

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS (PPGCTA)**

**Justine Freo Saggin**

**GUAMIRIM (*Myrcia oblongata* DC.): UMA FRUTA NATIVA DA MATA  
ATLÂNTICA RICA EM COMPOSTOS FENÓLICOS**

**PORTO ALEGRE**

**2023**

Justine Freo Saggin

**GUAMIRIM (*Myrcia oblongata* DC.): UMA FRUTA NATIVA DA MATA  
ATLÂNTICA RICA EM COMPOSTOS FENÓLICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadores: Prof. Dr. Eliseu Rodrigues  
e Profa. Dra. Bruna Tischer

**PORTO ALEGRE**

**2023**

Saggin, Justine Freo  
Guamirim (*Myrcia oblongata* DC.): uma fruta nativa  
da Mata Atlântica rica em compostos fenólicos /  
Justine Freo Saggin. -- 2023.  
80 f.  
Orientadores: Eliseu Rodrigues, Bruna Tischer.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Ciência e Tecnologia  
de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. compostos fenólicos. 2. capacidade antioxidante.  
3. espectrometria de massas. I. Rodrigues, Eliseu,  
orient. II. Tischer, Bruna, orient. III. Título.

Justine Freo Saggin

**DISSERTAÇÃO**

GUAMIRIM (*Myrcia oblongata* DC.): UMA FRUTA NATIVA DA MATA ATLÂNTICA  
RICA EM COMPOSTOS FENÓLICOS

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do grau de

**MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, RS, Brasil.

Aprovada em: ..../..../....

Homologada em: ..../..../....

Pela Comissão Examinadora:

Por:

.....  
Prof. Dr. Eliseu Rodrigues  
Orientador – PPGCTA/UFRGS

.....  
Prof. Dr. Rafael Costa Rodrigues  
Coordenador – PPGCTA/UFRGS

.....  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Bruna Tischer  
Orientadora – PPGCTA/UFRGS

.....  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Florencia Cladera Oliveira  
Diretora – ICTA/UFRGS

.....  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Simone Hickmann Flôres  
PPGCTA/UFRGS

.....  
Prof. Dr. Alessandro de Oliveira Rios  
PPGCTA/UFRGS

.....  
Prof. Dr. Renan Chisté  
UFPA

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, pelos conhecimentos transmitidos e suporte ao longo desse trabalho e demais atividades realizadas durante o mestrado. Vocês foram essenciais para a qualidade aqui apresentada.

Aos meus familiares pelo incentivo à busca pela qualificação. Me considero uma pessoa muito privilegiada de ter ao meu lado duas mulheres exemplo de persistência. Muito obrigada, mãe, por me ensinar a não desistir e me dar o melhor modelo de irmã e profissional que eu poderia ter. Irmã, eu te admiro profundamente.

Ao meu parceiro pelo apoio e ouvidos pacientes.

As minhas colegas de laboratório e grupo de pesquisa, pelo companheirismo e auxílio ao longo desse trabalho. Cito aqui: Carolina Bueno, Caroline Carboni, Thanise, Liziane.

A todo o corpo técnico do ICTA pelo suporte nos experimentos. Obrigada Luana, Michele, Ana, Marcia e Tiago. Deixo também aqui uma mensagem especial para o Rodrigo Fuscaldo (*in memoriam*), que nos deixou tão brevemente, mas segue em nossa recordação como exemplo de profissional e ser humano inabalável.

Também agradeço ao pessoal da portaria do ICTA. Além do cuidado com a segurança, tornaram os dias mais alegres nas chegadas e saídas.

Ao Paulo Celso, pela oportunidade de conciliar a reta final desse trabalho com as atividades desenvolvidas no Laboratório Federal de Defesa Agropecuária.

Ao Alvir Longhi, que compartilhou conosco a demanda por um estudo mais aprofundado sobre o guamirim e que gentilmente me recebeu em sua casa para a colheita das frutas.

Aos órgãos de fomento CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro e bolsa de estudos.

*“Esta vaneira tem sabor de araçá  
Jaboticaba, guabiroba, ariticum  
Por isso lembro o tempo bueno de piá  
Enlambuzado de pitanga e guabijú  
Esta vaneira tem um quê de quero mais”.*

*(Nilo Bairros de Brum, Sergio Rosa)*

## RESUMO

Guamirim (*Myrcia oblongata* DC.) é uma pequena fruta escura nativa da Mata Atlântica pertencente à família botânica *Myrtaceae*. Estudos prévios com extratos e óleos essenciais obtidos das folhas da planta revelaram potenciais atividades antimicrobiana, antiacárida e antioxidante. No entanto, não foram encontrados na literatura estudos com a fruta da *M. oblongata*. Nós hipotetizamos que devido à sua cor e também aos estudos prévios com as folhas da planta, a fruta possivelmente é rica em compostos fenólicos. Nesse contexto, este trabalho teve como principal objetivo investigar a composição fenólica da fruta guamirim, empregando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HPLC-DAD-ESI-qTOF-MS/MS). Complementarmente, foram analisadas a atividade antioxidante *in vitro*, através do método *Oxygen radical absorbance capacity* (ORAC), as propriedades físico-químicas e a composição centesimal da fruta. A metodologia adotada permitiu a anotação de 92 compostos fenólicos, dos quais 32 foram quantificados. As principais classes de compostos fenólicos encontradas na fruta são os ácidos fenólicos (26%), os flavonóis (24%), os taninos hidrolisáveis (17%) e as antocianinas (17%). Os compostos majoritários quantificados no guamirim foram: ácido galoilquínico (883  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca), miricetina 3-*O*-ramnose (939  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca), oenoteína B (232  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca) e as antocianinas malvidina e peonidina nas suas formas mono e di-glicosiladas (339 e 335  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca, respectivamente). Verificamos também que o guamirim se caracteriza pela riqueza em fibra alimentar (24 % base seca), elevada capacidade antioxidante *in vitro* (918  $\mu\text{M Trolox g}^{-1}$  base seca), baixa acidez total titulável (ATT) e elevado teor de sólidos solúveis totais (SST). Além disso, apresenta razão SST/ATT característica de frutas com boa aceitabilidade para consumo *in natura* e também com potencial para a aplicação em produtos como sucos, doces, licores e produtos fermentados. Os resultados deste trabalho confirmam o guamirim como uma pequena fruta brasileira rica em compostos fenólicos, tanto em número quanto em teor total. A divulgação desses resultados bem como de uma pesquisa *in vivo* que está sendo realizada paralelamente, podem incentivar o consumo dessa fruta e sugerem o seu potencial para o desenvolvimento de produtos.

**Palavras-chave:** fruta, espectrometria de massas, compostos bioativos.

## ABSTRACT

Guamirim (*Myrcia oblongata* DC.) is a small dark-colored fruit native to the Atlantic Forest, and belonging to the botanical family *Myrtaceae*. Previous studies with extracts and essential oils obtained from the plant leaves revealed potential antimicrobial, anti-acaricidal, and antioxidant activities. However, studies involving the fruit of *M. oblongata* have not been found in the literature. We hypothesized that due to its color and the previous studies with the plant's leaves, the fruit possibly contains rich amounts of phenolic compounds. In this context, the main objective of this work was to comprehensively investigate the phenolic composition of guamirim fruit, applying the high-performance liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (HPLC-DAD-ESI-qTOF-MS/MS) through a targeted metabolomics approach. Additionally, the *in vitro* antioxidant activity was also analyzed by the Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) method, along with the fruit's physicochemical properties and proximate composition. The adopted methodology allowed the annotation of 92 phenolic compounds, of which 32 were quantified. The main classes of phenolic compounds found in the fruit were phenolic acids (26%), flavonols (24%), hydrolyzable tannins (17%), and anthocyanins (17%). The main compounds quantified in guamirim were: galloylquinic acid (883  $\mu\text{g g}^{-1}$  dry basis), myricetin 3-*O*-rhamnose (939  $\mu\text{g g}^{-1}$  dry basis), oenothien B (232  $\mu\text{g g}^{-1}$  dry basis) and anthocyanins malvidin and peonidin in their mono- and di-glycosylated forms (339 and 335  $\mu\text{g g}^{-1}$  dry basis, respectively). We also found that guamirim is characterized by the richness in dietary fiber (24% dry basis), high *in vitro* antioxidant capacity (918  $\mu\text{M Trolox g}^{-1}$  dry basis), low total titratable acidity (ATT), and high total soluble content (SST). Furthermore, it has an SST/ATT ratio characteristic of fruits with good acceptability for fresh consumption and also has the potential for application in products such as juices, sweets, liqueurs, and fermented products. These findings confirm guamirim as a Brazilian small fruit rich in phenolic compounds, both in terms of quantity and total content. The dissemination of these results, along with ongoing *in vivo* research, could encourage the consumption of this fruit and suggest its potential for product development.

**Keywords:** fruit, mass spectrometry, bioactive compounds.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>6</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>11</b>
3.1 GUAMIRIM ( <i>MYRCIA OBLONGATA</i> DC.) .....	11
3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS .....	17
3.3 CONSUMO DE FRUTAS E BENEFÍCIOS À SAÚDE .....	24
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
4.1 REAGENTES E PADRÕES ANALÍTICOS .....	26
4.2 ORGANIZAÇÃO EXPERIMENTAL .....	27
4.3 AMOSTRAGEM .....	27
4.4 MEDIDAS MORFOMÉTRICAS E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....	28
<b>4.4.1 Medidas morfométricas.....</b>	<b>28</b>
<b>4.4.2 Textura e cor .....</b>	<b>28</b>
<b>4.4.3 pH, acidez total titulável (ATT), sólidos solúveis totais (SST) e açúcares ....</b>	<b>29</b>
<b>4.4.4 Composição centesimal e fibra alimentar.....</b>	<b>29</b>
4.5 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE .....	29
4.6 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS.....	30
4.7 ANÁLISE DOS COMPOSTOS FENÓLICOS - HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS/MS.....	30
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS .....	32
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
5.1 GUAMIRIM ( <i>MYRCIA OBLONGATA</i> DC.): A NATIVE BRAZILIAN FRUIT RICH IN PHENOLIC COMPOUNDS, SOURCE OF DIETARY FIBER, AND HIGH <i>IN VITRO</i> ANTIOXIDANT CAPACITY	33
<b>6. DISCUSSÃO GERAL .....</b>	<b>71</b>
<b>7. CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>73</b>
<b>8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>74</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>75</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o país com a maior biodiversidade conhecida no mundo. São conhecidas 158.927 espécies, das quais 44.921 são pertencentes à flora e 114.006 à fauna (BRASIL, 2017). Estima-se que o país concentre uma em cada 5 espécies de plantas ou animais existentes no mundo. Essa imensa biodiversidade está relacionada aos diferentes biomas encontrados no país, sendo eles: (1) Amazônia, (2) Caatinga, (3) Cerrado, (4) Pantanal, (5) Mata Atlântica e (6) Pampa, bem como o Sistema Costeiro-marinho (IBGE, 2019).

Os biomas abrigam uma imensa flora alimentícia, porém, a maior parte é desconhecida e permanece inexplorada. As últimas décadas têm sido caracterizadas por uma extensiva degradação da biodiversidade devido ao crescimento econômico associado ao agronegócio focado nas culturas da soja e cana-de-açúcar e também na criação de gado, urbanização e exploração madeireira. Essas atividades, além de romperem o equilíbrio do ecossistema, também ameaçam a inteira herança genética da flora (JACOB; ALBUQUERQUE, 2021).

Da flora brasileira, destacam-se as frutas nativas, que estão distribuídas nestes diferentes biomas. Em estudo, Teixeira *et al.* (2019) compilaram as frutas brasileiras citadas no livro “Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas” datado de 1926 e organizado pelo botânico português Manoel Pio Corrêa (1874-1934). As 504 frutas citadas no trabalho foram estudadas e concluiu-se que apenas 25% das frutas registradas tiveram seus benefícios à saúde determinados e publicados em estudos de bioatividade.

Conforme recentemente discutido por Carvalho; Conte-Junior (2021), o Brasil possui grande potencial para produzir conhecimento e produtos de alto valor agregado a partir de sua flora alimentícia. Algumas ações em nível nacional vêm sendo tomadas com o intuito de valorizar essa riqueza vegetal. Esse é o caso do Programa do Ministério do Meio Ambiente “Plantas para o Futuro - Região Sul”. No livro *Espécies Nativas da Flora Brasileira de Valor Econômico Atual ou Potencial* consta uma lista de 149 espécies categorizadas de acordo com seus potenciais usos: alimentícias, aromáticas, fibrosas, forrageiras, madeireiras, medicinais e ornamentais (CORADIN; SIMINSKI; REIS, 2011). Já a Portaria Interministerial nº 284 de 2018 instituiu a lista de espécies da sociobiodiversidade, para fins de comercialização *in natura* ou de seus produtos derivados, no âmbito das operações realizadas pelo Programa de Aquisição

de Alimentos- PAA. Nesta lista, constam 83 espécies nativas brasileiras de valor alimentício (MMA, 2018).

Neste contexto, pode-se destacar o estado do Rio Grande do Sul, que abriga dois biomas, a Mata Atlântica e o Pampa. Recentemente, Brack *et al.* (2020) reportaram a existência de 213 espécies de frutíferas nativas nesses biomas, muitas delas com potencial de uso sustentável e com agregação de valor à agroindústria local. Cerca de 40% destas frutas listadas são pequenas, enquanto 37% são médias e 23% são grandes (BRACK *et al.*, 2020). As frutas médias e grandes são as mais conhecidas e já utilizadas por parte da população, sendo as da família *Myrtaceae* aquelas que já possuem registros de venda *in natura* em mercados e feiras de agricultores, como pitanga (*Eugenia uniflora*), araçá (*Psidium cattleianum*), guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*), goiaba-serrana (*Acca sellowiana*) e jabuticaba (*Plinia peruviana*) (KÖHLER, 2014). Além dessas, outras frutas também têm tido importância na produção e comercialização no RS, tais como o butiá (*Butia spp.*) e a juçara (*Euterpe edulis*) (KÖHLER; BRACK, 2016).

Em contrapartida, a imensa maioria das frutas nativas do Rio Grande do Sul é pouco conhecida tanto pelos pesquisadores quanto pela população em geral. Diversos estudos já relataram a riqueza de frutas pertencentes à família *Myrtaceae* em diferentes classes de compostos fenólicos. Na Tabela 2 estão listados alguns exemplos dessas frutas e seus compostos identificados. Destaca-se que, com relação ao gênero *Myrcia*, o qual abriga aproximadamente 800 espécies exclusivamente neotropicais, são escassos os dados na literatura sobre a composição fenólica das frutas (SANTOS *et al.*, 2023; PAGANELLI *et al.*, 2020).

O Guamirim (*Myrcia oblongata* DC.) encontra-se nesse grupo de frutas nativas, pode ser encontrado no bioma Mata Atlântica e se caracteriza pelo tamanho pequeno e coloração escura da casca. Recentemente, vem sendo comercializado pela Cadeia Produtiva das Frutas Nativas (LONGHI, 2018), mas permanece pouco conhecido pela população e pela comunidade científica. Em buscas em diversas bases de dados, apenas quatro publicações com a espécie foram encontradas, sendo o extrato e o óleo essencial obtido com as folhas o tema de um destes estudos (HENRIQUES, 1997; SANTANA *et al.*, 2018; AGOSTINI *et al.*, 2017; ANTONELLO *et al.*, 2023). Os resultados destes estudos apontaram para potenciais atividades antimicrobiana, antiacaricida, antioxidante e citotóxica frente às células tumorais responsáveis pelo carcinoma adrenocortical, dos extratos e óleos essenciais, as quais foram atribuídas à presença de fitoquímicos.

Os compostos fenólicos se destacam dentre as diferentes classes de compostos conhecidos como fitoquímicos. Eles são metabólitos secundários produzidos pelas plantas e tem funções específicas, dentre elas, a resposta a situações como estresse, injúrias e exposição à radiação UV. Estruturalmente, possuem como base um anel aromático contendo um ou mais grupos hidroxila e podem variar de uma simples molécula fenólica a um complexo polímero de alta massa molecular. São classificados de acordo com sua estrutura química em flavonoides e não flavonoides, e subclassificados em outras subclasses, dentre elas as que são frequentemente encontradas em frutas, como as antocianinas, os ácidos fenólicos e os taninos (ROBARDS, 1999; CROZIER, 2009; HAMINIUK, 2012). Conforme dados disponíveis na base de dados Phenol-Explorer (<http://phenol-explorer.eu>), as frutas tropicais e os pequenos frutos, conhecidos como *berries*, possuem, em média, de 30 a 2000 mg de compostos fenólicos por 100 g de massa fresca, sendo, portanto, ótimas fontes destes compostos bioativos. *Berries* de coloração escura de casca são especialmente ricas em antocianinas e, conforme Higbee *et al.* (2022), uma das 10 fontes mais ricas de polifenóis dietéticos.

Muitos estudos epidemiológicos e alguns clínicos, indicam o papel dos compostos fenólicos contra o desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis. Há evidências epidemiológicas substanciais de que uma dieta rica em frutas, vegetais e bebidas ricas em compostos fenólicos reduz o risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares e diabetes tipo 2 (WILLIAMSON, 2017). Estudos recentes, associados com resultados *in vivo*, demonstraram que o consumo de *berries* e seus subprodutos funcionais estão positivamente correlacionados com a redução de doenças e desordens causadas por estresse oxidativo, e isso se deve ao fato de que os compostos fenólicos encontrados nessas frutas terem a capacidade de modular a expressão de vários genes e proteínas envolvidas na apoptose, inflamação, defesa antioxidante, metabolismo lipídico e biogênese mitocondrial (PAP *et al.*, 2021; BATTINO, 2020). Nesse sentido, incentivar o consumo de frutas ricas em compostos fenólicos, como é o caso dos pequenos frutos, é uma forma de promover um hábito alimentar saudável.

Devido à falta de estudos existentes na literatura sobre a fruta da espécie *M. oblongata*, o objetivo principal desta pesquisa foi investigar a composição fenólica da fruta do guamirim. O estudo empregou uma abordagem metabolômica direcionada para promover o consumo de guamirim na sua forma *in natura* e como ingrediente em produtos alimentícios. Essa abordagem serve como uma alternativa para a promoção de hábitos alimentares saudáveis e de uso

sustentável, além de contribuir para a preservação da espécie e ampliar o conhecimento científico na área. Destacamos que a ideia do trabalho teve origem a partir de demanda relatada por representantes do Centro de Tecnologias Alternativas Populares (CETAP) e Cadeia das Frutas Nativas e pelo estabelecimento Encontro dos Sabores.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- Determinar a composição fenólica presente no guamirim.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a fruta guamirim (medidas morfométricas e composições centesimal e físico-química);
  - Anotar/identificar e quantificar os compostos fenólicos por LC-DAD-ESI-qTOF-MS/MS presentes na fruta;
  - Analisar a capacidade antioxidante *in vitro* da fruta através do ensaio ORAC.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 GUAMIRIM (*MYRCIA OBLONGATA* DC.)

Guamirim, ou guamirim-do-campo, são os nomes populares da *Myrcia oblongata* DC., espécie pertencente à família *Myrtaceae*, que é composta pelo maior número de espécies do Rio Grande do Sul (DULLIUS *et al.*, 2016). *Myrcia* DC. é um dos maiores gêneros de *Myrtaceae* abrangendo aproximadamente 800 espécies exclusivamente neotropicais, sendo a *Myrcia oblongata* DC. nativa do Brasil e presente no bioma Mata Atlântica nas regiões Sudeste (Espírito Santo, Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo) e Sul (Paraná, Santa Catarina e do Rio Grande do Sul) (SANTOS; SANO; LUCAS, 2019).

Figura 1 - Distribuição geográfica e fruta da espécie Guamirim (*Myrcia oblongata*)



Fonte: [http://www.ufrgs.br/fitoecologia/florars/index.php?pag=buscar\\_mini.php](http://www.ufrgs.br/fitoecologia/florars/index.php?pag=buscar_mini.php) (adaptado).

A espécie é considerada "Criticamente em Perigo" (CR), segundo a lista das espécies da flora ameaçadas de extinção no Estado de São Paulo, porém, considerando toda a região onde pode ser encontrada, ela consta como menos preocupante quanto ao risco de extinção (LC) (CNCFlora, 2012). No Rio Grande do Sul, é encontrada no Planalto, onde compõe a Floresta Ombrófila Mista, juntamente com as araucárias, e na região do Rebordo do Planalto, onde constitui os fragmentos florestais de regeneração (DULLIUS *et al.*, 2016).

A planta é reconhecida pelas folhas elípticas a oblongas, nervação obscura em ambas as superfícies, superfície adaxial geralmente esbranquiçada, inflorescência com apenas um ramo por gema e botão floral aberto com lóbulos de cálice livres. As frutas apresentam-se na forma globosa em cálices lobos acrescentes (SANTOS *et al.*, 2019). Ela é classificada como uma árvore baixa, podendo atingir de 4 a 10 m de altura (BRACK *et al.*, 2020).

A partir de pesquisas nas bases de dados como *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo* concluiu-se que há poucos estudos publicados com esta espécie, sendo que os poucos existentes focaram nos extratos aquosos e óleo essencial das folhas. Esta busca foi realizada em 2023, sem restrição de período e empregando o nome científico da espécie e de seus sinônimos como palavras chaves, de forma isolada ou combinada, empregando o descritor booleano “and”: “*Myrcia oblongata*”, “*Aulomyrcia oblongata*”, “*Myrcia bombycina*”, “*Aulomyrcia bombycina*”.

Henriques *et al.* (1997) analisaram o óleo essencial das folhas de *M. oblongata* por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) e 35 compostos foram encontrados, sendo 53% monoterpenos, 24% sesquiterpenos oxigenados, 5,4% monoterpenos oxigenados, 8% sesquiterpenos, 1,9% compostos aromáticos e 1,2% de fração lipídica não foi identificada. Mais recentemente, o óxido de cariofileno (22,03%) e o *trans*-verbenol (11,94%) foram relatados como compostos majoritários do óleo essencial dessa planta. Neste estudo também foram avaliadas as atividades antimicrobiana (método da microdiluição em caldo), antioxidante (método de desativação do radical livre 2,2-difenil-1-picril hidrazil - DPPH) e acaricida sobre *Dermanyssus gallinae* (Degeer, 1778), através de testes de fumigação. Em relação à atividade antimicrobiana, o óleo essencial demonstrou atividade inibitória para as bactérias gram-positivas e não apresentou atividade para bactérias gram-negativas. Todas as concentrações do óleo essencial testadas no teste de fumigação sobre *D. gallinaea* apresentaram mortalidade inferior a 20%, e observou-se potencial de repelência apenas na concentração de 10%. Com relação à atividade antioxidante, o óleo apresentou atividade antioxidante moderada quando comparada ao antioxidante sintético butil-hidroxi-tolueno (BHT) (SANTANA *et al.*, 2018).

Em 2023, outro estudo reportou a ação citotóxica do óleo essencial da *M. oblongata* nas células tumorais responsáveis pelo carcinoma adrenocortical, um tipo raro de câncer que pode afetar principalmente crianças menores de cinco anos e adultos acima de 50 anos, e que pode

progredir à metástase. Dessa forma, demonstrando o seu potencial biotecnológico para o desenvolvimento de novas aplicações, como por exemplo, em tratamentos alternativos complementares aos já tradicionalmente recomendados (ANTONELO *et al.*, 2023).

Além do óleo essencial, os compostos fenólicos das folhas foram investigados. Um total de oito compostos fenólicos foi encontrado (Tabela 1), com destaque para os majoritários ácido ferúlico e rutina, que corresponderam a cerca de 90% da concentração de fenólicos totais (AGOSTINI *et al.*, 2017).

**Tabela 1** - Composição fenólica das folhas da *M. oblongata*

<b>Composto fenólico</b>	<b>mg 100g<sup>-1</sup> de material vegetal</b>
Ácido clorogênico	84,58 ± 6,65
Ácido ferúlico	658,55 ± 12,72
Ácido gálico	34,92 ± 2,82
Catequina	23,26 ± 0,79
Miricetina	10,62 ± 0,12
Quercetina	1,21 ± 0,18
Rutina	1950,78 ± 18,08
Vitexina	262,77 ± 1,07

Fonte: Agostini et al (2017).

Portanto, observa-se que informações sobre os compostos fenólicos da fruta Guamirim são inexistentes. Considerando a cor a fruta e o fato de pertencer à família *Myrtaceae*, a qual abriga muitas espécies já relatadas previamente como ricas em diferentes classes de compostos fenólicos (Tabela 2), espera-se que a fruta Guamirim possua elevadas concentrações de diferentes classes desses compostos, o que pode estar relacionado com prováveis efeitos benéficos à saúde humana.

Tabela 2 – Compostos fenólicos identificados em frutas pertencentes à família *Myrtaceae*

Fruta	Composição fenólica	Referência
<b>Pitanga</b> <i>(Eugenia uniflora L.)</i> 	<b>Antocianinas (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math> base úmida):</b> Delfinidina-3-hexosídeo (4,85) Cianidina-3-hexosídeo (22,48) <b>Flavonóis (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math> base úmida):</b> Miricetina-galoil-hexosídeo (0,14) Miricetina-hexosídeo (0,56) Miricetina-pentosídeo (0,23) Quercetina-galoil-hexosídeo (0,16) Miricetina-ramnosídeo (3,78)	DE ARAÚJO <i>et al.</i> , (2019)
<b>Araçá-boi</b> <i>(Eugenia stipitata- Mac Vaugh)</i> 	<b>Flavonóis (<math>\text{mg g}^{-1}</math> base úmida):</b> Miricetina (17) Quercetina (5,16) Kaempferol (3,70) (-)-Epicatequina (0,05) <b>Ácidos fenólicos (<math>\text{mg g}^{-1}</math> base úmida):</b> Ácido gálico (0,12) Ácido vanílico- hexosídeo (0,81) Ácido metil-elágico-pentosídeo (0,05) Ácido metil-elágico-hexosídeo (0,05)	DE ARAÚJO <i>et al.</i> , (2019)
<b>Grumixama</b> <i>(Eugenia brasiliensis Lam)</i> 	<b>Flavonóis (<math>\text{mg g}^{-1}</math> base úmida):</b> Quercetina-glucuronídeo (0,01) Quercetina galoil-hexosídeo (0,02) Quercetina deoxi-hexosídeo (0,01 mg GAE $\text{g}^{-1}$ ) Quercetina-hexosídeo (0,07 mg GAE $\text{g}^{-1}$ ) Quercetina-pentosídeo (0,03 mg GAE $\text{g}^{-1}$ ) Quercetina (0,1mg GAE $\text{g}^{-1}$ ) <b>Ácido fenólico (<math>\text{mg GAE g}^{-1}</math> base úmida):</b> Ácido sinápico di-hexosídeo-hidroxi-benzoil (0,07)	DE ARAÚJO <i>et al.</i> , (2019)
<b>Uvaia</b> <i>(Eugenia pyriformis Cambess)</i> 	<b>Flavonóis (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math> base úmida):</b> Rutina (1,1) Miricetina (29,5) Quercetina (180,9) Kaempferol (13,4) <b>Ácidos fenólicos (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math> base úmida):</b> Ácido gálico (299,2) Ácido clorogênico (42,3) Ácido cafeico (5,2) Ácido p-cumárico (2,9) Ácido ferúlico (3,4) <b>Taninos hidrolisáveis (<math>\text{mg kg}^{-1}</math> base úmida)</b> Galoil-hexosídeo (51), Isômero de galoil-hexosídeo (18), HHDP-galoil-bis-hexosídeo (193), Ácido trigaloil-lactona (138)	DE ARAÚJO <i>et al.</i> , (2019); FARIAS <i>et al.</i> , (2020)

Continua na próxima página

Tabela 2 - continuação

Fruta	Composição fenólica	Referência
<p><b>Guabiju</b> (<i>Myrcianthes pungens</i>)</p> 	<p><b>Flavonóis (mg 100 g<sup>-1</sup> base seca):</b> Quercetina (8240,85) Isoquercetina (2160,35) Isorhamnetina (86,38) Kaempferol (901,11)</p> <p><b>Flavan-3-ól (mg 100 g<sup>-1</sup> base seca):</b> Epicatequina (11,22)</p> <p><b>Flavanona (mg 100 g<sup>-1</sup> base seca):</b> Naringenina (7,86)</p> <p><b>Ácidos fenólicos (mg 100 g<sup>-1</sup> base seca):</b> Ácido cafeico (25,13) Ácido clorogênico (5,86) Ácido p-cumárico (111,51) Ácido 3,4-dihidroxibenzóico (82,882) Ácido gálico (4379,98) Ácido sinápico (16,02) Ácido siríngico (503,80)</p>	<p>SERAGLIO <i>et al.</i>, (2018)</p>
<p><b>Feijoa</b> (<i>Acca sellowiana</i>)</p> 	<p><b>Ácidos fenólicos (µg g<sup>-1</sup> base seca):</b> Ácido elágico-pentosídeo (84,7); 3 derivados de ácido elágico (45,86), (53,41) e (67,00)</p> <p><b>Taninos condensados (µg g<sup>-1</sup> base seca):</b> 2 isômeros de Pedunculagina (1728,78) e (1540,73); Castalagina (63,73), Epicatequina-galato (1472,91)</p> <p><b>Flavan-3-óis (µg g<sup>-1</sup> base seca):</b> 2 dímeros de epicatequina (177,72), (473,58); trímero de epicatequina (338,31) Catequina (230,60) Epicatequina (356,13)</p> <p><b>Flavonóis (µg g<sup>-1</sup> base seca):</b> Taxifolina-O-hexosídeo (203,16) Quercetina-hexosídeo (93,02) Isorhamnetina-hexosídeo (69,95)</p>	<p>(SCHMIDT <i>et al.</i>, (2020)</p>

Continua na próxima página

Tabela 2 - continuação

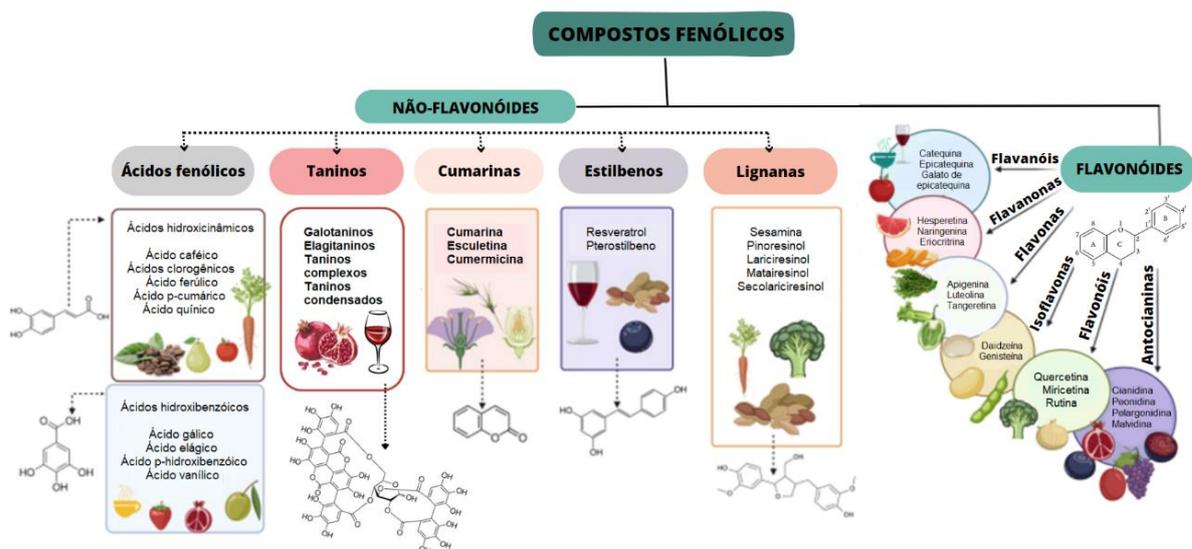
Fruta	Composição fenólica	Referência
<b>Cereja-do-Rio-Grande</b> <i>(Eugenia involucrata)</i>	<p><b>Taninos condensados (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math> base seca):</b>            8 Procianidinas tipo B (176,33), (128,11), (263,33), (147,67), (141,33), (191,67), (249,50), (425,33); 2 isômeros de (Epi)afzelquina-(epi)catequina (169,00) e (231,33); procianidina tipo C (245,50); (Epi)galocatequina-3-O- galato (175,00)</p> <p><b>Flavan-3-óis (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math> base seca):</b>            Catequina (210,00) Epicatequina (529,67)</p> <p><b>Flavonóis (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math> base seca):</b>            Rutina (373,67) Quercetina-3-glicosídeo (313,33) Quercetina 3-O-xilosil-rutinosídeo (16,27) Kaempferol-3-O-rutinosídeo (40,33) 2 isômeros de Kaempferol-hexosídeo (53,33) e (40,00)</p> <p><b>Antocianinas (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math> base seca):</b>            Delfinidina-3-glicosídeo (5879,00) Cianidina-3-glicosídeo (1947,33) Pelargonidina-glicosídeo (246,33)</p> <p><b>Ácidos fenólicos (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math> base seca):</b>            3 Derivados de ácido cumárico (19,96), (39,13) e (91,50)</p>	(SCHMIDT <i>et al.</i> , (2020))
<b>Jaboticaba</b> <i>(Myrciaria cauliflora)</i>	<p><b>Flavonóis (mg 100 g<sup>-1</sup> base seca):</b>            Isoquercetina (864,50) Isorhamnetina (79,77) Kaempferol (33,48) Quercetina (5211,41)</p> <p><b>Flavona (mg 100 g<sup>-1</sup> base seca):</b>            Luteolina (4,87)</p> <p><b>Flavanona (mg 100 g<sup>-1</sup> base seca):</b>            Naringenina (36,86)</p> <p><b>Ácidos fenólicos (mg 100 g<sup>-1</sup> base seca):</b>            Ácido cafeico (25,61) Ácido clorogênico (193,27) Ácido p-cumárico (358,47) Ácido 3,4-dihidroxibenzoico (1299,74) Ácido ferúlico (199,74) Ácido gálico (4164,51) Ácido siríngico (97,00)</p>	SERAGLIO <i>et al.</i> , (2018)



### 3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários produzidos pelas plantas e tem funções específicas, dentre elas, a resposta a situações como estresse, injúrias e exposição à radiação UV (HAMINIUK, 2012). Estruturalmente são caracterizados por possuírem pelo menos um anel aromático com um ou mais grupos hidroxila ligados, podendo apresentar baixa massa molecular, até formarem estruturas poliméricas mais complexas, como os taninos. Eles podem ser classificados pelo número e arranjo de seus átomos de carbono e são comumente encontrados ligados a açúcares e ácidos orgânicos (ROBARDS, 1999; CROZIER, 2009; LIN, 2014; KHANBABAEE; REE, 2001). Na Figura 2 está esquematizada a classificação desses compostos e alguns exemplos de alimentos nos quais cada classe é encontrada (POP *et al.*, 2023).

Figura 2 - Classificação dos compostos fenólicos.



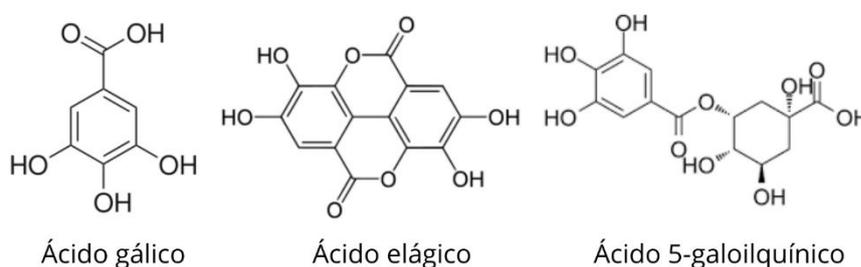
Fonte: Adaptado de POP *et al.* (2023).

As frutas tropicais e os pequenos frutos, conhecidos como *berries*, possuem, em média, de 30 a 2000 mg de compostos fenólicos por 100 g de massa fresca, conforme resultados obtidos através do ensaio de Folin-Ciocalteu (KARASAWA, 2018; PHENOL-EXPLORER). As classes majoritárias presentes nessas frutas são os ácidos fenólicos, os flavonóis, os taninos e as antocianinas (HAMINIUK, 2012). Devido à sua natureza polimérica e estruturas moleculares complexas, elagitaninos (uma subclasse dos taninos) e proantocianidinas (também conhecidas como taninos condensados) são difíceis de quantificar e podem ser subestimados (SYMMA & HENSEL, 2021; PHENOL-EXPLORER). Considerando isso, nesse trabalho serão abordadas

com maior detalhamento as classes majoritariamente presentes nas frutas, especialmente em pequenos frutos (*berries*).

Os ácidos fenólicos são a classe de compostos fenólicos com maior variedade e importância dietética entre os compostos classificados como não flavonóides. Eles compreendem os ácidos hidroxibenzoicos e os ácidos hidroxicinâmicos. Os ácidos hidroxibenzoicos são derivados do ácido benzóico e os compostos principais desta classe incluem os ácidos gálico, elágico, siríngico e vanílico. O ácido gálico é o mais comum dentre os ácidos hidroxibenzoicos e é o precursor biossintético de taninos hidrolisáveis, mais especificamente, dos galotaninos (CROZIER, 2009). Dentre estes ácidos galoilquínicos o ácido 5-galoilquínico é o mais comumente encontrado nos chás verde e preto e também em frutas (CLIFFORD, 2000; CLIFFORD, 2007; PHENOL-EXPLORER). Na Figura 3 estão representadas as estruturas químicas dos ácidos gálico e elágico e também do principal ácido galoilquínico presente em frutas.

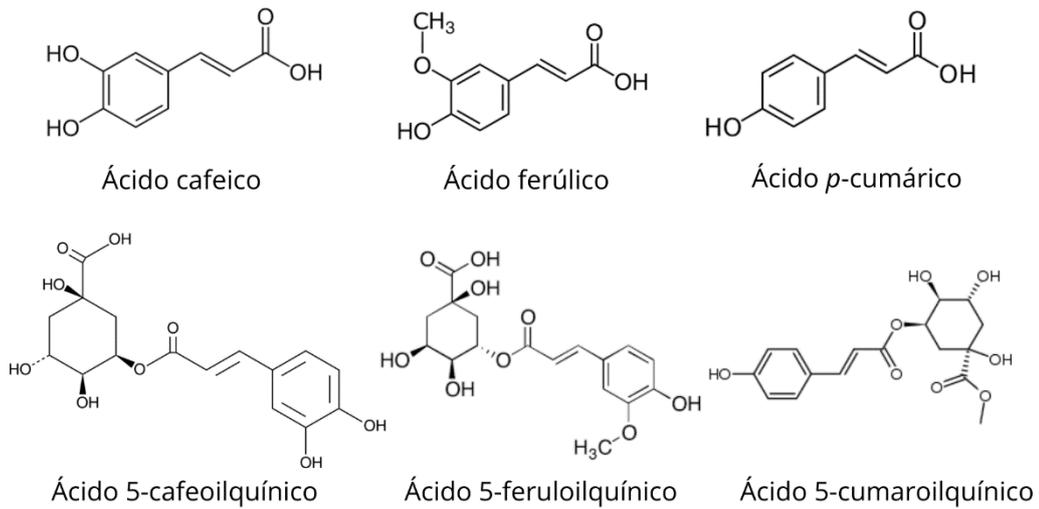
Figura 3 – Ácidos hidroxibenzoicos e derivado galoilquínico.



Fonte: A autora, 2023.

Os ácidos hidroxicinâmicos são caracterizados por um grupo fenilpropanóide (C6-C3) com uma ligação dupla na cadeia lateral onde pode incluir os ácidos cafeico, ferúlico, sinápico e *p*-cumárico. A esterificação destes compostos com outros ácidos, como o quínico, dão origem aos ácidos clorogênicos, bem como os seus derivados (CLIFFORD, 2000; LEONARD *et al.*, 2021). Dentre estes ácidos clorogênicos, podemos citar os monômeros, dímeros e trímeros dos ácidos cafeoilquínico, feruloilquínico e *p*-cumaroilquínico (Figura 4).

Figura 4 – Ácidos hidroxicinâmicos e clorogênicos derivados.

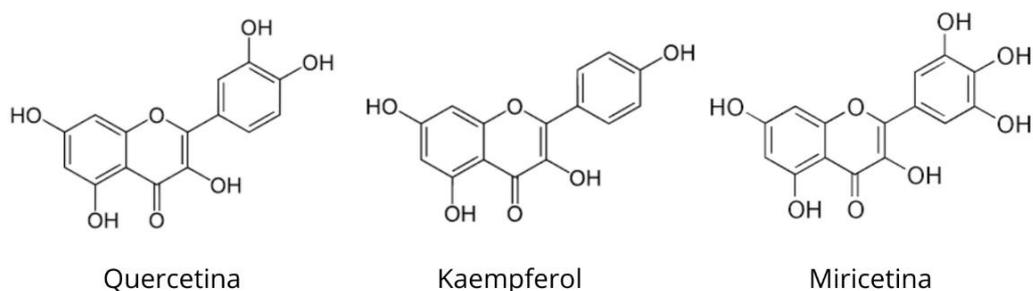


Fonte: A autora, 2023.

As *berries* contêm ácidos hidroxicinâmicos, dentre eles podemos destacar o ácido cafeico, encontrado no *chokeberry* preto (arônia) (141 mg 100g<sup>-1</sup> de fruta fresca), e os ácidos clorogênicos, majoritariamente presentes na forma do ácido 5-cafeoilquínico em frutas como as cultivares *highbush* e *lowbush* de mirtilo, as quais contêm, respectivamente, 131 e 87 mg em 100 g de fruta fresca. A maioria dos ácidos hidroxicinâmicos está presente nessas frutas na forma de ésteres e glicosídeos (PHENOL-EXPLORER; CLIFFORD, 2000).

A classe dos flavonóis é a mais abundante dos flavonoides estando presente em todo o reino vegetal. São encontrados na natureza principalmente na forma glicosilada (CROZIER; JAGANATH; CLIFFORD, 2009). Na Figura 5 estão representadas as estruturas de alguns flavonóis comumente encontrados em frutas.

Figura 5 – Estrutura química dos principais flavonóis encontrados em frutas



Fonte: A autora, 2023.

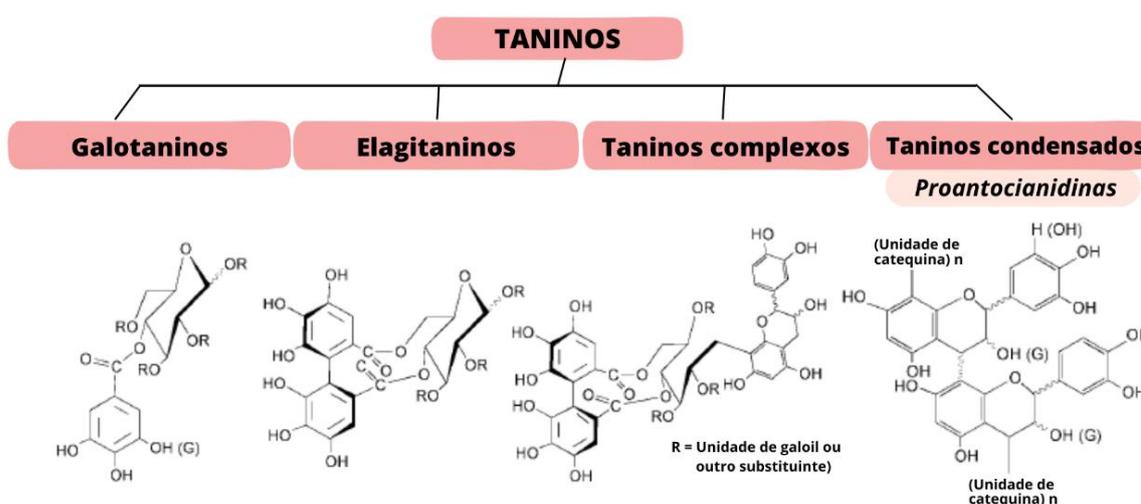
De acordo com dados disponíveis na base de dados Phenol-Explorer (expressos em mg 100g<sup>-1</sup> de fruta fresca), as maiores quantidades de flavonol são encontradas em *chokeberry* preto (88 mg 100g<sup>-1</sup>), *elderberry* (sabugueiro) (42 mg 100g<sup>-1</sup>), mirtilo *highbush* (39 mg 100g<sup>-1</sup>), *lingonberry* (31 mg 100g<sup>-1</sup>) e *cranberry* americana (28 mg 100g<sup>-1</sup>). A quercetina é o flavonol mais comum em frutas, sendo as *berries* *elderberry* (17,0 mg 100g<sup>-1</sup>), *lingonberry* (12,6 mg 100g<sup>-1</sup>) e *cranberry* (13,0 mg 100g<sup>-1</sup>) fontes particularmente ricas. Nestas pequenas frutas também são encontrados kaempferol e miricetina. Por exemplo, estes dois flavonóis correspondem a 29 e 18%, respectivamente, do conteúdo total de flavonóis do *bilberry*, uma variedade do mirtilo. Embora o kaempferol e a miricetina também tenham sido identificados em frutas como pêssegos e peras, as concentrações são geralmente baixas para serem quantificadas na fruta inteira. A casca dessas frutas contém esses flavonóis em quantidades significativas, no entanto, sua polpa, que constitui mais de 70% do peso fresco, não. Consequentemente, quando analisadas como consumidas normalmente, apenas traços são quantificados. Em contrapartida, os flavan-3-óis, especialmente as catequinas, são encontradas na polpa das frutas, o que justifica em parte os resultados relatados na literatura (ANDERSEN & MARKHAM, 2006).

Na natureza os taninos são encontrados em diferentes famílias de árvores, como em castanheiro e carvalho. Altas concentrações de taninos estão presentes em quase todas as partes da planta, como na casca, madeira, folhas, frutas, raízes e semente. Frequentemente, um aumento na produção de taninos está associado a alguma doença da planta, portanto, se supõe que o papel biológico na planta de muitos taninos está relacionado à proteção contra infecções, insetos ou animais herbívoros. Na indústria de alimentos, os taninos são usados para clarificar e atuar como antioxidantes em vinho, cerveja e sucos de frutas, e também contribuem para cor, sabor, textura e estabilidade de produtos processados (KHANBABAEE & VAN REE, 2001; SYMMA; HENSEL, 2021).

Os taninos são compostos de até 20000 u de massa molar, que se apresentam nas colorações amarela clara ou branca, na forma de pós amorfos, brilhantes, com aroma característico e sabor adstringente. Eles já foram classificados em dois grupos: hidrolisáveis e condensados. No entanto, esta definição ignora os taninos monoméricos e de baixo peso molecular, abaixo de 1000 u (KHANBABAEE & VAN REE, 2001).

Em 2001, Khanbabaee e van Ree propuseram uma definição com base nas características estruturais dos taninos, dividindo-os em quatro grandes grupos: galotaninos, elagitaninos, taninos complexos e taninos condensados (Figura 6). Os galotaninos são todos aqueles taninos nos quais as unidades galólicas ou seus derivados meta-depsídicos estão ligados a diversas unidades de polióis, catequinas ou triterpenoides. A estrutura química mais comum dos galotaninos é constituída por ésteres de ácido gálico com D-glicose (KY *et al.*, 2015).

Figura 6 – Classificação dos taninos.



Fonte: adaptado de Khanbabaee e van Ree (2001).

Elagitaninos são definidos como taninos nos quais pelo menos duas unidades de galoil são ligadas através de ligações carbono-carbono umas às outras e não contêm uma unidade de catequina glicosidicamente ligada. Eles são ésteres de ácido hexahidroxidifênico e um poliálcool, geralmente glicose ou ácido quínico. Quando expostos a ácidos ou bases, as ligações éster são hidrolisadas e o ácido hexahidroxidifênico se rearranja espontaneamente no ácido elágico, insolúvel em água, sendo eles, portanto, conhecidos como taninos hidrolisáveis, juntamente com os galotaninos (KHANBABAEE & VAN REE, 2001).

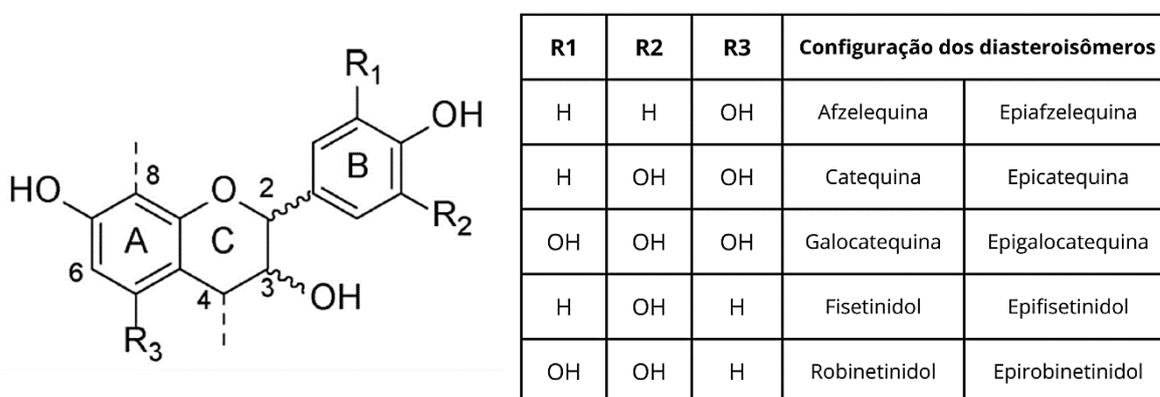
Os elagitaninos são característicos dos gêneros *Rubus* (framboesas e amoras) e *Fragaria* (morangos). Conforme dados da plataforma dados Phenol-Explorer (expressos em mg 100g<sup>-1</sup> de fruta fresca), maiores quantidades são encontradas em framboesa vermelha, amora silvestre e morango. A framboesa vermelha contém sanguina H6 (81 mg 100g<sup>-1</sup>) e lambertianina C (36

mg 100g<sup>-1</sup>). Elevados teores de ácido elágico livre foram quantificados em amora (44 mg 100g<sup>-1</sup>), framboesa preta (38 mg 100g<sup>-1</sup>) e amora silvestre (15 mg 100g<sup>-1</sup>).

Os taninos complexos são taninos nos quais uma unidade de catequina está ligada glicosidicamente a um galotanino ou a uma unidade de elagitanino. E, por fim, os taninos condensados, também chamados de proantocianidinas, são polímeros complexos ou oligômeros formados por ligações entre flavan-3-óis, principalmente (epi)afzelequina, (epi)catequina e (epi)galocatequina, e mais raramente, (epi)fisetinidol e (epi)robinetidinol (Figura 7). A complexidade estrutural das proantocianidinas é um desafio para sua identificação e quantificação em matrizes vegetais, necessitando técnicas avançadas de cromatografia e espectrometria de massas (SYMMA & HENSEL, 2021).

Em alimentos, os taninos condensados estão presentes em cascas e sementes de uvas, bem como nas cascas de oleaginosas, como as nozes, e exercem grande impacto sobre as propriedades sensoriais dos alimentos, principalmente por aumentarem suas propriedades adstringentes e amargas, causadas pela interação entre esses compostos com as proteínas salivares (VERSARI *et al.*, 2012).

Figura 7 – Estrutura química das proantocianidinas.

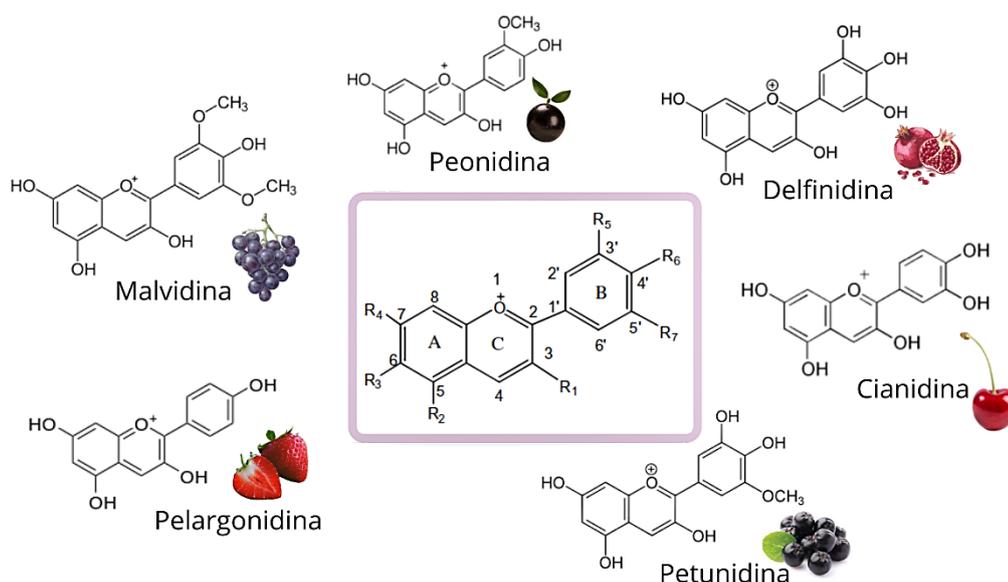


Fonte: Adaptado de SYMMA & HENSEL (2021)

As antocianinas são pigmentos responsáveis pelas cores laranja, rosa, vermelho, violeta e azul das flores e frutos de algumas plantas. A cor exibida por essas moléculas foi explicada pela primeira vez por Pauling em 1939, que propôs que a estrutura ressonante do íon flavilium causava a intensidade de sua cor (WROLSTAD *et al.*, 2005). As antocianidinas (agliconas) são as estruturas básicas das antocianinas e consistem em um anel aromático [A] ligado a um anel

heterocíclico [C] que contém oxigênio, que também está ligado por uma ligação carbono-carbono a um terceiro anel aromático [B] (Figura 8). Quando as antocianidinas são encontradas em sua forma glicosídica (ligadas a açúcar), elas são conhecidas como antocianinas (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009). Já foram reportadas na natureza 23 antocianidinas, porém, são encontradas mais frequentemente seis, nomeadamente: cianidina, peonidina, pelargonidina, malvidina, delphinidina e petunidina (CLIFFORD, 2000).

Figura 8 – Estrutura química das principais antocianidinas encontradas em frutas



Fonte: A autora, 2023.

A maioria das *berries* possui perfis de antocianinas simples e pelo menos 80% das antocianinas totais são representadas por um número limitado de compostos, exceto em mirtilos, nos quais são observados perfis mais complexos (PHENOL-EXPLORER). As antocianinas nessas frutas são principalmente glicosídeos de cianidina, delphinidina, peonidina, pelargonidina, malvidina e petunidina, sendo a cianidina a mais comum. Elas são glicosiladas com glicose, galactose, arabinose ou rutinose e, em menor grau, com xilose como na *chokeberry*, sambubiose como no *elderberry*, e sofrorose como na framboesa. Nos mirtilos (variedades *highbush* e *lowbush*), no entanto, vinte e cinco antocianinas diferentes foram identificadas. Sendo principalmente, as formas conjugadas de malvidina (respectivamente 76 e 48 mg 100g<sup>-1</sup> em mirtilo *lowbush* e *highbush*), delphinidina (46 mg 100g<sup>-1</sup> em mirtilo *lowbush* e *highbush*), petunidina (29 mg 100g<sup>-1</sup> em ambas variedades mirtilos) e cianidina

(respectivamente 24 e 9,9 mg 100g<sup>-1</sup> em mirtilo *lowbush* e *highbush*). Já a pelargonidina 3-glicose foi relatada como sendo a antocianina majoritária em morangos (PATRAS, 2010).

### 3.3 CONSUMO DE FRUTAS E BENEFÍCIOS À SAÚDE

O consumo de alimentos ricos em compostos bioativos está relacionado com efeitos benéficos à saúde, estando associado a redução do risco do surgimento de doenças crônicas não transmissíveis (DCNT), entre elas, as doenças cardiovasculares, a hipertensão arterial, a diabetes e a obesidade. (CROZIER, 2009; WOOTTON-BEARD, 2011; CARVALHO; CONTE-JUNIOR, 2021; KARASAWA, 2018; SCHULZ, 2020). Um dado interessante e também preocupante é que, de acordo com o Plano de Ações Estratégicas para o Enfrentamento das DCNT no Brasil 2021-2030, as DCNT representam a causa de mais da metade do total de mortes no Brasil, sendo em 2019, a causa de 54,7% dos óbitos registrados (BRASIL, 2021).

O consumo de compostos fenólicos como componentes dietéticos saudáveis vai ao encontro da recomendação de comer cinco ou mais porções de frutas e vegetais por dia, mas atualmente é difícil recomendar quais “doses” de compostos específicos devem ser consumidas para se obter o máximo benefício (WILLIAMSON, 2017).

Apesar de extensas pesquisas, os mecanismos exatos de ação dos compostos fenólicos no corpo humano não foram comprovados de forma decisiva, mas há fortes evidências de que alguns alvos como o metabolismo do óxido nítrico, a digestão de carboidratos e as enzimas oxidativas são importantes para a promoção dos benefícios à saúde. A absorção e o metabolismo desses compostos estão relacionados à microbiota intestinal, que desempenha um papel crítico na absorção, sendo que é através do catabolismo das bactérias do cólon que mais de 80% da fração ingerida pode ser absorvida (WILLIAMSON, 2017; BANC *et al.*, 2023).

Com relação aos mecanismos de ação antioxidante dos compostos bioativos (compostos fenólicos e carotenóides), são propostas duas hipóteses. A primeira trata de uma desativação direta de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (ERO e ERN, respectivamente). Nesse processo, os compostos desativam as ERO e ERN através da transferência de hidrogênio ou elétrons, ou ainda formando adutos, por meio de processos químicos ou físicos (MAGALHÃES *et al.*, 2008; SOOBRAATTEE *et al.*, 2005).

No entanto, mais recentemente, o mecanismo de ação antioxidante dos compostos bioativos mais aceito é o que propõe a modulação da microbiota intestinal. Compostos fenólicos

glicosilados são hidrolisados formando agliconas através da ação de enzimas (lactase, florizina hidrolase e  $\beta$ -glicosidase). Estes compostos aglicosilados são, então, absorvidos na ordem de 5% a 10% nesta primeira parte intestinal, onde passam para a corrente sanguínea. Fatores como baixa solubilidade e a resistência ao ácido gástrico diminuem a permeabilidade intestinal fazendo com que os compostos fenólicos ligados à matriz, muitas vezes à fibra alimentar, cheguem ao cólon parcialmente digeridos, onde atuam como prebióticos, sendo metabolizados pelas enterobactérias. O produto do metabolismo destas bactérias gera novos compostos, como os ácidos graxos de cadeia curta, o que torna o ambiente antioxidante (DE SOUZA *et al.* 2019; SAURA-CALIXTO, 2018; MARÍN *et al.* 2015; ARAVIND *et al.*, 2021; MAKKI *et al.*, 2018).

Nesse sentido, ensaios *in vitro* devem ser analisados em conjunto com estudos *in vivo*, porque estes ensaios podem não refletir os efeitos no organismo humano. Diversos fatores, como a absorção, o metabolismo e as propriedades físico-químicas dos compostos fenólicos, também são muito importantes (WU *et al.*, 2004). Existem diversos modelos para se avaliar a provável ação protetora dos compostos bioativos frente ao surgimento de DCNT e alguns resultados se mostraram promissores.

Por exemplo, TÜRCK *et al.*, (2020) avaliaram o efeito do extrato de mirtilo sobre parâmetros funcionais e níveis de estresse oxidativo em pulmões de ratos com hipertensão arterial pulmonar (HAP) induzida e concluíram que a intervenção com esse extrato atenuou os resultados funcionais da HAP por meio da melhora do estado redox pulmonar, sugerindo que extratos ricos em compostos fenólicos, como é o caso do mirtilo, poderiam ser uma nova estratégia de tratamento na HAP, dada a sua ação antioxidante. Mais recentemente, esse mesmo grupo de pesquisa observou que extrato de mirtilo também promoveu cardioproteção de células cardíacas em um modelo *in vitro* de dano oxidativo induzido por norepinefrina, através da modulação da homeostase redox (TÜRCK *et al.*, 2022).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E PADRÕES ANALÍTICOS

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados na determinação dos compostos fenólicos: água ultrapura (sistema de purificação Milli-Q, Millipore Co. - Massachusetts, USA), acetonitrila grau HPLC (J.T. Baker), metanol grau HPLC (J.T. Baker), ácido fórmico P.A. (Neon), carbonato de sódio (Neon), reagente Folin-Ciocalteu (Sigma Aldrich). As fases móveis foram filtradas em sistema de filtração com filtros de acetato de celulose e politetrafluoretileno (PTFE) para fase aquosa e orgânica, respectivamente. Um total de 7 padrões analíticos de compostos fenólicos foram utilizados, nomeadamente: ácido 5-cafeoilquínico (CAS No. 327-97-9), ácido elágico (CAS No. 476-66-4), ácido gálico (CAS No. 149-91-7), catequina (CAS No. 154-23-4), galato de epigallocatequina (CAS No. 1257-08-5), quercetina (CAS No. 117-39-5) e cianidina 3-O-glucosídeo (CAS No. 7084-24-4) (pureza  $\geq$  90%, Sigma-Aldrich).

Para as análises físico-químicas e de composição centesimal foram utilizados os seguintes reagentes de grau analítico (marca Neon, com algumas exceções): soluções-tampão de pH 4, 7 e 10; hidróxido de sódio, metanol, sulfato de sódio anidro, ácido sulfúrico (Dinâmica Química Contemporânea Ltda), ácido bórico, sulfato de cobre, sulfato de potássio, dióxido de titânio, carbonato de sódio anidro, éter de petróleo (Dinâmica Química Contemporânea Ltda), álcool etílico, kit enzimático para determinação de fibra alimentar (Sigma Aldrich - TDF-100A e TDF-C10).

Para os ensaios ORAC foram empregados os seguintes reagentes: fosfato de potássio monobásico anidro (Neon); fosfato de potássio dibásico anidro (Neon); gerador de radical livre AAPH (2,2'-Azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride) (Sigma Aldrich); fluoresceína (Neon), álcool absoluto (Neon) e padrão antioxidante Trolox (Sigma Aldrich).

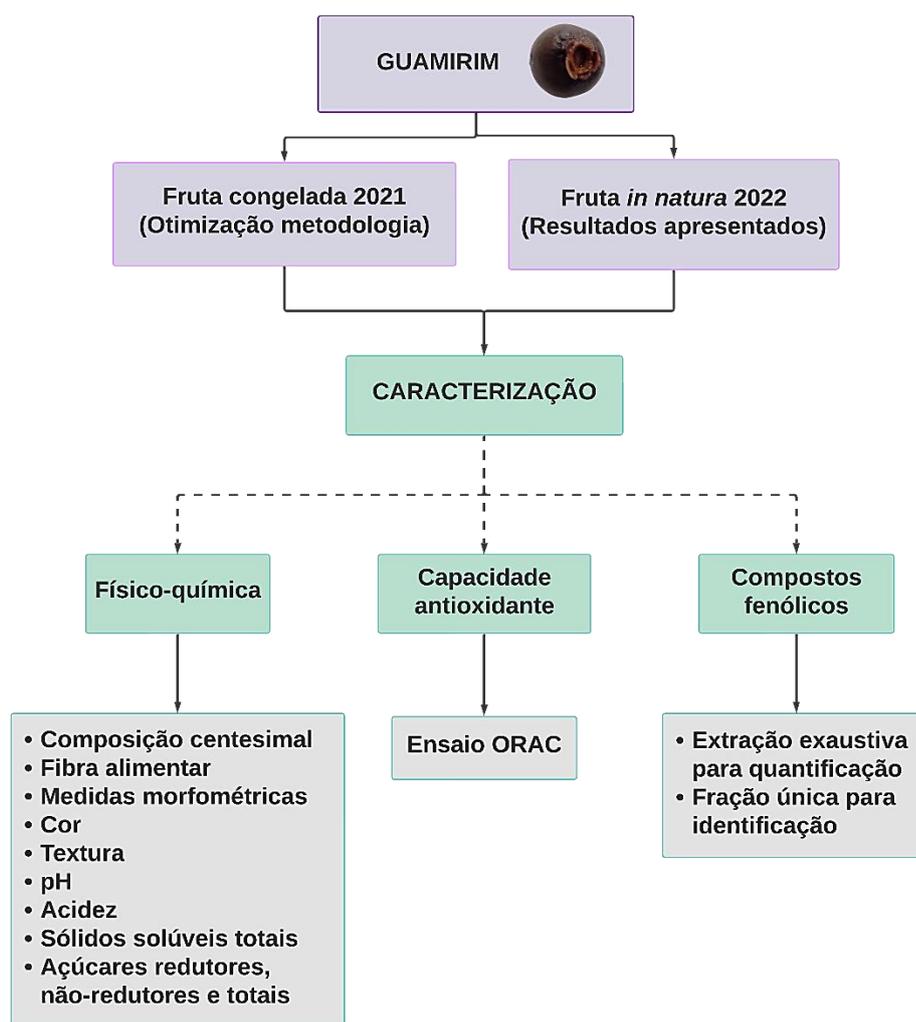
Também foram necessários os seguintes equipamentos: pHmetro (modelo Q400AS, Quimis, SP, Brasil), balança analítica (modelo AY220, Shimadzu, Quioto, Japão), agitador magnético com aquecimento (modelo TE-0854, Tecnal, SP, Brasil) vidrarias (volumétricas, graduadas, TC), tubos eppendorf, cadinhos, cápsulas, dessecador, refratômetro (PAL-3, ATAGO U.S.A., Inc., Bellevue, USA), banho termostaticado (modelo MA159, Marconi, SP, Brasil), estufa (modelo 032/7, Eletrolab, SP, Brasil), forno mufla (Linn Elektro Therm), frascos e destilador de Kjeldahl (modelo TE-0364, Tecnal, SP, Brasil), leitor de placas com detector de

fluorescência (Enspire 2300, Multimode Plate Reader, Perkin Elmer, USA), analisador de textura (TA. XT-Plus, Stable Microsystems Ltd., Surrey, UK), colorímetro (Konica Minolta, modelo CR400, Singapura) e liofilizador (Liotop Freeze-Dryer L101, Liobras, São Carlos, Brasil).

#### 4.2 ORGANIZAÇÃO EXPERIMENTAL

O fluxograma 1 representa o fluxo de trabalho realizado neste estudo.

Figura 9 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: A autora, 2023.

#### 4.3 AMOSTRAGEM

Neste estudo foram utilizadas duas safras de guamirim no estágio ótimo de maturação, avaliado através da cor da casca (violácea) e sólidos solúveis totais (analisados em refratômetro no laboratório). A primeira safra (colhida em 2021), foi adquirida congelada do

Estabelecimento Encontro de Sabores (Passo Fundo, RS) em embalagens plásticas de 500 g e utilizada na otimização da metodologia. A segunda safra (aproximadamente 2 kg) foi colhida em março de 2022 no município de Ipê, RS (28°45'22.8" S e 51°14'39.7" W). Uma exsicata foi depositada no herbário do Instituto de Biociências da UFRGS e recebeu a codificação ICN 203604. Além disso, o projeto foi cadastrado no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen) com o código AA7A9B7.

As frutas de 2022 foram transportadas até o laboratório em caixas térmicas e imediatamente separadas dos galhos, selecionadas, mantendo-se apenas aquelas maduras e intactas, e higienizadas através de imersão em solução clorada 30 mg L<sup>-1</sup> por 15 min. Então, foram congeladas em nitrogênio líquido para estabilização, liofilizadas (durante 5 dias a -56 °C e 130 µmHg - Liotop Freeze-Dryer L101, Liobras, São Carlos, Brazil), moídas, embaladas à vácuo (SVC 200, Sulpack, Brasil) e mantidas sob congelamento (a -18 °C) até o momento das análises.

#### 4.4 MEDIDAS MORFOMÉTRICAS E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

##### 4.4.1 Medidas morfométricas

Dez frutas uniformes e no mesmo estágio de maturação foram analisadas individualmente. As medidas dos diâmetros longitudinal e transversal foram realizadas com auxílio de um paquímetro (Brasfort, Guarulhos, SP, Brazil) e a massa das frutas foi determinada em balança analítica (AY220, Shimadzu, Quioto, Japan).

##### 4.4.2 Textura e cor

A textura do guamirim foi analisada em texturômetro (TA. XT-Plus, Stable Microsystems Ltd., Surrey, UK). A firmeza da casca foi medida utilizando uma sonda cilíndrica P2P com diâmetro de 5 mm e carga de 50 N. A velocidade foi configurada para 1.0 mm s<sup>-1</sup> e a distância para 10 mm. Durante a análise, registrou-se a força máxima necessária para romper a casca da fruta e calculou-se o trabalho necessário para perfurar a amostra.

A análise do perfil de textura (TPA) foi realizada usando um êmbolo plano de alumínio de 20 mm de diâmetro (SMS P20P). Os parâmetros do processo TPA foram os seguintes: velocidade pré-teste de 0,33 mm s<sup>-1</sup>; velocidade de teste de 0,33 mm s<sup>-1</sup>; velocidade pós-teste de 0,33 mm s<sup>-1</sup>; intervalo de tempo entre duas compressões - 1 s; e deformação de 40% da altura da amostra. Ensaios preliminares de compressão foram conduzidos para avaliar o valor da

deformação no ponto de ruptura, medido como percentual da altura da amostra original. Os resultados foram calculados a partir de seis medições.

A cor foi determinada usando um colorímetro (Konica Minolta, modelo CR400, Cingapura) calibrado com um disco branco. A cor foi expressa pelas coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , de acordo com o sistema CIELab (MCGUIRE,1992; ROBERTSON,1990).

#### **4.4.3 pH, acidez total titulável (ATT), sólidos solúveis totais (SST) e açúcares**

Todas as determinações foram realizadas com a fruta *in natura* inteira, conforme é consumida (polpa, sementes e casca), em triplicata. O pH foi medido com auxílio de pHmetro (modelo Q400AS, Quimis, Diadema, SP, Brasil), a ATT foi determinada através de titulação potenciométrica com hidróxido de sódio 0,1 N, sendo os resultados expressos em percentual equivalente de ácido cítrico. Os SST foram medidos diretamente com um refratômetro digital (PAL-3, ATAGO U.S.A., Inc., Bellevue, WA, EUA). Os açúcares redutores e não redutores foram determinados conforme o método de Lane & Eynon (1934), e os açúcares não redutores foram quantificados por diferença e multiplicação pelo fator de conversão de 0,95.

#### **4.4.4 Composição centesimal e fibra alimentar**

As amostras foram analisadas em triplicata quanto à umidade (n° 925.09), cinzas (n° 923.39), teor de proteína (n° 920.87; fator de proteína de 6,25), lipídios (n° 945.16) e fibra alimentar (n° 985.29 e n° 960.52, com kit enzimático TDF-100A; TDF-C10; Sigma–Aldrich, Saint Louis, MO, EUA) de acordo com a metodologia descrita pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC). Os carboidratos totais foram calculados por diferença. O valor energético total foi estimado usando os fatores de conversão de 4 kcal g<sup>-1</sup> para teor de proteína e carboidrato e 9 kcal g<sup>-1</sup> para o teor de lipídios: Energia (kcal) = 4 × (g proteína + g carboidrato) + 9 × (g lipídio).

#### **4.5 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE**

A capacidade antioxidante da fruta foi analisada através do método competitivo ORAC. Os extratos de fruta foram preparados através de extração exaustiva a partir de 0,1 g de amostra liofilizada com 2 mL de solução metanol:água (80:20 v/v) acidificada com 0,35% de ácido fórmico. Foram necessárias 8 extrações com solvente, empregando vórtex durante 3 min, seguido da etapa de centrifugação (11000 g durante 5 minutos a temperatura ambiente) e recolhimento dos sobrenadantes. Para avaliar a faixa linear, foram realizados testes de diluição, com extratos da fruta com concentração de 10, 50 e 200 mg L<sup>-1</sup>. O sistema reacional constituiu

de 25  $\mu\text{L}$  do extrato da fruta obtido via extração exaustiva e previamente diluído em tampão de fosfato de potássio 75 mM (pH 7,4), preparado a partir de potássio monobásico anidro e potássio dibásico, e de 150  $\mu\text{L}$  da solução de trabalho de fluoresceína de sódio (81 nM) adicionados em microplacas de 96 cavidades. A placa foi incubada durante 10 min a 37 °C, sendo os últimos 3 min sob agitação constante usando um leitor de placas (*Enspire 2300, Multimode Plate Reader*, Perkin Elmer, EUA). Em seguida, foram adicionados 25  $\mu\text{L}$  de solução de AAPH (2,2'-azobis (2-amidinopropano) dicloridrato) (152 mM). Para monitorar o decaimento da fluorescência, foi usado um leitor de fluorescência 37 °C por 90 min, programado para os comprimentos de onda de excitação e emissão de 485 nm e 528 nm, respectivamente (HUANG; BOXIN; PRIOR, 2005). Para os cálculos, a área sob a curva (AUC) foi calculada e o valor do controle (sem antioxidante, apenas tampão) foi subtraído para obter a AUC líquida. Uma curva padrão foi preparada com Trolox (0-96  $\mu\text{M}$ , ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico) e os resultados foram expressos como  $\mu\text{mol}$  de Trolox por g de amostra ( $\mu\text{mol TE g}^{-1}$ ), plotando os resultados da AUC líquida na equação da curva e fazendo-se a conversão de  $\mu\text{mol TE L}^{-1}$  de extrato para  $\mu\text{mol TE g}^{-1}$  de fruta.

#### 4.6 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos foram extraídos de acordo com a metodologia proposta por RODRIGUES; MARIUTTI & MERCADANTE (2013), com modificações. Para a identificação dos compostos foi realizada a extração de uma única fração, enquanto que para quantificação foi realizada a extração exaustiva dos compostos fenólicos. Neste procedimento, 0,1 g de amostra liofilizada foram pesados em tubo eppendorf e adicionados de 2 mL de solução metanol:água (80:20 v/v) acidificada com 0,35% de ácido fórmico. Então, a mistura foi agitada em vórtex por 3 min à temperatura ambiente e depois centrifugada (MiniSpin, Eppendorf, Alemanha) a 11000 g durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido oito vezes, os sobrenadantes combinados e essa mistura concentrada sob o fluxo de nitrogênio gasoso. O extrato resultante foi então filtrado em filtro de seringa de PTFE hidrofílico de 0,45  $\mu\text{m}$  para vial antes das injeções. Para a quantificação foram realizadas 4 extrações exaustivas independentes (n = 4).

#### 4.7 ANÁLISE DOS COMPOSTOS FENÓLICOS - HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS/MS

A análise dos compostos fenólicos (PC) foi realizada empregando cromatografia líquida de alta eficiência Shimadzu (HPLC) (Quioto, Japão), conectada a um espectrômetro de massa

(MS) com analisador *Quadrupole-Time-of Flight* (QTOF). A fonte de ionização utilizada foi *electrospray* (ESI) (Bruker Daltonics, modelo microOTOF-Q III, Bremen, Alemanha). PC foram separados em coluna *Synergi Hydro-RP* (250 x 4,6 mm, 4  $\mu$ m, Phenomenex, Torrance, CA) com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup> com forno a 35 °C, usando como fase móvel um gradiente linear de água: ácido fórmico (99,9:0,1, v/v, solvente A) e acetonitrila:ácido fórmico (99,9:0,1, v/v, solvente B), conforme proposto por RODRIGUES; MARIUTTI & MERCADANTE (2013). O controle do equipamento e o processamento dos dados brutos foram realizados com os *softwares Esquire Control e Data Analysis 4.3*, respectivamente (Bruker Daltonics). Os parâmetros MS foram definidos da seguinte forma: faixa de varredura de m/z 100 a 1000, fonte ESI nos modos negativo e positivo, tensão capilar de 4000 V, temperatura do gás de secagem de 310 °C e vazão de 8 L min<sup>-1</sup> e pressão do gás nebulizador de 4 bar. MS/MS foi realizada no modo automático, sendo definidos de três íons precursores com um limiar de 1500 contagens. A calibração do equipamento foi realizada semanalmente com solução de formato de sódio. Além disso, uma calibração interna foi realizada com a mesma solução de calibração para cada injeção.

A anotação dos PC foi realizada usando interpretação manual considerando a massa exata, o padrão de fragmentação e as informações ortogonais - características de absorção UV-vis e ordem de eluição na coluna C18. Essas características foram comparadas com os padrões de PC, literatura e bibliotecas de espectro de massa. Além disso, os dados brutos de MS foram processados no MZmine 3 e os resultados foram exportados para o Sirius 5. A anotação foi realizada conforme proposto por SCHYMANSKI et al. (2014), adotando um sistema de nível de confiança do nível 1 ao nível 5.

Os PC foram quantificados por LC-DAD através de calibração externa nas mesmas condições descritas acima usando curvas analíticas de sete padrões de PC (ácido gálico, galato de epigallocatequina, ácido 5-cafeoilquínico, catequina, quercetina, ácido elágico e cianidina 3-O-glicosídeo). As curvas analíticas foram construídas (8 a 11 pontos) e o método foi validado considerando os seguintes parâmetros de desempenho e erro padrão: linearidade (>0,99), limite de detecção (0,09 a 3,84 mg L<sup>-1</sup>) e limite de quantificação (0,28 a 11,65 mg L<sup>-1</sup>). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados de acordo com a metodologia da European Medicines Agency (EMA) (ICH - EMA, 1995). Compostos sem padrões comerciais foram quantificados com as curvas preparadas com padrões estruturalmente semelhantes.

Para o preparo das curvas analíticas, com exceção da cianidina 3-*O*-glicosídeo, 10 mg dos padrões foram pesados diretamente em balões volumétricos de 10 mL e avolumados com metanol. Destas soluções estoque foram retiradas alíquotas para a diluição dos pontos de curva com solução 1:1 (v/v) da fase móvel A (água acidificada com 0,1 % de ácido fórmico) e B (acetonitrila acidificada com 0,1% de ácido fórmico). Para o preparo da curva de cianidina 3-*O*-glicosídeo foram pesados aproximadamente 5 mg de padrão e dissolvidos em 10 mL de metanol acidificado (0,1 % de ácido clorídrico). A determinação da concentração inicial da cianidina 3-*O*-glicosídeo foi realizada pela leitura da absorbância a 529 nm e utilizando o coeficiente de absorvidade molar da cianidina (aglicona) ( $\epsilon$ ), conforme a equação 1.

$$\text{Cianidina (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{A \times MM \times FD \times 1000}{\epsilon} \quad (1)$$

Onde: A é a absorbância a 529 nm, MM a massa molar da cianidina (287 g mol<sup>-1</sup>), FD o fator de diluição e  $\epsilon$  a absorvidade molar da cianidina (34300 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

A partir da determinação da concentração inicial da solução de cianidina, uma solução-trabalho de 50 mg L<sup>-1</sup> foi preparada através de diluição com metanol acidificado e, a partir desta última, foram realizadas diluições para os pontos de curva (faixa de concentração de 1 a 15 mg L<sup>-1</sup>). Na Tabela 3 estão relacionados os principais parâmetros das curvas analíticas construídas para os padrões de compostos fenólicos.

**Tabela 3** - Parâmetros das curvas analíticas de compostos fenólicos obtidos por HPLC-DAD.

<b>Padrão</b>	<b>Faixa de concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b><sup>a</sup>R<sup>2</sup></b>	<b><sup>b</sup>LD</b>	<b><sup>c</sup>LQ</b>
Ácido gálico	1,0 – 20,0	0,9990	0,37	1,12
Ácido elágico	3,0 – 20,0	0,9930	3,84	11,65
Ácido 5-cafeoilquínico	0,375 – 20,0	0,9990	0,12	0,36
Catequina	0,50 – 20,0	0,9990	0,15	0,45
Quercetina	0,50 – 25,0	0,9950	0,14	0,42
Cianidina 3- <i>O</i> -glicosídeo	1,0 – 15,0	0,9970	0,24	0,73
Galato de epigallocatequina	0,375 – 20,0	0,9960	0,09	0,28

<sup>a</sup>R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinação. <sup>b</sup>LD: Limite de detecção (mg L<sup>-1</sup>). <sup>c</sup>LQ: Limite de quantificação (mg L<sup>-1</sup>).

#### 4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os experimentos foram realizados pelo menos em triplicata ( $n \geq 3$ ) e os dados experimentais foram avaliados através de média  $\pm$  desvio padrão empregando o software Microsoft Excel<sup>®</sup> (Microsoft, 2019).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, estão apresentados os resultados obtidos no presente trabalho. O conteúdo será apresentado na forma de artigo, o qual será posteriormente submetido a um periódico internacional indexado.

5.1 GUAMIRIM (*Myrcia oblongata* DC.): A NATIVE BRAZILIAN FRUIT RICH IN PHENOLIC COMPOUNDS, SOURCE OF DIETARY FIBER, AND HIGH *IN VITRO* ANTIOXIDANT CAPACITY

## 6. DISCUSSÃO GERAL

A conceitualização do trabalho, conforme explicado na introdução da dissertação, surgiu de uma demanda do Centro de Tecnologias Alternativas Populares (CETAP) e Cadeia das Frutas Nativas e pelo estabelecimento Encontro dos Sabores. O trabalho foi desenvolvido sempre tendo como norteador a geração de informações que pudessem estimular o consumo dessa fruta na forma *in natura* e também na sua utilização como um ingrediente alimentar.

Nesse sentido, nossos resultados mostraram que o guamirim é uma pequena fruta de com alta concentração de compostos fenólicos (4885  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca) onde também encontramos um alto teor de fibra alimentar (24% base seca) e uma elevada capacidade antioxidante *in vitro* (918  $\mu\text{M Trolox g}^{-1}$  base seca). A sua comercialização deve levar em conta que a sua textura possui susceptibilidade a danos físicos, devido à fragilidade da sua casca e o seu elevado teor de umidade. Assim, similarmente a outras *berries*, cuidados precisam ser tomados no pós-colheita, tais como a escolha de embalagens adequadas.

O emprego da técnica de cromatografia líquida hifenada com espectrometria de massas, associado a um trabalho árduo de anotação de moléculas, permitiu a anotação de quase 100 compostos, dos quais cerca de um terço foram quantificados. Esses compostos estão distribuídos fundamentalmente em quatro classes, nomeadamente os ácidos fenólicos (26%), os flavonóis (24%), os taninos hidrolisáveis (17%) e as antocianinas (17%). Destas classes, destacam-se alguns fenólicos que são quantitativamente os majoritários, como os ácidos galoilquínicos (883  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca), a miricetina 3-*O*-ramnose (939  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca), a oenoteína B (232  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca) e as antocianinas malvidina e peonidina nas suas formas mono e di-glicosiladas (339 e 335  $\mu\text{g g}^{-1}$  base seca, respectivamente).

A partir da contextualização dos resultados de compostos fenólicos do guamirim em relação a outras *berries*, é possível inferir que essa pequena fruta da Mata Atlântica é rica em compostos fenólicos, tanto em termos de concentração quanto em relação a diversidade. Essa característica, somada à elevada capacidade antioxidante *in vitro* e ao significativo teor de fibra alimentar quantificados, sugerem que a fruta tem potencial tanto para o seu consumo *in natura* quanto para a sua aplicação como ingrediente funcional no desenvolvimento de produtos.

Considerando o elevado número de trabalhos na literatura que indica que os compostos fenólicos podem ter efeitos benéfico à saúde, seja através de um mecanismo de ação direta e/ou pela modulação da microbiota, e também a indicação de que diferentes composições fenólicas possuem efeitos biológicos diferentes, é fundamental conduzir um estudo *in vivo* para explorar as propriedades dessa fruta, tais como a sua antioxidante e também a capacidade dessa mistura única de compostos fenólicos em modular a microbiota intestinal.

Considerando isso, paralelamente a este trabalho, um estudo *in vivo* com extrato aquoso de guamirim em modelo de hipertensão arterial pulmonar está sendo desenvolvido no Laboratório de Fisiologia Cardiovascular do Instituto de Ciências Básicas da Saúde da UFRGS. Preliminarmente, os resultados desse estudo indicaram que a suplementação com extratos nas concentrações de 300 e 600 mg kg<sup>-1</sup> produziu a uma melhora de parâmetros de função sistólica e diastólica do ventrículo direito, sugerindo uma ação dos extratos de guamirim sobre a homeostasia redox dos pulmões e/ou do ventrículo direito. Esse trabalho é importante porque sugere que o guamirim pode ter uma ação antioxidante *in vivo*, corroborando com o ensaio *in vitro* realizado por nós.

## 7. CONCLUSÃO GERAL

Os resultados deste trabalho permitem afirmar que o Guamirim é uma pequena fruta rica em uma mistura de diferentes classes de compostos fenólicos, e que também se caracteriza pela sua riqueza em fibra alimentar e elevada capacidade antioxidante *in vitro*. Além disso, possivelmente as suas propriedades sensoriais serão positivamente afetadas por sua razão sólidos solúveis totais e acidez (SST/ATT) característica de frutas com boa aceitabilidade para consumo *in natura* e também com potencial para a aplicação em produtos como sucos, doces, licores e produtos fermentados.

Sendo assim, nossos resultados irão contribuir para a valorização da fruta guamirim, incentivando o seu consumo *in natura* e o aproveitamento do seu potencial para o desenvolvimento de produtos com alegação funcional.

## 8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como desdobramentos do presente trabalho, foram desenvolvidos produtos com o guamirim. Inicialmente, foi avaliada a produção da fruta desidratada através da secagem da fruta inteira em desidratador de bancada, mas o resultado não se mostrou promissor em termos sensoriais. Então, foi produzida uma farinha da fruta, também utilizando um desidratador de bancada para realizar a secagem da fruta até 12% de umidade e um moinho para moagem do produto seco. Esta farinha foi aplicada na elaboração de *muffins* com diferentes percentuais de substituição de farinha de trigo pela farinha de guamirim (5%, 7,5% e 10%) e de uma formulação controle, sem adição da farinha produzida. Como resultados preliminares, foram observados os incrementos no teor de fibra alimentar total de até 98% no *muffin* adicionado de 10% de farinha de guamirim, quando comparado ao *muffin* controle, e da capacidade antioxidante *in vitro*, avaliada através do ensaio ORAC, de 744% no *muffin* adicionado na menor concentração, ou seja, apenas 5% de farinha de guamirim. Esses resultados estão relacionados com a riqueza fenólica presente na farinha, que agregou uma composição única aos *muffins*, avaliada através de HPLC-DAD-ESI-qTOF-MS/MS. Além disso, as propriedades tecnológicas e sensoriais dos produtos foram analisadas e os resultados se mostraram promissores.

O artigo sobre o desenvolvimento desses produtos e aplicações está sendo elaborado e deve ser submetido a um periódico indexado após a publicação do artigo tratado na presente dissertação.

## REFERÊNCIAS

- AGOSTINI, F. et al. Otimização de um método por CLAE-UV para análise de compostos fenólicos em *Myrcia oblongata* DC., *Passiflora caerulea* L. e *Equisetum giganteum* L. **Scientia Chromatographica**, v. 9, n. 3, p. 180–193, 2017.
- ANDERSEN, Ø. M.; MARKHAM, K. R. **Flavonoids: chemistry, biochemistry, and applications**. [s.l.] CRC, Taylor & Francis, 2006.
- ANTONELO, F. A. et al. Bioactive compounds derived from Brazilian *Myrtaceae* species: Chemical composition and antioxidant, antimicrobial and cytotoxic activities. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 48, 1 mar. 2023.
- AOAC; INTERNATIONAL, A. OF O. A. C. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. [s.l.] AOAC International, 2012.
- BANC, R. et al. The Impact of Ellagitannins and Their Metabolites through Gut Microbiome on the Gut Health and Brain Wellness within the Gut–Brain Axis. **Foods**, v. 12, n. 2, 1 jan. 2023.
- BATTINO, M. Strawberry bioactive compounds and human health: The exciting story of an unbelievable bet. **Food Frontiers**. John Wiley and Sons Inc, 1 dez. 2020.
- BRACK, P. et al. Frutas nativas do Rio Grande do Sul, Brasil: riqueza e potencial alimentício. **Rodriguésia**, v. 71, 21 set. 2020.
- BRASIL. **Estratégia e plano de ação nacionais para a biodiversidade**. Brasília: [s.n.].
- CARVALHO, A. P. A. DE; CONTE-JUNIOR, C. A. Health benefits of phytochemicals from Brazilian native foods and plants: Antioxidant, antimicrobial, anti-cancer, and risk factors of metabolic/endocrine disorders control. **Trends in Food Science and Technology**, v. 111, p. 534–548, 1 maio 2021.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A. et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 15 abr. 2009.

CLIFFORD, M. N.; STOUPI, S.; KUHNERT, N. Profiling and Characterization by LC-MSn of the Galloylquinic Acids of Green Tea, Tara Tannin, and Tannic Acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 2797–2807, 1 abr. 2007.

CORADIN, L.; SIMINSKI, A.; REIS, A. **Espécies Nativas da Flora Brasileira de Valor Econômico Atual ou Potencial - Plantas para o Futuro - Região Sul**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011.

CROZIER, A.; JAGANATH, I. B.; CLIFFORD, M. N. Dietary phenolics: Chemistry, bioavailability and effects on health. **Natural Product Reports**, v. 26, n. 8, p. 1001–1043, 2009.

DE ARAÚJO, F. F. et al. Wild Brazilian species of *Eugenia* genera (*Myrtaceae*) as an innovation hotspot for food and pharmacological purposes. **Food Research International**. Elsevier Ltd, 1 jul. 2019. Acesso em: 25 jun. 2021

DE SOUZA, E. L. et al. Potential interactions among phenolic compounds and probiotics for mutual boosting of their health-promoting properties and food functionalities – A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 59, n. 10, p. 1645–1659, 31 maio 2019.

DOS SANTOS, L. F. et al. Brazilian native fruit pomace as a source of bioactive compounds on starch-based films: Antimicrobial activities and food simulator release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, p. 124900, 1 jul. 2023.

DULLIUS, M. et al. Composição florística de florestas em diferentes estágios de regeneração no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 11, n. 3, p. 238–246, 2016.

FARIAS, D. DE P. et al. Distribution of nutrients and functional potential in fractions of *Eugenia pyriformis*: An underutilized native Brazilian fruit. **Food Research International**, v. 137, p. 109522, 1 nov. 2020.

HAMINIUK, C. W. I. et al. Phenolic compounds in fruits - an overview. **International Journal of Food Science and Technology**, out. 2012.

HENRIQUES, A. T. et al. Essential Oils from Five Southern Brazilian Species of *Myrcia* (*Myrtaceae*). **Journal of Essential Oil Research**, v. 9, n. 1, p. 13–18, fev. 1997.

HIGBEE, J. et al. The emerging role of dark berry polyphenols in human health and nutrition. **Food Frontiers**. John Wiley and Sons Inc, 1 mar. 2022.

HUANG, D.; BOXIN, O. U.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1841–1856, 23 mar. 2005.

IBGE. **Biomass e sistema costeiro-marinho do Brasil: compatível com a escala 1:250 000**. [s.l.: s.n.]. v. 45

JACOB, M. C. M.; ALBUQUERQUE, U. P. **Local Food Plants of Brazil**. Ethnobiology ed. [s.l.] Springer, 2021.

KARASAWA, M. M. G.; MOHAN, C. Fruits as Prospective Reserves of bioactive Compounds: A Review. **Natural Products and Bioprospecting**. Springer, 1 out. 2018.

KHANBABAEE, K.; VAN REE, T. Tannins: Classification and Definition. **Natural Product Reports**, v. 18, n. 6, p. 641–649, 2001.

KÖHLER, M.; BRACK, P. Frutas nativas no Rio Grande do Sul: cultivando e valorizando a diversidade. **Agriculturas**, p. 6–15, jun. 2016.

KY, I. et al. Tannins. Em: **Encyclopedia of Food and Health**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. p. 247–255.

LEONARD, W. et al. Hydroxycinnamic acids on gut microbiota and health. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. Blackwell Publishing Inc., 1 jan. 2021.

LIN, L. Z. et al. UHPLC-PDA-ESI/HRMSn profiling method to identify and quantify oligomeric proanthocyanidins in plant products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 39, p. 9387–9400, 1 out. 2014.

LONGHI, A. Estruturação da cadeia produtiva das frutas nativas a experiência do encontro de sabores. **Synergismus scyentifica U T F P R**, v. 13, p. 3–8, 2018.

MAGALHÃES, L. M. et al. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. **Analytica Chimica Acta**, v. 613, n. 1, p. 1–19, 14 abr. 2008.

MAKKI, K. et al. The Impact of Dietary Fiber on Gut Microbiota in Host Health and Disease. **Cell Host & Microbe**, v. 23, n. 6, p. 705–715, 13 jun. 2018.

MARÍN, L. et al. Bioavailability of Dietary Polyphenols and Gut Microbiota Metabolism: Antimicrobial Properties. **BioMed Research International**, v. 2015, p. 905215, 2015.

MCGUIRE, R. G. **Reporting of Objective Color Measurements**. Miami: [s.n.].

MITHUL ARAVIND, S. et al. Role of dietary polyphenols on gut microbiota, their metabolites and health benefits. **Food Research International**, v. 142, p. 110189, 1 abr. 2021.

NEVEU, V. et al. Phenol-Explorer: an online comprehensive database on polyphenol contents in foods. **Database**, v. 2010, p. bap024, 1 jan. 2010.

PAGANELLI, C. J. et al. Quantitative analysis of phenolic compounds in crude extracts of *Myrcia splendens* leaves by HPLC-ESI-MS/MS. **Rodriguésia**, v. 71, 13 jul. 2020.

PAP, N. et al. Berry polyphenols and human health: evidence of antioxidant, anti-inflammatory, microbiota modulation, and cell-protecting effects. **Current Opinion in Food Science**, v. 42, p. 167–186, 1 dez. 2021.

PATRAS, A. et al. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 1, p. 3–11, 1 jan. 2010.

POP, O. L. et al. Polyphenols—Ensured Accessibility from Food to the Human Metabolism by Chemical and Biotechnological Treatments. **Antioxidants**, v. 12, n. 4, 1 abr. 2023.

ROBARDS, K. et al. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. **Food Chemistry**, v. 66, p. 401–436, 26 fev. 1999.

ROBERTSON, A. R. **Historical Development of CIE Recommended Color Difference Equations\***. Ottawa: [s.n.].

RODRIGUES, E.; MARIUTTI, L. R. B.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoids and phenolic compounds from *Solanum sessiliflorum*, an unexploited amazonian fruit, and their scavenging capacities against reactive oxygen and nitrogen species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 12, p. 3022–3029, 27 mar. 2013.

SANTANA, C. B. et al. Chemical composition of essential oil from *Myrcia oblongata* DC and potencial antimicrobial, antioxidant and acaricidal activity against *Dermanyssus gallinae* (DEGEER, 1778). **Bioscience Journal**, v. 34, n. 4, p. 996–1009, 2018.

SANTOS, M. F.; SANO, P. T.; LUCAS, E. Taxonomic updates in South American *Myrcia* (*Myrtaceae: Myrteae*): lectotypes, synonyms, new combinations and new names in *Myrcia* sect. *Eugeniopsis*. **Kew Bulletin**, v. 74, n. 4, 1 dez. 2019.

SAURA-CALIXTO, F. Non-extractable Polyphenols and Carotenoids: Importance in Human Nutrition and Health. [s.l.] **The Royal Society of Chemistry**, 2018.

SCHMIDT, H. DE O. et al. New insights into the phenolic compounds and antioxidant capacity of feijoa and cherry fruits cultivated in Brazil. **Food Research International**, v. 136, p. 109564, 1 out. 2020.

SCHULZ, M. et al. Composition and potential health effects of dark-colored underutilized Brazilian fruits – A review. **Food Research International**, v. 137, p. 109744, 1 nov. 2020.

SERAGLIO, S. K. T. et al. Nutritional and bioactive potential of *Myrtaceae* fruits during ripening. **Food Chemistry**, v. 239, p. 649–656, 15 jan. 2018.

SOOBATTEE, M. A. et al. Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 579, n. 1–2, p. 200–213, 11 nov. 2005.

SYMMA, N.; HENSEL, A. Advanced analysis of oligomeric proanthocyanidins: latest approaches in liquid chromatography and mass spectrometry-based analysis. **Phytochemistry Reviews**. Springer Science and Business Media B.V., 1 jun. 2022.

TEIXEIRA, N. et al. Edible fruits from Brazilian biodiversity: A review on their sensorial characteristics versus bioactivity as tool to select research. **Food Research International**, v. 119, p. 325–348, 1 maio 2019.

TÜRCK, P. et al. Blueberry extract decreases oxidative stress and improves functional parameters in lungs from rats with pulmonary arterial hypertension. **Nutrition**, v. 70, p. 110579, 1 fev. 2020.

TÜRCK, P. et al. Blueberry extract improves redox balance and functional parameters in the right ventricle from rats with pulmonary arterial hypertension. **European Journal of Nutrition**, v. 61, n. 1, p. 373–386, 1 fev. 2022.

VERSARI, A.; DU TOIT, W.; PARPINELLO, G. P. Oenological tannins: A review. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 19, n. 1, p. 1–10, fev. 2012.

WILLIAMSON, G. The role of polyphenols in modern nutrition. **Nutrition Bulletin**, v. 42, n. 3, p. 226–235, 1 set. 2017.

WOOTTON-BEARD, P. C.; RYAN, L. Improving public health?: The role of antioxidant-rich fruit and vegetable beverages. **Food Research International**, v. 44, n. 10, p. 3135–3148, 1 dez. 2011.

WROLSTAD, R. E.; DURST, R. W.; LEE, J. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 16, n. 9, p. 423–428, 1 set. 2005.

WU, X. et al. Lipophilic and Hydrophilic Antioxidant Capacities of Common Foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 12, p. 4026–4037, 19 maio 2004.