

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE *Sterculia striata* ST. HIL. ET NAUD

Mariana H. Chaves\*, Andréa S. Barbosa e José M. Moita Neto

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina - PI

Sabria Aued-Pimentel

Divisão de Bromatologia e Química, Instituto Adolfo Lutz, CP 1783, 01059-970 São Paulo - SP

João Henrique G. Lago

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo - SP

Recebido em 17/4/03; aceito em 7/11/03

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE OIL OF *Sterculia striata* ST. HIL. ET NAUD NUTS. This paper describes total lipid content, unsaponifiable fraction and the acid, refractive, saponification and iodine indices of the oil of *Sterculia striata* nuts. The fatty acids, the sterols and the triterpene alcohols were determined. The percentage of cyclopropenoid fatty acids (CPFA), determined by NMR  $^1\text{H}$  (15,5%), makes the nuts of this species unsuitable for human consumption.

Keywords: *Sterculia striata*; cyclopropenoid fatty acids; Sterculiaceae.

## INTRODUÇÃO

As principais nozes nativas do Brasil e comercializadas são a castanha de caju (*Anacardium occidentale* L.) e castanha do Pará (*Bertholletia excelsa* H.B.K.). As amêndoas de espécies como a sapucaia (*Lecythis pisonis* Camb.) e chichá (*Sterculia striata* St. Hil. et Naud), consumidas pela população, são pouco conhecidas e estudadas. A sapucaia, coletada em quatro municípios do estado de São Paulo revelou um alto potencial nutricional, entretanto, devido ao teor elevado de chumbo presente nas amostras analisadas, mostrou-se imprópria para consumo<sup>1</sup>.

A noz de chichá, também conhecida como amendoim-da-mata e castanha-de-macaco, é consumida pelo homem crua, cozida ou torrada e pela fauna, ao natural<sup>2</sup>.

O potencial nutricional da noz de chichá foi avaliado, tendo sido observados os seguintes teores de alguns macronutrientes: lipídios (28,6%), proteína (22,5%) e carboidratos (45,8%)<sup>3</sup>. Contudo, é relatado na literatura que as sementes de espécies das famílias Sterculaceae, Malvaceae, Filiceae e Bombacaceae possuem na sua constituição ácidos graxos ciclopropenoídicos. Os ácidos estercúlico (ácido 9,10-metileno-octadec-9-enóico) e malvático (ácido 8,9-metileno-heptadec-8-enóico) são os mais comumente encontrados (Figura 1)<sup>4,5</sup>.



n = 6: Ácido malvático  
n = 7: Ácido estercúlico

Figura 1. Ácidos graxos de espécies de Malvaceae e Sterculiaceae

Espécies como a *S. foetida*<sup>6</sup>, *S. tomentosa* e *S. tragacanta*<sup>7</sup> apresentam alto conteúdo de ácidos graxos ciclopropenoídicos (AGCP).

Os efeitos biológicos destes compostos sobre animais têm sido objeto de várias investigações, incluindo atividades cocarcinogênica e carcinogênicas<sup>8-10</sup>. O ácido estercúlico é um inibidor da  $\Delta^9$ -dessaturase, a qual converte o ácido esteárico em ácido oleico, sendo potencialmente nocivo para o homem uma vez que pode alterar a permeabilidade das membranas e inibir a reprodução<sup>11</sup>.

O objetivo deste trabalho foi estudar algumas características físicas e químicas do óleo extraído das amêndoas de *Sterculia striata* St. Hil. et Naud (Sterculiaceae), através da determinação dos índices de iodo, refração, acidez e saponificação e de constituintes saponificáveis (ácidos graxos) e insaponificáveis (esteróides e triterpenóides).

## PARTE EXPERIMENTAL

## Condições gerais

O índice de refração foi obtido em um refratômetro de Abbé, Lambda, modelo 2WAJ. O controle de temperatura foi realizado através de banho ultratermostático, marca Marconi, modelo MA 184 na temperatura de 40 °C. Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e de carbono-13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo Avance DRX - 500 e DPX 300, operando respectivamente a 500 e 300 MHz na frequência do hidrogênio, 125 e 75 MHz na frequência do carbono-13, com o uso de  $\text{CDCl}_3$  como solvente e TMS como padrão de referência interno.

A composição dos ácidos graxos foi determinada por cromatografia em fase gasosa, sendo empregado um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GC-17A com detector de ionização em chama. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida SP 2340 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 cm e espessura do filme de 0,20  $\mu\text{m}$ . Foram obedecidas as seguintes condições de operação: temperatura programada da coluna: 60 °C (2 min), taxa de aquecimento 15 °C/min até 135 °C (1 min), taxa de aquecimento 3 °C/min até 215 °C (10 min); temperatura do injetor: 230 °C; temperatura do detector: 240 °C; gás de arraste: hidrogênio; velocidade linear do gás de arraste: 20 cm/s; razão de divisão da amostra: 1:50.

As análises por CG/EM foram feitas com o uso de um cromatógrafo gasoso CG 17-A com detector de massas Shimadzu, modelo

\*e-mail: mariana@ufpi.br

GC/MS–QP 5000, gerenciado pelo software Class-5000, usando coluna capilar de sílica fundida Carbowax 20M de 30 m de comprimento, com 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. As condições de operação da análise cromatográfica foram as seguintes: temperatura programada da coluna: 100 °C por 1 min, velocidade de aquecimento 5 °C/min até 220 °C, mantida por 10 min; temperatura do injetor: 220 °C; temperatura da interface: 240 °C; gás de arraste: hélio, com fluxo de 1,0 mL/min. A corrida com detector de massa foi feita na forma scan, com tempo de aquisição de 9 a 45 min e corte do solvente em 8 min; faixa de massas: 40 a 350; voltagem do filamento: 70 eV; voltagem do detector: 1,3 KV; analisador do tipo quadrupolo.

Os compostos foram identificados através de comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12.

### Material vegetal

Foi identificado no Herbário Graziela Barroso, da UFPI, recebendo a exsicata o número 10.165. Os frutos foram coletados em setembro de 1999 e 2000 no Campus da Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI.

### Extração, derivatização e fracionamento

As amêndoas foram extraídas com hexano em Soxhlet, como descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz<sup>12</sup>. Depois da destilação do solvente em evaporador rotativo, o óleo obtido foi pesado e seu percentual calculado sobre o peso da amostra seca.

Os índices de refração (40 °C), acidez, iodo e saponificação do óleo foram determinados em triplicatas, seguindo metodologias das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz<sup>12</sup>.

O óleo (1 g) foi saponificado, refluxando com uma solução de KOH em metanol (0,5% m/v), por 1 h. A seguir, 90% do metanol foi evaporado e o volume inicial restabelecido com água. O material insaponificável foi extraído da mistura alcalina com éter etílico. A solução aquosa alcalina de sabão foi acidulada até pH 2 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% e a fração saponificável extraída com éter etílico<sup>13</sup>.

O material insaponificável (50 mg) foi submetido à cromatografia em coluna (17×1 cm) com 7 g de gel de sílica 60 (0,2–0,5 mm) eluída sucessivamente com hexano - acetato de etila (97,5:2,5; 95:5 e 9:1). Foram coletadas 26 frações de 10 mL que, após serem analisadas por CCDC, resultaram em dois grupos: S9 (4 mg) e S16 (14 mg), que foram analisados por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

### Análise dos ácidos graxos por CG e CG/EM

As amêndoas de *Sterculia striata* recém-colhidas e um ano após a colheita foram trituradas em multiprocessador e homogeneizadas. Cerca de 10 g da amostra foram extraídas com 50 mL de éter etílico a frio. Após 24 h à temperatura ambiente, o extrato foi filtrado e seco com sulfato de sódio anidro. O solvente foi evaporado em evaporador rotativo a 40 °C e o óleo obtido foi utilizado para a determinação da composição dos ácidos graxos.

Os ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis do óleo foram metilados, seguindo metodologia IUPAC<sup>14</sup>, com algumas modificações, através do seguinte procedimento: em frasco de centrífuga de 20 mL com tampa, pesou-se cerca de 100 mg do óleo, adicionou-se 2 mL de hexano e 0,2 mL de solução metanólica 2 mol/L de KOH. Agitou-se o frasco por 60 s em agitador tipo vortex e adicionou-se 2 mL de solução saturada de cloreto de sódio, até a separação da fase orgânica. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados através da injeção de 1 µL da fase orgânica em cromatógrafo a gás e identificados por co-injeção de padrões, isto é, através da compara-

ção dos tempos de retenção dos componentes das amostras e de padrões puros de ésteres metílicos. A quantificação foi feita por normalização de área e as determinações realizadas em triplicata, desde a etapa de extração dos lipídios.

A análise dos ácidos graxos do óleo, não identificados por cromatografia gasosa, foi realizada por CG/EM.

### Análise de ácidos graxos ciclopropenóides por RMN <sup>1</sup>H

Amostras de óleo extraído a frio, em triplicata, de amêndoas recém-colhidas e dos ésteres metílicos preparados segundo metodologia IUPAC, sem aquecimento<sup>14</sup>, foram analisadas por RMN <sup>1</sup>H. A região entre δ 0,5–1,5 dos espectros de RMN do óleo e dos ésteres metílicos mostra um singlete em δ 0,77 referente aos dois hidrogênios do anel ciclopropeno e um tripleto em δ 0,88 (J = 7 Hz), devido aos hidrogênios dos grupos metílicos terminais. A porcentagem de AGCP foi calculada dividindo a área do singlete em δ 0,77 (B) pela área do tripleto em δ 0,88 (A) e multiplicando por 150<sup>6,7</sup>.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de lipídios determinado na noz de chichá (25% ± 1,3) foi próximo ao valor relatado na literatura (28,6% ± 1,5)<sup>3</sup>. A porcentagem de material insaponificável do óleo (1,5% ± 0,6) foi comparável ao relatado para castanhas de caju<sup>15</sup>.

Os índices de refração (n<sub>D</sub><sup>40</sup> 1,465 ± 0,001), saponificação (175 ± 0,4 mg KOH.g<sup>-1</sup>) e iodo (66,3 ± 1,3 g iodo/100 g) do óleo de chichá estão, segundo o CODEX, próximo à faixa do azeite de oliva (n<sub>D</sub><sup>40</sup> 1,4677–1,4705 e IS 184–196 mg KOH.g<sup>-1</sup> e II 75–94 g iodo/100 g)<sup>16</sup>.

O índice de acidez determinado para o óleo de chichá (0,81 ± 0,01 mg KOH.g<sup>-1</sup>), apesar de estar no limite observado para óleos brutos (0,6–4 mg KOH.g<sup>-1</sup>), aproximou-se do índice de acidez de óleos refinados, cujo valor é inferior a 0,6 mg KOH.g<sup>-1</sup>.

O grupo S9, obtido do fracionamento em coluna de gel de sílica do material insaponificável do óleo de amêndoas de chichá, apresentou uma única mancha quando submetido à análise por CCDC, em diferentes solventes. Seu espectro de RMN <sup>1</sup>H apresentou um padrão característico de triterpenóides, evidenciado pelo sinal em δ 3,2 (J = 4 e 11 Hz) atribuível a H-3 em triterpenos 3β-OH, juntamente com vários singletos entre δ 0,7–2,0 correspondentes a grupos metílicos. Foram observados dois dubletos em δ 0,30 e 0,50 (J = 4 Hz) característicos de anel ciclopropano e dois singletos largos em δ 4,69 e 4,54 referentes a grupo metilênico de olefina. O espectro de RMN <sup>13</sup>C apresentou sinais em δ 78,2 (CH) atribuídos a C-3, em δ 105,9 (CH<sub>2</sub>) e 156,9 (C), relativos aos carbonos olefínicos. A análise destes dados e a comparação com os relatados na literatura permitiu identificar o triterpenóide como sendo o 24-metilenocicloartanol (1)<sup>17</sup>, Figura 2.

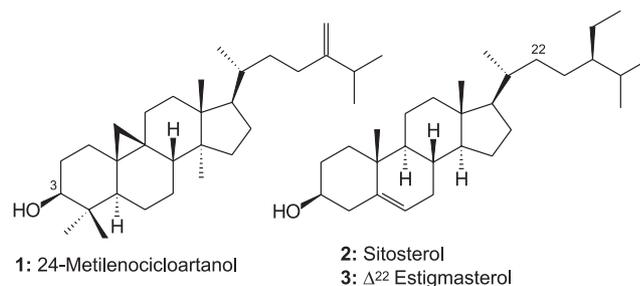


Figura 2. Substâncias isoladas da fração insaponificável do óleo de *S. striata*

O grupo S16, obtido do fracionamento em coluna de gel de sílica

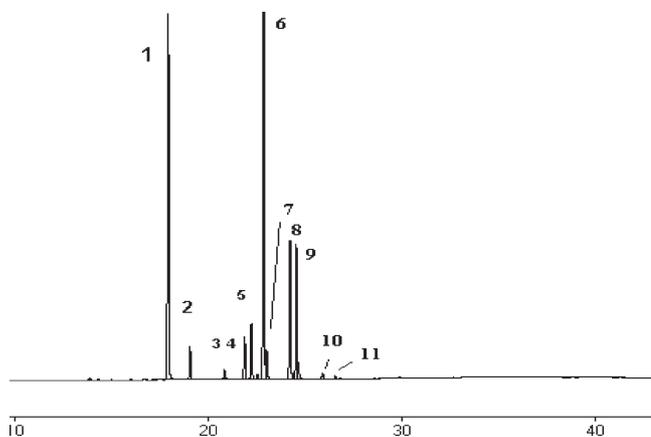
do material insaponificável do óleo de amêndoas de chichá, apresentou em CCDC forte indício da presença de esteróide, pois quando eluído com hexano-acetato de etila (8:2) e borrifado com solução de  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  apresentou coloração rosa, que mudou para azul no decorrer do aquecimento.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  confirmou as evidências obtidas na análise por CCDC, pois apresentou padrão característico de uma mistura de dois esteróides  $\Delta^5$ , devido aos sinais em  $\delta$  3,46 (m) e 5,28 (dl,  $J = 5$  Hz) atribuíveis a H-3 e H-6, respectivamente, juntamente com dois duplos dubletos de intensidade menor entre  $\delta$  5,0 e 5,2<sup>18</sup>. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  apresentou quatro valores de deslocamentos químicos em  $\delta$  121,7 (CH) 140,8 (C), 129,3 (CH), 138,3 (CH) referentes a carbonos olefínicos. Os dois primeiros, de intensidade maior, são atribuíveis, respectivamente, a C-5 e C-6 do núcleo esteroidal do sitosterol (**2**)<sup>19</sup>. Os dois últimos são atribuíveis, respectivamente, a C-23 e C-22 do estigmasterol (**3**)<sup>20</sup>. A comparação da área dos sinais da região de olefinas dos espectro de RMN  $^1\text{H}$  mostrou que a proporção entre os esteróides na mistura é de 72:28, sendo o sitosterol o constituinte majoritário.

Existem vários problemas analíticos na determinação dos ácidos graxos ciclopropenóidicos por cromatografia em fase gasosa. Os grupamentos ciclopropênicos são destruídos, com o aquecimento e o meio ácido, no processo de extração e transesterificação<sup>10</sup>. Podem ser também decompostos termicamente no injetor ou nas colunas polares do cromatógrafo a gás durante a análise.

Para contornar alguns destes problemas, no presente trabalho as extrações dos lipídios foram feitas a frio e os ésteres metílicos foram obtidos em processo também a frio, com catálise básica<sup>14</sup>. A Figura 3a apresenta o cromatograma dos ácidos graxos do óleo extraído das amêndoas de *Sterculia striata*, empregando um detector de ionização em chama (DIC) e co-injeção de padrões, porém os componentes 3, 5 e 8 não foram identificados nesta análise.

As identificações feitas com o detector de massas indicaram a provável presença de grupos ciclopropênicos e/ou ciclopropanos, nas moléculas dos componentes 3, 5 e 8 (Tabela 1). Nas condições empregadas na análise por CG/MS houve inversão de alguns componentes, quando comparada com a análise com DIC, conforme observado na Figura 3b, isto é, o cromatograma de íons totais (TIC). As duas colunas cromatográficas usadas são polares, sendo que a empregada com DIC é mais polar e de maior comprimento, resultando



**Figura 3a.** Perfil dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo de amêndoas de *Sterculia striata*. Análise por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (DIC) e identificação por co-injeção de padrões. **1-** Ácido palmítico (C16:0); **2-** Ácido palmitoléico (C16:1 cis 9); **3-** Não identificado com DIC\*; **4-** Ácido esteárico (C18:0); **5-** Não identificado com DIC\*; **6-** Ácido oléico (C18:1 cis 9); **7-** Ácido vacênico (C18:1 cis 11); **8-** Não identificado com DIC\*; **9-** Ácido linoléico (C18:2 cis/cis 9,12); **10-** Ácido araquídico (C20:0); **11-** Ácido linolênico (C18:3 cis/cis/cis 9,12,15). \* As possíveis estruturas destes compostos foram avaliadas através da análise por CG/MS e comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12, empregando índices de similaridade (IS)

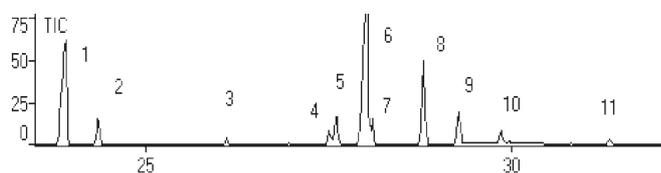
em uma maior resolução dos compostos separados, porém, apesar da inversão na ordem de eluição de alguns componentes (TIC – Figura 3b) foi confirmado o perfil cromatográfico obtido com DIC.

Os compostos 3, 5 e 8 foram identificados por similaridade (maiores índices de similaridade - IS) com os espectros de massas das bibliotecas do equipamento e não com padrões individuais. Dentre as possíveis estruturas para o composto 3, pela comparação com os espectros das bibliotecas, está prevista a do éster metílico do ácido 9,10-metileno-hexadecanóico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ,  $m/z$  282, IS=91). Para o composto 5 (ou 4 do TIC – Figura 3b), estruturas com anel ciclopropano e ciclopropeno são listadas como prováveis, entre as

**Tabela 1.** Composição dos principais ácidos graxos dos óleos das amêndoas de *Sterculia striata*, um ano após a colheita e recém-colhidas (% p/p de ésteres metílicos)

Componente	Ácido graxo	Média e desvio padrão	
		Óleo I	Óleo II
1	C16:0	26,2 ±0,7	25,5±0,5
2	C16:1 cis 9	2,6±0,4	2,9±0,3
3	ácido 9,10-metileno-hexadecanóico (IS=91)*	1,1±0,2	1,1±0,1
4	C18:0	3,7±0,3	3,8±0,2
5	ácido 9(10),12(13),15(16)-tris(metileno)-octadecanóico (IS= 88)* ou 8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (IS=87)*	4,6±0,2	4,4±0,2
6+7	C18:1 cis 9 + cis 11	35,9±0,8	36±1
8	8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (IS=87)* / ou 9,10-metileno-octadec-9-eno (IS= 87)*	11,9±0,6	12,2±0,5
9	C18:2 cis/cis 9,12	12,0±0,4	12,21±0,09
10	C20:0	0,7±0,1	0,70±0,09
11	C18:3 cis/cis/cis 9,12,15	0,3±0,1	0,33±0,06
	Outros	1,1±0,4	1,2±0,4

Óleo I: extraído de amêndoas um ano após a colheita; óleo II: extraído de amêndoas recém-colhidas; \*compostos com anel ciclopropenos e/ou ciclopropanos identificados por comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12. IS=índice de similaridade.



**Figura 3b.** Cromatograma de íons totais (TIC) dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo de amêndoas de *Sterculia striata*. Identificação por comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12, empregando índices de similaridade (IS).

1- Ácido palmítico (C16:0); 2- Ácido palmitoléico (C16:1 cis 9); 3- Ácido 9,10-metileno-hexadecanóico (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, m/z 282, IS=91); 4- Ácido (10),12(13),15(16)-tris(metileno)-octadecanóico (C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, m/z 334, IS=88) ou 8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O, m/z 266, IS=87); 5- Ácido esteárico (C18:0); 6- Ácido oléico (C18:1 cis 9); 7- Ácido vacênico (C18:1 cis 11); 8- Ácido linoléico (C18:2 cis/cis 9,12); 9- 8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O, m/z 266, IS=87) ou 9,10-metileno-octadec-9-eno (C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O, m/z 264, IS=87).; 10- Ácido linolênico (C18:3 cis/cis/cis 9,12,15); 11- Ácido araquídico (C20:0)

quais encontra-se a do éster metílico do ácido 9(10),12(13),15(16)-tris(metileno)-octadecanóico (C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, m/z 334, IS= 88) ou 8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O, m/z 266, IS=87). Para o composto 8 (ou 9 do TIC – Figura 3b) duas prováveis estruturas contém anel ciclopropeno na molécula: 8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O, m/z 266, IS=87) ou 9,10-metileno-octadec-9-eno (C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O, m/z 264, IS=87).

A metodologia empregada não permitiu a identificação de todos os ácidos graxos do óleo das sementes estudadas, entretanto fornece indicações sobre a possível composição e presença de ácidos ciclopropenoídicos. A reação de Halphen, utilizada em determinações de ácidos ciclopropenoídicos, foi positiva para o óleo, reforçando a presença de AGCP em amêndoas de *S. striata*<sup>6,7,21</sup>.

O espectro de RMN <sup>13</sup>C do óleo extraído a frio apresentou, entre outros, sinais atribuíveis a grupo metileno ( $\delta_c = 7,348$  ppm) e ligação dupla ( $\delta$  109,459 e 109,182) de anel ciclopropeno. Além destes, os referentes a carbonilas em  $\delta$  173,145 e 172,744 sugerem ser das cadeias  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, em triacilgliceróis contendo o ácido estercúlico<sup>22</sup>. A quantidade de AGCP existente no óleo de *S. striata* não permitiu realizar a atribuição dos deslocamentos químicos de todos os sinais, conforme relatado para *S. foetida*, que apresenta os AGCP como constituintes majoritários<sup>22</sup>.

Na determinação dos AGCP por RMN <sup>1</sup>H, inicialmente foi confirmada a atribuição do singlete em  $\delta_H$  0,77 aos hidrogênios metilênicos do anel ciclopropeno, mediante sua correlação com o sinal em  $\delta_c$  7,348 (CH<sub>2</sub>) no espectro HMQC do óleo.

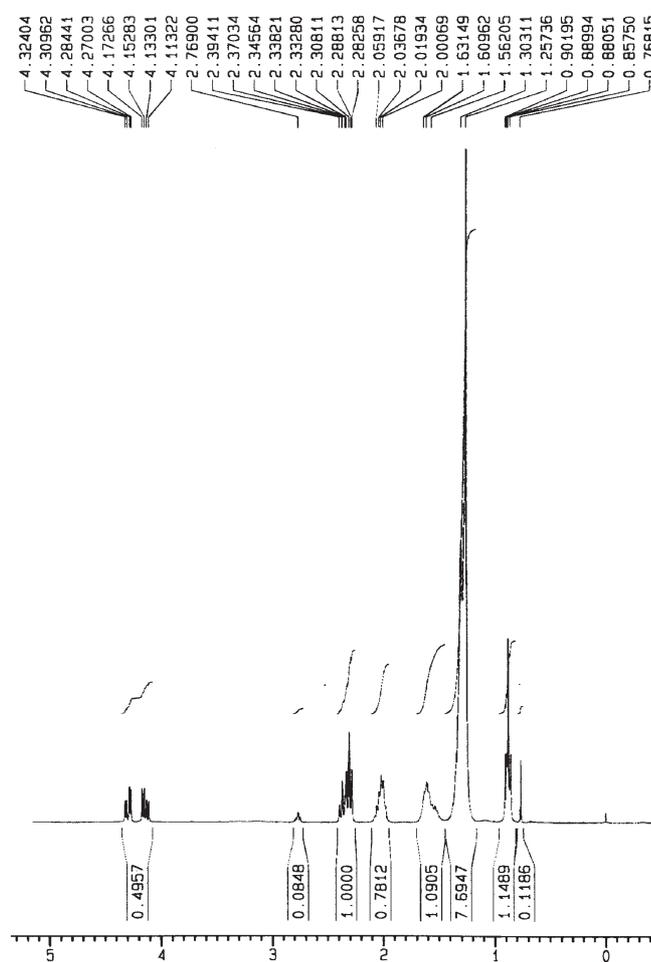
A porcentagem de ácidos graxos ciclopropenoídicos (15,5%), determinada por RMN <sup>1</sup>H, no óleo extraído a frio e nos correspondentes ésteres metílicos obtidos sob catálise básica (Tabela 2 e Figuras 4 e 5) mostrou-se comparável ao teor de AGCP relatado para a espécie *Sterculia tomentosa* (17,3%)<sup>7</sup>, porém inferior ao da *Sterculia foetida* (49,2%)<sup>6</sup>, ambos determinados por RMN <sup>1</sup>H a partir do óleo das sementes. Vale ressaltar que não foram observados no espectro de RMN <sup>1</sup>H do óleo da *Sterculia striata*, extraído em Soxhlet, sinais referentes a anel ciclopropeno, mostrando que estes sofreram decomposição térmica durante o processo de extração.

Nos óleos de sementes de algodão (*Gossypium hirsutum*) e paina (*Eridendran anfractuosum*), utilizados na alimentação, é conhecida a presença de ácidos graxos ciclopropenoídicos, os quais são eliminados no processo de refino, quando presentes em baixa concentração. Entretanto, quando as quantidades encontradas nos óleos forem maiores e o processo de refino não for capaz de destruir estes ácidos,

**Tabela 2.** Composição de ácidos graxos ciclopropenoídicos (AGCP) no óleo de amêndoas de *Sterculia striata*\*

Amostras	Óleo			Ésteres metílicos		
	A	B	B/Ax150	A	B	B/Ax150
1	1,1489	0,1186	15,5	2,4960	0,2490	15,0
2	1,1455	0,1201	15,7	1,4666	0,1485	15,2
3	2,3250	0,2420	15,6	2,5490	0,2650	15,6
Total AGCP (%)			15,5	15,3		

\*Determinada a partir do espectro de RMN <sup>1</sup>H região  $\delta$  0,5-1,5; A = área do sinal do CH<sub>3</sub> terminal; B = área do sinal do CH<sub>2</sub> do ciclopropeno



**Figura 4.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H da amostra 1: óleo, região de  $\delta_H$  0,5-4,5. Atribuição:  $\delta_H$  0,88, CH<sub>3</sub> terminal;  $\delta_H$  0,77, CH<sub>2</sub> do ciclopropeno;  $\delta_H$  4,32-4,11, CH<sub>2</sub>O e CHO dos trigliceróis (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

deve-se ressaltar a presença deles, indicando que existe um comprometimento do óleo na utilização para fins comestíveis<sup>4,23</sup>.

A porcentagem dos ácidos ciclopropenoídicos, nas amostras em estudo, foi superior à encontrada em óleos de algodão (cerca de 1,0-2,5%)<sup>4,23</sup>, como mostram as Tabelas 1 e 2.

O resultado do estudo dos ácidos graxos da *Sterculia striata* reforça o relatado na literatura sobre a presença de compostos com grupos ciclopropênicos em óleos de sementes de plantas da família Sterculiaceae<sup>6,7</sup>. Desta forma, não se recomenda a ingestão das amêndoas de chichá e o óleo só será próprio para fins comestíveis se tais ácidos forem eliminados<sup>4,9,24</sup>.

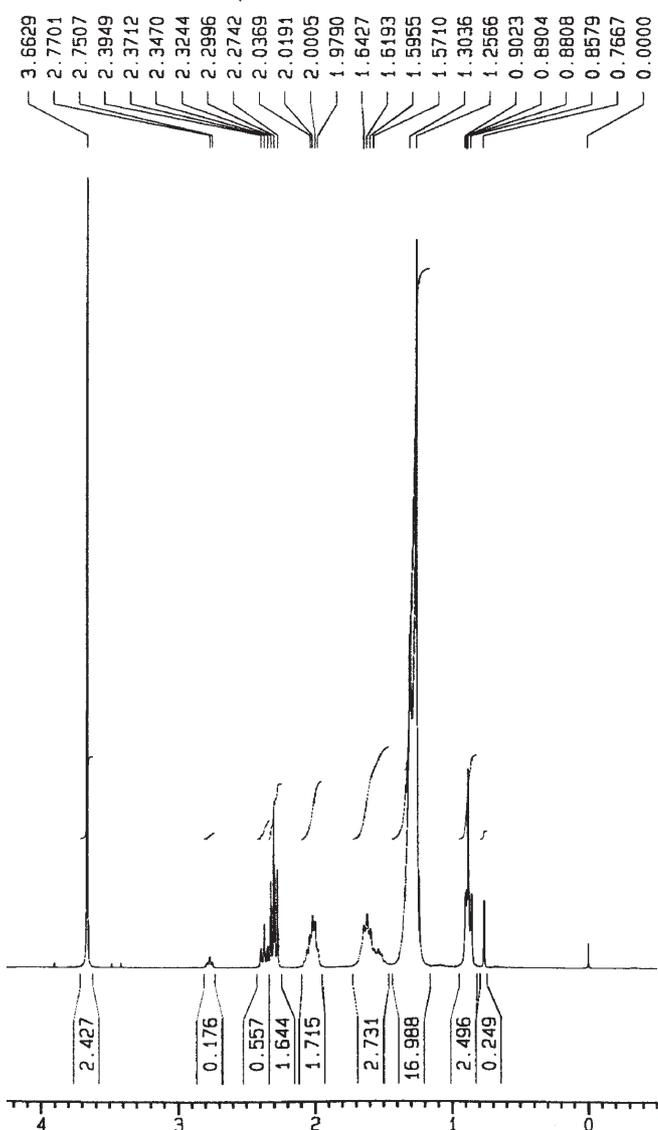


Figura 5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amostra 1: éster metílico, região de  $\delta_{\text{H}}$  0,5-4,0. Atribuição:  $\delta_{\text{H}}$  0,88,  $\text{CH}_3$  terminal;  $\delta$  0,77,  $\text{CH}_2$  do ciclopropeno;  $\delta_{\text{H}}$  3,66,  $\text{CH}_3\text{O}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFPI pela bolsa de A. S. Barbosa. Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro. Ao Engenheiro Agrônomo,

MSc. E. C. E. Araújo, EMBRAPA/Centro de Pesquisa Agropecuária do Meio Norte, Teresina e MSc. G. M. de Sousa, Herbário Graziela Barroso/UFPI pelo material botânico e identificação e ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da RMN (CENAUREMN/UFPI) pelos espectros de RMN obtidos no espectrômetro Avance DRX - 500.

#### REFERÊNCIAS

- Vallilo, M. I.; Tavares, M.; Aued-Pimentel, S.; Campos, N. C.; Moita Neto, J. M.; *Food Chem.* **1999**, *66*, 197.
- Almeida, S. P.; Proença, C. E. B.; Sano, S. M.; Ribeiro, J. F.; *Cerrado: espécies vegetais úteis*, Planaltina: Embrapa, 1998, p. 339; Lorenzi, H.; Souza, H. M.; Medeiros-Costa, J. T.; Cerqueira, L. S. C.; von Behr, N.; *Palmeiras do Brasil: nativas e exóticas*, Plantarum: Nova Odessa, 1992.
- Oliveira, J. T. A.; Vasconcelos, I. M.; Bezerra, L. C. N. M.; Silveira, S. B.; Monteiro, A. C. O.; Moreira, R. A.; *Food Chem.* **2000**, *70*, 185.
- Sonntag, N. O. V. Em *Bailey's Industrial oil and fats products*; Swern, D., ed.; 4<sup>th</sup> ed., John Wiley: New York, 1982, vol. 1, cap. 1, p. 40.
- Vickery, J. R.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1980**, *57*, 87.
- Pawlowsky, N. E.; Nixon, J. E.; Sinnhuber, R. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1972**, *49*, 387.
- Miralles, J.; Bassene, E.; Gaydou, E. M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, *70*, 205.
- Feuge, R. O.; Codifer, L. P.; Zeringue, H. J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1981**, *58*, 718.
- Pawlowski, N. E.; Hendricks, J. D.; Bailey, M. L.; Nixon, J. E.; Bailey, G. S.; *J. Agric. Food Chem.* **1985**, *33*, 767.
- Park, S. W.; Rhee, K. C.; *J. Food Sci.* **1988**, *53*, 1497.
- Dewick, P. M.; *Medicinal natural products: a biosynthetic approach*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons: New York, 2002, p. 50.
- Instituto Adolfo Lutz; *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*, 3<sup>a</sup> ed., São Paulo, 1985, vol. 1, p. 25, 42 e 245.
- Matos, F. J. A.; Alencar, J. W.; Craveiro, A. A.; Machado, M. I. L.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 181.
- IUPAC; *Standard Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, Blackwell Scientific Publications, 7<sup>th</sup> ed., 1987, IUPAC Method 2.301, Report of IUPAC Working Group WG 2/87.
- Toschi, T. G.; Carboni, M. F.; Penazzi, G.; Lercker, G.; Capela, P.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, *70*, 1017.
- CODEX Alimentarius Commission; *Fats, Oil and Related Products*, Rome: FAO/WHO, 1992, vol. 8, p. 9 e 21.
- Chang, C. W. J.; Flament, I.; Matson, J. A.; Nishida, T.; Ohloff, G.; Wehrli, F. W.; Weinheimer, A. J.; *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Wien Spring-Verlag: New York, 1979, vol. 36, p. 93.
- Ahamad, V. U.; Aliya, R.; Perveen, S.; Shameel, M.; *Phytochemistry* **1992**, *31*, 1429.
- Chaurasia, N.; Wichtl, M.; *J. Nat. Prod.* **1987**, *50*, 881; Aragão, P. C. A.; Toledo, J. B.; Morais, A. A.; Braz Filho, R.; *Quim. Nova* **1990**, *13*, 254.
- Ikan, R.; *Natural products*, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, Inc.: San Diego, 1991, p. 138.
- AOCS; *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists Society*, Champaign, IL, 2000, AOCS Methods Cb-1 -25 (97).
- Oliver, W. H.; Vlahov, G.; *Chem. Phys. Lipids* **1996**, *81*, 81.
- Greenberg, A.; Harris, J.; *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 539.
- Hendricks, J. D.; Sinnhuber, R. O.; Loveland, P. M.; Pawlowski, N. E.; Nixon, J. E.; *Science* **1980**, *208*, 309.