4].

Em relação ao conteúdo de fibras a polpa apresentou teores que variaram de 3,79 a 5,94 g/100g entre os lotes. A pectina um tipo de fibra solúvel facilmente fermentada pela microflora do intestino grosso apresentou valores entre 1,3 a 2,2 g/100g, superiores à carnaúba (1,8 g/100g) e murici (1,27 g/100g) frutos reportados com o maior conteúdo de pectina entre 18 frutos nativos do cerrado [2]. O consumo de fibras é benéfico à saúde, por reduzir níveis séricos de colesterol, melhorar a glicemia em pacientes com

diabetes e auxiliar na prevenção de doenças coronarianas, hipertensão, obesidade, diabetes e câncer de cólon [29].

No que se refere aos minerais, pode-se inferir que a polpa da safra de 2014 é fonte de fósforo (200 mg/100g), magnésio (90 mg/100g) e ferro (1,81 mg/100g) para homens e mulheres adultos. Além destes é rica em cálcio (1000 mg/100g), cobre (0,82 mg/100g), manganês (1,21 mg/100g) e zinco (7,57 mg/100g) fornecendo mais que 30% da recomendação dietética para homens e mulheres adultos [30].

Esses resultados confirmam que a polpa de baru possui constituintes nutricionais importantes para a saúde humana, logo o aproveitamento dessa polpa hoje desperdiçada pode ser uma alternativa no combate a desnutrição e deficiências de minerais, especialmente para as comunidades com acesso limitado a dieta de qualidade.

A Tabela 2 mostra os SST, AT, a razão SST/TA, o pH, a atividade de água e cor da farinha obtida da polpa do fruto. A polpa de baru apresentou alto teor de SS, o que era esperado devido ao elevado conteúdo de açúcares, que representa 65-85% dos sólidos solúveis [27]. De acordo com Araujo et al. [5] a polpa de baru é constituída por sacarose (30,91 g/100g), frutose (22,50 g/100g) e glicose (5,90 g/100g) o que contribui para valor de SS superior ao de frutos nativos de sabor doce, como por exemplo, a jabuticaba (11,22 °Brix), o caju (11,83 °Brix) e uvaia (12,80 °Brix) [2,5].

Tabela 2 – Conteúdo de sólidos solúveis, acidez titulável, razão SST/TA, pH, atividade de água e cor da farinha da polpa do fruto de baru de três diferentes safras (Lote de 2013, 2014 e 2015).

Parâmetros	Lote 2013	Lote 2014	Lote 2015
SST ¹ (°Brix)	35,8±0,14a	36,6±0,29a	32,6±0,29b
AT ² (g/100g)	1,3±0,11c	2,5±0,11a	2,14±0,16b
SST/TA	27,6±2,2a	14,5±0,8b	15,3±1,2b
pH	5,96±0,01b	5,96±0,02b	6,26±0,01a
Atividade de água	0,323±0,00c	0,335±0,00b	0,358±0,00a
L* (preto ao branco)	45,90±1,09c	61,69±0,59a	57,30±0,67b
a* (do verde ao vermelho)	6,44± 0,33b	4,58±4,55a	9,46± 0,36a
b*(do azul ao amarelo)	23,77±1,11b	31,36±0,59a	31,59±0,66a

^{a-c} Os valores são expressos com média e desvio padrão (n=3); valores dentro de cada lote marcado com a mesma letra na mesma linha não diferem significativamente (P≥0.05) pelo teste de Tukey. ¹Sólidos solúveis totais, ²Acidez titulável.

Valores de SST/AT entre 12 e 18 indicam bom equilíbrio entre a doçura e acidez num alimento [27]. As farinhas dos lotes 2014 e 2015 apresentaram valores que atendem o equilíbrio doçura/acidez, porém na farinha do lote de 2013 esses valores

foram maiores (27,6), o que sugere maior intensidade do sabor doce. No que se refere ao pH a polpa pode ser classificada como levemente ácida ($\text{pH} > 4,5$) e portanto propícia ao crescimento de microrganismos, contudo a baixa umidade (3,8 a 4,4 g/100g) e atividade de água ($< 0,4$) da farinha dificultam o crescimento de microrganismos e conseqüentemente a vida útil da farinha pode ser estendida.

A percepção de cor pela visão é um dos primeiros sentidos de apelo ao consumidor, portanto constitui um dos atributos sensoriais mais importantes. A farinha produzida a partir da polpa de baru apresentou predominância da cor amarela sendo mais intensa nas safras de 2014 e 2015. A farinha obtida dos frutos da safra de 2013 apresentou coloração mais escura (menor valor de L), que pode ter sido ocasionada pela degradação das proteínas e lipídeos devido à exposição ao ar, luz, umidade e temperatura ambiente durante o período de armazenamento [27].

Além do potencial nutritivo de um fruto a tendência atual preconiza substâncias biologicamente ativas que contribuam para a prevenção de doenças. Neste sentido a procura de bioativos em frutos não convencionais como o baru, torna-se atrativo.

Metabólitos secundários

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos na extração de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados da farinha da casca e da polpa de baru de três diferentes safras 2013, 2014 e 2015, extraídas com acetona (70%) acidificada. A polpa e casca de baru foram analisadas separadamente com apenas um solvente extrator a fim de se fazer um screening do conteúdo de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados nas partes do fruto e entre as safras.

Na casca independente do lote o conteúdo de fenólicos, flavonoides e taninos condensados foi maior que o da polpa. A concentração de metabólitos secundários é uma característica variável de acordo com o genótipo, parte vegetal, estágio de desenvolvimento e condições ambientais [31]. Contudo o teor maior desses compostos na casca de baru provavelmente deve-se ao genótipo da planta assim como à função protetora exercida pela casca como revestimento do fruto [10].

As amostras de casca dos lotes 2014 e 2015 apresentaram valores maiores nos compostos analisados em relação ao lote de 2013. Isto pode ser justificado pelo armazenamento do fruto, onde os frutos das safras de 2014 e 2015 após a coleta foram processados e congelados, o mesmo não ocorreu com os do lote de 2013 que ficaram

expostos a umidade e temperatura ambiente por nove meses antes de serem processados [24]. Entretanto após o congelamento o conteúdo desses compostos manteve-se praticamente estável. As diferenças estatísticas ($P < 0,05$), observadas provavelmente são resultantes das condições edafoclimáticas, em razão dos frutos serem provenientes de árvores nativas.

Tabela 3 – Conteúdo de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados da casca e da farinha da polpa de baru de três diferentes safras do fruto (Lote de 2013, 2014 e 2015) extraídos com acetona (70%) acidificada.

Parte Vegetal	Metabólitos secundários	Lote 2013	Lote 2014	Lote 2015
Casca	Fenólicos ¹	48,48±0,02c	54,73±0,05b	56,10±0,05a
	Flavonóides ²	3,74±0,01c	5,15±0,01b	5,69±0,02a
	Taninos condensados ³	4,40±0,09b	6,08±0,13aA	6,09±0,27aA
Polpa	Fenólicos ¹	19,61±0,02c	22,37±0,01a	20,28±0,02b
	Flavonóides ²	2,77±0,02b	1,49±0,02c	3,57±0,03a
	Taninos condensados ³	2,73±0,07b	3,29±0,09a	2,41±0,06c

^{a-c} Os valores são expressos com média e desvio padrão (n=3); valores com letra minúscula na mesma linha não diferem significativamente entre si ($P \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. Valores com letra maiúscula na mesma linha e coluna não diferem significativamente entre si ($P \geq 0,05$) pelo teste de Tukey. ¹Valor expresso em mg ácido gálico equivalente/g amostra ²⁻³ Valor expresso em mg catequina equivalente/g amostra.

Os compostos fenólicos incluem desde simples fenóis, ácidos fenólicos, cumarinas, flavonoides, estilbenos, taninos hidrolisáveis e condensados, lignanas e lignina, dentre estes os flavonoides constituem a classe de mais ampla distribuição em alimentos de origem vegetal e reconhecidos por sua alta capacidade antioxidante [12]. Os taninos nos alimentos são considerados como fator antinutricional, porém na indústria são utilizados para estabilização de cerveja, curtimento de pele, produção de resinas e empregados em processos biotecnológicos como indutor da produção de tanase em leveduras, fungos e bactérias [32].

Não foram encontrados estudos relacionados ao conteúdo de metabólitos secundários da polpa de baru ou de frutos do mesmo gênero, mas ao comparar os resultados com leguminosas (*Fabaceae*) a polpa apresentou teores de compostos fenólicos consideravelmente superiores (19,6 a 22,3 mg AGE/g) ao da lentilha (7,53 mg AGE/g), feijão preto (6,89 mg AGE/g) e jatobá (7,86 mg AGE/g) [14,33] uma leguminosa do cerrado brasileiro. Porém quando comparado com frutas nativas a polpa

apresentou valor considerado intermediário, porém superior a muitas frutas brasileiras como a uvaia (19,3 mg AGE/g), jamelão (11,1 mg AGE/g), bacuri (13,65 mg AGE/g) e mangaba (9,35 mg AGE/g) [1].

Em relação aos flavonoides a polpa apresentou valor próximo ao feijão preto (3,21 mg CAE/g), a uvaia (1,63 mg CAE/g), jamelão (2,4 mg CAE/g) e superior ao jatobá (0,22 mg CAE/g) [1,14,33]. Quanto aos taninos condensados comparando-se com leguminosas a polpa apresentou teores menores que a lentilha (8,70 mg CAE/g), feijão preto (6,74 mg CAE/g) e jatobá do cerrado (18,38 mg CAE/g) [14,32].

Efeito de solventes na extração de metabólitos secundários

Devido à influência dos flavonoides e taninos condensados na adstringência e amargor, selecionou-se a safra de 2014 para seguir o estudo com solventes extratores a fim de aumentar a eficiência de extração dos compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados da polpa de baru.

Tabela 4 - Efeito de diferentes solventes na extração de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados da farinha da polpa de baru de frutos coletados em 2014.

Solventes	Compostos fenólicos¹	Flavonoides²	Taninos condensados³
Acetona 100%	6,60±0,15	2,15±0,01d	1,11±0,03b
Etanol 100%	9,28±0,06a	3,16±0,03bc	2,11±0,05b
Ácido acético 100%	10,13±0,1a	1,77±0,04d	3,46±0,03c
Água destilada	26,59±0,06	0,62±0,02	1,68±0,02b
Acetona 50%	35,34±0,09	1,59±0,03d	19,41±0,38
Acetona 80%	13,14±0,15	2,49±0,01d	2,50±0,05bc
Etanol 70%	24,71±0,06	3,40±0,01b	1,63±0,02
NaOH 5%	327,44±0,45	21,1±0,15a	32,18±0,41
NaOH 3%	291,47±0,68	19,17±0,20	24,14±0,29
NaCO₃ 5%	155,32±0,68	7,59±0,24	14,73±0,91
NaCO₃ 3%	115,22±0,44	4,85±0,03	8,76±0,08
NaOH5%/NaSO₃5%	338,43±0,44	17,63±0,20	29,16±0,49a
NaOH3%/NaSO₃3%	360,50±0,69	21,10±0,12a	29,16±0,45a
NaCO₃ 5%/NaSO₃5%	249,200,68	8,34±0,15	13,50±0,5
NaCO₃ 3%/NaSO₃3%	139,50±0,68	2,92±0,23c	4,22±0,03c

^{a-j} Os valores são expressos com média e desvio padrão (n=3); valores marcado com a mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (P≥0.05) pelo teste de Tukey. ¹Valor expresso em mg ácido gálico equivalente/g amostra, ²⁻³ Valor expresso em mg catequina equivalente/g amostra.

O tipo de solvente apresentou diferença significativa ($P < 0,05$) na eficiência de extração dos compostos fenólicos, flavonoides e taninos (Tabela 4). Em geral, as soluções alcalinas com ou sem adição de sulfito de sódio favoreceram a extração.

Ainda não há um procedimento padrão completamente satisfatório para extração de todos os compostos fenólicos ou de uma classe específica, portanto, o grau de extração é, maiormente governado pela solubilidade desses compostos no solvente [1,12].

Os taninos são compostos polares solúveis em água, classificados segundo a estrutura química em taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster-carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas, básicas ou por enzimas, já os taninos condensados (TC) ou proantocianidinas são constituídos por várias unidades flavanol: flava-3-ols (catequina) ou flavan 3,4-diols (leucoantocianinas) de estruturação complexa e, portanto resistentes à hidrólise, mas que podem ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, dependendo de sua estrutura [32].

Na extração de taninos em laboratório usualmente são empregados os solventes água, etanol, metanol, acetona, ácido acético e suas combinações, porém em escala industrial a extração de taninos condensados de material vegetal é realizada com água na presença de uma base e temperatura acima de 70°C [36].

Na Tabela 4 pode-se observar que independente da solução alcalina a adição do grupo sulfônico aumentou a eficiência de extração dos compostos fenólicos. Porém o aumento da concentração do NaOH e NaSO_3 não significou na maior extração, obtendo-se o melhor resultado com a solução de NaOH/ NaSO_3 3%.

No que se refere aos flavonoides semelhante comportamento foi observado, a maior extração foi obtida quando se empregaram as soluções de NaOH 5% e NaOH3%/NaSO₃3%, não sendo observada diferença estatística significativa ($P \geq 0,05$) entre os resultados. Ambas as soluções favoreceram à extração, obtendo-se valores maiores em relação aos outros solventes utilizados.

Para os taninos o maior conteúdo extraído foi obtido na solução de NaOH 5%, com maior incremento de extração na presença de NaSO₃ 3%. Esses resultados são consistentes com estudos que relatam o aumento na extração de taninos pelo uso de soluções alcalinas em resíduo de vinificação [36], casca de nozes [37], sorgo [38] e folha de mandioca [39]. O aumento da extração deve-se à maior solubilidade dos

taninos como resultado da abertura do anel heterocíclico pelo grupo sulfônico durante a extração com adição de NaSO₃ [36]. Taninos condensados são constituídos de unidades de flavan-3-ol ligados entre si por ligação C-C, a qual não é fácil de ser decomposta em solução aquosa [32], por isso em escala industrial a extração de taninos de material vegetal é realizada com água na presença de uma base (carbonato de sódio) e sulfito de sódio sob temperatura de 70°C a 100°C [36]. Assim no presente estudo é confirmado que a utilização de soluções básicas e a introdução de um grupo sulfônico aumenta a extração de taninos comparado aos solventes usuais de escala laboratorial como metanol, etanol, acetona, água, ácido acético e suas combinações.

Os resultados demonstram que entre os solventes avaliados o NaOH 5% foi o mais eficiente para a extração dos compostos fenólicos, flavonoides e taninos, o solvente menos eficiente foi a acetona 100%. Apesar da melhor eficiência de extração as soluções básicas avaliadas neste estudo inviabilizam o uso da polpa para fins alimentares por acentuar o sabor adstringente. Contudo através dos dados fornecidos neste estudo pode-se otimizar ou desenvolver outros métodos de extração mais eficientes para esses metabólitos secundários a partir da polpa de baru ou de outros frutos com elevado amargor e adstringência. Ainda a casca pode ser utilizada para produzir extratos com alto conteúdo de compostos fenólicos e taninos com finalidade industrial como substituto de fenol na formulação de adesivos ou como antioxidante para uso na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica [37].

Conclusões

No presente estudo constatou-se o elevado potencial nutricional da polpa de baru como alimento. Elevados conteúdos de compostos fenólicos foram encontrados na casca e na polpa sendo maior na casca. Entre os solventes utilizados na extração de polifenóis, flavonoides e taninos condensados da polpa de baru, as soluções alcalinas na presença e ausência de sulfito de sódio foram os mais eficientes. Esses resultados podem ser úteis para otimizar processos de extração de compostos fenólicos e viabilizar o uso do resíduo do beneficiamento da castanha de baru.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e a Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul (Fundect), pelo apoio

financeiro concedido a esta pesquisa.

Referências

1. Rufino M do SM, Alves RE, de Brito ES, Pérez-Jiménez J, Saura-Calixto F, Mancini Filho J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food Chem.* 2010; 121:996–1002.
2. Rufino M do SM, Alves RE, de Brito ES, Silveira MRS, Moura CFH. Quality for fresh consumption and processing of some 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Fruits.* 2009; 64:361–370.
3. Clerici MTPS & Carvalho Silva LB. Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil. *Food Res Int.* 2011; 44:1658–1670.
4. Sano SM, Ribeiro JF, Brito MA de. Baru: biologia e uso. Planaltina: Embrapa, (Documento 116); 2004.
5. Araujo WO de, Martins D. Otimização do processo de extração de açúcares redutores da polpa do baru (*Dipteryx alata* Vog.). *Rev Agrotecnologia.* 2013; 4:118–133.
6. Siqueira E, Marin A, Cunha M, Fustinoni A, Sant’ana L, Arruda SF. Consumption of baru seeds [*Dipteryx alata* Vog.], a Brazilian savanna nut, prevents iron-induced oxidative stress in rats. *Food Res Int.* 2012; 45:427–433.
7. Marin AMF, Siqueira EM, Arruda SF. Minerals, phytic acid and tannin contents of 18 fruits from the Brazilian savanna. *Int J Food Sci Nutr.* 2009; 7:180–190.
8. Vera R, Souza ERB de. Baru. *Rev Bras de Frut.* 2009; 31:001-295.

9. Togashi M, Scarbieri VC. Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata* Vog.). Ciênc. Tecnol. Aliment. 1994; 14:85-95
10. Barbehenn RV, Constabel CP. Tannins in plant – herbivore interactions. *Phytochemistry*. 2011; 72:1551–1565.
11. Sanchez, R.M. Estudo fitoquímico e Propriedades Biológicas da *Dipteryx alata* Vogel (baru). M.Sc. Thesis, Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho. 2014.
12. Naczki M, Shahidi F. Extraction and analysis of phenolics in food. *J Chromatogr*. 2004; 1054:95–111.
13. Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Mohamed A, Sahena F, et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *J. of Food Eng*. 2013; 117:426–436.
14. Xu BJ, Chang SKC. A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents. *J Food Sci*. 2007; 32:159-166.
15. AOAC International. Official methods of analysis of AOAC International. 1990. 15.
16. Bligh EG, Dyer WJ. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*. 1959; 37: 911–917.
17. Prosky L, Asp N, Schweizer TF, Devries JW, Furda I. Determination of insoluble, soluble and total dietary fiber in foods and food products: Interlaboratory study. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. 1988; 71:1017–1023.
18. Lane JH, Eynon L. Determination of reducing sugars by Fehling's solution with methylene blue indicator, Norman Rodge, London. 1934. 8.

19. Carvalho HH, Jong EV, Belló RM, Souza RB, Terra MF. Alimentos: Métodos físicos e químicos de análise. Porto Alegre: Ed. Universidade-UFRGS. 2002;163-165.
20. AOAC International. Official methods of analysis of AOAC International. 2000. 17.
21. Merrill AL, Watt BK. Energy value of foods: Basis and derivation. Washington, DC: United States Department of Agriculture.
22. Association of Official Analytical Chemists (1997). Official methods of analysis of AOAC International (16th ed.). Washington, D.C.: AOAC International.
23. Singleton VL, Lamuela-Raventos RM. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol* 299:152–78.
24. Heimler D, Vignolini P, Dini MG, Romani A. (2005). Rapid tests to assess the antioxidant activity of *Phaseolus vulgaris* L. dry beans. *J Agri Food Chem* 53:3053–6.
25. Maxson ED, Rooney LW. (1972). Evaluation of methods for tannin analysis in sorghum grain. *Cereal Chem* 49:719–729.
26. Statsoft. Statistica: data analysis software systems. Version 8.0. Tulsa: StatSoft. 2008.
27. Chitarra, MIF, Chitarra AB. (2005). Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio. Lavras: UFLA, 785 p.

28. Alves AM, Mendonça AL, Caliari M, Andrade Cardoso-Santiago R. (2010). Avaliação química e física de componentes do baru (*Dipteryx alata* Vog.) para estudo da vida de prateleira. *Pesqui Agropecu Trop* 40:266–273.
29. Sarmiento F, Bernaud R, Rodrigues TC (2013). Fibra alimentar – Ingestão adequada e efeitos sobre a saúde do metabolismo. *Arq Bras Endocrinol Metab.*57:397-405.
30. Atwater WO, Woods CD. The chemical composition of american food materials. *Farmers' Bulletin.* 1896; 28.
31. Taiz, L & Zeiger, E. *Fisiologia vegetal.* 4 ed. Porto Alegre: Artmed. 2009.
32. Battestin V, Matsuda LK, Macedo GA. Fontes e Aplicações de Taninos e Tanases em Alimentos. *Alim. Nutr.* 2004; 15:63–72.
33. Arakaki DG, Candido CJ, Silva AF, Guimarães RCA, Hiane PA. In vitro and in vivo antioxidant activity of the pulp of Jatobá-do-cerrado. *Food Sci. Technol.* 2016; 36:166–170.
34. Rocha MS, Figueiredo RW, Araújo MAM, Moreira-Araújo RSR. Caracterização físico-química e atividade antioxidante (in vitro) de frutos physical and chemical characterization and antioxidant. *Rev. Bras. Frutic.* 2013; 35:933–941.
35. Rocha WS, Lopes RM, Silva DB, Vieira RF, Silva JP, Agostini-Costa TS. Compostos fenólicos totais e taninos condensados em frutas nativas do cerrado. *Ver. Bras. de Frutic.* 2011; 33:1215–1221.
36. Ping L, Pizzi A, Guo ZD, Brosse N. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. *Ind Crops Prod.* 2011; 34:907–914.

37. Aires A, Carvalho R, Saavedra MJ. Valorization of solid wastes from chestnut industry processing: Extraction and optimization of polyphenols, tannins and ellagitannins and its potential for adhesives, cosmetic and pharmaceutical industry. *Waste Manag.* 2016; 48:457–464.
38. Adetunji AI, Duodu KG, Taylor JRN. Inactivation of tannins in milled sorghum grain through steeping in dilute NaOH solution. *Food Chem.* 2015; 175:225–232.
39. Corrêa AD, Santos SR, Maria C, Abreu CMP, Jokl L, Santos CD. Remoção de Polifenóis da Farinha de Folhas de Mandioca. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 2004; 24:159–164.