



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

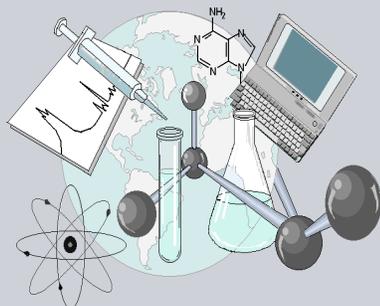
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“ Atividade antioxidante, composição proximal e lipídica de grãos de amaranto, quinoa e chia ”

Dissertação apresentada por **Sylvio Vicentin Palombini** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, MARÇO/2012

SYLVIO VICENTIN PALOMBINI

Atividade antioxidante, composição proximal e lipídica de grãos de amaranto, quinoa e chia

Dissertação apresentada por Sylvio Vicentin Palombini ao programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Makoto Matsushita

Maringá, Março de 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

P181a Palombini, Sylvio Vicentin
Atividade antioxidante, composição proximal e lipídica de grãos de amaranto, quinoa e chia / Sylvio Vicentin Palombini. -- Maringá, 2012. xii, 42 f. : fig.

Orientador: Prof. Dr. Makoto Matsushita.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

1. Grãos de amaranto - Atividade Antioxidante. 2. Grãos de amaranto - Composição proximal. 3. Grãos de amaranto - Composição lipídica. 4. Grãos de quinoa - Atividade Antioxidante. 5. Grãos de quinoa - Composição proximal. 6. Grãos de quinoa - Composição lipídica. 7. Grãos de chia - Atividade Antioxidante. 8. Grãos de chia - Composição proximal. 9. Grãos de chia - Composição lipídica. 10. Ácidos graxos Identificação e quantificação. I. Matsushita, Makoto, 1952-, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 23.ed. 543.85

GVS-001016



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Sylvio Vicentin Palombini**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 16 de março de 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Makoto Matsushita
Presidente - DQI/UEM

Prof. Dr. Nilson Evelazio de Souza
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia
Membro - UEL

Dedico

Aos meus pais, meus melhores amigos, que jamais desistiram e sempre batalharam, de diversas formas, ao longo de toda minha vida, para que tudo fosse possível até aqui.

Agradecimentos

A Deus, inteligência suprema, causa primária de todas as coisas, por minha vida e por ter permitido que tudo isso acontecesse.

Aos meus pais, que desde o princípio, nos tempos de graduação, sempre insistiram e me impulsionaram para chegar até onde cheguei.

Ao meu orientador, professor Dr. Makoto Matsushita, que aceitou ser meu orientador, por todos os ensinamentos, companheirismo, brincadeiras e amizade.

Aos meus amigos, que sempre me apoiaram e aconselharam nos momentos mais difíceis ao longo de todo o mestrado.

Às companheiras de laboratório Damila e Paula, pela paciência, amizade, companheirismo, boas risadas juntos e toda a força durante todo este trajeto.

A todos os demais amigos de laboratório, pela companhia, ajuda, por todas as festas, pelas guloseimas e por fazer do laboratório um ótimo ambiente de trabalho.

Ao saudoso Dirceu, que infelizmente não está mais aqui para ver o fruto do trabalho, pelos ensinamentos, ajudas e todas as suas piadas que certamente deixaram saudade.

Ao programa de Pós-Graduação em Química, em especial ao Claudemir e à Cristina.

À Capes, pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse possível.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	IX
RESUMO	X
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Histórico, Importância e Usos dos Grãos	3
2.2. Lipídios	8
2.3. Antioxidantes	11
3. OBJETIVOS	13
3.1. Objetivos Gerais	13
3.2. Objetivos Específicos	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1. Amostragem	14
4.2. Composição físico-química	15
4.2.1. Umidade e Cinza	15
4.2.2. Proteína Bruta	15
4.2.3. Lipídios Totais	16
4.3. Análise de ácidos graxos	17
4.3.1. Preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos	17
4.3.2. Análise Cromatográfica dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos	17
4.3.3. Identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos	18
4.3.4. Análise quantitativa dos ésteres de ácidos graxos	18
4.4. Análises antioxidantes	19
4.4.1. Preparação dos Extratos	19
4.4.2. Determinação da capacidade antioxidante total	20
4.4.3. Determinação de compostos flavonóides totais	20
4.4.4. Determinação de compostos fenólicos totais	21
4.5. Análise Estatística	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21

5.1. Composição proximal	21
5.2. Quantificação de ácidos graxos.....	23
5.3. Análises antioxidantes	27
6. CONCLUSÕES	31
7. REFERÊNCIAS.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4:0 – ácido butírico

6:0 – ácido capróico

8:0 – ácido caprílico

12:0 – ácido láurico

14:0 – ácido mirístico

16:0 – ácido palmítico

18:0 – ácido esteárico

18:1n-9 – ácido oléico

18:2n-6 – ácido linoléico

18:3n-3 – ácido α -linolênico

AA – ácido araquidônico

AG – ácidos graxos

AGMI – ácidos graxos monoinsaturados

AGPI – ácidos graxos poliinsaturados

AGPI-CL – ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa

AGPI-CML ácidos graxos poliinsaturados de cadeia muito longa

AGS – ácidos graxos saturados

BHA – butil-hidroxi-anisol

BHT – butil-hidroxi-tolueno

CG – cromatografia gasosa

DHA – docosaenoic acid (ácido docosaenoico)

EAG – equivalente ácido gálico

EPA- eicosapentaenoic acid (ácido eicosapentaenoico)

EQ – equivalente quercetina

ERO – espécies reativas de oxigênio

FRAP – ferric reducing ability of plasma (capacidade de redução de ferro do plasma)

GP – galato de propila

HAT – hydrogen atom transfer (transferência de átomo de hidrogênio)

HDL – high density lipoprotein (lipoproteína de alta densidade)

LDL – low density lipoprotein (lipoproteína de baixa densidade)

IC₅₀ – inhibitory concentration (concentração inibitória)

LT – lipídios totais

ORAC – oxygen radical abosrbance capacity (capacidade de absorção de oxigênio radical)

SET – single electron transfer (transferência de elétron)

TBHQ – terc-butil-hidroxi-quinona

TEAC – trolox equivalent antioxidant capacity (capacidade antioxidante equivalente trolox)

THBP – terc-hidroxi-butil-fenona

n-3 – série ômega-3

n-6 – série ômega-6

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico de correlação entre valores de IC ₅₀ e Concentração Inibitória DPPH (µg/mL).....	30
---	-----------

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição físico-química dos grãos analisados (%).....	22
Tabela 2 – Perfil lipídico dos grãos de amaranto, quinoa e chia.....	24
Tabela 3 – Resultados das análises antioxidantes dos grãos <i>in natura</i> e desengordurados.....	29

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar a composição proximal, atividade antioxidante total, assim como os compostos fenólicos e flavonóides totais, e a quantificação de ácidos graxos por cromatografia à gás, dos grãos de amaranto, quinoa e chia, *in natura* e desengordurados. As composições proximais dos grãos foram diferentes, sendo que a chia apresentou os maiores valores totais de proteína bruta ($23,95 \pm 0,45\%$) e lipídios totais ($32,98 \pm 0,26\%$), enquanto que o amaranto e a quinoa apresentaram os maiores valores de carboidratos ($57,60 \pm 0,03$ e $63,42 \pm 0,70\%$, respectivamente). Com relação à composição em ácidos graxos nos óleos dos grãos, a chia mostrou-se a fonte mais rica de ácidos graxos da série ômega-3, com $524,67 \pm 17,46$ mg/g L.T. Os grãos de amaranto e quinoa apresentaram as maiores concentrações em ácido oléico, com $238,29 \pm 4,78$ e $231,95 \pm 0,82$ mg/g L.T, respectivamente. Com relação ao ácido linoléico, os grãos de quinoa mostraram a maior concentração ($516,53 \pm 0,56$ mg/g L.T.). Os grãos de chia apresentaram menor valor total de ácidos graxos saturados, $85,40 \pm 1,74$ mg/g L.T., contra os $185,20 \pm 3,76$ mg/g L.T. do amaranto. Também obteve o maior somatório de ácidos graxos poliinsaturados, com $701,40 \pm 20,77$ mg/g L.T. Em relação às razões, a chia apresentou o menor valor para razão n-6/n-3 ($0,33 \pm 0,01$) e o maior valor para razão AGPI/AGS ($8,21 \pm 0,08$). A capacidade antioxidante total, determinada através do método de captura do radical livre DPPH, foi mais elevada nos grãos de quinoa, tanto nos desengordurados quanto nos *in natura*, que apresentaram IC₅₀ de $282,99 \pm 2,83$ e $313,25 \pm 10,68$ µg/mL respectivamente. Os valores mais baixos de capacidade antioxidante foram observados nos grãos de amaranto, *in natura* e desengordurados, valores de IC₅₀ de $638,67 \pm 67,60$ e $715,25 \pm 25,38$ µg/mL respectivamente. Com relação aos compostos fenólicos totais, avaliados pelo método de Folin-Ciocalteu, os grãos desengordurados de quinoa apresentaram as maiores quantidades ($62,90 \pm 3,88$ mgEAG/100g), seguidos pelos grãos *in natura* de quinoa ($46,24 \pm 4,59$ mgEAG/100g). Os grãos de quinoa também apresentaram os maiores valores de concentração em compostos flavonóides totais, com $31,18 \pm 0,68$ e $26,42 \pm 0,51$ mgEQ/100g para os grãos *in natura* e desengordurados, respectivamente. Os grãos de chia apresentaram o melhor perfil lipídico entre os

grãos analisados e a quinoa se mostrou maior fonte de compostos com atividade antioxidante.

Palavras-chave: Grãos, Ácidos Graxos, Atividade Antioxidante.

ABSTRACT

The aim of this work were to evaluate proximate composition, total antioxidant activity, as well as total phenolic compounds and flavonoids, and fatty acid quantification by gas chromatography in amaranth, quinoa and chia grains, *in natura* and defatted grains. Grains had different proximal compositions, being that chia presented the highest values of total protein ($23.95\pm 0.45\%$) and total lipids ($32.98\pm 0.26\%$) whereas, amaranth and quinoa showed the highest values of carbohydrates (57.60 ± 0.03 and $63.42\pm 0.70\%$, respectively). Concerning fatty acid composition in grain oils, chia proved to be the richest source of omega-3 fatty acids, with 524.67 ± 17.46 mg/g T.L. Amaranth and quinoa grains had the highest concentrations of oleic acid, with 238.29 ± 4.78 and 231.95 ± 0.82 mg/g T.L., respectively. With respect to linoleic acid, quinoa grains showed the highest concentration ($516.530.56$ mg/g T.L.). Chia grains had lower total saturated fatty acids, 85.40 ± 1.74 mg/g T.L., compared to 185.20 ± 3.76 mg/g T.L. in amaranth. It also had the highest sum of polyunsaturated fatty acids, with 701.40 ± 20.77 mg/g T.L. Regarding the ratios, chia showed the lowest value for n-6/n-3 ratio (0.33 ± 0.01) and greater value for PUFA/SFA ratio (8.21 ± 0.08). Values of total antioxidant capacity, determined by the method of DPPH free radical capture, was higher in quinoa grains, both *in natura* and defatted, wich showed an IC_{50} of 282.99 ± 2.83 and 313.25 ± 10.68 mg/mL respectively. The lower values of antioxidant capacity were observed in amaranth grains, *in natura* and defatted, with IC_{50} values of 638.67 ± 67.60 and 715.25 ± 25.38 mg/mL, respectively. With respect of total phenolic compounds, determined by Folin-Cocalteau method, defatted quinoa grains showed the highest values (62.90 ± 3.88 mgGAE/100g), followed by *in natura* quinoa grains (46.24 ± 4.59 mgGAE/100g). The quinoa grains also had the highest values of total flavonoid compounds, with 31.18 ± 0.68 and 26.42 ± 0.51 mgEQ/100g for *in natura* and defatted grains, respectively. Chia grains had the best lipid profile among the analyzed grains and quinoa was the best source of compounds with antioxidant activity.

Keywords: Grains, Fatty Acids, Antioxidant Activity.

1. INTRODUÇÃO

A utilidade de qualquer grão como alimento humano (sua funcionalidade) depende da quantidade e qualidade dos constituintes químicos, tais como proteína, amido, lipídios, entre outros, presentes no mesmo.

Nesse âmbito, os pseudocereais, como amaranto (*Amaranthus cruentus*) e quinoa (*Chenopodium quinoa*), mesmo não configurando entre as principais culturas mundiais atualmente, são considerados importantes fontes alternativas de proteínas, lipídios e compostos com atividade antioxidante para pessoas que apresentam determinadas alergias aos cereais comuns, tais como a doença celíaca. Além disso, também desempenham um papel importante na rotação de culturas de outros cereais, reduzindo a formação de ervas daninhas, pestes e doenças (Fletcher, 2004).

Em tais grãos, destaca-se, em uma escala maior, a qualidade protéica dos mesmos. Em uma escala menor, mas não menos importante, observa-se também altas concentrações de ácidos graxos essenciais em seu óleo, com predominância da série ômega-6.

Outro grão que se encaixa como fonte alternativa de compostos nutricionalmente importantes para pessoas com alergias aos demais cereais é a Chia (*Salvia hispanica* L.), não apresentando fatores anti-nutricionais e sendo uma fonte alternativa de ácidos graxos essenciais ômega-3 a pessoas alérgicas ao pescado e também portadores de doença celíaca (Tosco, 2004). Os grãos de chia têm o óleo como principal fator nutricional, apresentando elevadas concentrações em ácidos graxos essenciais, principalmente da série ômega-3. Apresentam

também, assim como os grãos de amaranto e quinoa, compostos com atividade antioxidante, aumentando a qualidade nutricional dos mesmos.

Os ácidos graxos (AG) são componentes essenciais em nosso organismo, exercendo funções importantes, como por exemplo, constituintes de membranas celulares e precursores de metabólitos controladores de processos fisiológicos e patológicos (Smith, 1992; Martin et al., 2006). Por outro lado, o consumo de determinados AG está associado ao desenvolvimento de doenças cardiovasculares e câncer (Simopoulos, 1991; Schaefer et al., 1995). Sendo assim, a identificação e quantificação dos AG constituintes da amostra é de extrema importância, para avaliar a qualidade nutricional do óleo em questão.

Atualmente outra classe de compostos também vem ganhando atenção especial de pesquisadores, devido seus efeitos benéficos frente aos problemas causados pelo estresse oxidativo em nosso organismo: compostos com atividade antioxidante. Diversos trabalhos mostram os efeitos danosos do estresse oxidativo em nosso organismo (Ferreira e Matsubara, 1997; Aruoma, 1998; Bianchi e Antunes, 1999), tornando necessária a busca por fontes alimentares naturais que contenham compostos que combatam esses efeitos.

Nesse âmbito, as análises que determinam a atividade antioxidante em alimentos também se tornam necessárias. Apesar da recente popularidade na pesquisa de antioxidantes, a falta de ensaios padronizados para comparar resultados de pesquisas diferentes de grupos de pesquisa tem sido o maior desafio (Ndhlala et al., 2010). O problema reside no fato dos diferentes métodos empregarem diferentes mecanismos de reação para detecção da capacidade antioxidante das amostras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Histórico, Importância e Usos dos Grãos

O pseudocereal Amarantho é nativo das Américas. Teve seu auge na civilização Asteca, entre 5000 e 7000 anos atrás, sendo historicamente mais empregado na alimentação e em práticas religiosas. O grão era moído, misturado com água, mel ou mesmo sangue humano e a massa era moldada na forma das imagens dos deuses, que posteriormente eram consumidos em rituais, como forma de comunhão com os deuses (Mlakar et al. 2010). Na América Central existem evidências de seu uso à pelo menos 6000 anos atrás. (Myers, 1996; Stallknecht e Schulz-Schaeffer, 1993).

Mesmo após o forte declínio devido à chegada dos espanhóis na América Latina, os atributos positivos dos grãos levaram à adoção do mesmo em outras áreas ao redor do mundo. Por volta de 1700, o amarantho se espalhou por toda a Europa, para ser usado como erva e ornamentação. No final de 1800, o amarantho já era cultivado em vales montanhosos do Nepal e em partes do leste da África. Durante o século 20 foi produzido na China, Índia, África e Europa, bem como nas Américas do Norte e Sul (Myers, 1996).

Em 1975, o amarantho ressurgiu mundialmente, quando a *National Academy of Sciences* o considera como uma das culturas mais promissoras para alimentar a humanidade (Saunders e Becker, 1984; Teutonico e Knorr, 1984). Nos últimos 20 anos, pesquisadores dos Estados Unidos, China, México, entre outros países, tem destinado grandes esforços na melhoria dos métodos de produção, caracterização e uso das sementes de amarantho (Costa e Borges, 2005). Segundo Cai et al. (2004), a China detém a maior produção anual de amarantho no mundo (cerca de 300000 ha),

com um rendimento de grãos que varia entre 2200 – 5500 kg/ha. A produção anual do grão em todo o mundo está estimada em 470.10⁶ t (Bressani, 2003).

Embora o grão de amaranto tenha uma ampla variedade de usos potenciais, no comércio dos EUA, por exemplo, tem sido empregado apenas em produtos alimentícios. Empresas vendem amaranto tanto em alimentos processados quanto como cereais, barras, bolachas e biscoitos e também como farinha e o grão integral (Myers, 1996). Devido à sua fácil digestão, o amaranto é freqüentemente receitado para pessoas em estado de recuperação de alguma doença (Kauffman e Weber, 1990). Os grãos podem ser utilizados crus, processados ou moídos para serem consumidos como suspensão com água ou leite, ou serem incorporados em diversas preparações, tais como produtos de panificação, pudins, mingaus, massas alimentícias, bebidas e confeitos (Breene, 1991; Bressani, 1998).

Baseado na sua composição em aminoácidos, a proteína das sementes de amaranto é a de melhor qualidade do que a maioria dos cereais. O conteúdo em lisina é de 2 a 3 vezes superior ao encontrado nos demais cereais, assim como aminoácidos sulfurosos também são mais abundantes no grão de amaranto quando comparados aos legumes (ervilha, feijão, etc.). Por conta do melhor balanço em aminoácidos essenciais do que em outros cereais e legumes, o escore da proteína de amaranto é maior do que outras sementes (trigo, cevada, soja e milho) (Cai, 2004).

O óleo do grão de amaranto apresenta maiores concentrações (5 a 8 %) do que outros cereais (2,1 % no trigo, 4,5 % no milho e 2,1 % no arroz) (Cai et al. 2004). É rico em ácidos graxos essenciais, principalmente ácido linoléico (18:2n-6), com valores que podem variar entre 43,4 % (*A. cruentus*) a 51,4 % (*A. hypochondriacus*). O segundo ácido graxo mais abundante é o ácido oléico (18:1n-

9), com 21,3 % para *A. hybridus* e 31,9 % para *A. cruentus*. O total de ácidos graxos insaturados no óleo de amaranto gira em torno de 77 % (Bressani, 2003).

De acordo com Nsimba et al. (2008), as sementes de amaranto podem ser ricas em muitos fitonutrientes que agem como poderosos antioxidantes na dieta humana. Amin et al. (2006) encontrou componentes solúveis em água que possuem atividade antioxidante. Segundo Queiroz et al. (2009), algumas substâncias presentes em sua composição podem apresentar atividade antioxidante, tais como o esqualeno, os tocoferóis, os tocotrienóis, os flavonóides e os compostos fenólicos.

A Quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) é uma cultura indígena da região Andina, muito importante na expansão do Império Inca. Evidências mostram cultivo da quinoa antes de 5000 anos A.C. O grão era uma cultura de alimentos pré-eminente na região do altiplano, porque o milho e outras culturas não poderiam competir com ele. A adaptabilidade especial da quinoa para aquela região lhe permitiu manter a sua relativa vantagem durante os quatro séculos desde a conquista espanhola. A quinoa foi amplamente cultivada em toda região andina, na Colômbia, Equador, Peru, Bolívia e Chile, antes da conquista dos espanhóis. (Cusack, 1984; Valencia-Chamorro, 2004).

O interesse nesse antigo grão aumentou devido à crescente procura por culturas mais adaptáveis a diferentes regiões e resistentes a pestes e doenças, tornando menor o emprego de defensivos agrícolas (Cusack, 1984).

Nos dias atuais, a América do Sul ainda detém a maior cultura de quinoa, mas também encontramos cultivos de quinoa nos EUA (Colorado e Califórnia), China, Europa, Canadá e Índia, bem como, em fase experimental, na Finlândia e Reino Unido. A produção tem aumentado nos últimos 20 anos, especialmente na Bolívia (Valencia-Chamorro, 2004; James, 2009). Os principais países produtores são

Bolívia, Peru e Equador, que em 2007 produziram mais de 61 mil toneladas, valor superior aos 19 mil toneladas em 1973 (FAOSTAT, 2008). Atualmente, Bolívia e Peru são os maiores exportadores, com 88 % da produção mundial (Vilche et al. 2003).

Devido ao alto valor nutritivo, o grão de quinoa é empregado para fazer farinha e sopa. Pode também ser fermentado para fazer cerveja ou usado na alimentação de animais. A planta inteira também pode ser empregada como forragem verde para alimentação do gado, suínos e aves (Bhargava et al., 2006).

O conteúdo protéico das sementes de quinoa varia de 8 a 22 %, com uma média superior a cereais comuns tais como arroz, trigo e cevada. . Essa semente é rica no aminoácido essencial lisina, tornando sua proteína mais completa do que muitos vegetais. Também é um bom complemento aos legumes, que apresentam baixas concentrações nos aminoácidos metionina e cisteína. (Valencia-Chamorro, 2004).

A quinoa apresenta também uma interessante composição lipídica, com uma concentração total de lipídios variando entre 1,8 a 9,5 %. O ácido graxo mais abundante em seu óleo é o 18:2n-6, com valores entre 48,1 a 52,3 %, seguido do 18:1n-9, com 22,8 a 29,5 % do óleo (James, 2009).

O óleo de quinoa é rico também por apresentar uma alta concentração em antioxidantes naturais, tais como α -tocoferol (5,3mg/100g) e γ -tocoferol (2,6mg/100g) (Ruales e Nair, 1992). Segundo Gorinstein et al. (2008), a quinoa apresenta um potencial antioxidante superior a alguns cereais, tais como arroz e trigo sarraceno. Zhu et al. (2001) isolaram seis flavonóis glicosilados de sementes de quinoa. Estes compostos exibiram atividade antioxidante, tornando os grãos possíveis fontes de agentes de captura de radicais.

No Brasil, a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) tem realizado trabalho pioneiro com amaranto e quinoa para adaptá-los ao cultivo do país. O *Amaranthus cruentus* BRS Alegria originou-se da linhagem de *Amaranthus cruentus* AM 5189, procedente dos Estados Unidos, sendo o primeiro cultivar de amaranto recomendado no país. A variedade *Chenopodium quinoa* BRS Piabiru é a primeira recomendação da semente de quinoa como cultivo granífero no Brasil. Originou-se da linhagem EC 3, selecionada a partir de uma população procedente de Quito, Equador (Spehar e Santos, 2002; Spehar et al. 2003).

A chia (*Salvia hispanica*), planta anual da família Lamiaceae, era uma importante mercadoria na Mesoamérica pré-Colombiana, sendo suas sementes usadas na alimentação, como remédios e óleo. Historiadores sugerem que a chia tenha sido um alimento básico tão importante quanto o milho e em algumas regiões ainda mais importante. Atualmente, em mercados do sul do México e América Central as sementes ainda são vendidas como ingredientes medicinais para infusões (Cahill, 2003; Cahill, 2005).

Nos dias atuais, a chia é cultivada na Argentina, Austrália, Bolívia, Colômbia, Guatemala, México e Peru. Na América do Sul é considerado um grão alternativo para ajudar a diversificação e estabilização da economia local, em regiões áridas e semi áridas, onde a disponibilidade de água é a principal limitação para produção de grãos e oleaginosas. Também encontra-se produção da semente no sudeste da Ásia. O interesse atual na semente como nova cultura se deve particularmente à alta concentração em óleo e alto conteúdo em ácido graxo n-3 (18:3n-3), além de ser uma das melhores fontes de fibras saudáveis conhecida (Peiretti e Gai, 2009; Jamboonsri et al., 2011).

Como principais usos da semente na alimentação, atualmente temos o consumo do grão inteiro, gel de chia (mistura das sementes com água), sucos, saladas, doces em geral, etc. (Coates, 2011).

O conteúdo lipídico das sementes de chia pode variar entre 25 a 35 %, além de conter altas concentrações em ácidos graxos poliinsaturados (Reyes-Caudillo et al. 2008). Contém a maior porcentagem de ácido α -linolênico (18:3n-3) dentre as fontes vegetais (até 68 %), quando comparado com 36 %, 53 % e 57 % para camelina (*Camelina sativa* L.), perilla (*Perilla frutescens* L.) e linhaça (*Linum usitatissimum* L.), respectivamente (Ayerza e Coates, 2010).

As sementes de chia também apresentam-se ricas em polifenóis, compostos que agem como antioxidantes. A capacidade antioxidante encontrada por Jiménez et al. (2010), numa faixa entre 45,5 a 98,73 $\mu\text{mol TEAC/g}$, para frações de sementes isentas de óleo, é comparável a de algumas frutas, tais como romã e cranberry, confirmando os grãos como boas fontes de antioxidantes.

2.2. Lipídios

No final dos anos 40, as gorduras e o colesterol começaram a receber extraordinária atenção em termos de fundos para estudos dos efeitos das gorduras alimentares na saúde.

A partir dos anos 50, foram observados diferentes efeitos nos níveis de colesterol plasmático devido ingestão de Ácidos Graxos Saturados (AGS). Os ácidos graxos de cadeia curta (4:0 – 6:0) ou média (8:0 – 12:0) apresentam pequenos efeitos no colesterol plasmático devido à sua absorção direta na circulação portal (Elmadfa e Kornsteiner, 2009).

Os AGS são denunciados por aumentar o colesterol sérico e os teores de LDL no sangue. Há um consenso de que isto é prejudicial à saúde. O aumento dos níveis de LDL no sangue está freqüentemente associado à diminuição da concentração da HDL, que apresenta efeito antiaterogênico, devido principalmente ao transporte reverso do colesterol (dos tecidos periféricos ao fígado) (De Biase et al., 2005; Lima e Couto, 2006).

Diferentes AGS apresentam variados efeitos nos níveis de colesterol plasmático. Os ácidos láurico (12:0), mirístico (14:0) e palmítico (16:0) aumentam a LDL e HDL, fato que pode ser explicado pela redução observada na atividade do receptor LDL (Fernandez e West, 2005). Estudos realizados por Cater et al. (1997) mostraram que baixas concentrações de AGS de cadeia curta e média diminuiram ligeiramente os teores de LDL no sangue quando comparados com o ácido palmítico, porém, aumentam a LDL quando comparados com o ácido oléico. O ácido esteárico (18:0), em relação a outros AGS e também ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) trans, diminui o colesterol LDL. O efeito diferenciado é atribuído à alta taxa de conversão to 18:0 ao 18:1 (ácido oléico) (Lichtenstein, 2006).

Dentre os AGMI, o principal deles é o ácido oléico. É um produto da síntese *de novo* em plantas, animais e bactérias. É o mais comum Ácido Graxo Insaturado (AGI) e o precursor na produção da maioria dos outros ácidos graxos poliinsaturados (AGPI). As plantas podem produzir ambas famílias n-3 e n-6 de AGPI a partir do ácido oléico, assim como os animais podem alongar e dessaturar o mesmo numa variedade de ácidos graxos da família n-9 (Mensink et al. 2002). Mensink e Katan (1987) realizaram um estudo com uma dieta rica em AGMI, que diminuiu os níveis totais de colesterol e triglicérides enquanto aumentou os níveis de HDL no sangue.

Os ácidos 18:2n-6 e 18:3n-3 são precursores dos ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa (AGPI-CL) pertencentes às famílias n-6 e n-3, respectivamente, através de processos de alongação e dessaturação da cadeia carbônica. Estes AGPI-CL constituem cerca de 35% do tecido do cérebro. Os AG com 18 carbonos, tais como ácido linoléico e linolênico são praticamente inexistentes no mesmo (Lawrence, 2010).

Os AGPI são incorporados em triglicerídeos para estocagem de gordura no corpo ou em fosfolipídios que compõe as membranas celulares. Os mesmos não são essenciais para fazer os triglicerídeos, mas, descobriu-se que alguns ácidos de cadeia longa, tais como ácido araquidônico (AA), ácido eicosapentaenóico (EPA) entre outros são liberados dos fosfolipídios nas membranas através de tipos específicos de estimulação. Estes ácidos graxos são metabolizados em uma grande variedade de potentes substâncias bioativas, conhecidas como eicosanóides (Lawrence, 2010). Além disso, os AGPI diminuem o colesterol sérico e LDL e conseqüentemente são considerados mais saudáveis, quando comparados com os AGS, por exemplo (Lawrence, 2010).

O ácido linoléico (18:2n-6) diminui os níveis totais de colesterol (LDL e HDL) no sangue em relação aos AGS. A substituição de tais ácidos graxos por 18:2n-6, assim como os monoinsaturados, também apresenta efeitos benéficos ao organismo. Os efeitos do ácido α -linolênico (18:3n-3) no plasma sanguíneo são semelhantes aos observados com uso do 18:2n-6 (Mensink et al., 2002).

O equilíbrio na ingestão de ácidos graxos n-6 e n-3 é importante, pois são metabolicamente e fisiologicamente diferentes, apresentando funções fisiológicas opostas. O excesso de ácido graxo de uma das séries na dieta pode inibir a dessaturação de um ácido graxo da outra (Pawlosky et al., 2003).

A razão n-6/n-3 ideal pode variar entre 4 a 10 (Sugano e Hirahara, 2000). Um desequilíbrio nessa razão, com excesso de AG da série n-6, pode impedir, por efeito de competição nos processos metabólicos, a transformação do ácido α -linolênico em seus derivados de cadeia longa, EPA e DHA (ácido docosahexaenóico), causando o desbalanceamento dos ácidos graxos no organismo e a incorporação dos AGPI-CML (ácidos graxos poliinsaturados de cadeia muito longa) nos tecidos, afetando o efeito destes ácidos graxos em doenças crônicas (James et al., 2000). Outro fator negativo relacionado à alta ingestão de AG n-6 é o aumento na formação de eicosanóides a partir do AA em relação aos formados a partir do EPA (Uauy e Valenzuela, 2000). Os eicosanóides provenientes do AA, quando em elevadas quantidades, favorecem a síntese de eicosanóides inflamatório e contribuem para a formação de trombos e ateromas (Broughton et al, 1991).

2.3. Antioxidantes

Atualmente o interesse em alimentos fontes de compostos com capacidade antioxidante vem aumentando. Isso se deve ao conhecimento dos danos causados pelo estresse oxidativo, desequilíbrio entre moléculas oxidantes e antioxidantes que resulta na indução de danos celulares pelos radicais livres. Os danos oxidativos gerados nas células e tecidos têm sido relacionados com a etiologia de várias doenças, incluindo doenças degenerativas, tais como as cardiopatias, aterosclerose e problemas pulmonares. Os danos no DNA causados pelos radicais livres também desempenham um papel importante nos processos de mutagênese e carcinogênese (Bianchi e Antunes, 1999).

A oxidação é indispensável à vida aeróbica, assim, os radicais livres são produzidos naturalmente. Essas moléculas geradas *in vivo* estão envolvidas na produção de energia, regulação do crescimento celular e síntese de substâncias biológicas importantes (Barreiros et al., 2006).

Harman (2000) sugeriu que o peróxido de hidrogênio e ânions superóxido são as principais espécies reativas de oxigênio (ERO) que causam oxidação das células e tecidos. O excesso de radicais livres pode ser causado por defeitos na respiração mitocondrial, metabolismo do ácido araquidônico, ativação-inibição de sistemas enzimáticos ou por fatores exógenos, como poluição, hábito de fumar ou ingerir álcool, ou ainda, por uma nutrição inadequada (Pereira et al., 2009).

Na indústria alimentícia, o processo de oxidação lipídica é inibido por seqüestradores de radicais livres. Para este fim, os compostos sintéticos mais utilizados com esta finalidade são BHA (butil-hidroxi-anisol), BHT (butil-hidroxi-tolueno), TBHQ (terc-butil-hidroxi-quinona), THBP (terc-hidroxi-butyl-fenona) e GP (galato de propila) (Sousa et al., 2007). Tendo em vista os indícios de problemas que podem ser provocados pelo consumo de antioxidantes sintéticos, tais como redução de hemoglobina e hiperplasia de células basais, atribuídas ao uso do TBHQ (Madhavi e Salunkhe, 1995), entre outros estudos realizados com animais, onde os compostos sintéticos apresentaram efeito carcinogênico (Botterweck et al., 2000), pesquisas têm sido dirigidas no sentido de encontrar produtos naturais com atividade antioxidante, os quais permitirão substituir os sintéticos ou fazer associações entre eles, com intuito de diminuir sua quantidade nos alimentos (Soares, 2002).

Os antioxidantes naturais podem ser encontrados nas mais variadas fontes, entre elas vegetais e plantas. Diversas ervas e especiarias empregadas em alguns

pratos são excelentes fontes de compostos fenólicos (Andreo e Jorge, 2006). Estas substâncias têm demonstrado alto potencial antioxidante, podendo ser usadas como conservantes naturais para alimentos (Rice-Evans et al., 1996; Zheng e Wang, 2001).

Atualmente encontramos diversos métodos de análise da atividade antioxidante em alimentos. Os métodos se baseiam em diferentes mecanismos de reação: os baseados na reação de transferência de hidrogênio (HAT – hydrogen atom transfer) e os envolvendo reações de transferência de elétrons (SET – single electron transfer).

Entre os métodos baseados no mecanismo SET temos: captura do radical livre DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazina), capacidade antioxidante equivalente trolox (TEAC), capacidade de redução de ferro do plasma (FRAP). Já entre os métodos envolvendo mecanismo HAT temos: capacidade de absorção de oxigênio radical (ORAC), sistema modelo β -caroteno/ácido linoléico e inibição da peroxidação de fosfolípidios. Resumidamente, os ensaios baseados na transferência de elétrons medem a capacidade de redução dos antioxidantes, enquanto que os métodos baseados na transferência de hidrogênio quantificam a capacidade de doar átomos de hidrogênio (Ndhlala et al., 2010).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

Este estudo teve por objetivo analisar a composição proximal dos grãos de amaranto (*Amaranthus cruentus*, BRS Alegria), quinoa (*Chenopodium quinoa*, BRS Piabiru) e chia (*Salvia hispânica* L.), bem como determinar o perfil lipídico, o poder

antioxidante e concentração em compostos fenólicos e flavonóides totais dos mesmos.

3.2. Objetivos Específicos

Determinar a composição centesimal: umidade, cinzas, proteína bruta, lipídios totais e carboidratos.

Esterificação dos lipídios totais e análise cromatográfica dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Identificação e quantificação dos ácidos graxos dos grãos.

Determinação da capacidade de captura de radical livre, por método DPPH.

Determinação da concentração em compostos fenólicos e flavonóides totais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostragem

Os grãos de amaranto e quinoa foram obtidos pela EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Os grãos de chia foram adquiridos no comércio local. Todos os grãos recebidos foram triturados e homogeneizados. Após homogeneização, as amostras foram estocadas em frascos de polietileno à temperatura ambiente, ao abrigo da luz. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2. Composição físico-química

4.2.1. Umidade e Cinza

Os teores de umidade e cinzas foram determinados gravimetricamente (AOAC, 1998) por dessecação em estufa à 105°C durante 4 horas e por incineração em mufla à 600°C por 6 horas, respectivamente.

4.2.2. Proteína Bruta

Os teores de nitrogênio total dos grãos foram determinados pelo método Kjehdal (AOAC, 1998), que determina nitrogênio total através da seguinte fórmula:

$$\%N = \frac{V.C.f.100.14}{m}$$

onde:

$\%N$ = porcentagem de nitrogênio total da amostra;

V = Volume de solução de HCl utilizada na titulação;

C = Concentração da solução padrão de HCl;

f = Fator de correção da solução padrão de HCL;

m = Massa da amostra (mg).

A proteína bruta é determinada empregando fator que converte o valor de nitrogênio total em proteína bruta, conforme segue:

$$\%PB = \%N.FE$$

onde:

$\%PB$ = Porcentagem de proteína bruta na amostra;

$\%N$ = Porcentagem de nitrogênio total da amostra;

FE = Fator Específico.

O fator empregado para os grãos deste trabalho foi de 5,85.

4.2.3. Lipídios Totais

Os lipídios totais foram extraídos segundo método Bligh e Dyer (1959), com emprego de metanol, clorofórmio e água. Foram pesados cerca de 3g das amostras, na seqüência foram adicionados 30mL de metanol e 15mL de clorofórmio e a mistura levada à agitação por 5 minutos. Depois foram adicionados mais 15mL de clorofórmio e nova agitação por mais 2 minutos com posterior adição de 15mL de água e agitação por mais 5 minutos. A mistura foi filtrada a vácuo em funil de Büchner com papel filtro quantitativo e a solução obtida transferida para funil de separação. Após separação das fases, a fase contendo clorofórmio e os lipídios foi recolhida em balão de fundo chato de 250mL, com posterior retirada do solvente em evaporador rotatório à vácuo, com banho à 35°C. O teor de lipídios foi determinado gravimetricamente.

4.3. Análise de ácidos graxos

4.3.1. Preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos

A metilação dos lipídios foi realizada conforme método Hartman & Lago (1973). Aproximadamente 100 mg da matéria lipídica extraída das amostras foram transferidas para tubos de 25 mL com tampa rosqueável, adicionados 4 mL de solução 0,5mol/L de NaOH em metanol. Os tubos foram hermeticamente fechados e imergidos em banho-maria com água fervente, durante 5 min, até obtenção de uma solução transparente. Em seguida os tubos foram rapidamente resfriados em água corrente, com posterior adição de 5 ml do reagente esterificante. Os frascos foram hermeticamente fechados e a mistura submetida à agitação vigorosa, durante 5 min. Os tubos foram novamente imergidos em banho-maria com água fervente durante 2 min e resfriados em água corrente. Em seguida, adicionados 4 ml de solução saturada de cloreto de sódio e os tubos submetidos à agitação vigorosa durante 30 seg. Logo após foram adicionados 5 ml de n-heptano e os tubos novamente submetidos à agitação vigorosa por 30 seg. Os frascos foram fechados hermeticamente e deixados em repouso por aproximadamente uma hora na geladeira, sendo feita logo após a coleta e transferência do sobrenadante para um frasco Eppendorf e armazenados em congelador (-24°C), para posterior análise cromatográfica (máximo 2 dias).

4.3.2. Análise Cromatográfica dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados através do cromatógrafo a gás CP-3380 (Varian, EUA), equipado com detector de ionização em

chama e coluna capilar de sílica fundida Select FAME (CP-7420, Varian), com comprimento de 100 metros (0,25 mm DI e filme de 0,25 micrômetro). A temperatura da coluna foi programada, sendo a temperatura inicial de 165 °C mantida por 18 min, elevada até 180 °C a uma razão de 30 °C min⁻¹ e mantida durante 22 min, e finalmente elevada a 240 °C a uma razão de 15 °C min⁻¹ sendo esta temperatura mantida por 20 min. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas a 225 °C e 245 °C, respectivamente. Os fluxos dos gases (White Martins) foram de 1,2 mL min⁻¹ para o gás de arraste (H₂) com pressão de 40 psi na entrada da coluna; 30 mL min⁻¹ para o gás auxiliar (N₂) e 30 mL min⁻¹ e 300 mL min⁻¹ para o H₂ e para o ar sintético da chama, respectivamente. A razão de divisão da amostra (split) foi de 1/100. A identificação de ácidos graxos e quantificação foram efetuadas através do Software Varian utilizando padrões da Sigma e como padrão interno tricosanoato de metila (23:0).

4.3.3. Identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos

A identificação dos ácidos graxos foi efetuada através da comparação dos tempos de retenção com padrões Sigma (EUA), e o cálculo das áreas dos picos determinadas através do software Clarity Lite versão 2.4.1.91.

4.3.4. Análise quantitativa dos ésteres de ácidos graxos

A quantificação dos ácidos graxos em mg g⁻¹ de lipídios totais foi efetuada em relação ao padrão interno, tricosanoato de metila (Sigma), sendo os cálculos realizados conforme Joseph e Ackman (1992) utilizando-se a equação:

$$M_x = \frac{A_x \times M_P \times F_{CT}}{A_P \times M_A \times F_{CEA}}$$

Onde

M_x = Massa do ácido graxo X em mg g⁻¹ de lipídios totais.

A_x = Área do ácido graxo X.

M_P = Massa do padrão interno em miligramas.

F_{CT} = Fator de correção teórico.

A_P = Área do padrão interno.

M_A = Massa da amostra em gramas.

F_{CEA} = fator de conversão de éster metílico para ácido graxo.

4.4. Análises antioxidantes

Como análises antioxidantes compreendem-se as análises de capacidade antioxidante total (DPPH), conteúdo em fenólicos totais e flavonóides totais.

4.4.1. Preparação dos Extratos

O procedimento de extração foi realizado conforme método empregado por Santos et al. (2011), com metanol, com razão amostra/solvente de 1:10 (1 g de amostra para 10 mL de solvente). As amostras ficaram sob agitação com solvente por 4 horas, com posterior filtragem e retirada do solvente. Para as análises, foram preparadas duas soluções em metanol de cada extrato obtido, com concentrações de 2 mg mL⁻¹ (para análise de captura de radical livre DPPH) e 1 mg mL⁻¹ (para análises de flavonóides totais e fenólicos totais).

O mesmo procedimento citado acima foi empregado em grãos previamente desengordurados. Para a retirada dos lipídios, a razão amostra/solvente empregada também foi de 1:10. O solvente empregado foi hexano. Foram adicionadas alíquotas de 50mL de solvente às amostras, com agitação durante meia hora. O sobrenadante foi retirado e o procedimento foi repetido mais duas vezes. A amostra final obtida, desengordurada, foi empregada no processo de extração dos compostos com atividade antioxidante.

4.4.2. Determinação da capacidade antioxidante total

A capacidade antioxidante total foi determinada através do método de captura do radical livre DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazil) segundo Nsimba et al. (2008). Para análise de captura do radical livre, foram adicionadas em cubetas alíquotas da solução do extrato (100, 200, 300 e 400 μ L) e a cada uma delas adicionados 2mL de solução em metanol de DPPH (0,036g/mL). As soluções contendo o extrato e a solução de DPPH ficaram em repouso por 30 minutos, ao abrigo da luz, com posterior leitura em espectrofotômetro UV-vis em comprimento de onda de 517nm. Paralelamente foram efetuadas leituras da solução de DPPH, para posterior cálculo da concentração inibitória de cada amostra.

4.4.3. Determinação de compostos flavonóides totais

A análise de flavonóides totais realizada foi baseada no método proposto por Buriol et al. (2009). A partir da solução do extrato citada acima, misturaram-se 500 μ L de tal solução com 250 μ L de solução 5% (m/v) de cloreto de alumínio em metanol.

Após 30 minutos de repouso, sob abrigo da luz, foram efetuadas as medidas de absorvância em comprimento de onda de 425nm.

4.4.4. Determinação de compostos fenólicos totais

A análise de fenólicos totais (Nackz e Shahidi, 2004) foi realizada empregando reagente de Folin-Ciocalteu. Foram adicionados à tubos rosqueáveis 250µL da solução de cada extrato. Posteriormente, foram adicionados 250µL do reagente de Folin-Ciocalteu, 0,5mL de solução saturada de Na₂CO₃ e 4mL de água destilada. As soluções ficaram em repouso por 25 minutos, com posterior centrifugação das mesmas por 3 minutos. As leituras das absorvâncias sobrenadantes foram realizadas espectrofotômetro no comprimento de onda de 725nm.

4.5. Análise Estatística

Os resultados obtidos foram expressos como média ± desvio padrão. Os diferentes resultados foram comparados através de análise de variância (ANOVA) com nível de 5% de significância utilizando o programa Statistica 7.0 (StatSoft, USA, 2005). Os valores médios comparados pelo Teste de Tukey.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição proximal

Dos grãos analisados (Tabela 1), o que obteve maior nível de proteína bruta e lipídios totais foi o de chia, sendo que o que obteve menor concentração em proteína

bruta foi a quinoa. Entre amaranto e quinoa não houve diferença significativa ($p < 0,05$) nas concentrações de lipídios totais. Em relação ao teor de cinzas, a chia obteve os maiores valores ($3,62 \pm 0,05\%$) enquanto a quinoa obteve os menores ($2,71 \pm 0,89\%$).

Tabela 1 – Composição físico-química dos grãos analisados (%).

	Amaranto	Quinoa	Chia
Umidade	11,11 \pm 0,03 ^a	10,48 \pm 0,00 ^b	7,40 \pm 0,10 ^c
Cinzas	3,04 \pm 0,06 ^b	2,71 \pm 0,89 ^c	3,62 \pm 0,05 ^a
Proteína Bruta	18,60 \pm 0,23 ^b	14,69 \pm 0,15 ^c	23,95 \pm 0,45 ^a
Lipídios Totais (L.T.)	7,72 \pm 0,39 ^b	8,70 \pm 0,57 ^b	32,98 \pm 0,26 ^a
Carboidratos*	57,6 \pm 0,03 ^b	63,42 \pm 0,70 ^a	32,58 \pm 0,80 ^c

* Valores calculados pela diferença entre 100 (cem) e a soma dos demais componentes químicos (Umidade, Cinza, Proteína Bruta e Lipídios Totais). Médias com respectivos desvios-padrão de análises em triplicata. Médias seguidas de letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes entre si pelo teste de Tukey, a nível de 5% de probabilidade.

Comparativamente a outras fontes, a cultivar *Amaranthus cruentus*, BRS Alegria obteve quantidades superiores de proteína bruta em relação à Bressani (2003), Cai et al. (2004) e Souci et al. (2000), com 15,2, 16,6 e 14,6% respectivamente. Os níveis de lipídios totais assemelham-se aos encontrados por Bressani (2003), Cai et al. (2004) e Tapia-Blácido et al. (2010) (7,0, 7,2 e 7,96% respectivamente), sendo superiores aos 5,7% determinados por Alvarez-Jubete et al. (2009). O total de cinza determinado neste estudo foi semelhante aos 3,3, 3,3 e 3,25% encontrados por Bressani (2003), Cai et al. (2004), Souci et al. (2000), respectivamente, sendo superior aos 2,8 e 2,1% encontrados por Alvarez-Jubete et al. (2009) e Tapia-Blácido et al. (2010).

Em relação ao genótipo de quinoa analisado, o mesmo apresentou concentração superior de lipídios totais em relação aos 4,6, 5,2 e 5,04% determinados por Ranhotra et al. (1993), Alvarez-Jubete et al. (2009) e Souci et al. (2000) respectivamente. A quantidade de proteína bruta apresentada foi inferior aos 15,6% determinados por Ranhotra et al. (1993), mas superior aos 12,9 e 13,8%

encontrados por Ando et al. (2002) e Souci et al. (2000) respectivamente, firmando a cultivar como boa fonte de lipídios e proteínas dentre as demais espécies de quinoa. O nível de cinza total foi superior aos 2,3 e 2,7% descritos por Ranhotra et al. (1993) e Alvarez-Jubete et al. (2009), respectivamente, sendo inferior aos 3,33% determinados por Souci et al. (2000).

Os grãos de chia apresentaram valores mais elevados de lipídios totais quando comparados aos 31,1% encontrados por Peiretti e Gai (2009), sendo semelhantes aos 32,2 e 33% determinados por Olivos-Lugo et al. (2010) e Monroy-Torres et al. (2008), respectivamente. Também apresentaram maiores valores de proteína bruta do que os 18,65% determinados por Monroy-Torres et al. (2008). Em relação ao total de cinzas, apresentaram valor inferior aos 4,35, 4,8 e 5,96% determinados por Monroy-Torres et al. (2008), Peiretti e Gai (2009) e Olivos-Lugo et al. (2010), respectivamente.

5.2. Quantificação de ácidos graxos

Os grãos apresentaram perfis lipídicos bem variados (Tabela 2). Em relação ao ácido 18:1n-9, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os grãos de amaranto e quinoa, com a chia apresentando valor significativamente ($p < 0,05$) menor. As sementes de quinoa apresentaram as maiores concentrações em 18:2n-6, enquanto as sementes de chia as menores. De todas as sementes, a chia apresentou menor razão n-6/n-3 e maior razão AGPI/AGS do que as demais sementes, fator considerado importante, segundo o Departamento de Saúde da Inglaterra (HMSO, 1984), onde afirma que os alimentos com valores da razão AGPI/AGS acima de 0,45 são benéficos na prevenção de doenças cardiovasculares.

Para o somatório de AGMI não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as sementes de amaranto e quinoa.

Tabela 2- Perfil lipídico dos grãos de amaranto, quinoa e chia.

A.G.	Amaranto	Quinoa	Chia
	mg/g L.T.	mg/g L.T.	mg/g L.T.
14:0	1,79±0,02 ^a	1,66±0,10 ^b	-
16:0	155,89±0,37 ^a	93,36±0,48 ^b	59,37±1,26 ^c
16:1	2,87±0,17	-	-
17:1	5,42±0,11 ^a	1,89±0,12 ^b	-
18:0	21,85±0,48 ^b	6,38±0,80 ^c	26,03±0,50 ^a
18:1n-9	238,29±4,78 ^a	231,95±0,82 ^a	59,65±1,27 ^b
18:1n-7	8,72±0,16 ^a	8,72±0,03 ^a	6,73±0,22 ^b
18:2n-6	289,25±6,06 ^b	516,53±0,56 ^a	176,73±3,77 ^c
18:3n-3	6,92±0,22 ^c	28,73±0,10 ^b	524,67±17,46 ^a
18:3n-6	5,32±0,15 ^a	4,54±0,44 ^b	-
20:0	1,99±0,03 ^b	13,52±0,84 ^b	-
22:0	2,49±0,09 ^b	5,80±0,19 ^a	-
22:1n-9	-	12,74±0,19	-
22:2n-6	21,11±0,67	-	-
24:0	-	2,16±0,06	-
AGS	185,20±3,76 ^a	122,89±1,26 ^b	85,40±1,74 ^c
AGMI	256,77±5,15 ^a	255,30±0,84 ^a	66,38±1,27 ^b
AGPI	322,89±4,60 ^c	549,81±0,87 ^b	701,40±20,77 ^a
n-6	315,93±4,43 ^b	521,08±0,79 ^a	176,73±3,77 ^c
n-3	6,96±0,20 ^c	28,73±0,10 ^b	524,67±17,46 ^a
n-6/n-3	45,42±0,82 ^a	18,13±0,05 ^b	0,33±0,01 ^c
AGPI/AGS	1,74±0,02 ^c	4,47±0,05 ^b	8,21±0,08 ^a

Médias com respectivos desvios-padrão de análises em triplicata. Médias seguidas de letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes entre si pelo teste de Tukey, a nível de 5% de probabilidade. A.G.: Ácidos Graxos; L.T.: Lipídios Totais; AGS: Ácidos Graxos Saturados; AGMI: Ácidos Graxos Mono-Insaturados; AGPI: Ácidos Graxos Poli-Insaturados; n-6: ácidos graxos da família ômega 6; n-3: ácidos graxos da família ômega 3.

Em relação a outras fontes, a cultivar de amaranto analisada neste trabalho obteve menor concentração de 18:0 (2,87±0,01%) do que os 3,9, 3,57 e 4,45% encontrados por León-Camacho et al. (2001), Jahaniaval et al. (2000) e Martirosyan, et al. (2007), respectivamente. Apresentou também concentração semelhante de 18:1n-9 (31,33±0,11%) em relação aos determinados por León-Camacho et al. (2001), Tapia-Blácido et al. (2010) e Jahaniaval et al. (2000) (32,1, 32,97 e 30,1% respectivamente). O ácido 18:2n-6 apresentou concentração semelhante

(38,02±0,14%) aos 38,2% encontrados por León-Camacho et al. (2001) e 39,84% por Tapia-Blácido et al. (2010), porém inferior aos 42,2% determinados por Jahaniaval et al. (2000) e 48% por Martirosyan et al. (2007). A concentração do ácido 18:3n-3 (0,91±0,01%) ficou próxima ao 0,92% determinado por Martirosyan et al. (2007).

O total de AGS (Ácidos Graxos Saturados) encontrado no amaranto (24,21±0,13%) foi semelhante aos 24,99% determinados por Tapia-Blácido et al. (2010) e aos 23,7% por Martirosyan et al. (2007). O total de AGPI (Ácidos Graxos Poli Insaturados) obtido neste trabalho (42,22±0,26%) foi semelhante aos 42,89% encontrados por Jahaniaval et al. (2000) e superior aos 39,9 e 39,65% encontrados por León-Camacho et al. (2001) e Martirosyan et al. (2007) respectivamente.

Os valores da razão n-6/n-3 obtidos para o amaranto (45,42±0,82) foram menores em relação aos 54,57, 61,16 e 52,55 encontrados por León-Camacho et al. (2001), Jahaniaval et al. (2000) e Martirosyan et al. (2007) respectivamente. A razão AGPI/AGS obtida (1,74±0,02) foi semelhante aos 1,52 e 1,59 determinados por León-Camacho et al. (2001) e Tapia-Blácido et al. (2010) respectivamente.

Com base nestas comparações, observamos que a cultivar de amaranto analisada neste trabalho apresenta uma composição em ácidos graxos mais interessante, de um ponto de vista nutricional, em relação à outras espécies, uma vez que apresenta menores valores para razão n-6/n-3, bem como menores concentrações em ácidos graxos da série ômega-6, o que atualmente é recomendado, tendo em vista o desequilíbrio na razão ômega-6/ômega-3 devido à ingestão excessiva de ácidos graxos de tal série.

A cultivar de quinoa apresentou concentração de 18:0 (0,69±0,09%) semelhante aos 0,59 e 0,68% encontrados por Ryan et al. (2007) e Wood et al.

(1993), respectivamente. O nível de 18:1n-9 ($24,99\pm 0,09\%$) ficou dentro da faixa de 22,8-29,5% proposta por James (2009), acima dos 20,84% determinados por Wood et al. (2003) e abaixo dos 29,49% por Ryan et al. (2007). Em relação ao ácido 18:2n-6, a concentração de $55,66\pm 0,06\%$ obtida foi semelhante aos 54,29% encontrados por Wood et al. (2003), porém, superior aos 48,07% determinados por Ryan et al. (2007) e à faixa de 48,1-52,2% proposta por James (2003). Os valores obtidos para o ácido 18:3n-3 ($3,10\pm 0,01\%$) foram menores do que os 7,99% obtidos por Ryan et al. (2007) e 8,21% por Wood et al. (2003), assim como à faixa de 4,6-8% determinada por James (2009).

Os valores de AGS encontrados para a quinoa ($13,24\pm 0,14\%$) foram ligeiramente superiores aos 11 e 11,64% determinados por Ryan et al. (2007) e Wood et al. (2003), respectivamente. O total de AGPI determinado neste estudo ($59,15\pm 0,09\%$) está dentro da faixa de 52,7-60,3% proposta por James (2009).

O valor da razão n-6/n-3 encontrado foi maior ($18,13\pm 0,05$) em relação aos 6,02 e 6,61 determinados por Ryan et al. (2007) e Wood et al. (1993), respectivamente. O contrário foi observado com o valor da razão AGPI/AGS, onde a quinoa mostrou menores valores ($4,47\pm 0,05$) em relação aos 5,1 e 5,37 determinados, respectivamente pelos mesmo autores.

Os grãos de quinoa analisados neste trabalho, comparativamente a outras espécies, não mostrou um perfil lipídico favorável, por conter maior razão n-6/n-3 e também maiores concentrações em AGS, fator que pode ser considerado de risco para doenças coronárias.

Os grãos de chia apresentaram concentrações semelhantes de 18:0 ($3,05\pm 0,03\%$) em relação aos 3,2 e 3,3% encontrados por Ayerza e Coates (2007) e Peiretti e Gai (2009) respectivamente. O ácido 18:1n-9 também apresentou valores

semelhantes ($6,99\pm 0,06\%$) em relação aos 6,73% determinados por Ayerza e Coates (2010) e 6% por Peiretti e Gai (2009), ficando abaixo dos 10% encontrados por Ayerza e Coates (2007). Em relação ao 18:2n-6, os valores obtidos ($20,72\pm 0,26\%$) ficaram próximos aos 22,5% encontrados por Ayerza e Coates (2010) e 18,8% por Peiretti e Gai (2009). O grão apresentou concentrações mais altas do ácido 18:3n-3 ($61,49\pm 0,39\%$) quando comparados com os 54,8% encontrados por Ayerza e Coates (2007), sendo semelhantes aos 60,35% determinados por Ayerza e Coates (2010).

Os valores encontrados para AGS ($10,01\pm 0,08\%$), AGPI ($82,21\pm 0,15\%$), bem como para as razões n-6/n-3 ($0,33\pm 0,01$) e AGPI/AGS ($8,21\pm 0,08$) foram semelhantes aos encontrados por Ayerza e Coates (2010) e Peiretti e Gai (2009) (9,26 e 10,4% para AGS, 82,85 e 82,9% para AGPI, 0,37 e 0,29 para n-6/n-3 e 9,01 e 7,9 para AGPI/AGS respectivamente.)

Com isto, podemos afirmar que os grãos de chia analisados neste estudo apresentam um bom perfil lipídico frente à outras fontes do grão, uma vez que apresenta maiores níveis de ácido α -linolênico, fator importante a fim de equilibrar a razão ômega-6/ômega-3 em nossa dieta.

5.3. Análises antioxidantes

Os resultados das análises de DPPH e compostos fenólicos e flavonóides totais, para os grãos *in natura* e desengordurados são expressos na Tabela 3. Os valores de DPPH são referentes ao IC_{50} , concentração da amostra necessária para inibir 50% do radical DPPH. Quanto menor este valor, maior a capacidade antioxidante da amostra em questão. Entre os três grãos analisados, o que obteve menor valor de IC_{50} foram os grãos de quinoa, com os grãos desengordurados

apresentando maior capacidade antioxidante. O processo de retirada do óleo dos grãos de amaranto e quinoa não apresentou diferença estatística ($p < 0,05$) nos resultados finais de IC_{50} . O mesmo já não ocorreu com os grãos de chia, onde os grãos desengordurados apresentaram diferença significativamente ($p > 0,05$) superior aos grãos *in natura*. Tais resultados para os grãos de chia estão de acordo com o encontrado por González-Jiménez et al. (2010), onde os grãos sem óleo também apresentaram capacidade antioxidante superior. Esse resultado sugere que a maioria dos compostos que apresentam atividade antioxidante nos grãos de chia são de natureza hidrofílica, o que pode ser confirmado conforme resultados encontrados por Ixtaina et al. (2011a) e Ixtaina et al. (2011b), onde os compostos com atividade antioxidante que apresentaram maiores concentrações foram os de natureza polar.

O mesmo já não foi observado nos grãos de amaranto e quinoa, onde a retirada do óleo não acarretou diferença significativa ($p < 0,05$). Diversos autores afirmam que o método de DPPH apresenta melhores resultados quando empregados solventes polares, tais como metanol e etanol (Singh et al., 2002; Sharma e Bhat, 2009; Dawidowicz et al., 2012). Conseqüentemente, espera-se melhores resultados de compostos com característica polar, o que ajuda a explicar os resultados obtidos entre os grãos *in natura* e desengordurados do amaranto e quinoa, não havendo diferença estatística entre eles.

Tabela 3 - Resultados das análises antioxidantes dos grãos *in natura* e desengordurados.

		DPPH(IC ₅₀) ¹	Fenólicos Totais ²	Flavonóides Totais ³
Amaranto	<i>in natura</i>	638,67±67,70 ^a	21,80±5,23 ^c	2,48±0,19 ^c
	desengordurado	715,74±25,38 ^a	7,93±1,09 ^d	2,69±0,13 ^c
Quinoa	<i>in natura</i>	313,25±10,68 ^c	62,90±3,88 ^a	31,18±0,68 ^a
	desengordurado	282,99±2,83 ^c	46,24±4,59 ^b	26,42±0,51 ^b
Chia	<i>in natura</i>	502,09±27,97 ^b	31,84±3,56 ^c	2,62±0,17 ^c
	desengordurado	341,08±6,84 ^c	30,93±3,28 ^c	3,79±0,13 ^c

Médias com respectivos desvios-padrão de análises em triplicata. Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes entre si pelo teste de Tukey, a nível de 5% de probabilidade.¹ (µg/mL); ² (mgEAG²/100g); ³ (mg EQ^{**}/100g amostra); *EAG: equivalente ácido gálico; **EQ: equivalente quercetina.

A quantidade de fenólicos totais diminuiu nos grãos desengordurados de amaranto e quinoa, o que pode caracterizar uma natureza mais apolar aos compostos fenólicos presentes nestes grãos. Porém, isso não causou diferença significativa ($p < 0,05$) na atividade antioxidante total, mesmo havendo uma boa correlação entre os compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante ($r^2 = 0,739$), o que pode ser observado na figura 1, fato que indica que tais compostos são responsáveis por parte da atividade antioxidante dos grãos. Segundo Nsimba et al. (2008), as frações com caráter mais apolar (hexano e éter) não apresentam altas atividades antioxidantes, o que ajuda a explicar os resultados aqui obtidos, uma vez que a retirada de tais compostos no processo de desengorduramento não acarretou diferença significativa nos resultados finais de atividade antioxidante.

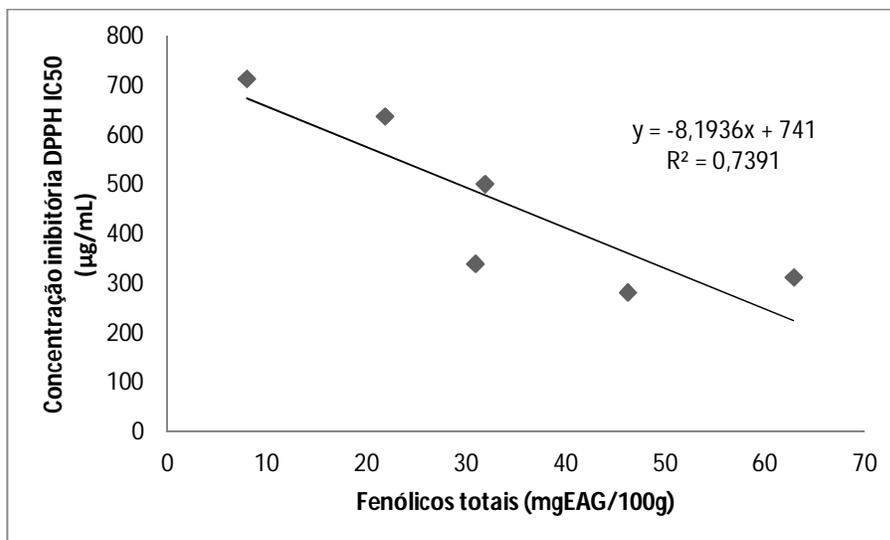


Figura 1. Gráfico de correlação entre valores de IC₅₀ e Concentração Inibitória DPPH (µg/mL).

Em relação ao total de fenólicos, a quinoa apresentou as maiores concentrações totais do que os demais grãos, tanto nos grãos *in natura* quanto nos desengordurados. Os grãos de chia *in natura* e desengordurados não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) no total de fenólicos, que pode ser explicado também pela natureza dos compostos fenólicos dos grãos em questão, que são em sua maioria de polaridade mais elevada. Assim, a retirada do óleo dos grãos não gera grande alteração no valor total de fenólicos da amostra. Enquanto isto, os grãos de amaranto e quinoa apresentaram queda no valor total de fenólicos quando desengordurados. Isso pode ocorrer devido a presença de compostos fenólicos de menor polaridade, possivelmente retirados no processo de desengorduramento.

No que diz respeito ao valor total de flavonóides, a quinoa novamente apresentou as maiores concentrações, tanto nos grãos *in natura* quanto nos grãos desengordurados, sendo que estes últimos apresentaram menor concentração total, fato que pode ser justificado pela presença de compostos flavonóides possivelmente

extraídos na etapa de desengorduramento. Amaranto e chia não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre os tratamentos.

Comparando os valores obtidos com outras fontes, os grãos de amaranto e quinoa apresentaram valores semelhantes de fenólicos totais aos obtidos por Alvarez-Jubete et al. (2010) (21,2 e 71,7mgEAG/100g amostra para amaranto e quinoa, respectivamente). Os valores de DPPH encontrados foram semelhantes também aos determinados por Nsimba et al. (2008), sendo 0,6mg/mL o valor de IC₅₀ para amaranto e 0,3mg/mL para quinoa.

Poucos trabalhos foram realizados até agora com estes grãos comparando os efeitos do desengorduramento dos mesmos nas respectivas atividades antioxidantes. Porém, com outros alimentos, como por exemplo, açaí, níger, noz, trigo, os resultados das análises de capacidade antioxidante total pelo método de captura do radical livre DPPH após processo de desengorduramento foram melhores (Shahidi et al., 2003; Arranz et al., 2008; Reyes-Caudillo et al., 2008; Rufino et al., 2011; Zhu et al., 2011)

6. CONCLUSÕES

Os grãos de amaranto e quinoa analisados mostraram-se boas fontes protéicas e de ácidos graxos essenciais, principalmente ácido linoléico, com elevadas razões AGPI/AGS, fator importante para uma alimentação saudável. Os grãos de chia apresentaram excelente perfil lipídico, com baixa razão n-6/n-3 e alta razão AGPI/AGS, bem como elevadas concentrações em ácido linolênico quando comparado com outros grãos, o que, levando em consideração o desequilíbrio na razão n-6/n-3 em nossa dieta, é importante, afim de amenizar tal problema.

Os grãos também podem ser considerados fontes de compostos antioxidantes, com destaque para a quinoa, apresentando boa atividade antioxidante e concentração em compostos fenólicos e flavonóides totais. O desengorduramento das amostras serviu para mostrar a diferença na composição dos compostos que apresentam atividade antioxidante, com os grãos de amaranto e quinoa contendo compostos com atividade antioxidante com característica polar, apresentando também compostos fenólicos de baixa polaridade que não influem nos resultados finais de atividade antioxidante. Os melhores resultados do desengorduramento foram observados nos grãos de chia, onde a etapa de retirada dos lipídios acarretou em uma melhora dos resultados segundo método de DPPH.

7. REFERÊNCIAS

- Alvarez-Jubete, L. Arendt, E. K. and Gallagher, E. 2009. Nutritive value and chemical composition of pseudocereals as gluten-free ingredients. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 60:240-257.
- AOAC. 1998. Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis*. Cunniff, P. A. (ed.).16th ed. Washington.
- Alvarez-Jubete, L., Wijngaard, H., Arendt, E. K. e Gallagher, E. 2010. Polyphenol composition and *in vitro* antioxidant activity of amaranth, quinoa, buckwheat and wheat as affected by sprouting and baking. *Food Chem.* 119:770-778.
- Amin, I., Norazaidah, Y. e Hainida, K. I. E. 2006. Antioxidant activity and phenolic content of raw and blanched *Amaranthus* species. *Food Chem.* 94:47-52.
- Ando, H., Chen, Y. C., Tang, H., Shimizu, M., Watanabe, K. and Mitsunaga, T. 2002. Food Components in Fractions of Quinoa Seed. *Food Sci. Technol. Res.* 8:80-84.

- Andreo, D. e Jorge, N. 2006. Antioxidantes naturais: Técnicas de Extração. Boletim CEPPA, 24:319-336.
- Arranz, S., Pérez-Jiménez, J. e Saura-Calixto, F. 2008. Antioxidant capacity of walnut (*Juglans regia* L.): contribution of oil and deffated matter. Eur. Food Res. Technol. 227:425-431.
- Aruoma, O. I. 1998. Free Radicals, Oxidative Stress, and Antioxidants in Human Health and Disease. J. Am. Oil Chem. Soc. 75:199-212.
- Ayerza, R. e Coates, W. 2010. Protein content, oil content and fatty acid profiles as potential criteria to determine the origin of commercially grown chia (*Salvia hispanica* L.). Ind. Crop. Prod. 34:1366-1371.
- Ayerza, R. e Coates, W. 2007, Seed yield, oil content and fatty acid composition of three botanical sources of ω -3 fatty acid planted in the Yungas ecosystem of tropical Argentina. Trop. Sci. 47:183-187.
- Barreiros, A. L., Dadid, J. M. e David, J. P. 2006. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. Quim. Nova. 29:113-123.
- Bhargava, A., Shukla, S. e Ohri, D. 2006. *Chenopodium quinoa* – An Indian perspective. Ind. Crop. Prod. 23:73-87.
- Bianchi, M. L. P. e Antunes, L. M. G. 1999. Radicais Livres e os Principais Antioxidantes na Dieta. Rev. Nutr. 12:123-130.
- Bligh, E. G. e Dyer, W. J. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Phys. 37:911-917.
- Botterweck, A. A., Verhagen, H., Goldbohm, R. A. e Kleinjans, J. 2000. Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands Cohort Study. Food Chem. Toxicol. 38:599-605.

- Breene, W. 1991. Food uses of grain amaranth. *Cereal Food. World.* 36:426-430.
- Bressani, R. 1998. Amaranth: the nutritive value and potential uses of the grain and by products. *Food Nutr. Bull.* 10:49-59.
- Bressani, R. 2003. Amaranth. In: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition.* B. Caballero, L. C. Trugo e P. M. Finglas (eds.). Academic Press, Oxford. p. 166-173.
- Broughton, K. S., Whelan, J., Hardardottir, I. e Kinsella, J. E. 1991. Effect of increasing the dietary (n-3) to (n-6) polyunsaturated fatty acid ratio on murine liver and peritoneal cell fatty acids and eicosanoid formation. *J. Nutr.* 121:155-164.
- Buriol, L., Finger, D., Schmidt, E. M., Santos, J. M. T., Rosa, M. R., Quinália, S. P., Torres, Y. R. Santa, H. S. D., Pessoa, C., Moraes, M. O., Costa-Lotufo, L. V., Ferreira, P. M. P., Sawaya, A. C. H. F. e Eberlin, M. N. 2009. Composição química e atividade biológica de extrato oleoso de própolis: uma alternativa ao extrato etanólico. *Química Nova.* 32:296-302.
- Cahill, J. P. 2003. Ethnobotany of Chia, *Salvia hispanica* L. (Lamiaceae). *Economic Botany.* 57:604-618.
- Cahill, J. P. 2005. Human selection and domestication of chia. *J. Ethnobot.* 25:155-174.
- Cai, Y. Z., Corke, H. e Wu, H. X. 2004. Amaranth. In: *Encyclopedia of Grain Science.* C. Wrigley, H. Corke, e C. E. Walker (eds.). Academic Press, Oxford. p. 1-10.
- Cater, N. B., Heller, H. J. e Denke, M. A. 1997. Comparison of the effects of medium-chain triacylglycerols, palm oil, and high oleic sunflower oil on plasma triacylglycerol fatty acids and lipid and lipoprotein concentrations in humans. *Am. J. Clin. Nutr.* 65:41.

Coates, W. 2011. Chia Seed Recipes. Disponível em

< http://www.azchia.com/chia_seed_recipes.htm>, acesso em: 02/12/2011.

Costa, D. M. A. e Borges, A. S. 2005. Avaliação da produção agrícola do amaranto (*Amaranthus hypochondriacus*). *Holos*, 3:97-111.

Cusack, D. 1984. Quinoa: grain of the Incas. *The Ecologist*. 14:21-31.

FAOSTAT.2008.

<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>. Acesso em 19/01/2012.

Dawidowicz, A. L., Wianowska, D. e Olszowy, M. 2012. On practical problems in estimation of antioxidant activity of compounds by DPPH method (Problems in estimation of antioxidant activity). *Food Chem*. 131:1037-1043.

De Biase, S. G., Fernandes, S. F. C., Gianini, R. J. e Duarte, J. L. G. 2005. Dieta vegetariana e níveis de colesterol e triglicérides. *Arq. Bras. Cardiol*. 88:35-39.

Elmadfa, I. e Kornsteiner, M. 2009. Fats and Fatty Acid Requirements for Adults. *Ann. Nutr. Metab*. 55:56-75.

Fernandez, M. L. e West, K. L. 2005. Mechanisms by which dietary fatty acids modulate plasma lipids. *J. Nutr*. 135:2075-2078.

Ferreira, A. L. A. e Matsubara, L. S. 1997. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. *Ver. Assoc. Med. Bras*. 43:61-68.

Fletcher, R. J. 2004. Pseudocereals, Overview. In: *Encyclopedia of Grain Science*. C. Wrigley, H. Corke e C. E. Walker (eds.). Academic Press, North Ryde. p. 488-493.

- González-Jiménez, F. E., Beltrán-Orozco, M. C. e Vargas-Martínez, M. G. 2010. The antioxidant capacity and phenolic content of chia's (*Salvia hispanica* L.) integral seed and oil. J. Biotech. Special Abstracts. S315.
- Gorinstein, S., Lojek, A., Ciz, M., Pawelzik, E., Delgado-Licon, E., Medina, O. J., Moreno, M., Salas, I. A. e Goshev, I. 2008. Comparison of composition and antioxidant capacity of some cereals and pseudocereals. Int. J. Food Sci. Technol. 43:629-637.
- Harman, D. 2000. Aging: overview. Annu. New York Acad. Sci. 928, 1.
- Hartman, L. e Lago, R. C. A. 1973. Rapid determination of fatty acid methyl esters from lipids. Lab. Pract., 22:475-477.
- HMSO (1994). 1984. Report on Health and Social Subjects. Department of Health. Nutritional aspects of cardiovascular disease. England, London. 46:37-46.
- Ixtaina, V. Y., Martínez, M. L., Spotorno, V. Mateo, C. M., Maestri, D. M., Diehl, B. W. K., Nolasco, S. M. e Tomás, M. C. 2011a. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. J. Food Comp. Analys. 24:166-174.
- Ixtaina, V. Y., Mattea, F. Cardarelli, D. A., Mattea, M. A., Nolasco, S. M. e Tomás, M. C. 2011b. Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Characterization of Argentinean Chia Seed Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 88:289-298.
- Jahaniaval, F., Kakuda, Y. and Marcone, M. F. 2000. Fatty Acid and Triacylglycerol Compositions of Seed Oils of Five *Amaranthus* Accessions and Their Comparison to Other Oils. J. Am. Oil. Chem. Soc. 77:847-852.
- Jamboonsri, W., Phillips, T. D., Geneve, R. L., Cahill, J. P., Hildebrand, D. F. 2011. Extending the range of an ancient crop, *Salvia hispanica* L. – a new ω 3 source. Genetic Resources and Crop Evolution. Vol. 58.

- James, L. E. A. 2009. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): Composition, Chemistry, Nutritional and Functional Properties. In: *Advances in Food and Nutrition Research*, v.58. S. Taylor (ed.). Academic Press, Burlington. p. 1-32.
- James, M. J., Gibson, R. A. e Cleland, L. G. 2000. Dietary polyunsaturated fatty acids and inflammatory mediator production. *Am. J. Clin. Nutr.* 72:343S-348S.
- Jiménez, F. E. G., Beltrán-Orozco, M. C. e Martínez, M. G. V. 2010. The antioxidant capacity and phenolic content of chia's (*Salvia hispánica* L.) integral seed and oil. *J. Biotechnol. Special Abstracts*.
- Joseph, J. D. e Ackman, R. G. 1992. Capillary column gas chromatography method for analysis of encapsulated fish oil and fish oil ethyl esters: Collaborative study. *J. AOAC Int.* 75:488-506.
- Kauffman, C. S. e Weber, L. E. 1990. Grain Amaranth. In: J. Janick e J. E. Simon (eds.). *Advances in New Crops*. Timber, Portland, OR. p. 127-139.
- Lawrence, G. D. 2010. *The Fats of Life*. Rutgers University Press. p. 3-6; 35-36; 64-65.
- León-Camacho, M., García-González, D. L. and Aparicio, R. 2001. A detailed and comprehensive study of amaranth (*Amaranthus cruentus* L.) oil fatty profile. *Eur. Food Res. Technol.* 213:349-355.
- Lichtenstein, A. H. 2006. Thematic review series: patient-oriented research. Dietary fat, carbohydrate, and protein: effects on plasma lipoprotein patterns. *J. Lipid Res.* 47:1661-1667.
- Lima, E. S. e Couto, R. D. 2006. Estrutura, metabolismo e funções fisiológicas da lipoproteína de alta densidade. *J. Bras. Patol. Med. Lab.* 42:169-178.
- Madhavi, D. L. e Salunkhe, D. K. 1995. Em *Antioxidants*. J. Maga e T. A. Tu Eds. Marcel Dekker, New York. p.89.

- Martin, C. A., Almeida, V. V., Ruiz, M. R., Visentainer, J. E. L., Matsushita, M., Souza, N. E. e Visentainer, J. V. 2006. Ácidos Graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. *Rev. Nutr.* 16:761-770.
- Martirosyan, D. M., Miroshnichenko, L. A., Kulakova, S. N., Pogojeva, A. V. and Zoloedov, V. I. 2007. Amaranth oil application for coronary heart disease and hypertension. *Lipids Health Dis.* 6:1-12.
- Mensink, R. P. e Katan, M. B. 1987. Effect of monounsaturated fatty acids versus complex carbohydrates on high-density lipoproteins in healthy men and women. *Lancet.* 1:122-125.
- Mensink, R. P., Plat, J. e Temme, E. H. M. 2002. Dietary Fats and Coronary Heart Disease. In: *Food Lipids*. C.C. Akoh e D. B. Min (eds.). Marcel Dekker, Inc. New York. p.621-631.
- Mlakar, S. G., Turinek, M., Jakop, M., Bavec, M. e Bavec, F. 2010. Grain amaranth as an alternative and perspective crop in temperate climate. *J. Geogra.*, 5:135-145.
- Monroy-Torres, R., Mancilla-Escobar, M. L., Gallaga-Solórzano, J. C., Medina-Godoy, S. e Santiago-García, E. J. 2008. Proteína Digestibility of Chia Seed *Salvia hispânica L.* *Rev. Sal. Públ. Nutri.* 9:1-9.
- Myers, R. L. 1996. Amaranth: New crop opportunity. In: J. Janick (ed.), *Progress in new crops*. ASHS Press, Alexandria, VA. p. 207-220.
- Nackz, M. e Shahidi, F. 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. *J. Chromatogr. A.* 1054:95-111.
- Ndhlala, A. R., Moyo, M. e Staden, J. V. 2010. Natural Antioxidants: Fascinating or Mythical Biomolecules?. *Molecules.* 15:6905-6930.

- Nsimba, R. Y., Kikuzaki, H. e Konishi, Y. 2008. Antioxidant activity of various extracts and fractions of *Chenopodium quinoa* and *Amaranthus* Spp. Seeds. Food Chem. 106:760-766.
- Olivos-Lugo, B. L., Valdivia-López, M. Á. e Tecante, A. 2010. Thermal and Physicochemical Properties and Nutritional Value of the Protein Fraction of Mexican Chia Seed (*Salvia hispanica* L.). Food Sci. Technol. Int. 16:89-96.
- Pawlosky, R. J., Hibbln, J. R., Lin, Y., Goodson, S., Riggs, P., Sebring, N., Brown, G. L. e Salem, N. 2003. Effects of beef and fish-based diets on the kinetics of n-3 fatty acid metabolism in human subjects. Am. J. Clin. Nutr. 77:565-572.
- Peiretti, P.G. e Gai, F. 2009. Fatty acid and nutritive quality of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds and plant during growth. Anim. Feed Sci. Tech. 148:267-275.
- Pereira, A. L. F., Vidal, T. F. e Constant, P. B. L. 2009. Antioxidantes alimentares: importância química e biológica. J. Braz. Soc. Food Nutr. 34:231-247.
- Queiroz, Y. S., Soares, R. A. M., Capriles, V. D., Torres, E. A. F. S. e Áreas, J. A. G. 2009. Efeito do processamento na atividade antioxidante do grão de amaranto (*Amaranthus cruentus* L. BRS-Alegria). Arch. Lat. Nutr. 59:419-423.
- Ranhotra, G. S., Gelroth, J. A., Glaser, B. K., Lorenz, K. J. and Johnson, D. L. 1993. Composition and Protein Nutritional Quality of Quinoa. Cereal Chem. 70:303-305.
- Reyes-Caudillo, E. Tecante, A. e Valdivia-López, M. A. 2008. Dietary fiber content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. Food Chem. 107:656-663.
- Rice-Evans, C., Miller, N. e Paganga, G. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. Free Rad. Bio. Med. 20:933-956.

- Ruales, J. e Nair, B. M. 1992. Nutritional quality of the protein in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds. *Plant. Foods Hum. Nutr.* 42:1-12.
- Rufino, M. S. M., Pérez-Jiménez, J., Arranz, S., Alves, R. E., Brito, E. S., Oliveira, M. S. P. e Saura-Calixto, F. 2011. Açai (*Euterpe oleraceae*) 'BRS Pará': A tropical fruit source of antioxidant dietary fiber and high antioxidant capacity oil. *Food Res. Int.* 44:2100-2106.
- Ryan, E., Galvin, K., O'Connor, T. P., Maguire, A. R. and O'Brien, N. M. 2007. Phytosterol, Squalene, Tocopherol Content and Fatty Acid Profile of Selected Seeds, Grains, and Legumes. *Plant Foods Hum. Nutr.* 62:85-91.
- Santos, L. P., Morais, D. R., Souza, N. E., Cottica, S. M., Boroski, M. e Visentainer, J. V. 2011. Phenolic compounds and fatty acids in different parts of *Vitis labrusca* and *V. vinifera* grapes. *Food Res. Int.* 44:1414-1418.
- Saunders, R. M. e Becker, R. 1984. Amaranth: a potential food and feed recourse. *Adv. Cereal Sci. Tech.* 6:39.
- Schaefer, E. J.; Lichtenstein, A. H., Lamon-Fava, S., McNamara, J. R. e Ordovas, J. M. 1995. Lipoproteins, nutrition, aging, and atherosclerosis. *Am. J. Clin. Nutr.* 61:726S-740S.
- Shahidi, F. Desilva, C. e Amarowicz, R. 2003. Antioxidant Activity of Extracts of Deffated Seeds of Niger (*Guizotia abyssinica*). *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80:443-450.
- Sharma, O. P. e Bhat, T. K. 2009. DPPH antioxidant assay revisited. *Food Chem.* 113:1202-1205.
- Simopoulos, A. P. 1991. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. *Am. J. Clin. Nutr.* 54:438.

- Singh, R. P., Murthy, K. N. C. e Jayaprakasha, G. K. 2002. Studies on the Antioxidant Activity of Pomegranate (*Punica granatum*) Peel and Seed Extracts Using in Vitro Models. J. Agric. Food Chem. 50:81-86.
- Smith, W. L. 1992. Prostanoid biosynthesis and mechanism of action. Am. J. Ren. Phys. 263:181-191.
- Soares, S. E. 2002. Ácidos fenólicos como antioxidantes Rev. Nutr. 15:71-81.
- Souci, S. W., Fachmann, W. and Kraut, H. 2000. Food Composition and Nutrition Tables. Stuttgart. Wissenschaft Verlags.
- Sousa, C. M. M., Silva, H. R., Vieira-Jr, G. M., Ayres, M. C. C., Costa, C. L. S., Araújo, D. S., Cavalcante, L. C. D., Barros, E. D. S., Araújo, P. B. M., Brandão, M. S. e Chaves, M. H. 2007. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. Quim. Nova. 30:351-355.
- Spehar, C. R., Teixeira, D. L., Cabezas, W. A. R. L. e Erasmo, E. A. L. 2003. Amarantho BRS Alegria: alternativa para diversificar os sistemas de produção. Pesq. Agro. Bras. 38:659-663.
- Spehar, C. R. e Santos, R. L. B. 2002. Quinoa BRS Piabiru: alternativa para diversificar os sistemas de produção de grãos. Pesq. Agro. Bras. 37:889-893.
- Stallknecht, G. F. e Schulz-Schaeffer, J. R. 1993. Amaranth rediscovered. In: J. Janick e J. E. Simon (eds.), New crops. Wiley, New York, p. 211-218.
- Statistica. Statistica 7.0 Software. StatSoft, Tucksá, 2005.
- Sugano, M. e Hirahara, F. 2000. Polyunsaturated fatty acids in the food chain in Japan. Am. J. Clin. Nutr. 71:189S-196S.
- Tapia-Blácido, D. R., Sobral, P. J. A. and Menegalli, F. C. 2010. Potential of *Amaranthus cruentus* BRS Alegria in the production of flour, starch and protein

- concentrate: chemical, thermal and rheological characterization. *J. Sci. Food Agric.* 90:1185-1193.
- Teutonico, R. e Knorr, D. 1984. Amaranth: Composition, properties and applications of a rediscovered food crop. *Food Tech.* 4:49-59.
- Tosco, G. 2004. Os benefícios da “chia” em humanos e animais. *Atual. Ornit.* 119.
- Uauy, R. e Valenzuela, A. 2000. Marine oils: the health benefits of n-3 fatty acids. *Nutrition.* 16:680-684.
- Valencia-Chamorro, S. A. 2004. Quinoa. In: *Encyclopedia of Grain Science.* C. Wrigley, H. Corke e C. E. Walker (eds.). Academic Press, North Ryde. p. 918-925.
- Vilche, C. Gely, M. e Santalla, E. 2003. Physical properties of quinoa seeds. *Biosystems Engineering,* 86:59-65.
- Wood, S. G., Lawson, L.D., Fairbanks, D. J., Robison, L. R. and Andersen, W. R. 1993. Seed Lipid Content and Fatty Acid Composition of Three Quinoa Cultivars. *J. Food Compos. Anal.* 6:41-44.
- Zheng, W. e Wang, S. 2001. Antioxidant activity and phenolic composition in selected herbs. *J. Agric. Food Chem.* 49:5165-5170.
- Zhu, N., Sheng, S., Li, D., Lavoie, E., Karwe, M., Rosen, R. e Chi-Tang Hi, C. 2001. Antioxidative flavonoid glycosides from quinoa seeds (*Chenopodium Quinoa* Willd.). *J. Food Lipids.* 8:37-44.
- Zhu, K. X., Lian, C. X., Guo, X. N., Peng, W. e Zhou, H. M. 2011. Antioxidant activities and total phenolic contents of various extracts from deffated wheat germ. *Food Chem.* 126:1122-1126.