

## I- INTRODUÇÃO

### 1- Localização da zona em estudo

Com este trabalho pretendeu-se caracterizar quimicamente dois frutos silvestres (frutos de *Arbutus unedo* L. e de *Rubus fruticosus* Agg.) que crescem espontaneamente na Serra do Caldeirão, freguesia de Cachopo, no concelho de Tavira, onde foram rerecolhidas as amostras. A caracterização bioquímica dos frutos teve como objectivo valorizá-los, de modo a encontrar na sua composição elementos com interesse nutracêutico. Uma das razões que levou à escolha desta zona geográfica para a realização do estudo foi o facto de a agricultura praticada ser de subsistência, isto é uma actividade cuja produção se destina fundamentalmente à satisfação das necessidades das famílias produtoras. A agricultura de subsistência caracteriza-se pelo uso de técnicas pouco evoluídas, baixo grau de mecanização, fraca utilização de fertilizantes químicos, o que no seu conjunto, justifica o baixo rendimento e a fraca produtividade desta actividade agrícola [Desconhecido (Dicionário de Economia), 2006].

Esta zona apresenta uma elevada desertificação, como se pode constatar pela comparação da população existente no ano 1991 e no ano 2001, verificando-se um crescimento natural negativo (Quadro I), de acordo com informação do Instituto Nacional de Estatística, factor que levou a um crescente abandono da actividade agrícola (Instituto Nacional de Estatística (INE), 2006).

#### *Quadro I.*

#### **Estatísticas demográficas referentes ao ano de 2001 (Territorialgarve, 2006).**

Local	População residente		Taxa de natalidade		Taxa de mortalidade		Taxa cresc. Natural		Crescimento natural	Saldo migratório	Crescimento efectivo
	1991	2001	1991	2001	1991	2001	1991	2001	1991/2001	1991/2001	1991/2001
Cachopo	1420	1026	2,8	2,0	21,1	28,3	-18,3	-26,4	-237	-159	-396

As características da pirâmide etária da freguesia de Cachopo revelam um envelhecimento acentuado, quer na base, quer no topo, com um peso maioritário da população com mais de 65 anos (50 % do total da população), e um peso reduzido da

população com menos de 30 anos. Em 2001, o peso da população inserida neste grupo etário representava 14 % do total da população residente. A população com mais de 65 anos era, no ano de 2001, dez vezes superior à população com menos de 15 anos, como se pode observar no Quadro II (Custódio e Sousa, 2005).

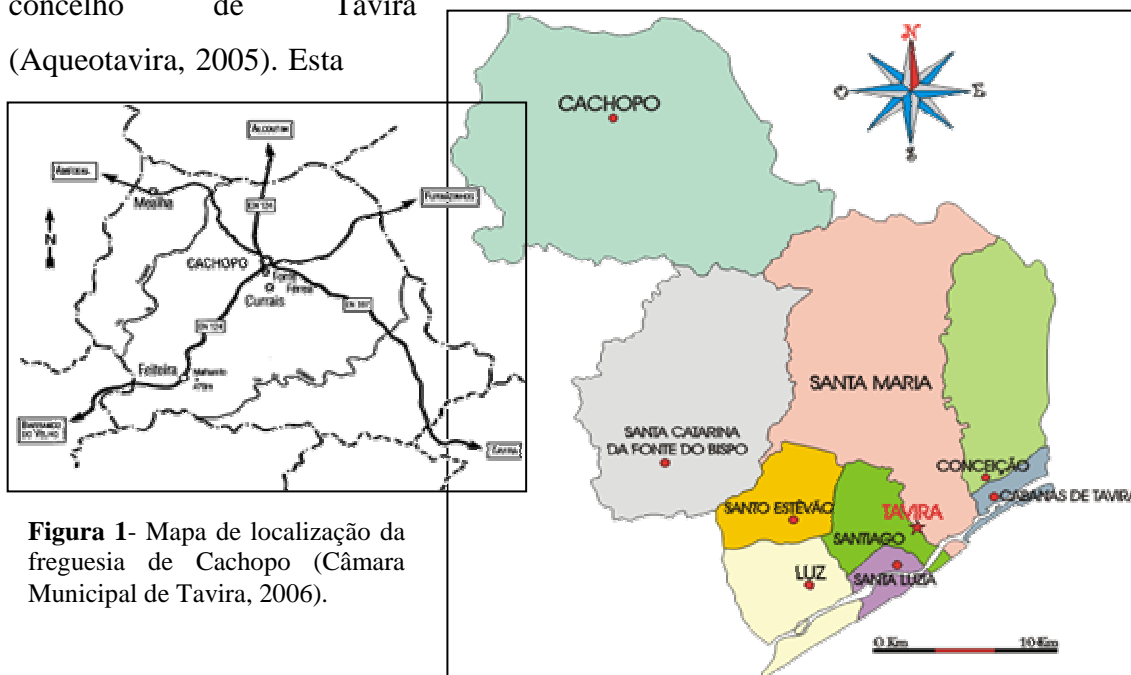
**Quadro II.**

**Estrutura etária da população de Cachopo, referente ao ano de 2001 (Custódio e Sousa, 2005 e INE, 2006).**

	Cachopo (Nº de Indivíduos)		
	Homem /Mulher	Homem	Mulher
0 a 14 anos	50	27	23
15 a 30 anos	97	56	41
31 a 45 anos	88	42	46
46 a 64 anos	273	128	145
65 ou mais anos	518	261	257
<b>Total</b>	<b>1026</b>	<b>514</b>	<b>512</b>

## 1.1- Cachopo

A freguesia de Cachopo localiza-se na Serra do Caldeirão, sendo a mais setentrional do concelho de Tavira (Aqueotavira, 2005). Esta



**Figura 1-** Mapa de localização da freguesia de Cachopo (Câmara Municipal de Tavira, 2006).

freguesia tem uma área de 197,56 km<sup>2</sup>, com 1024 habitantes (de acordo com os Censos de 2001), sendo a densidade populacional de 5,2 hab/km<sup>2</sup> (Câmara Municipal de Tavira, 2006 e INE, 2006).

Cachopo localiza-se em plena Serra do Caldeirão possuindo todas as características das regiões rurais mais deprimidas, de que é prova o envelhecimento crescente da população residente (Quadro I). As condicionantes geográficas marcaram a situação e a evolução sócio-económica da região, cujos traços mais evidentes assentam nos seguintes aspectos económicos:

- predominância da actividade agrícola de baixo rendimento (auto-consumo);
- solos de baixa capacidade agrícola;
- reduzida dimensão das explorações;
- população activa bastante envelhecida e com níveis de instrução baixos;
- inexistência de uma economia estruturada;
- situação de sub-emprego e emprego precário;
- ausência de circuitos de comercialização para os produtos locais.

Entre os aspectos sociais destaca-se:

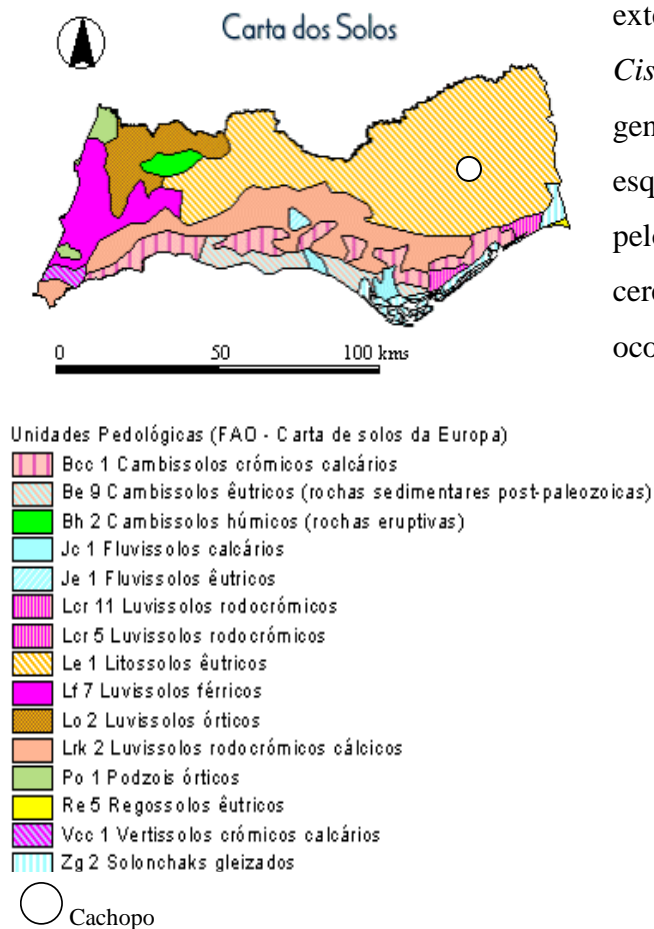
- a difícil acessibilidade relativamente aos centros de decisão nacionais e regionais;

- o decréscimo acentuado da população, que provoca uma densidade populacional muito baixa e um envelhecimento generalizado dos residentes;
- níveis de desenvolvimento sócio cultural muito baixos, associados a uma elevada taxa de analfabetismo;
- carências de infra-estruturas básicas e de equipamentos sociais (Associação “*In Loco*”, 2006).

A agricultura, nas suas vertentes agro-pecuária e silvo-pastoril, é um recurso fundamental que requer uma acção planeada e programada, adaptada às condições ecológicas da zona e às exigências da vida contemporânea de modo a torná-la sustentável económica, ecológica e socialmente. A freguesia de Cachopo é uma zona predominantemente agro-florestal, destacando-se, no sector secundário, a construção civil e pequenas unidades industriais de carácter artesanal, inseridas no ramo da “alimentação e bebidas”, que transformam matérias-primas de origem agrícola, como a amêndoa, o azeite, o mel, o queijo, o medronho, a carne e os cereais (Associação “*In Loco*”, 2006). Esta freguesia localiza-se num extenso maciço montanhoso de formas suaves e arredondadas de xisto-grauváquico (Figura 2), onde nascem diversos cursos de água e cuja vegetação predominante é *Rubus fruticosus* Agg., vulgarmente chamada de “silva”. Extensos sobreirais cobrem os montes que apresentam, nos enclaves mais preservados e húmidos (umbrias), matagais arborescentes complexos e evoluídos, com medronhais e urzais e nas encostas mais soalheiras, matos de tipologia diversa mas mais simplificados, com predominância de estevais. Nas umbrias melhor preservadas ocorrem bosques e pré-bosques de sobreiro, acompanhados de carvalho- cerquinho (Fabião, 1996).

Nas áreas com relevo mais suave surgem pequenas manchas agrícolas, essencialmente de subsistência, localizadas sobretudo nos extremos orientais e ocidentais (Associação “*In Loco*”, 2006). A serra do Caldeirão apresenta uma natureza geológica xisto-grauváquica, de formas arredondadas, resultante da deformação do Maciço Hespérico (ICN, 2006 e INE, 2006).

O coberto vegetal actual é, em larga medida, resultado do abandono gradual da cultura de cereais, a partir da década de 60, verificando-se diferentes etapas de recuperação da vegetação e, conseqüentemente, dos solos.



**Figura 2-** Carta de solos da região do Algarve (CCDR, 2006).

arbóreos de *Arbutus unedo* (medronheiro), *Cistus populifolius* (esteva) e *Erica arborea* (urze-branca) (Instituto de Conservação da Natureza (ICN), 2006).

Nas zonas baixas junto aos cursos de água a vegetação predominante é composta por canaviais e pequenos bosques dos quais fazem parte *Rubus fruticosus* Agg, vulgarmente chamada de “silva”, que protege as zonas ribeirinhas da erosão provocada pelas águas da chuva (ICN, 2006).

A vegetação actual caracteriza-se por extensas áreas de matos dominados por *Cistus ladanifer* (esteva) que ocupam, na generalidade dos casos, solos esqueléticos, resultantes da degradação pelo seu uso intensivo para produção de cereais. Salienta-se, no entanto, a ocorrência de manchas extensas de

montados de sobreiro, os quais, em muitos locais, evoluíram já para formações florestais complexas, adquirindo algumas semelhanças com as florestas de sobreiros, devido à ausência de pastorícia ou de actividades agrícolas em subcoberto. Nestes locais, a vegetação de subcoberto apresenta uma diversidade apreciável, sendo particularmente abundantes exemplares arbóreos ou sub-

## 1.2- Desertificação e sustentabilidade

Como já foi anteriormente referido, a zona onde foi realizado o estudo encontra-se desertificada, sendo aí praticada uma agricultura de subsistência pelo que a floresta tem, cada vez mais, um papel importante na economia da região (Fabião, 1996; Associação “*In Loco*”, 2006).

A floresta tem outras utilidades que não podem ser esquecidas, já que acrescentam valor económico à zona onde se situa. Esta apresenta utilidades indirectas que resultam da sua presença num determinado local, independentemente de se destinar ou não a ser explorada. De uma forma geral, a presença da floresta contribui para:

- segurar o solo, evitando a erosão das encostas;
- proteger da acção dos ventos as áreas circundantes;
- filtrar da atmosfera agentes poluidores;
- modificar o regime de águas, geralmente favorecendo a infiltração e a evapotranspiração, em prejuízo do escoamento à superfície do solo (Fabião, 1996).

Em relação às utilidades directas, estas são traduzidas em objectivos de produção e de bens com valor económico. Os produtos florestais clássicos são o lenho, as cascas (ex: cortiça), a resina e os frutos florestais (ex: medronho). Em muitas situações, os povoamentos florestais podem produzir simultaneamente mais do que um destes produtos, além de fornecerem boas condições de refúgio para a caça, abrigarem uma vegetação rasteira responsável pela produção de pequenas bagas (ex: amoras pretas) e utilizada na alimentação do gado (Fabião, 1996).

De forma a garantir a sustentabilidade daqueles que ainda querem continuar na freguesia de Cachopo, é necessário criar alternativas que permitam não só a subsistência da população como também a preservação dos recursos existentes. Actualmente assiste-se a uma reflorestação da zona sem respeitar a flora natural desta. Assim, a flora tradicional (alfarrobeira, oliveira, figueira, amendoeira, sobreiro e medronheiro, entre outros) tem sido substituída por espécies como o pinheiro e o eucalipto que pouco têm a ver com a região. Numa zona de secas extremas durante o Verão, os incêndios trazem consequências drásticas como o desaparecimento de flora e fauna naturais, acompanhado de erosão e, conseqüentemente, o aparecimento de zonas quase desérticas. O pinheiro e o eucalipto são árvores altamente inflamáveis e sem capacidade de regeneração após os incêndios (Konstantinidis *et al.*, 2006).

Na região de Cachopo, situada no Mediterrâneo, o fogo é um factor importante, como foi descrito anteriormente, pois determina o tipo de ecossistema e a distribuição das espécies. Das espécies existentes na região do Mediterrâneo são poucas as que possuem dinâmicas de regeneração e taxas de crescimento elevadas nas zonas que sofreram incêndios. Nesta zona é comum encontrar espécies como o medronheiro e o sobreiro que após algum tempo a seguir aos incêndios (dias, meses) regeneram quase na sua totalidade, cobrindo totalmente a Serra e impedindo, deste modo, a erosão. Estas espécies tornam-se dominantes na região ardida, devido à sua capacidade de regeneração (Konstantinidis *et al.*, 2006). Toda esta problemática tem sido esquecida pelos que têm poder para a reverter, de modo a valorizar os recursos aí existentes (Varenes, 2003).

A alternativa de outras culturas de regadio levanta alguns problemas, pois de acordo com estudos realizados, a distribuição irregular da precipitação na maioria dos países do sul da Europa e as crescentes pressões decorrentes da intensa procura de água nos períodos de Verão, quer para irrigação quer para a ocupação turística, sobretudo nas zonas costeiras, fazem prever a médio e longo prazo, a ocorrência de problemas de escassez de água, tornando difícil a viabilidade de culturas de regadio (Silva *et al.*, 1998).

## 2 – Importância dos frutos de *Arbutus unedo* L. e de *Rubus fruticosus* Agg.

### 2.1- Medronheiro (*Arbutus unedo* L.)

O medronheiro (*Arbutus unedo* L.) é um arbusto ou pequena árvore de folha perene que pertence à família *Ericaceae* (Alarcão -E- Silva *et al.*, 2000; Ayaz *et al.*, 2000; Soufleros *et al.*; 2004; Özcan e Haciseferoğullari, 2007). É particularmente conhecido em Portugal

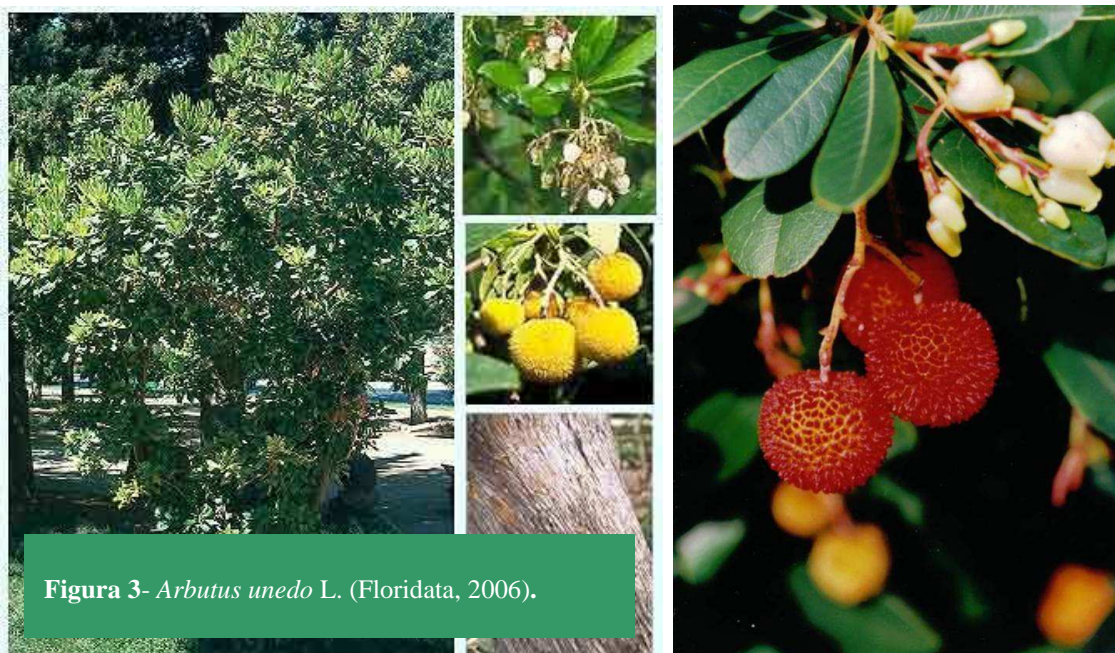


Figura 3- *Arbutus unedo* L. (Floridata, 2006).

e noutros países do Mediterrâneo pela aguardente de medronho preparada a partir dos seus frutos (Soufleros *et al.*, 2004 e Cavaco *et al.*, 2007). Distribui-se por uma vasta área na bacia mediterrânica, excepto na orla costeira do Sudoeste de Espanha e na área que vai desde Tunis até ao Sul da Turquia. A sua área de distribuição inclui também todo o território de Portugal continental, o Norte de Espanha, as regiões das Landes, da Bretanha em França e a zona ocidental da Irlanda (Alarcão -E- Silva *et al.* 2000, Ayaz *et al.*, 2000 e Özcan e Haciseferoğullari, 2007).

Em Portugal, as maiores manchas situam-se nas Serras de Monchique e do Caldeirão. É um arbusto ou árvore de pequena dimensão, podendo atingir os 10 a 12 m de altura, ainda que usualmente não ultrapasse os 3 m. O tronco possui um ritidoma (casca) pardo-avermelhado ou pardo-acinzentado, delgado, gretado, muito escamoso. A sua copa tem uma forma oval com ramos grossos. As folhas são persistentes (existem folhas na copa durante todo o ano), grandes (medem 4 a 11 cm), com pecíolo curto, alternadas, lustrosas e verde-escuras na página superior e mais claras na página inferior, serrilhadas



**Figura 4 e 5**– Flor de *Arbutus unedo* L. (Fabião,1996).



ou subinteiras (Figura 3) (Soufleros *et al.*, 2004). As flores são pequenas, com um cálice curto e corola gamopetala, urceolada, esverdeadas, reunidas em cachos (ramalhetes) compostos, terminais e pendentes, como podemos observar na Figura 4 e 5 (Özcan e Haciseferoğullari, 2007).

Os frutos são baciformes, globosos, granulosos ou eriçados na superfície, medem entre 1 a 1,7 mm, de cor avermelhada quando maduros, com sementes pequenas, angulares e de cor castanha (Figura 6) (Soufleros *et al.*, 2004).



**Figura 6**- Fruto de *Arbutus unedo* L..

Esta planta tem várias utilizações, das quais se destacam a alimentação (fruto comestível antes da fermentação), a indústria artesanal (fabrico de aguardente por fermentação do fruto e destilação), a medicina (produto medicinal antiséptico, antinefrítico) e a ornamentação (Kivçak e Mert, 2001).

No Sul da Califórnia o medronheiro é muito utilizado em jardins, pois consegue sobreviver em zonas com

Verões e/ou Invernos muito rigorosos. Suporta bem a seca, conseguindo manter-se em regiões quase desérticas (Konstantinidis *et al.*, 2006).

A propagação do medronheiro pode ser seminal e/ou vegetativa. A propagação seminal faz-se por sementes, que são recolhidas entre Novembro e Dezembro quando os frutos estão maduros. A germinação das sementes do medronheiro é muito lenta e a propagação seminal não garante a preservação das características da árvore de onde provém (planta mãe), embora permita obter rapidamente um grande número de plantas a baixo custo. A propagação vegetativa permite evitar a variabilidade genotípica da propagação seminal com custos mais elevados. Este tipo de propagação vegetativa pode ser feita por estacaria caulinar e/ou micropropagação ou cultura *in vitro*. No processo de micropropagação a taxa de multiplicação obtida é baixa (Mendes e Gonçalves, 1997).

Durante as campanhas do trigo, a partir de 1940 até à década de 80, o medronheiro, na Serra do Caldeirão, foi dizimado, sobrevivendo apenas nas zonas de maiores declives, nas quais os agricultores não conseguiam cultivar cereais. O sistema de agricultura praticado nesta época, provocou modificações profundas com impacto nas paisagens agrária e vegetal. As terras mais pobres eram cultivadas com a rotação cereal – pousio. Nas décadas de 40 a 60, as terras arroteadas por altura da campanha do trigo foram progressivamente abandonadas. O abandono das terras de cereal mais pobres está directamente correlacionado com um abaixamento dos preços dos cereais e com uma redução do nível de fertilidade dos solos. Por sua vez, a redução da fertilidade deveu-se à acentuada redução da matéria orgânica e à erosão resultante do cultivo em parcelas muito inclinadas. Para isso contribuíram rotações incorrectas e mobilizações inadequadas (Plano de Desenvolvimento Rural, 2002).

Após o abandono da produção de cereais e a partir dos anos oitenta, com aparecimento de alguns trabalhos de investigação na área da valorização da aguardente de medronho, o fruto de *Arbutus unedo* L. começou a recuperar terreno e actualmente já existem agricultores a plantá-lo, pois este é uma mais valia para a actividade agrícola de baixos recursos (Galego, 1995).

### 2.1.1- Composição nutricional do fruto de *Arbutus unedo* L.

O fruto de *Arbutus unedo* L. possui na sua composição nutricional essencialmente água, açúcares, alguns ácidos e minerais (Quadro III). A sua composição varia de acordo com os diferentes estados de maturação, como se pode observar no Quadro IV (Alarcão -E-Silva *et al.*, 2000).

#### Quadro III.

##### Aspectos gerais da composição nutricional do fruto de *Arbutus unedo* L.

(Alarcão -E- Silva *et al.*, Ayaz *et al.*, 2000, e Özcan e Haciseferoğullari, 2007)

Compostos	Valores
Teor de humidade (%)	<b>53,72 ± 2,10</b>
pH	<b>4,60 ± 0,10</b>
Proteína (%)	<b>3,36 ± 0,12</b>
Cinzas (%)	<b>2,82 ± 0,12</b>
Acidez (%)	<b>0,4 ± 0,10</b>
Frutose (%)	<b>27,8 ± 0,32</b>
Glucose (%)	<b>21,5 ± 0,18</b>
Sacarose (%)	<b>1,80 ± 0,02</b>
Maltose (%)	<b>1,11 ± 0,32</b>
Açúcares totais (%)	<b>52,21</b>
Ácido fumárico (%)	<b>1,94 ± 0,07</b>
Ácido láctico (%)	<b>0,49 ± 0,03</b>
Ácido málico (%)	<b>0,84 ± 0,06</b>
Ácido gálico (%)	<b>10,7 ± 0,04</b>
Potássio (mg/kg)	<b>14909,08 ± 1687</b>
Sódio (mg/kg)	<b>701,26 ± 80</b>
Magnésio (mg/kg)	<b>1315,57 ± 129,19</b>
Cálcio (mg/kg)	<b>4959,02 ± 150</b>

*Quadro IV.*

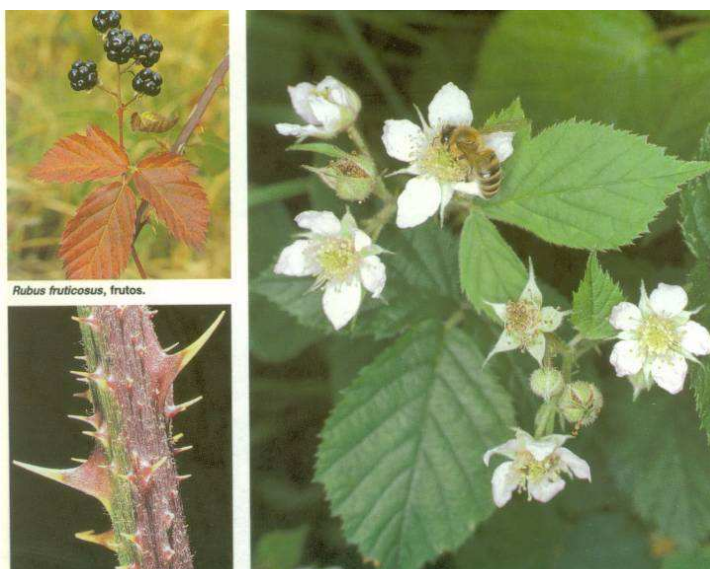
**Características do fruto de *Arbutus unedo* L. de acordo com os diferentes graus de maturação (Alarcão -e- Silva *et al.*, 2000).**

		Fruto verde	Fruto maduro
Cor	L*	81,75	59,82
	a*	-4,40	18,75
	b*	36,49	38,11
	C*	36,49	42,47
	h°	96,87	63,80
Açúcares (%)	Frutose	<b>2,33 ± 0,04</b>	<b>20,08 ± 0,20</b>
	Glucose	<b>3,95 ± 0,23</b>	<b>12,5 ± 0,3</b>
	Sacarose	<b>8,77 ± 0,06</b>	<b>8,68 ± 0,03</b>
Ácido L- málico (g/100 g)		<b>1,95 ± 0,16</b>	<b>2,63 ± 0,23</b>
Ácido quínico (g/100 g)		<b>7,35 ± 0,16</b>	<b>5,99 ± 0,05</b>
Ácido fumárico (g/100 g)		-	-
Niacina (mg/100 g)		<b>4,90 ± 1,70</b>	<b>9,10 ± 0,60</b>
Ácido ascórbico (mg/100 g)		<b>542 ± 11</b>	<b>346 ± 7</b>
β- caroteno (mg/100 g)		<b>38,1 ± 0,37</b>	<b>70,9 ± 5,20</b>
Fenóis totais (g/100 g)		<b>15,5 ± 0,60</b>	<b>14,6 ± 0,90</b>
Taninos (g/100 g)		<b>3,13 ± 0,06</b>	<b>1,75 ± 0,02</b>
Antocianinas (g/100 g)		<b>0,25 ± 0,02</b>	<b>1,01 ± 0,01</b>

## 2.2- Amoreira selvagem (*Rubus fruticosus* Agg.)

O género *Rubus* (família *Rosaceae*) compreende aproximadamente 300 espécies altamente heterozigóticas e também híbridas, cuja origem não se encontra totalmente esclarecida. Das espécies de maior interesse agronómico deste género, destacam-se *Rubus idaeus* (framboesa) e *Rubus fruticosus* (amora preta). Este género apresenta características de adaptação climática ampla, podendo encontrar-se cultivares com baixa exigência em horas de frio (100 horas < 7,2° C, e.g.), até cultivares que exigem 1000 horas de frio para a quebra da dormência das sementes.

A framboesa e a amora preta são espécies arbustivas da família *Rosaceae*, com ramos



**Figura 7-** Aspecto geral do caule, folhas, flor e fruto de *Rubus fruticosus* Agg. (Kremer, 2005).

castanhos e erectos, cobertos de pequenos espinhos. As folhas são verdes e brilhantes na página superior e as flores brancas (Figura 7). Os cachos lassos de flores brancas formam-se na axila das folhas de ramos do ano precedente; estes morrem no fim da vegetação. As amoras silvestres são o fruto (pseudobaga) de arbustos (amoreira silvestre)

vulgarmente designados como silvas. As plantas crescem até 3 metros. São muitos os tipos do que é vulgarmente designado como "amora", incluindo muitos cultivares híbridos, com mais de duas espécies ancestrais. Por vezes, os termos são usados em inglês, com a terminação "berry", já que em português existe uma certa confusão na atribuição de uma designação a estas espécies (Groves *et al.*, 1997).

A cultivar “*Marionberry*” nasceu do cruzamento entre a amora tipo “*Olallieberry*” e o tipo “*Chehalem*”, de modo a conjugar as qualidades organolépticas dos dois tipos de fruta. A “*Olallieberry*”, por sua vez, resulta do cruzamento das amoras-framboesas com

“youngberry” (que, por sua vez, resulta do cruzamento de amoras pretas com amoras silvestres) (Groves *et al.*,1997).

A amoreira silvestre é composta por longos caules curvos, com espinhos curtos, levemente encurvados e aguçados (Figura 7). Quando os caules tocam no chão adquirem frequentemente raízes laterais, dando origem a um novo pé de silva tornando-se uma espécie invasora persistente, colonizando vastas áreas por longos períodos. Toleram facilmente solos pobres, sendo uma das primeiras plantas a colonizar baldios e terrenos de construção abandonados. As folhas têm pecíolos espinhosos, tri-pentados, com folíolos elípticos ovulados, estas são palmadas, em trifólio (o limbo está dividido em três, ainda que se encontrem também divididas em cinco). As flores brancas ou rosadas, florescem de Maio a Agosto (no hemisfério norte), dando, após a frutificação, as amoras de uma cor vermelha e, depois, negra. As flores com inflorescências paniculares situadas nos terminais dos ramos secundários possuem pétalas brancas e



**Figura 8-** Terminais dos ramos rosadas de *Rubus fruticosus* Agg. com numerosos estames.

verde rosadas, com numerosos estames (Figura 8). O fruto negro azulado desprende-se do caule junto com a axila floral, como se pode ver na Figura 9 e 10. As folhas e os frutos desta planta são utilizados na medicina tradicional para tratar diarreias, erupções cutâneas, estomatites e faringites (Kremer *et al.*, 1999).

*Rubus fruticosus* é considerada uma espécie infestante, sendo por isso destruída já que o seu fruto não tinha qualquer valor no mercado até há poucos anos. A maioria dos estudos realizados com esta planta têm sido

no sentido de descobrir a melhor forma de a eliminar (Dixon *et al.*, 2006).

Este tipo de arbustos encontra-se com muita frequência associado à vegetação das zonas ribeirinhas (canaviais, caniços), impedindo a erosão destas e preservando a flora aí existente (Groves *et al.*, 1997).



**Figura 9 e 10** – Fruto de *Rubus fruticosus* Agg. (Kremer, 1999).



### **3 – Aspectos gerais da composição nutricional dos frutos. Importância de determinados nutrientes presentes nos frutos**

#### **3.1- Minerais**

Os minerais desempenham diversos papéis essenciais, tanto na sua forma iónica em solução nos fluidos corporais como enquanto constituintes de compostos essenciais. O balanço dos iões minerais nos fluidos corporais regula o metabolismo de diversas enzimas, mantém o equilíbrio ácido - base e a pressão osmótica, facilita a transferência na membrana de compostos essenciais, mantém a tonicidade muscular e nervosa, e em alguns casos, os iões minerais fazem parte dos elementos constituintes dos tecidos do organismo (Mahan *et al.*, 2000).

Como constituintes dos alimentos, os minerais participam no sabor, activam ou inibem as enzimas e outras reacções que influem na textura dos alimentos.

Os minerais são os constituintes que aparecem nas cinzas dos tecidos de animais e plantas após a sua carbonização dividem-se em: macro elementos; micro elementos e ultra micro elementos.

Do grupo dos macroelementos fazem parte o sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), cloro (Cl), o fósforo (P) e o enxofre (S). Estes elementos são essenciais ao Homem e devem ser consumidos em quantidades superiores a 50 mg por dia (Belitz, 1999).

Os microelementos ferro (Fe), iodo (I), flúor (F), zinco (Zn), selénio (Se), cobre (Cu), manganés (Mn), crómio (Cr), molibdato (Mo), cobalto (Co) e o níquel (Ni) devem ser consumidos em concentrações inferiores a 50 mg por dia. Para os ultra micro elementos, como o alumínio (Al), bário (Ba), o silício (Si) entre outros, existem estudos realizados em animais que demonstram que a sua presença é vital para o organismo. O cálcio e o fósforo fazem parte da constituição dos ossos e dentes; têm função de reguladores orgânicos que controlam os impulsos nervosos, são utilizados na actividade muscular e o no balanço ácido- base do organismo, como componentes ou activadores /reguladores de muitas enzimas (Belitz *et al.*, 1999).

Cada mineral é requerido em quantidades específicas, numa faixa que varia de microgramas a gramas por dia. Teoricamente, todos os alimentos deveriam conter sais minerais, mas a industrialização e outros métodos modernos de produção de alimentos podem eliminá-los (Mahan, 2000)

Em muitos alimentos, o conteúdo em minerais depende de factores genéticos, factores climáticos, procedimentos agrícolas, composição do solo, práticas e época de colheitas, conjuntamente com outros factores. Como constituintes dos alimentos, os minerais participam no sabor, activam ou inibem as enzimas e outras reacções que influem na textura dos alimentos. Os minerais classificam-se em macrominerais (necessários em quantidades de 100 mg ou mais por dia) que são: cálcio, fósforo, sódio, potássio, cloro, magnésio e enxofre, microminerais (necessários em pequenas quantidades - miligramas ou microgramas por dia) que são: ferro, cobre, cobalto, zinco, manganês, iodo, molibdênio, selênio, flúor e cromo. Há ainda outros minerais que são tóxicos como chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio, bário, estrôncio, alumínio, lítio, berílio e rubídio (Belitz *et al.*, 1999).

### 3.2- Hidratos de carbono

Os hidratos de carbono são os compostos orgânicos mais abundantes na terra. Estes são os principais compostos envolvidos no metabolismo dos animais e plantas. Os hidratos de carbono, também designados por glúcidos ou açúcares, constituem a principal fonte de energia para os seres vivos e têm outras funções importantes:

- são a melhor fonte de energia para as células, proporcionam a energia química necessária para as funções corporais, exercício físico, manutenção da temperatura, digestão e assimilação de nutrientes, entre outras;

- fazem parte dos ácidos nucleicos (DNA e RNA);

- fazem parte das membranas celulares (Dekker *et al.*, 1985)

Os hidratos de carbono são moléculas constituídas por carbono (C), hidrogénio (H) e oxigénio (O) na proporção de 1:2:1, daí a designação "hidratos de carbono". A sua fórmula geral poderá ser indicada como  $(CH_2O)_n$ . Na sua forma mais simples, os monossacáridos ou oses, são aldeídos ou cetonas polihidroxilados. A sua diversidade resulta da riqueza de isómeros que existem, do tipo e grau de polimerização, e do tipo de ligação a outros tipos de moléculas (Deckker *et al.*, 1985 e Zubay, 1996).

Os monossacáridos cíclicos, em solução aquosa, existem em equilíbrio com a sua forma aberta, embora esta exista em concentrações relativamente baixas. Estes aldeídos e hidroxicetonas não cíclicas podem ser oxidados, reduzindo iões metálicos como o ião

cobre em solução, formando um precipitado. Por esta razão, designam-se açúcares redutores (Mckee, 1999).

Existem dissacáridos redutores e não redutores: a sacarose é um dissacárido composto pela condensação de dois monossacáridos ou oses (a glucose e a frutose). Não é um açúcar redutor porque a ligação é feita entre os dois carbonos que contêm o grupo carbonilo (aldeído ou cetona), de modo que não há nenhuma extremidade redutora livre. A lactose e a maltose são dissacáridos redutores. Em ambos os casos, a ligação entre as duas oses é feita de modo a deixar uma extremidade redutora livre na segunda unidade.

Os polissacáridos são menos solúveis em água do que os monossacáridos (Mckee, 1999).

O hidratos de carbono solúveis fazem parte dos frutos assegurando a qualidade comercial dos frutos, já que os consumidores preferem frutos mais doces (Ko *et al.*, 1998 e Bernárdez *et al.*, 2003)

### 3.3- Pigmentos vegetais

A cor dos frutos e vegetais está associada à presença de pigmentos com estrutura química e coloração diferentes. As plantas são caracterizadas especialmente pela presença de clorofilas que têm um papel crucial na actividade fotossintética. Outro tipo de pigmentação, que não a verde, cria um contraste importante para a atracção de animais responsáveis pela polinização aumentando assim a dispersão do pólen, para além de trazer benefícios para a saúde dos consumidores. Uma dieta rica em frutas e vegetais está associada à redução do risco do stress oxidativo, prevenindo o risco de várias doenças como o cancro, doenças cardiovasculares e doenças neurodegenerativas (Stintzing e Carle, 2004 e Seeram *et al.*, 2005).

Nas frutas e vegetais podem encontrar-se diferentes grupos de pigmentos, como alfa e beta caroteno, licopeno, xantofilas (cantaxantina e zeaxantina) e cianidinas (antocianinas) (Stintzing e Carle, 2004).

Os carotenos são pigmentos orgânicos encontrados nas plantas e microrganismos, como algas e fungos. São essenciais para a vida e nenhum animal pode sintetizá-los, por isso devem ser ingeridos na dieta. Quimicamente são membros da família dos terpenóides, e são formados por 40 átomos de carbono. São um tipo de molécula de estrutura

isoprenóide, ou seja, com um número variável de duplas ligações conjugadas, que lhes confere a propriedade de absorver a luz visível em diferentes comprimentos de onda, desde 380 até 500 nm, o que lhes confere cores que vão do amarelo ao vermelho (Stintzing e Carle, 2004 e Seeram *et al.*, 2005).

As xantofilas são carotenóides polares, ligados a diversos grupos oxigenados como hidroxilas ou cetonas. Exemplos de xantofilas são: luteína, zeaxantina, mixol, osciloxantina e aloxantina. Tem-se descrito grandes quantidades de actividades associadas aos carotenóides, principalmente, como agente antioxidante e anticancerígeno (Stintzing e Carle, 2004 e Seeram *et al.*, 2005).

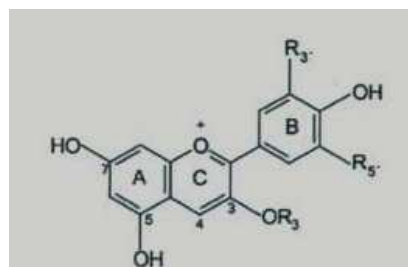
O licopeno é uma substância carotenóide que dá a cor avermelhada ao tomate, melancia, beterraba, pimentão, entre outros alimentos. É um antioxidante que, quando absorvido pelo organismo, ajuda a impedir e reparar os danos às células causados pelos radicais livres. Os radicais livres são produzidos durante funções, como respiração e actividade física, embora a sua formação seja acelerada pela poluição do ar e pelo stress. São altamente reactivos e, se não controlados, podem danificar as moléculas importantes das células saudáveis do corpo humano. Isso pode contribuir para o desenvolvimento de várias doenças, como cancro e doenças cardiovasculares. Assim como o beta- caroteno, o licopeno é transportado no sangue humano por meio de lipoproteínas, principalmente a lipoproteína de baixa densidade (LDL). A principal função da LDL é fornecer colesterol para as células do corpo e, ao fazer isso, também fornece licopeno e beta-caroteno. Os maiores níveis de licopeno e beta- caroteno são encontrados no fígado (principal local de armazenamento) (Stintzing e Carle, 2004 e Seeram *et al.*, 2005)

A cantaxantina é um pigmento que é utilizado frequentemente na alimentação. Este pigmento dá uma cor avermelhada aos alimentos. A zeaxantina é uma substância responsável pela cor de peixes, aves, flores e alimentos. É encontrada predominantemente nos vegetais amarelos, alaranjados, vermelhos e verdes, tais como nectarina, laranja, mamão, pêssigo, brócolos, couve de bruxelas, repolho, couve-flor, ervilha, milho, rúcula, entre outros (Stintzing e Carle, 2004)

A luteína ou lipocromo, de tonalidade amarelo-limão, é um carotenóide que está presente em alguns vegetais como espinafre, couve-flor, ervilha, brócolos e em alguns frutos como laranja, mamão, pêssigo e kiwi. É um dos responsáveis pela pigmentação desses mesmos vegetais. É o principal antioxidante presente nas membranas oculares (retina) (Stintzing e Carle, 2004 e Seeram *et al.*, 2005)

### 3.3.1- Antocianinas

As antocianinas ou antocianidinas (Figura 11) (do grego anthos: flor ; kyanéos/cyan: azul) pertencem ao grupo dos bioflavonóides. São pigmentos roxo-azul que protegem as plantas, as flores e os frutos contra a luz ultravioleta (UV) e evitam a produção de radicais livres. São encontrados em muitas frutas escuras como as framboesas azuis e negras, amoras, cerejas, uvas azuis e negras, entre outros. As antocianinas são importantes na prevenção da degeneração das células dos mamíferos (Seeram *et al.*, 2005).



**Figura 11** – Estrutura básica de uma antocianina (Stintzing e Carle, 2004).

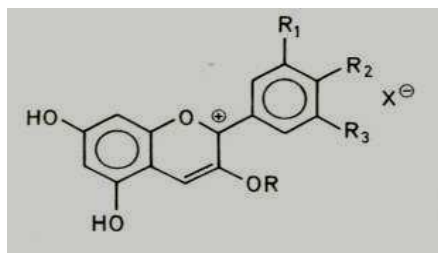
#### Quadro V.

**Estrutura básica de algumas antocianinas** (Stintzing e Carle, 2004).

Antocianina	R <sub>3</sub>	R <sub>3'</sub>	R <sub>5'</sub>
Pelargonidina	H	H	H
Cianidina	H	OH	H
Delfinidina	H	OH	OH
Peonidina	H	OCH <sub>3</sub>	H
Petunidina	H	OCH <sub>3</sub>	OH
Malvidina	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
Pelargonidina 3- glucosido	Glc	H	H
Cianidina 3- glucosido	Glc	OH	H
Delfinidina 3- glucosido	Glc	OH	OH
Peonidina 3- glucosido	Glc	OCH <sub>3</sub>	H
Petunidina 3- glucosido	Glc	OCH <sub>3</sub>	OH
Malvidina 3- glucosido	Glc	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

As cores azul, vermelha e violeta resultam da presença de sais de benzopirila e flavila que ocorrem sob a forma de glicosidos (antocianinas), muito comuns em várias variedades de citrinos e frutos tropicais. Os catiões são vistos como híbridos de ressonância ligados a oxigênio e carbono. Os resíduos de açúcar estão ligados na posição 3 ou 5, são clivados por reacção catalisada na presença de um ácido com a

formação dos aglicones correspondentes, como se pode observar no Quadro V (antocianinas).



**Figura 12** –Híbridos de ressonância (Seeram, 2005).

O aumento da hidrolização resulta numa mudança da cor de vermelho para azul [pelargonidina (vermelho para laranja) → Cianidina (vermelho para violeta) → delphinidina (violeta para azul)]. A formação glicosídica e a metilação resultam numa mudança para vermelho (pelargonidina → pelargonidina 3-glucosido; cianidina → pionidina).

A cor das antocianinas modifica-se de acordo com alterações nos valores de pH. O catião de flavina é estável a valores baixos de pH. Os benefícios para a saúde do consumo de frutas e vegetais são atribuídos à elevada concentração de constituintes fitoquímicos como os compostos fenólicos que contêm um anel aromático ligado a grupos hidroxilo e podem ligar-se a moléculas simples de muitos oligómeros (Seeram *et al*, 2005). Estes ocorrem frequentemente em formas, glicosiladas mais solúveis em água, embora tenham maior peso molecular do que oligómeros que são mais insolúveis. Os compostos fenólicos encontram-se em abundância em frutos de baga com cor, como é o caso da amora silvestre e do medronho. Os frutos de baga são referidos como contendo elevada variedade de compostos fenólicos, incluindo hidroxibenzóico e hidroxicinâmico, derivados de ácidos, antocianinas, taninos condensados (proantocianidinas) e taninos hidrolisáveis.

Os frutos de *Arbutus unedo* L. e de *Rubus fruticosus* Agg. são descritos como tendo propriedades antioxidantes, anti-cancerígenas e anti-inflamatórias (Kivçak e Mert, 2001 e Häkkinen *et al.*, 1999).

As células vivas estão constantemente sujeitas a danos tóxicos resultantes da formação de radicais livres. Estes radicais causam a oxidação das membranas celulares, responsáveis pela ocorrência de diversas doenças e processos degenerativos no organismo humano. O termo antioxidante é utilizado para denominar a função de protecção celular contra os efeitos nefastos dos radicais livres. Alguns nutrientes, naturalmente presentes ou adicionados aos alimentos, possuem propriedades antioxidantes, tais como, as vitaminas C e E, os carotenóides e as antocianinas. A eficiência da função dos antioxidantes derivados da alimentação depende da sua

biodisponibilidade e da ingestão de quantidades adequadas desses nutrientes (Stintzing e Carle, 2004 e Seeram *et al.*, 2005)

#### 4- Fermentação alcoólica

As fermentações são processos bioenergéticos, levados a cabo por microrganismos, subjacentes ao fabrico de bebidas alcoólicas, pão, leites fermentados e outros produtos utilizados na alimentação humana (Walker, 2000).

Na fermentação alcoólica a fonte de energia e dador inicial de electrões é um açúcar e o receptor é o acetaldeído, sendo os produtos finais o etanol e o dióxido de carbono. A glucose é, em geral, o ponto de partida das principais vias de catabolismo celular. Numa primeira fase, a glucose é convertida em ácido pirúvico com a concomitante produção de ATP, numa sequência de reacções químicas catalizadas enzimaticamente, designada por glicólise (via de Emben-Meyerhof- Parnas) (Figura 13) (Walker, 2000).

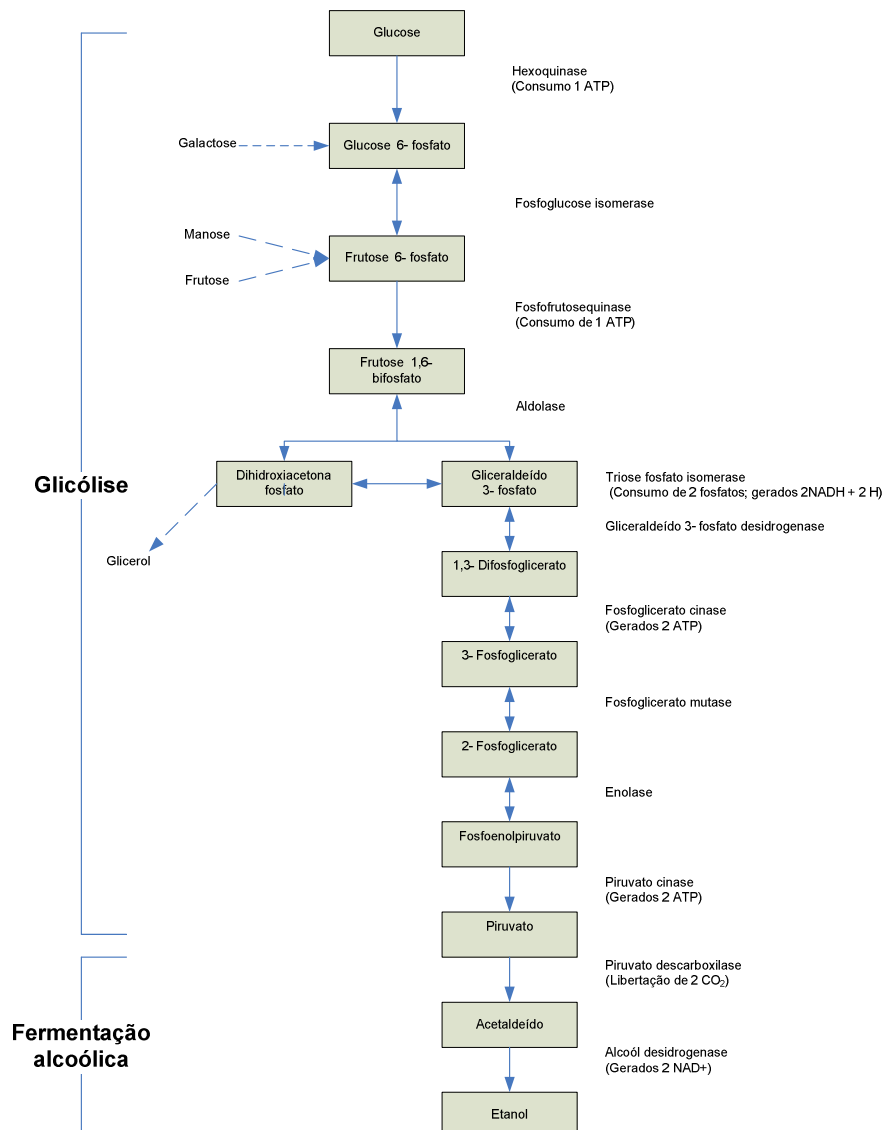


Figura 13 – Glicólise e fermentação alcoólica (Walker, 2000).

A glicólise fornece energia, precursores metabólicos e poder redutor para as vias biossintéticas. Por outro lado, durante a fermentação alcoólica o piruvato é descarboxilado por acção do enzima piruvato descarboxilase a acetaldeído, o qual é reduzido a etanol, numa reacção catalizada pelo enzima álcool desidrogenase. Neste passo, ocorre a reoxidação do coenzima NADH a NAD<sup>+</sup>. A regeneração do coenzima NAD<sup>+</sup> é necessária para a manutenção do balanço redox das células e, sem ela, a glicólise não prosseguiria. Desta forma, os produtos finais mais importantes da fermentação alcoólica são o etanol e o dióxido de carbono. Contudo, o glicerol pode também ser um produto importante desta fermentação, pois a sua produção é uma via alternativa de recuperação do coenzima NAD<sup>+</sup> (Walker, 2000).

Deve salientar-se que são conhecidos outros metabolitos produzidos em pequenas quantidades no decurso da fermentação alcoólica (álcool isoamílico, acetato de etilo, ácidos cítrico e succínico, entre outros). Estas substâncias variam, dependendo das estirpes e das condições de fermentação, sendo muito importantes no desenvolvimento do flavor de bebidas alcoólicas (Walker, 2000).

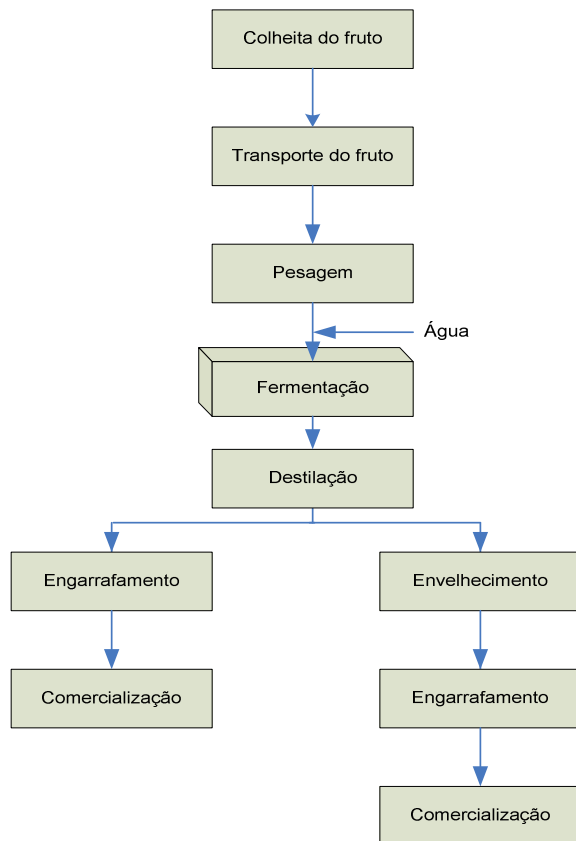
A fermentação alcoólica é levada a cabo por microrganismos que existem no solo, ar, plantas, nas superfícies de frutos e alimentos (Madigan, 1997). As espécies mais comuns associadas a este processo são leveduras sendo a mais conhecida, *Saccharomyces cerevisiae*, devido ao seu papel na produção de pão, vinho e cerveja.

#### **4.1- Fermentação do fruto de *Arbutus unedo* L..**

No sul de Portugal o fruto de *Arbutus unedo* L. quando maduro é fermentado e destilado para produzir aguardente (produto tradicional da região do Algarve). A comercialização da aguardente de medronho, como foi referido anteriormente, representa um rendimento complementar à agricultura de subsistência que se pratica nesta região (Galego, 1995 e Cavaco *et al.*, 2007). Actualmente, produzem-se cerca de 10 000 L de aguardente de medronho por ano, no Algarve (Cavaco *et al.*, 2007).

A fermentação do medronho é realizada de uma forma artesanal, verificando-se que cada produtor recorre a modos de processamento diferentes que resultam em produtos finais (aguardente de medronho) com características diferentes. Desta forma, podem surgir aguardentes de medronho com aromas desagradáveis e excesso de acidez, dependendo da forma como é conduzida a fermentação.

O processamento utilizado na produção da aguardente de medronho tem sido transmitido de geração em geração, podendo considerar-se várias etapas (Figura 14).



**Figura 14** – Processo de produção de aguardente de medronho.

A colheita do fruto é realizada nos meses de Outubro a Dezembro, e consiste na apanha manual do fruto devendo seleccionar-se os frutos maduros, eliminar os frutos verdes, folhas e pendúculos. O transporte do fruto de *Arbutus unedo* L. até à destilaria é feito dentro de sacos de PVC (policloreto de vinilo) próprios para alimentos, de forma a evitar contaminações e perdas de líquidos. Depois de determinada a massa dos frutos, estes são colocados a fermentar dentro de fermentadores de Polivinil cloreto (PVC) próprios para produtos alimentares com capacidade (200 a 250 kg) 3 a 4 vezes superior à do

alambique.

A fermentação é realizada em fermentadores fechados (Figura 15), durante cerca de 30 a 40 dias, dependendo da temperatura ambiente que pode ser controlada com registadores (Figura 15). A fermentação inicia-se de forma natural pela microbiota



**Figura 15** – Fermentador de PVC.

epifítica presente na superfície dos frutos e, provavelmente, na superfície dos equipamentos.

Nas destilarias mais antigas, a destilação é realizada em alambiques de cobre (Figura 16) com aquecimento directo resultante da queima de lenha.

Nas destilarias mais recentes os alambiques são de inox e possuem um banho de parafina. O aquecimento é realizado de forma indirecta recorrendo a energia eléctrica. O destilado obtido tem um grau alcoólico entre os 40 e 50 % etanol (v/v), podendo ser comercializado directamente ou envelhecido em cascos de carvalho, durante alguns anos, de modo a valorizar o produto (Galego, 1995).



**Figura 16** – Alambique de cobre.