

Caracterização e compostos bioativos do óleo da castanha-de-cutia (*Couepia edulis*)

Physical-chemical characterization of bioactive compounds of the oil from cutia nut (*Couepia edulis*)

RIALA6/1434

Tainara COSTA-SINGH¹, Thiago Bergler BITENCOURT², Neuza JORGE^{1*}

*Endereço para correspondência: ¹Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rua Cristóvão Colombo, 2265, CEP: 15054-000, São José do Rio Preto, SP. Tel.: (17) 3221-2257. E-mail: njorge@ibilce.unesp.br.

²Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira do Sul, Campus Laranjeiras do Sul.

Recebido: 10.08.2011 - Aceito para publicação: 24.01.2012

RESUMO

O óleo da castanha-de-cutia (*Couepia edulis*) foi extraído por prensagem a frio e caracterizado físico-quimicamente por meio de métodos analíticos padrão para óleos e gorduras. Foram avaliados o teor de ácidos graxos livres, os índices de acidez, de peróxidos, de iodo, de refração e de saponificação e a matéria insaponificável. A estabilidade oxidativa foi determinada com o uso do equipamento Rancimat; o perfil de ácidos graxos, por cromatografia gasosa e por ressonância magnética nuclear de prótons (RMN-¹H) por espectrometria. A análise da composição de tocoferóis foi realizada em cromatografia líquida de alta eficiência, e dos compostos fenólicos totais, por espectrofotometria UV-Vis. Por se tratar de óleo prensado a frio, os resultados dos índices de acidez e de peróxidos confirmaram a estabilidade das amostras prensadas, uma vez que o processo não interfere na qualidade do óleo. Quanto à composição química de ácidos graxos, evidenciaram-se maior percentual de ácidos graxos insaturados, aproximadamente 52,78%, e a presença de ácidos graxos conjugados. O óleo apresentou ainda relevante teor de compostos fenólicos totais, os quais constituem fonte viável de α - e γ -tocopheróis. Por ser fonte de compostos bioativos, há perspectivas de uso do óleo da castanha-de-cutia como matéria-prima para indústrias químicas e farmacêuticas.

Palavras-chave. características físico-químicas, estabilidade oxidativa, cromatografia gasosa, RMN-¹H, tocoferóis.

ABSTRACT

The oil from cutia nut (*Couepia edulis*) was extracted by cold pressure, and it was physical-chemically characterized by standard analytical methods for oils and fats. This work evaluated: the free fatty acids contents; acid, peroxide, iodine, saponification, and refraction index values; and the unsaponifiable fractions. The oxidative stability was determined by using Rancimat equipment, and fatty acid profile by gas chromatography and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR). The analysis of tocopherols composition was performed by high efficiency liquid chromatography, and the total phenolic compounds by spectrophotometry. Being a cold-pressed oil, the results of free fatty acid and peroxide confirmed the stability of the pressed samples, as the process did not cause effect on the oil quality. As for the fatty acid chemical composition, we found a high percentage of unsaturated fatty acids, approximately 52.78%, and the occurrence of conjugated fatty acids. Also, the oil showed a relevant total phenolic compound content. It means that it constitutes a viable source of α - and γ -tocopherols. Being a source of bioactive compounds, there is a favorable outlook for using the oil of cotia nut as a raw material for chemical and pharmaceutical industries.

Keywords. physical-chemical characteristics, oxidative stability, gas chromatography, ¹H NMR, tocopherol.

INTRODUÇÃO

Compostos bioativos são constituintes extras nutricionais e ocorrem tipicamente em pequenas quantidades nos alimentos. O estudo desses compostos bioativos inspirou o conceito de alimentos funcionais. Segundo Day et al.¹, alimento funcional seria qualquer alimento, natural ou processado, que, além de seus nutrientes, possua componentes adicionais que atuem no metabolismo e na fisiologia humana, promovendo efeitos benéficos à saúde, retardando o aparecimento de doenças crônico-degenerativas e melhorando a qualidade e a expectativa de vida das pessoas. No Brasil, o Ministério da Saúde, por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), regulamentou os alimentos funcionais.

Há grande demanda comercial por óleos vegetais ricos em compostos benéficos para a saúde, devido ao interesse dos consumidores pela redução do risco de doenças e pela promoção da saúde por meio da melhoria na dieta. Esses compostos benéficos incluem tocoferóis, carotenoides, compostos fenólicos e composição especial em ácidos graxos, como alto conteúdo de ácidos graxos mono e poli-insaturados.

Os ácidos graxos linoleico (C18:2 n-6) e α -linolênico (C18:3 n-3) são recomendados há muito tempo na alimentação diária, já que estão relacionados a importantes eventos fisiológicos, como câncer, trombose, artrite e outros processos inflamatórios e oxidativos. Nos últimos anos, também tem sido recomendado o consumo de óleos vegetais ricos em ácido graxo monoinsaturado oleico (C18:1 n-9). Tal fato tem incentivado pesquisas por novas fontes de óleos e azeites vegetais que atendam a essas recomendações de composição³.

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais. Existem quatro tipos: α -, β -, γ -, e δ -tocoferol, sendo o α -tocoferol o mais abundante nos alimentos e o de maior atividade biológica como vitamina E. A atividade antioxidante dos tocoferóis se deve principalmente a sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos, inibindo a oxidação. Contudo, tem sido notado que a atividade dos tocoferóis *in vitro* depende também de muitas outras possíveis reações paralelas, que são drasticamente afetadas pelas suas concentrações relativas, temperatura e luz, tipo de substrato e por outras espécies químicas atuando como pró-oxidantes e sinergistas no sistema^{4,5}.

Os compostos fenólicos têm recebido atenção nos últimos anos por sua ação antioxidante, inibindo a

peroxidação lipídica e a atividade de lipoxigenase *in vitro*. Esses compostos desempenham um papel importante, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Antioxidantes fenólicos funcionam como sequestradores de radicais livres, doando um átomo de hidrogênio a um radical lipídico, e algumas vezes como quelantes de metais. Os produtos intermediários, formados pela ação desses antioxidantes, são relativamente estáveis devido à ressonância do anel aromático apresentado por tais substâncias. A eficiência do antioxidante fenólico é determinada pelos grupos funcionais presentes e pela posição que ocupam no anel aromático^{6,7}.

A flora brasileira é uma das mais ricas fontes de novas substâncias bioativas, e a vasta diversidade de tradições a ela associadas é apenas um reflexo desse imenso potencial, além de uma valiosa ferramenta no estudo e na exploração de seus recursos⁸. A castanha-de-cutia (*Couepia edulis* Prance), pertencente à família Chrysobalanaceae, é uma espécie endêmica da região central da Amazônia. Trata-se de um fruto fibroso, ovoido alongado, de cor pardo-escuro, formado de casca espessa, lisa e dura, mas esponjosa, que encerra uma castanha com envoltório escuro, quase preto, envolvendo a amêndoa de cor branca. O peso médio de um fruto é 82 g, e o de uma amêndoa é 15,5 g. As amêndoas têm sabor similar ao da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*), ainda que a textura seja um pouco mais branda. O grande potencial da espécie é como produtora de óleo, pois sua amêndoa produz cerca de 73% de óleo usado pelos moradores locais como matéria-prima para produção de sabão caseiro e na culinária, além do uso de suas amêndoas assadas como alimento. O óleo extraído das amêndoas é claro, inodoro e utilizado para cozinhar. Além disso, o óleo dessa castanha pode ser aproveitado também na indústria de tintas e vernizes^{9,10}.

O estudo detalhado da composição do óleo extraído das castanhas-de-cutia irá contribuir com os profissionais da área de alimentos para uma adequada orientação dietética, bem como na obtenção de dados que possam ser utilizados em tabelas de ácidos graxos, compostos fenólicos e tocoferóis de sua fração lipídica. A obtenção de dados referentes à composição de alimentos amazônicos tem sido estimulada com o objetivo de reunir informações atualizadas, confiáveis e adequadas à realidade nacional. O presente trabalho teve como objetivo determinar, no óleo extraído das castanhas-de-cutia (*Couepia edulis*), as características físico-químicas,

o perfil de ácidos graxos, os teores de tocoferóis, a atividade de vitamina E e a concentração de compostos fenólicos totais, visando a uma possível utilização para fins alimentícios ou industriais.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

No presente trabalho, foram utilizadas castanhas-de-cutia provenientes do Norte do Brasil, região de clima tropical. Três lotes da amostra foram colhidos em Manaus, no estado do Amazonas, no mês de março de 2010.

Imediatamente após o recebimento, as castanhas foram descascadas e selecionadas para remoção de sujidades provenientes das cascas e separação das que sofreram injúrias. Em seguida, foram secas por aproximadamente 72 horas, em bandejas, à temperatura ambiente (30 °C), a fim de reduzir o teor de umidade para valor abaixo de 10%. Os lotes de castanhas foram homogeneizados, acondicionados em embalagens a vácuo, devidamente rotulados e armazenados sob refrigeração (5 ± 1 °C).

As amostras de óleo foram obtidas por meio de processo físico de extração a frio por prensa hidráulica Tecnal, Modelo TE-098, em temperatura ambiente, com pressão inicial de três toneladas e final de 12 toneladas. Depois, foram acondicionadas em vidro âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas a -18 °C para análises posteriores.

Métodos

- Ácidos graxos livres, expressos como ácido oleico, pelo método Cd 3d-63 da AOCS¹¹.
- Índice de acidez, expresso em mg NaOH.g⁻¹, calculado multiplicando-se a quantidade de ácidos graxos livres por 1,99¹².
- Índice de peróxidos, expresso em milequivalentes de oxigênio ativo contidos em um quilograma de óleo, conforme método Cd 8b-90 proposto pela AOCS¹¹.
- Índice de iodo, expresso em gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra, determinado pelo método Cd 1-25 AOCS¹¹.
- Índice de refração, de acordo com o método Cc 7-25 AOCS¹¹. A leitura foi feita na escala que resulta diretamente no índice de refração absoluto a 40 °C.
- Índice de saponificação, definido pela quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama de óleo ou gordura, segundo método Cd 3c-91 AOCS¹¹.
- Matéria insaponificável, correspondente à quantidade total de substâncias dissolvidas nos óleos e gorduras, que após saponificação com álcalis foram insolúveis em solução aquosa, mas solúveis em solventes, de acordo com o método Ca 6b-53 AOCS¹¹.
- Índice de estabilidade oxidativa, conforme método Cd 12b-92 proposto pela AOCS¹¹, utilizando o Rancimat a 100 °C, com fluxo de ar de 20 L.h⁻¹, 3 g de amostra e volume de água destilada de 60 mL nos frascos contendo os eletrodos.
- Perfil de ácidos graxos, por cromatografia gasosa a partir das amostras transesterificadas com hidróxido de potássio metanólico em n-hexano, segundo método Ce 2-66 da AOCS¹¹. Para a determinação analítica, segundo metodologia adaptada de Ce 1-62 da AOCS¹¹, utilizou-se um cromatógrafo gasoso equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* de aproximadamente 1:30 e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88, de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,20 µm. A temperatura inicial da coluna foi 90 °C (durante quatro minutos), programada para alcançar 195 °C com incremento de 10 °C . min⁻¹, sendo, então, mantida em isoterma por 16 minutos. A temperatura do injetor foi 230 °C, e do detector, 250 °C. O gás de arraste foi o hidrogênio. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção, e a quantificação foi feita por normalização da área (%). Utilizou-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, USA), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1% e 99,9%.
- Espectroscopia por ressonância magnética (RMN-H¹), empregando espectrômetro AC BRUCKER a 400 MHz em temperatura ambiente. Utilizou-se CDCl₃ como solvente, e todos os deslocamentos químicos foram citados em relação ao tetrametilsilano (TMS), usando-se a convenção positiva *downfield*. Os sinais de hidrogênio da amostra foram comparados aos relatados na literatura.

- Composição de tocoferóis, determinada pelo método AOCS Ce 8-89¹¹. A análise foi realizada por cromatografia líquida com detector de fluorescência marca TSP, modelo FL2000, de acordo com as seguintes condições: coluna de sílica 250 x 4,6 mm, com poro de 5 µm; fase móvel composta por n-hexano: álcool isopropílico (99,5:0,5 v/v); fluxo de 1,2 mL.min⁻¹ e comprimento de onda para excitação em 290 nm e para emissão em 330 nm. A quantificação foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de α-, β-, γ- e δ-tocoferol, sendo expressos em mg.kg⁻¹ de óleo.
- Atividade de vitamina E, representada como equivalente de α-tocoferol, foi calculada utilizando-se fator de correção 1,0 para o teor de α-tocoferol, enquanto as concentrações de β- e γ-tocoferol foram multiplicadas por 0,25, e para a quantidade de δ-tocoferol foi utilizado o fator de correção 0,01. Os isômeros β-, γ- e δ-tocoferóis foram calculados com menor fator de correção, a fim de evitar a supervalorização do equivalente de α-tocoferol¹³.
- Compostos fenólicos totais, por espectrofotometria UV-Vis utilizando reagente de Folin-Ciocalteu, e curva-padrão de ácido gálico conforme método descrito por Singleton e Rossi¹⁴. A cor azul produzida pela redução do reagente de Folin-Ciocalteu pelos fenólicos foi medida espectrofotometricamente no comprimento de onda de 765 nm, e os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico por grama de óleo (mg EAG.g⁻¹). A extração dos compostos fenólicos foi realizada utilizando solvente metanol de acordo com o método proposto por Parry et al.².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química

Os valores médios obtidos pelas análises físico-químicas realizadas no óleo extraído da castanha-de-cutia são mostrados na Tabela 1. A porcentagem de ácidos graxos livres e o índice de acidez estão relacionados com a ocorrência de hidrólise no óleo. O índice de acidez é definido como o número de miligramas de KOH necessário para neutralizar um grama de amostra. Dessa forma, é comumente utilizada uma simples relação entre os dois parâmetros: índice de acidez = 0,503% dos ácidos graxos livres¹². A porcentagem de ácidos graxos livres

apresentada pelo óleo da castanha-de-cutia foi 0,35%, valor inferior ao limite de 5% adotado para alguns óleos vegetais brutos, como os óleos de milho, de coco, de babaçu e de palma, conforme a resolução RDC n. 270 da ANVISA¹⁵, que estabelece o regulamento técnico para óleos vegetais.

A Comissão Codex Alimentarium¹⁶ determina como parâmetro de qualidade, para óleos brutos, acidez máxima de 4,0 mg KOH.g⁻¹, enquanto a Resolução RDC nº 270 da ANVISA¹⁵ determina, para óleos refinados, o máximo de 0,6 mg KOH.g⁻¹. No óleo analisado, observou-se índice de acidez de 0,69 mg NaOH.g⁻¹, apresentando valor dentro do permitido tanto para óleos brutos quanto para refinados, indicando sua boa qualidade.

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo da castanha-de-cutia

Característica	Valor
Ácidos graxos livres (%)	0,35 ± 0,01
Índice de acidez (mg NaOH.g ⁻¹)	0,69 ± 0,01
Índice de peróxidos (meq.kg ⁻¹)	0,02 ± 0,01
Índice de iodo (g I ₂ .100 g ⁻¹)	90,67 ± 1,09
Índice de refração (40 °C)	1,4763 ± 0,0002
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	187,73 ± 0,89
Matéria insaponificável (%)	0,38 ± 0,01
Estabilidade oxidativa (horas)	1,54 ± 0,02

Valores médios ± erro padrão da média de determinações em triplicata

Em óleos extraídos de castanha-do-brasil, Ferreira et al.¹⁷ obtiveram baixos valores de índice de acidez (0,207 mg KOH . g⁻¹) e ácidos graxos livres (0,104%), indicando um mínimo grau de lipólise desenvolvida nesses óleos devido à atividade enzimática. Queiroga Neto et al.¹⁸ analisaram o óleo da castanha-do-gurgueia, obtendo valores de ácidos graxos livres de 0,6%.

A medida do índice de peróxidos em óleos é utilizada como um indicador dos estágios iniciais de oxidação lipídica. A Comissão Codex Alimentarium¹⁶ estipula, para óleos refinados e brutos, valores máximos de índice de peróxidos de 10 e 15 meq.kg⁻¹, respectivamente. O teor de peróxidos encontrado no óleo da castanha-de-cutia foi 0,02 meq.kg⁻¹, valor inferior ao limite, mostrando tratar-se de um óleo de boa qualidade.

Em estudo realizado com a castanha-do-gurgueia, Queiroga Neto et al.¹⁸ encontraram teor de peróxidos de 0,72 meq.kg⁻¹, enquanto Vanhanen e Savage¹⁹, analisando óleo industrializado de nozes, encontraram índice de peróxidos de 0,97 meq.kg⁻¹.

Os índices de iodo e refração, ambos relacionados com o grau de insaturação do óleo, foram de 90,67 g

I₂.100 g⁻¹ e 1,4763, respectivamente. Esses valores são semelhantes aos do óleo de arroz, cujo índice de iodo está entre 90 e 115 g I₂.100 g⁻¹, e o de refração, a 40 °C, entre 1,467 e 1,477¹⁶. Chaves et al.²⁰ encontraram índice de iodo de 66,3 g I₂.100⁻¹ g para a amêndoa-de-chichá (*Sterculia striata*).

O índice de saponificação foi de 187,73 mg KOH.g⁻¹, o que indica que o óleo da castanha-de-cutia é formado por ácidos graxos de peso molecular semelhante ao da maioria dos óleos vegetais, como os de soja, canola, girassol, cujos índices de saponificação, segundo a ANVISA¹⁵, são superiores a 181 mg KOH.g⁻¹.

Com relação ao teor de matéria insaponificável, a porcentagem encontrada para o óleo da castanha-de-cutia foi de 0,38%, indicando a presença de pequenas quantidades de substâncias como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos.

Kornsteiner, Wagner e Elmadfa¹³ estudaram as características dos óleos de diferentes castanhas e nozes, reportando teores de matéria insaponificável desde 0,27%, para o óleo da avelã, até 0,52%, para a castanha-do-brasil, enquanto os óleos da noz e da noz-pecã continham 0,33 e 0,38%, respectivamente.

Pela Comissão Codex Alimentarium¹⁶, o limite máximo de matéria insaponificável para os óleos de girassol, soja, coco e algodão é 1,5%. Já para os óleos de canola e uva, 2%; e, para o óleo de milho, 2,8%. Tendo por bases esses valores, o óleo analisado apresenta teores de matéria insaponificável de acordo com valor aceito para óleos comestíveis.

Ainda pela Tabela 1, verifica-se que a estabilidade oxidativa do óleo foi de 1,54 horas nas condições estudadas. A estabilidade oxidativa faz uma avaliação do estado de oxidação dos óleos e gorduras e é uma determinação importante a nível industrial. Trata-se de um parâmetro comparativo muito utilizado no controle de qualidade de matérias-primas e de processos para se avaliarem diferentes tipos de óleos, bem como na determinação da eficiência da adição de antioxidantes. A estabilidade oxidativa é expressa pelo “período de indução” da reação, ou seja, o tempo necessário para se atingir um ponto crítico de oxidação.

Araín et al.²¹ encontraram para o óleo de arroz 3,62 horas de estabilidade oxidativa, sob 110 °C de temperatura e fluxo de ar de 20 L.h⁻¹. Amaral et al.²², caracterizando o óleo de seis cultivares de nozes (*Juglans regia*), obtiveram estabilidade oxidativa, sob as mesmas condições deste estudo, oscilando entre 2,7 e 3,4 horas.

Perfil de ácidos graxos

A Tabela 2 apresenta o perfil de ácidos graxos do óleo da castanha-de-cutia. O óleo mostrou-se composto principalmente por ácidos graxos insaturados (52,78%), dos quais 40,39% são monoinsaturados e 12,39% poli-insaturados. Dentre os monoinsaturados, destacou-se o ácido oleico, correspondendo a 39,04%. Já entre os ácidos graxos poli-insaturados, houve predominância do ácido linoleico (12,39%). A presença de ácido linoleico em teores adequados é fundamental, uma vez que se trata de um ácido graxo essencial. Entre os ácidos graxos saturados, o ácido palmítico apresentou-se em quantidades significativas (31,20%). No entanto, há uma quantidade significativa (9,2%) de ácidos graxos não identificados, podendo estar incluídos neste percentual componentes como ácidos graxos conjugados, que não podem ser identificados pelo padrão utilizado na cromatografia gasosa, o que justificaria a baixa estabilidade oxidativa encontrada.

Tabela 2. Perfil de ácidos graxos do óleo da castanha-de-cutia

Ácidos graxos	Valor médio (%)*
C16:0 (palmítico)	31,20 ± 0,13
C18:0 (esteárico)	6,36 ± 0,01
C20:0 (araquídico)	0,54 ± 0,01
Total de saturados	38,1 ± 0,05
C16:1	1,27 ± 0,01
C18:1 (oleico)	39,04 ± 0,03
Total de monoinsaturados	40,39 ± 0,02
C18:2 (linoleico)	12,39 ± 0,03
Total poli-insaturados	12,39 ± 0,03
NI	9,20 ± 0,09
Saturados/insaturados	1/1,39
Ácido oleico/linoleico	1/0,32

*Valores médios ± erro padrão da média de determinações em triplicata. NI: não identificados.

A composição em ácidos graxos aqui apresentada assemelha-se à encontrada pelo estudo de Chaves et al.²⁰, realizado com o óleo da amêndoa-de-chichá (*Sterculia striata*), e de Luzia, Bertanha e Jorge²³, com óleo de sementes de pitanga (*Eugenia uniflora* L). Nos referidos trabalhos, os conteúdos de ácido oleico foram de 35,9% e 38,01%; e de linoleico, de 12,0% e 13,61%, respectivamente. Esses valores são próximos ao perfil de ácidos graxos do óleo de palma, que apresenta teores de ácido oleico entre 36% e 44% e ácido linoleico entre 9% e 12%¹⁶.

RMN-H1

O espectro do óleo da castanha-de-cutia apresenta sinais similares aos dos ácidos oleico e linoleico,

predominantes no óleo analisado. A Figura 1 apresenta o espectro de RMN- H^1 para o óleo da castanha-de-cutia. O espectro de RMN- H^1 do óleo mostra claramente duas regiões distintas: sinais na região entre 2,77 e 0,90 ppm correspondem aos hidrogênios das cadeias alquílicas dos ácidos graxos saturados e insaturados. Os sinais situados na região de 6,36 e 5,24 ppm representam hidrogênios olefínicos, que estão presentes nos ácidos oleico e linoleico. Esses resultados (deslocamentos químicos) foram comparados a compostos semelhantes na literatura e em banco de dados científicos.

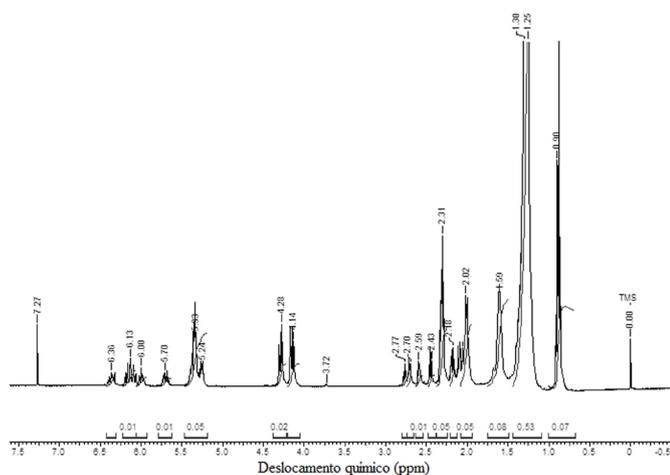


Figura 1. Espectro de RMN- H^1 (400 MHz) do óleo da castanha-de-cutia, utilizando $CDCl_3$ como solvente

O sinal em 0,9 ppm é referente aos hidrogênios da metila; os sinais entre 1,4 e 1,2 ppm são atribuídos aos hidrogênios de grupos metileno das cadeias alifáticas; entre 1,7 e 1,5 ppm, aos hidrogênios do carbono γ do éster; entre 2,1 e 1,9 ppm, aos hidrogênios ligados aos carbonos β da dupla ligação entre carbonos; entre 2,3 e 2,2 ppm, aos hidrogênios de carbonos β do éster; entre 4,3 e 4,1 ppm, aos hidrogênios ligados aos carbonos do glicerol; entre 5,26 e 5,2, ao hidrogênio ligado ao carbono de éster; entre 5,4 e 5,3, aos hidrogênios ligados aos carbonos que formam duplas ligações; e, finalmente, entre 6,4 a 5,7, ao sistema de dienos conjugados. No entanto, os sinais em 2,59 e 2,43 podem ser atribuídos aos hidrogênios de hidroperóxidos, compostos de degradação deste óleo. Esses picos podem ser visualizados na Tabela 3, com os deslocamentos identificados com base no trabalho de Guillén e Ruiz²⁴.

Após análise do espectro de H^1 , foi possível correlacionar a baixa estabilidade oxidativa do óleo de castanha-de-cutia com a presença de hidroperóxidos e

Tabela 3. Atribuição dos picos do espectro de H^1 segundo Guillén e Ruiz²⁸

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição
0,90-0,80	- CH_3 grupos acil
1,40-1,15	- $(CH_2)_n$ - grupos acil
1,70-1,50	- $OCO-CH_2-CH_2$ - grupos acil
2,10-1,90	- $CH_2-CH=CH$ - grupos acil
2,35-2,20	- $OCO-CH_2$ - grupos acil
2,59-2,43	> $CH-OOH$ - (hidroperóxidos)
2,80-2,70	= $HC-CH_2-CH$ =
4,32-4,10	- CH_2OCOR - glicerol
5,26-5,20	> $CHOCOR$
5,40-5,26	- $CH=CH$ - grupos acil
5,70; 6,00; 6,13; 6,36	- $CH=CH-CH=CH$ - (sistema de dienos conjugados)

ácidos graxos conjugados. Esta identificação de ácidos graxos conjugados vai de encontro aos resultados obtidos por Spitzer et al.²⁵, que evidenciaram presença dos ácidos graxos conjugados α -eleostearico (C18:3) e α -licanico (18:3).

Tocoferóis

A Tabela 4 apresenta as médias para os isômeros α -, β -, γ -, δ -tocoferóis e tocoferóis totais ($mg\ kg^{-1}$) e a atividade de vitamina E (equivalente de α -tocoferol) do óleo de castanha-de-cutia. Enquanto α -tocoferol apresenta a maior atividade biológica como vitamina E, γ - e δ -tocoferol possuem maior atividade antioxidante²⁶. O α -tocoferol foi o isômero encontrado em maior quantidade neste óleo, seguido pelo γ -tocoferol, representando 56,6% e 40,7% do total de tocoferóis, respectivamente. O valor médio do teor de tocoferóis totais para o óleo de castanha-de-cutia foi $484,50\ mg\ kg^{-1}$, o que significa, em comparação com outros óleos vegetais, que o óleo dessa castanha constitui boa fonte de tocoferóis.

Tabela 4. Médias do teor de tocoferóis do óleo da castanha-de-cutia

Tocoferóis	Valor médio ($mg.kg^{-1}$)*
α -Tocoferol	$274,27 \pm 2,02$
β -Tocoferol	$2,47 \pm 0,29$
γ -Tocoferol	$197,10 \pm 1,93$
δ -Tocoferol	$10,67 \pm 0,11$
Tocoferol total	$484,50 \pm 0,93$
Vitamina E**	$249,31 \pm 1,84$

*Valores médios \pm erro padrão da média de determinações em triplicata. **Atividade de vitamina E expressa como α -tocoferol.

Alasalvar e Shahidi³ analisaram a composição de tocoferóis em óleos extraídos de diversas castanhas

e nozes. Foram encontrados teores de 259,0 mg.kg⁻¹ de α -tocoferol para o óleo extraído das amêndoas e 226,0 mg.kg⁻¹ de γ -tocoferol para o óleo de pistache. Quanto à composição de tocoferóis em óleos vegetais comuns, o óleo de algodão apresenta os isômeros α - e γ -tocoferóis como majoritários, com valores oscilando entre 136-674 e 138-746 mg.kg⁻¹, respectivamente. O óleo de colza também apresenta essa característica, com teores oscilando entre 100-386 e 189-753 mg.kg⁻¹ de α - e γ -tocoferóis, respectivamente¹⁶.

Quanto à atividade de vitamina E, o teor encontrado foi 249,31 equivalentes de α -tocoferol. Kornsteiner, Wagner e Elmadfa¹³, estudando óleos extraídos de castanhas e nozes, encontraram teor de 33,1 equivalentes de α -tocoferol para óleo de avelã. Segundo os autores, baixos níveis de vitamina E na alimentação podem ser associados a maiores riscos de desenvolvimento de doenças degenerativas, como a aterosclerose. A ingestão adequada desta vitamina exerce efeito cardioprotetor, por inibir a oxidação de lipoproteínas de baixa densidade (LDL), o que é chave no processo aterogênico.

Compostos fenólicos totais

A concentração de compostos fenólicos totais encontrada foi 2,02 mg de equivalentes de ácido gálico por grama (mg EAG.g⁻¹) de óleo de castanha-de-cutia extraído a frio. Em óleos de soja, girassol, milho, canola e arroz, extraídos a frio, a quantidade de fenólicos totais variou de 1,26 a 1,48 mg.100 g⁻¹ em equivalentes de ácido cafeico²⁷, e em óleos de oliva, de 135 a 440 mg.kg⁻¹ em equivalentes de ácido cafeico²⁸. Em óleos extraídos de castanhas-do-brasil, castanha de caju e macadâmia, a concentração de compostos fenólicos totais foi 3,10, 2,74 e 1,56 mg de EAG.g⁻¹, respectivamente²⁹.

CONCLUSÃO

As propriedades físico-químicas do óleo extraído da castanha-de-cutia foram comparáveis às de óleos convencionais de boa qualidade, com considerável quantidade de compostos fenólicos totais. O óleo da castanha-de-cutia apresentou elevada porcentagem de ácidos graxos insaturados, destacando-se o ácido oleico. Este elevado grau de insaturação favorece seu uso para fins comestíveis, desde que comprovada a ausência de substâncias tóxicas ou alergênicas, ou como matéria-prima para as indústrias farmacêutica e oleoquímica.

Além disso, detectaram-se presença de ácidos linolênicos conjugados neste óleo e importantes teores de tocoferóis, em especial os isômeros α - e γ -tocoferóis.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), pelo auxílio à pesquisa (Processo n. 2010/50325-5), e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de mestrado (Processo n. 131933/2009-4) e produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. Day L, Seymour RB, Pitts KF, Konczak I, Lundin L. Incorporation of functional ingredients into foods. *Trends Food Sci Technol*. 2009;20(9):388-95.
2. Parry J, Su L, Luther M, Zhou K, Yurawecz MP, Whittaker P, Yu L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. *J Agric Food Chem*. 2005;53(3):566-73.
3. Alasalvar C, Shahidi F. *Tree nuts: composition, phytochemicals and health effects*. Boca Raton: CRC Press; 2008.
4. Adhikari P, Hwang KT, Shin MK, Lee BK, Kim SK, Kim SY, Lee KT, Kim SZ. Tocols in caneberry seed oils. *Food Chem*. 2008;111:687-90.
5. Yang J. Brazil nuts and associated health benefits: a review. *Food Sci Technol*. 2009;42:1573-80.
6. Huber LS, Hoffmann-Ribani R, Rodriguez-Amaya DB. Quantitative variation in Brazilian vegetable sources of flavonols and flavones. *Food Chem*. 2009;113:1278-82.
7. Hung PV, Maeda T, Miyatake K, Morita N. Total phenolic compounds and antioxidant capacity of wheat graded flours by polishing method. *Food Res Int*. 2009;42:185-90.
8. Nogueira RC, Cerqueira HF, Soares MBP. Patenting bioactive molecules from biodiversity: the Brazilian experience. *Expert Opin Ther Pat*. 2010;20(2):1-13.
9. Pessoa JDC, Leeuwen JV. Development of a shelling method to recover whole kernels of the cutia nut (*Couepia edulis*). *Rev Bras Frutic*. 2006;28(2):236-9.
10. Leandro RC, Yuyama K. Enraizamento de estacas de castanha-de-cutia com uso de ácido indolbutírico. *Acta Amazon*. 2008;38(4):597-602.
11. AOCS. American Oil Chemists' Society. Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society: including additions and revisions. 6. ed. Champaign: AOCS; 2009.
12. Rossell JB. Classical analysis of oils and fats. In: Hamilton RJ, Rossell JB, organizadores. *Analysis of oils and fats*. Londres: Elsevier Applied Science; 1986. p. 1-90.
13. Kornsteiner M, Wagner KH, Elmadfa I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. *Food Chem*. 2006;98(2):381-7.
14. Singleton VL, Rossi JAJr. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic*. 1965;16(3):144-58.

15. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 23 set 2005.
16. Codex Alimentarius Commission. Codex-Stan 210: codex standard for named vegetable oils. Roma: FAO/WHO Food Standards; 2009.
17. Ferreira ES, Silveira CS, Lucien VG, Amaral AS. Caracterização físico-química da amêndoa, torta e composição dos ácidos graxos majoritários do óleo bruto da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.). *Aliment Nutr*. 2006;17(2):203-8.
18. Queiroga Neto V, Bora PS, Diniz ZN, Cavalheiro JMO, Queiroga KF. *Dipteryx lacunifera* seed oil: characterization and thermal stability. *Cien Agrotec*. 2009;33(6):1601-7.
19. Vanhanen LP, Savage GP. The use of peroxide value as a measure of quality for walnut flour stored at five different temperatures using three different types of packaging. *Food Chem*. 2006;99:64-9.
20. Chaves MH, Barbosa AS, Moita Neto JM, Aued-Pimentel S, Lago JHG. Caracterização química do óleo da amêndoa de *Sterculia striata* ST. HIL. ET NAUD. *Quim Nova*. 2004;27(3):404-8.
21. Arain S, Sherazi STH, Bhangar MI, Talpur FN, Mahesar SA. Oxidative stability assessment of *Bauhinia purpurea* seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods. *Thermochim Acta*. 2009;484(1-2):1-3.
22. Amaral JS, Casal S, Pereira JA, Seabra RM, Oliveira BPP. Determination of sterol and fatty acid compositions, oxidative stability, and nutritional value of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars grown in Portugal. *J Agric Food Chem*. 2003;51(26):7698-702.
23. Luzia DMM, Bertanha BJ, Jorge N. Sementes de pitanga (*Eugenia uniflora* L.): potencial antioxidante e perfil de ácidos graxos. *Rev Inst Adolfo Lutz*. 2010;69(2):175-80.
24. Guillén MD, Ruiz A. High resolution ¹H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats. *Trends Food Sci Technol*. 2001;12:328-38.
25. Spitzer V, Marx F, Maia JGS, Pfeilsticker K. Identification of conjugated fatty acids in the seed oil of *Acioa edulis* (Prance) syn. *Couepia edulis* (Chrysobalanaceae). *J Am Oil Chem Soc*. 1991;68:183-9.
26. Schmidt S, Pokorný J. Potential application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids: a review. *Czech J Food Sci*. 2005;23(3):93-102.
27. Siger A, Nogala-Kalucka M, Lampart-Szczapa E. The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. *J Food Lipids*. 2008;15(2):137-49.
28. Koski A, Psomiadou E, Tsimidou M, Hopia A, Kefalas P, Wähälä K, Heinonen M. Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. *Eur Food Res Technol*. 2002;214(4):294-8.
29. Alasalvar C, Shahidi F. Natural antioxidants in tree nuts. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2009;111(11):1056-62.