

ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS E DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE CULTIVARES DE *RUBUS IDAEUS* L. PRODUZIDAS EM PORTUGAL AO LONGO DE 3 OUTONOS CONSECUTIVOS



Bettencourt-Câmara, M^{1,2}; Sobotko, M^{1,3}; Bento da Silva, A⁴; Mecha, E⁴; Figueira, ME²; Bronze, R^{2,4}; Moncada, M¹

¹Centro de Investigação Interdisciplinar Egas Moniz, CiiEM, Egas Moniz Cooperativa de Ensino Superior CRL, Caparica, Portugal

²Pharmacology and Translational Research Group, iMED – Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa, Portugal

³Instituto de Tecnologia Química e Biológica, ITQB, Portugal

⁴Instituto de Biológica Experimental e Tecnológica, IBET, Portugal



INTRODUÇÃO

A abundância da framboesa em compostos antioxidantes naturais de baixo potencial de redução constitui um argumento incentivador do consumo deste fruto¹. Os principais antioxidantes identificados em extratos de metanol:água:ácido fórmico (79,9:20:0,1 v/v/v) de framboesas nacionais analisados por HPLC-DAD e por HPLC-MS/MS eram elagitaninos e antocianinas². Este polifenóis contribuem em cerca de 75-80% para a capacidade antioxidante potencial deste frutos^{3,4}.

OBJETIVOS

O presente estudo visa a determinação da capacidade antioxidante de extratos de metanol:água:ácido fórmico (79,9:20:0,1 v/v/v) de cultivares de *Rubus idaeus* L. (Himbo-top, Amira, Erika e Polka) ao longo de 3 anos e a avaliação do comportamento antioxidante desses extratos por voltametria de onda quadrada com um elétrodo de platina.

MATERIAL E MÉTODOS

Equipamento - espectrofotómetro UV-vis Perkin Elmer 25; potenciostato da ECO CHEMIE, AUTOLAB/PSTAT12 controlado por computador pelo software Electrochemical System GPES, versão 4,9006. **Métodos** - FRAP adaptado de Thaipong *et al.*⁵; O₂⁻ adaptado de Yu *et al.*⁶; análise voltamétrica adaptada de Moncada *et al.*^{1,7}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as variedades mostraram uma capacidade antioxidante elevada avaliada pelos métodos FRAP e de inibição do anião superóxido.

Quadro 1 – Capacidade antioxidante dos extratos de framboesa: FRAP (média ± DP; N=5)

Extratos de Framboesa	FRAP (µM ET/100 g framboesa)		
	2011	2012	2013
Himbo-top	2087 ± 43,8	2053 ± 16,9	2848 ± 354,6
Amira	2140 ± 109,7	2119 ± 52,3	2378 ± 8,1
Erika	1550 ± 11,5	1876 ± 49,4	2452 ± 42,5
Polka	1983 ± 41,7	2020 ± 111,6	1940 ± 57,8

Quadro 2 – IC₅₀ dos extratos de framboesa para a neutralização do radical O₂⁻

Extratos de Framboesa	IC ₅₀ O ₂ ⁻ (mg EAG/100 g framboesa)		
	2011	2012	2013
Himbo-top	30	36	32,5
Amira	25	42,5	34
Erika	25	26,5	30
Polka	26	27,5	28

A capacidade média dos extratos para reduzir o complexo Fe³⁺-TPTZ foi aproximadamente da ordem de Himbo-top ≈ Amira > Erika ≈ Polka. Os valores obtidos para estes extratos de *Rubus idaeus* L. nos 3 Outonos estudados são da mesma ordem de grandeza ou até mais elevados dos referidos na bibliografia⁸. O IC₅₀ do teste do radical O₂⁻ ocorreu para baixas concentrações de fenóis dos extratos (25 – 42,5 mg EAG/100g framboesa) e a ordem relativa de capacidade inibição do radical O₂⁻ foi aproximadamente a seguinte: Erika ≈ Polka > Amira ≈ Himbo-top.

BIBLIOGRAFIA

- ¹Moncada, M. (2006) Estudos em derivados do 2-Fenil-1-Benzopirílio. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
²Correia, M. (2016) Caracterização química e avaliação da atividade biológica da framboesa (*Rubus idaeus* L.). Contribuição para o desenvolvimento de uma alegação de saúde. Tese de Doutoramento. Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa.
³Beekwilder J, Jonker H, Meesters P, Hall R, van der Meer I, Ric de Vos C. (2005) Antioxidants in raspberry: on-line analysis links antioxidant activity to a diversity of individual metabolites. J Agric Food Chem. May 53(9):3313-3320.
⁴Borges G, Roowi S, Rouanet J, Duthie G, Lean M, Crozier A. (2007) The bioavailability of raspberry anthocyanins and ellagitannins in rats. Mol Nutr Food Res. Jun 51(6):714-725.
⁵Thaipong, K; Boonprakob, U; Crosby, K; Cisneros-Zevallos, L & Byrne, D.H. (2006) Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. Journal of Food Composition and Analysis 19, 669–675.
⁶Yu, H-H; Liu, X-g; Xing, R-e; Liu, J, Guo, Z-y; Wang, P-b; Li, C-p; Li, P-c. In vitro determination of antioxidant activity of proteins from jellyfish *Rhopilema esculentum*. (2006) Food Chemistry 95, 123–130.
⁷Moncada, CM, Mesquita, MF, Santos, MMC. (2009) Electrochemical oxidation of the synthetic anthocyanin analogue 4-methyl-7,8-dihydroxyflavylium salt. (2009)Journal of Electroanalytical Chemistry 636, 60–67.
⁸Kostecka-Gugała A, Ledwożyw-Smolęri I, Augustynowicz J, Wyżółgik G, Kruczek M, Kaszycki, P. (2015) Antioxidant properties of fruits of raspberry and blackberry grown in central Europe Open Chem., 2015; 13: 1313–1325

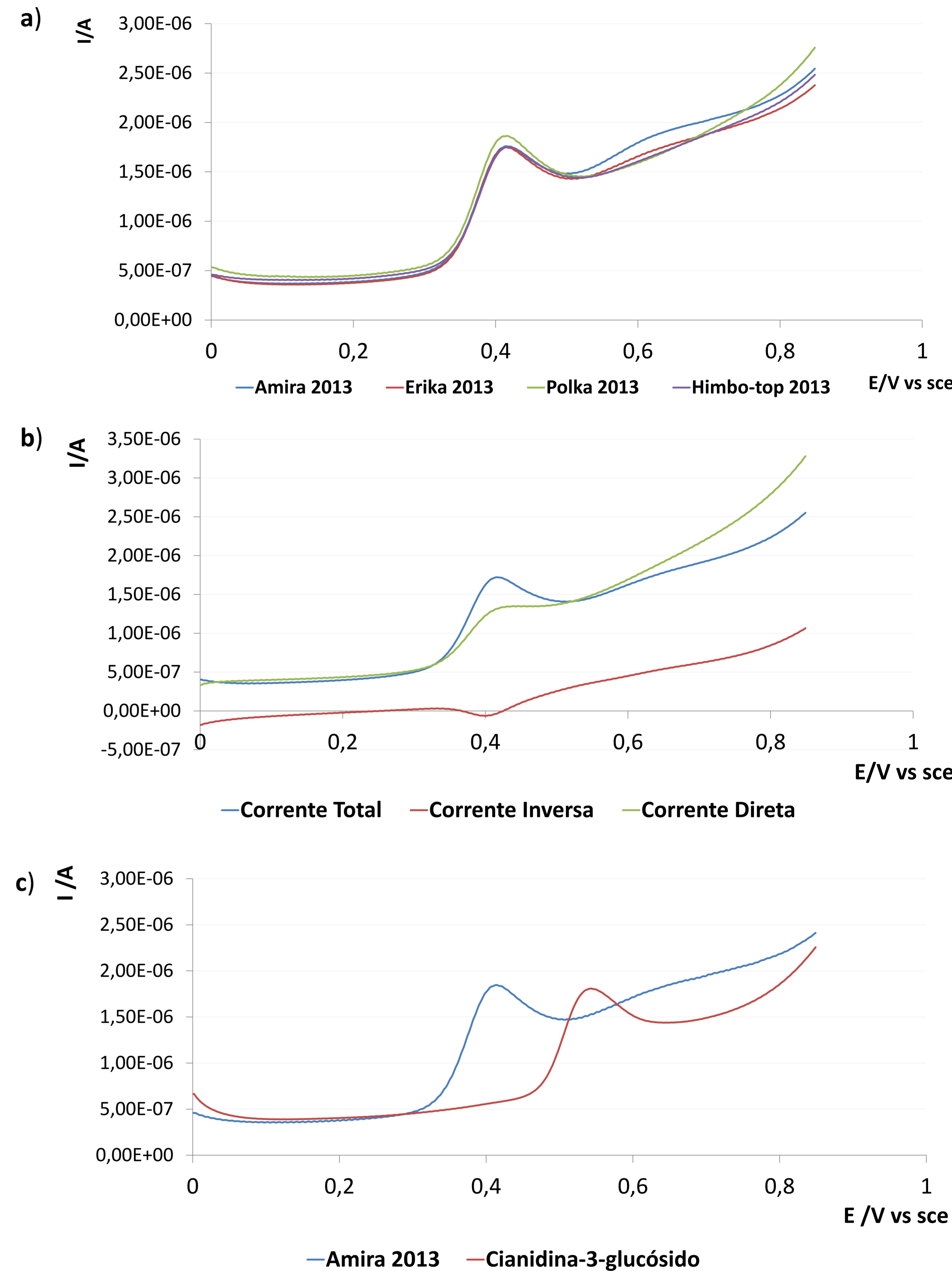


Figura 1 – Voltamogramas de onda quadrada, $\Delta E=2,0$ mV, $E_{sw}=50$ mV, $f=8$ Hz: a) extratos de Himbo-top, Amira, Erika e Polka do Outono de 2013 dil(1:5) a pH 2,2 em HNO₃/NO₃⁻ 0,1M; b) extrato de Amira 2013 dil(1:5) a pH 2,2 em HNO₃/NO₃⁻ 0,1M (corrente total, direta e inversa); c) sobreposição do extrato de Amira 2013 dil(1:5) a pH 2,2 em HNO₃/NO₃⁻ 0,1M e cianidina-3-glucósido 1×10^{-4} M nas mesmas condições.

Os picos de oxidação dos 4 extratos de *Rubus idaeus* L. de 2013 são semelhantes entre eles e encontram-se a um potencial mais favorável que o pico do padrão cianidina-3-glucósido ($E=0,409$ V e $0,536$ V, respetivamente) evidenciando a presença de outros compostos com maior poder antioxidante. Considerando os dados da bibliografia^{3,4} esses antioxidantes incluirão elagitaninos.

CONCLUSÃO

As framboesas das cultivares estudadas são abundantes em antioxidantes naturais capazes de atuar por mecanismos distintos. Os estudos voltamétricos de onda quadrada dos extratos de *Rubus idaeus* L. confirmaram a presença de compostos com potencial de redução baixo que conferem um elevado poder antioxidante aos genótipos estudados.

