

**LÍVIA DE SOUZA SIMÕES**

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE OLEORRESINA DE *Capsicum*  
OBTIDA A PARTIR DE PIMENTAS MALAGUETA (*Capsicum frutescens*) E DEDO-  
DE-MOÇA (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de Magister Scientiae.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2014**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da  
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S593e  
2014

Simões, Lívia de Souza, 1988-  
Extração e caracterização de oleorresina de *Capsicum*  
obtida a partir de pimentas malagueta (*Capsicum*  
*frutescens*) e dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var.  
*pendulum*) / Lívia de Souza Simões. - Viçosa, MG, 2014.  
xiv, 63f. : il. ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador : José Benício Paes Chaves.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Viçosa.

Referências bibliográficas: f.51-58.

1. Pimenta - Análise. 2. Oleorresinas - Extração .  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Tecnologia de Alimentos. Programa de Pós-graduação em  
Ciência e Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22. ed. 664.53

**LÍVIA DE SOUZA SIMÕES**

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE OLEORRESINA DE *Capsicum*  
OBTIDA A PARTIR DE PIMENTAS MALAGUETA (*Capsicum frutescens*) E  
DEDO-DE-MOÇA (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 22 de dezembro de 2014.

---

Edimar Aparecida Filomeno Fontes  
(Coorientadora)

---

Rita de Cássia Superbi de Sousa

---

José Benício Paes Chaves  
(Orientador)

A minha eterna gratidão e amor aos meus pais Mario José Simões e Vera Lúcia de Souza Simões por uma vida inteira de dedicação, amor, carinho, renúncias e zelo! As minhas amadas irmãs Maria Clara de Souza Simões e Luiza de Souza Simões por serem belos exemplos de seres humanos, companheirismo e alegria.

**DEDICO.**

*“Não é o desafio com que nos deparamos que determina quem somos e o que estamos nos tornando, mas a maneira com que respondemos ao desafio.”*

(Henfil)

## AGRADECIMENTOS

Dois anos podem parecer pouco tempo. Mas muitas coisas acontecem.

Não imaginava ao começar o Mestrado o quanto as coisas mudariam, o quanto eu mudaria em dois anos. A concretização deste projeto não seria possível sem as inúmeras e valiosas contribuições que recebi ao longo desse período. Uso as próximas linhas para expressar o meu reconhecimento e agradecimento.

Agradeço a Deus por ter me dado à oportunidade de evoluir como pessoa, de ser mais compreensiva, paciente e atenciosa com os meus próximos. Pela renovação constante da minha fé, me guiando e orientando, fazendo-me sempre acreditar que é possível.

Agradeço aos meus pais e irmãs por toda dedicação empregada nos meus estudos, pelo apoio e incentivo sempre e que mesmo distantes sempre se fizeram presentes em todos os momentos. Pelo suporte nas horas difíceis e por tudo que me ensinaram. Obrigada por existirem na minha vida e torcerem pela minha felicidade. Amo vocês!

Nesses dois anos conheci meu querido Pedro, companheiro de todos os momentos proporcionado pela dissertação ou não. Seu carinho, calma, compreensão influenciaram na minha evolução como pessoa.

Durante esse tempo, aprendi muito, não apenas sobre o quanto as pimentas podem fazer espirrar, seus inúmeros compostos, suas inúmeras utilidades, mas também sobre pessoas, e o quanto elas podem ser complexas.

Aprendi que algumas amizades mesmo distante são eternas e que elas fazem falta.

Aprendi que nem todos querem ser seu amigo, e que a amizade não tem idade.

Aprendi que sou capaz de resolver diversas coisas sem perder o foco.

Aprendi que muitos sentem realmente a minha falta e torcem pelo meu sucesso.

Agradeço ao meu orientador José Benício Paes Chaves, e aos meus conselheiros Edimar Aparecida Filomeno Fontes e Paulo César Stringheta pela boa convivência e pelo vínculo de respeito e consideração que se criou entre nós no decorrer deste trabalho.

Á Rita de Cássia Superbi de Sousa, por aceitar compor a banca, por estar sempre disposta a ajudar, pelo apoio, pela confiança e pela preocupação para que tudo desse certo.

À Universidade Federal de Viçosa - UFV e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA), pela oportunidade de realização do curso de pós-graduação.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos.

À coordenação da Pós-Graduação do DTA pelo apoio.

Ao Laboratório de Embalagens, Eber, Victor, Mariana, Miriane, Luciano, Pedro, Thiago, Cícero, Daniela pela convivência harmoniosa, troca de conhecimentos e pelo valoroso apoio desenvolvido ao longo deste trabalho.

Ao Laboratório de Corantes e Pigmentos Naturais, Juliana, Jefferson, Rita, Luciana, Elder, Eliana, Isadora, Rosi, Valério pela recepção positiva que tive de todos, pelo aprendizado sobre compostos bioativos e espero continuar o contato com todos vocês.

Ao Samuel, Larissa e Jussara da Fruticultura do Departamento de Fitotecnia (UFV) pela cooperação e ajuda na análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Aos funcionários do DTA, dentre nomes e apelidos: Geralda, Pollyana, Piu, Simião, Helvécio, Bilico, Juliana, Pi.

As minhas amigas, Bruna, obrigada pelo apoio na análise sensorial, Patrícia, Michelle.

Aos provadores do molho de pimenta desenvolvido no projeto que possibilitaram a realização da análise sensorial.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação humana e auxiliaram de alguma forma na realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada!

## **BIOGRAFIA**

**LÍVIA DE SOUZA SIMÕES**, 25 anos, filha de Mario José Simões e Vera Lúcia de Souza Simões, nascida em 09 de dezembro de 1988 na cidade de Vila Velha – ES. Estudou do ensino fundamental até o ensino médio no Colégio Sagrado Coração de Maria (Sacre Couer), em Vitória –ES. Em 2007, ingressou no ensino superior deu-se no curso de Engenharia de Alimentos na Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, Campus Alegre. Em 2012, concluiu o curso e no mesmo ano iniciou o mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos no Departamento de Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal de Viçosa. Em 22 de dezembro de 2014 concluiu o curso de mestrado.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>x</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
3.1. PIMENTAS CAPSICUM – ASPECTOS GERAIS .....	4
3.2. CAPSICUM BACCATUM VAR. PENDULUM E CAPSICUM FRUTESCENS.....	5
3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PIMENTAS CAPSICUM.....	6
3.4. OLEORRESINAS DE PIMENTAS CAPSICUM .....	10
3.5. PRINCÍPIO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE OLEORRESINA DE PIMENTAS CAPSICUM. ....	12
3.6. APLICAÇÃO DO EXTRATO DE OLEORRESINA DE PIMENTA CAPSICUM EM UM PRODUTO TIPO MOLHO .....	14
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>16</b>
4.1. SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	16
4.2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE PIMENTAS CAPSICUM.....	16
4.2.1. Desidratação das pimentas Capsicum .....	16
4.2.2. Moagem das pimentas Capsicum e padronização das partículas obtidas	18
4.3. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA PIMENTA CAPSICUM IN NATURA E DA PIMENTA CAPSICUM SECA E MOÍDA .....	18
4.4. OBTENÇÃO DOS EXTRATOS CONTENDO OLEORRESINAS DE PIMENTAS CAPSICUM POR SOLVENTES ORGÂNICOS A FRIO .....	19
4.5. DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS EXTRATOS DA OLEORRESINA DE PIMENTAS CAPSICUM.....	20
4.5.1. Análise instrumental da cor dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.....	20
4.5.2. Determinação do índice de refração dos extratos da oleorresina de pimentas Capsicum. ....	20
4.5.3. Identificação e quantificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos nos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum .....	21
4.5.4. Identificação e quantificação dos capsaicinóides dos extratos da oleorresina de pimentas Capsicum .....	22
4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS BIOATIVOS DOS EXTRATOS DE OLEORRESINA DE PIMENTA CAPSICUM .....	23

4.6.1.	Quantificação dos fenólicos totais dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.....	23
4.6.2.	<i>Determinação da atividade antioxidante “in vitro” dos extratos da oleorresina de pimentas Capsicum .....</i>	24
4.7.	ACEITABILIDADE SENSORIAL DO EXTRATO DE OLEORRESINA DE PIMENTAS CAPSICUM EM PRODUTO TIPO MOLHO.....	26
4.8.	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	27
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1.	DESIDRATAÇÃO DAS PIMENTAS CAPSICUM .....	28
5.2.	OBTENÇÃO E DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DOS EXTRATOS DA OLEORRESINA DE PIMENTAS CAPSICUM.....	29
5.3.	DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS EXTRATOS DE OLEORRESINA DE PIMENTAS CAPSICUM.....	32
5.3.1.	Análise instrumental da cor dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.....	32
5.3.2.	Determinação do índice de refração dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum .....	38
5.3.3.	Identificação e quantificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos nos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum. ....	39
5.3.4.	Identificação e quantificação dos capsaicinóides dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.....	41
5.3.5.	Caracterização bioativa dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.....	44
5.3.6.	Quantificação dos fenólicos totais dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.....	44
5.3.7.	<i>Determinação da atividade antioxidante “in vitro” dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum .....</i>	46
5.4.	ACEITABILIDADE SENSORIAL DO EXTRATO DE OLEORRESINA DE PIMENTAS CAPSICUM EM UM PRODUTO TIPO MOLHO.....	48
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>50</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>59</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Ordem do conjunto de peneiras utilizada para padronizar a granulometria das pimentas <i>Capsicum</i> moídas.....	18
<b>Tabela 2 -</b>	Formulações dos molhos de pimenta.....	26
<b>Tabela 3 -</b>	Rendimento total do extrato de oleorresina <i>Capsicum</i> obtida a partir da extração com diferentes solventes para as pimentas malagueta ( <i>Capsicum frutescens</i> ) e dedo-de-moça ( <i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i> ).....	30
<b>Tabela 4 -</b>	Índice de refração a 20 °C dos extratos de oleorresina de pimenta <i>Capsicum</i> .....	38
<b>Tabela 5 -</b>	Porcentagem (%) dos ácidos graxos no extrato de oleorresina de pimentas <i>Capsicum</i> .....	39/ 40
<b>Tabela 6 -</b>	Coefficientes da equação linear $y = ax + b$ e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da capsaicina e do composto análogo.....	42
<b>Tabela 7 -</b>	Concentrações de capsaicina ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) e do composto análogo ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) nas oleorresinas de pimentas <i>Capsicum</i> com diferentes solventes por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	42
<b>Tabela 8 -</b>	Conteúdo de compostos fenólicos (equivalente em ácido gálico) nos extratos de pimentas <i>Capsicum</i> expresso em $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ .....	44
<b>Tabela 9 -</b>	Porcentagem da Atividade Antioxidante do sistema $\beta$ -caroteno/ácido linoléico dos extratos de oleorresina de pimentas <i>Capsicum</i> .....	46
<b>Tabela 10 -</b>	Frequência das notas da escala hedônica para aceitação das formulações.....	48

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura molecular dos capsaicinóides, em que R representa cadeias carbônicas alifáticas que podem ser substituídas.....	9
<b>Figura 2</b> - Curvas das pimentas Capsicum a $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .....	28
<b>Figura 3</b> - Valor da coordenada $L^*$ para os diferentes extratos de oleorresina de pimenta Capsicum.....	32
<b>Figura 4</b> - Valor da coordenada $a^*$ para os diferentes extratos de oleorresina de pimenta Capsicum.....	33
<b>Figura 5</b> - Valor da coordenada $b^*$ para os diferentes extratos de oleorresina de pimenta Capsicum.....	34
<b>Figura 6</b> - Valor da coordenada $C^*$ para os diferentes extratos de oleorresina de pimenta Capsicum.....	35
<b>Figura 7</b> - Valor do ângulo de Hue para os extratos de oleorresina de pimenta Capsicum.....	36
<b>Figura 8</b> - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência das amostras de oleorresina de pimentas Capsicum.....	41

## RESUMO

SIMÕES, Livia de Souza, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2014. **Extração e caracterização de oleorresina de Capsicum obtida a partir de pimentas malagueta (*Capsicum frutescens*) e dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*)**. Orientador: José Benício Paes Chaves. Coorientadores: Edimar Aparecida Filomeno Fontes e Paulo César Stringheta.

As pimentas do gênero *Capsicum* pertencem a família das Solanaceae, e possui uma ampla variedade de tamanho, formato, cor, níveis de pungência e composição nutricional. As diversas formas de consumo desse condimento inclui in natura, desidratada, conserva e oleorresina, que intensifica a cor e sabor natural dos alimentos e/ou imprime um novo paladar. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo comparar a extração da oleorresina da pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) e da pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) por extração sólido-líquido associado com ultrassom utilizando três solventes orgânicos (etanol, acetona e hexano). Os resultados indicaram que o solvente mais eficiente na extração foi a acetona, com 11,73% (v/m) em relação ao material seco utilizado da pimenta malagueta e dedo-de-moça próximo de 7,00% (v/m) para o solvente de extração etanol. Os extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum* foram caracterizados quanto à colorimetria, pela análise das coordenadas L\*, a\*, b\*, C\* e H°, índice de refração, ésteres metílicos de ácidos graxos, identificação e quantificação dos capsaicinóides, fenólicos totais e atividade antioxidante “in vitro”. A aceitabilidade da oleorresina *Capsicum* em um produto tipo molho foi avaliada utilizando uma escala hedônica de nove pontos. As coordenadas L\*, a\*, b\*, C\* e H° variaram conforme o solvente e a espécie de pimenta. O extrato obtido com a *Capsicum frutescens* e hexano apresentou maior tonalidade de vermelho, revelando que os solventes apolares tem maior eficiência na extração de pigmentos. Avaliou-se o índice de refração, que variou de 1,478 – 1,487, e não diferiu estatisticamente entre os tratamentos. A avaliação dos ésteres metílicos de ácidos graxos realizado por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama mostrou a afinidade do solvente apolar (hexano) em solubilizar os ácidos graxos saturados e a maior eficiência dos solventes polares (etanol e acetona) em extrair os ácidos graxos monoinsaturado e poliinsaturado. Os extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum* foram submetidos à identificação dos capsaicinóides por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. No cromatograma foram identificados dois picos com completa separação,

sendo que o de maior área identificado como sendo a capsaicina e o segundo pico, menor, um composto análogo a capsaicina. O solvente extrator acetona utilizado na pimenta malagueta forneceu o extrato com maior pungência total ( $1742,906 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). O conteúdo fenólico total foi quantificado pelo ensaio com o reagente Folin-Ciocalteu e a atividade antioxidante pelo sistema emulsionado  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico. Os resultados obtidos nessas análises obedeceram a ordem de polaridade dos solventes, etanol > acetona > hexano, e a espécie *Capsicum frutescens* apresentou maior concentração de compostos fenólicos e porcentagem de inibição antioxidante que a *Capsicum baccatum* var. *pendulum*. A atividade antioxidante foi positivamente correlacionada ( $r = 0,957$ ) com a quantidade de compostos fenólicos encontrados em cada amostra, sugerindo que a maior contribuição à atividade antioxidante dos extratos de oleoresina de pimenta *Capsicum* advém de compostos fenólicos, compostos polares. O extrato de oleoresina de pimenta *Capsicum* aplicado em um produto tipo molho apresentou elevada aceitabilidade. A média de aceitação da F1 na escala hedônica situou-se entre “gostei moderadamente” e “gostei muito” e a média da F2 situou entre “gostei ligeiramente” e “gostei moderadamente”. Com o desenvolvimento deste trabalho foi observado que a associação do ultrassom com solventes orgânicos foi capaz de extrair os compostos sem que houvesse a necessidade da utilização de métodos térmicos que poderia ocasionar a degradação destes. Os resultados indicaram que a acetona é capaz de extrair maior concentração de capsaicinóides, uma vez que, a pungência é uma das propriedades que determinar o valor econômico das oleoresinas de pimentas *Capsicum*.

## ABSTRACT

SIMÕES, Livia de Souza, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, december of 2014.  
**Extraction and characterization of oleoresin Capsicum obtained from malagueta (Capsicum frutescens) e dedo-de-moça (Capsicum baccatum var. pendulum).**  
Adviser: José Benício Paes Chaves.Co-Advisers: Edimar Aparecida Filomeno Fontes and Paulo César Stringheta.

The Capsicum peppers belong to the Solanaceae family, and has a wide variety of size, shape, color, pungency levels and nutritional composition. The various forms of consumption this condiment includes fresh, dried, pickled and oleoresin, which enhances color and natural flavor of foods and / or print a new taste. In this context, the present study aimed to compare the extraction of oleoresin of malagueta pepper (*Capsicum frutescens*) and dedo-de-moça pepper (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) by solid-liquid extraction associated with ultrasound with three organic solvents (acetone, ethanol and hexane). The results indicated that the most efficient extraction solvent is acetone, to 11.73% (v / w) on dry material used in chili pepper and ca-finger around 7,00% (v / w) for ethanol extraction solvent. Extracts of oleoresin Capsicum pepper were characterized for colorimetry, the analysis of the coordinates L \*, a \*, b \*, C \* and H °, refractive index, methyl esters of fatty acids, identification and quantification of capsaicinoids, total phenolics and antioxidant activity "in vitro". The acceptability of oleoresin capsicum in the product type sauce was evaluated using a nine point hedonic scale. The coordinates L \*, a \*, b \*, C \* and H ° varied according to the solvent and variety of pepper. The extract obtained with hexane and *Capsicum frutescens* showed greater shade of red, revealing that nonpolar solvents have higher efficiency in the extraction of pigments. Evaluated the refractive index, which ranged from 1.478 to 1.487, though not significantly different for treatments. The evaluation of methyl esters of fatty acids carried out by gas chromatography with a flame ionization detector showed the affinity of the polar solvent to solubilize the saturated fatty acids and higher efficiency of extracting polar solvent in monounsaturated and polyunsaturated fatty acids. The extracts from pepper oleoresin *Capsicum* underwent identification technique of capsaicinoids by High Performance Liquid Chromatography. In the chromatogram two peaks were identified with complete separation, and the largest area was identified with capsaicin and second peak always smaller a compound analogous to capsaicin. The extraction with acetone and malagueta pepper provided

extract with highest total pungency ( $1742,906 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). The total phenolic content was quantified by assay reagent Folin- Ciocalteu and antioxidant activity by  $\beta$ -carotene/linoleic acid system. The results obtained in these analyzes obeyed the order of polarity of solvents, ethanol > acetone > hexane, and the variety *Capsicum frutescens* showed higher concentrations of phenolic compounds and antioxidant inhibition percentage of the *Capsicum baccatum* var. *pendulum*. The antioxidant activity was positively correlated ( $r = 0,957$ ) with the amount of phenolic compounds found in each sample, suggesting that the major contribution to the antioxidant activity of the extracts of *Capsicum* oleoresin. The extract of oleoresin *Capsicum* pepper applied to a product type sauce showed high acceptability. The average acceptance of F1 on a hedonic scale was between "like moderately" and "like very much" and the average of F2 was between "like slightly" and "like moderately". With the development of this study also showed that the association of ultrasound with organic solvents, is capable of extracting the compounds without there being the need to use thermal methods which could lead to degradation thereof. The results indicated that acetone is able to extract a greater concentration of capsaicinoids, since pungency is one of properties that determine the economic value of the oleoresin *Capsicum*

## 1. INTRODUÇÃO

As espécies de pimentas do gênero *Capsicum* pertencem à família Solanaceae apresentam pungência variada em virtude da presença dos capsaicinóides, com destaque para a capsaicina que é encontrada em maior quantidade.

Esse gênero, que domina o mercado de especiarias, foi provavelmente um dos primeiros aditivos utilizados pelos índios com o propósito de tornar carnes e cereais mais agradáveis ao paladar e auxiliar na conservação dos alimentos em consequência da função fungicida e bactericida.

O Brasil é um grande centro de diversidade genética do gênero *Capsicum* e, como tal, possui ampla variabilidade de pimentas, de forma que as principais produções estão focadas nos estados de Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Ceará e Rio Grande do Sul (COSTA et al., 2010; VALVERDE, 2011).

A produtividade das pimentas *Capsicum* é variável, principalmente, em função do cultivar, nível de tecnologia adotado, região e período de cultivo. Para a pimenta malagueta o rendimento anual gira em torno de 10 t/ha, para pimentas biquinho e bode de 20 t/ha e 25 t/ha para pimenta dedo-de-moça. A produção exata no Brasil não é possível de ser determinada em razão de grande parte ser cultivada por pequenos agricultores de diversas regiões brasileiras, mas acredita-se que a área cultivada anualmente chega próximo de cinco mil hectares, com uma produção de 75 mil toneladas (RIBEIRO et al., 2011).

As diferentes formas de consumo das pimentas *Capsicum* incluem fresca, molho líquido, desidratada e oleorresina agregam valor a diversas linhas de produtos alimentícios como molhos, maionese, atum e sardinha em lata. Essas solanáceas integram todos os componentes que atuam na cadeia produtiva e proporcionam vastas oportunidades de mercado.

A indústria alimentícia com o propósito de atender a crescente parcela de consumidores que aderem aos hábitos saudáveis tem direcionado esforços na busca de técnicas/métodos/processos alternativos para a produção de alimentos com menor quantidade de aditivos sintéticos, seguros, livres de contaminantes (DOURADO, 2012). A aplicação das oleorresinas nas formulações de alimentos constitui uma opção de aditivo para conferir cor e/ou sabor de forma que esses consumidores sejam atendidos.

A oleorresina de pimentas *Capsicum* é um extrato obtido a partir das pimentas *Capsicum* secas e moídas com solventes orgânicos, que é posteriormente removido por

evaporação a temperaturas moderadas e sob vácuo parcial. Esse extrato é composto por diversas substâncias que inclui óleos voláteis, materiais resinosos, ácidos graxos não voláteis, pigmentos.

Em geral, a utilização das oleorresinas apresentam diversas vantagens por ser um produto padronizado e uniforme nos atributos de qualidade quanto a cor, sabor, estabilidade, resistência a alterações microbiológicas e propriedades sensoriais em geral, quando comparada ao produto in natura.

A associação da ampla diversidade brasileira de espécies de pimentas *Capsicum* com o crescente consumo de alimentos com menor quantidade de aditivos químicos constitui uma oportunidade de intensificar a utilização das oleorresinas em produtos no país. Entretanto, a comunidade científica carece de informações tecnológicas na produção de oleorresinas quanto ao rendimento, melhor tipo de solvente e método de extração, bem como sobre a caracterização físico-química.

Desta forma, este trabalho objetiva obter o extrato de oleorresina *Capsicum* a partir das pimentas malagueta (*Capsicum frutescens*) e pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) com solventes orgânicos (hexano, etanol e acetona) associado a ondas ultrassônicas, concentrar e recuperar o solvente em aparato tipo rotaevaporador., determinar suas características físicas e químicas, caracterizar bioativa e aplicar em um produto tipo molho.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Obter a partir das pimentas malagueta (*Capsicum frutescens*) e dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) extratos de oleoresina utilizando a extração por solvente associado com o ultrassom, e concentração e recuperação do solvente em aparato tipo rotaevaporador.

### 2.2. Objetivos específicos

- Determinar o rendimento dos extratos de oleoresina de pimentas *Capsicum* obtidas com diferentes solventes orgânicos, sendo eles etanol, acetona e hexano.
- Caracterizar os extratos de oleoresina de pimenta *Capsicum* obtida quanto as suas propriedades físicas e químicas que inclui análise de cor, índice de refração, identificação e quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos, identificação e quantificação dos capsaicinóides.
- Caracterizar os extratos de oleoresina de pimenta *Capsicum* obtida quanto as suas propriedades bioativas que inclui a quantificação dos fenólicos totais e atividade antioxidante.
- Obter um extrato de oleoresina de pimentas *Capsicum* com maior concentração de capsaicinóides para aplicar em um produto tipo molho.
- Avaliar a aceitabilidade sensorial do extrato de oleoresina de pimentas *Capsicum* em um produto tipo molho.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Pimentas *Capsicum* – Aspectos gerais

A palavra pimenta tem origem do latim “pigmentum”, que significa corante e a designação *Capsicum* vem do grego “kapto” que se traduz por picar ou morder no que se refere à pungência ou calor que advém de tal experiência (SOUZA, 2009).

As pimentas *Capsicum* pertencem à família das Solanaceae e são originárias da América, com destaque para as regiões tropicais. A introdução na Europa foi efetuada com a chegada dos navegadores portugueses e espanhóis nas Américas, e em seguida inseridas na África e Ásia. As embarcações dos colonizadores aliada a capacidade das pimentas de adaptação a diferentes condições ambientais foram essenciais para a dispersão em âmbito mundial. Em meados do século XVI, algumas espécies de pimentas *Capsicum* eram cultivadas na Índia e transportadas para o Oriente Médio pelos colonizadores espanhóis por apresentarem maior pungência e por ser uma opção mais acessível que a pimenta do reino (*Piper nigrum*), da qual os portugueses detinham o monopólio sobre a comercialização (ANDREWS, 1984; PEREIRA, 2012).

Pimentas do gênero *Capsicum* possuem propriedades químicas distintas quanto aos compostos voláteis (óleos essenciais) e princípios não voláteis (resinas, pigmentos, compostos ativos) da pimenta-do-reino (*Piper nigrum*), da pimenta rosa (*Schinus molle*), e da pimenta da jamaica (*Pimenta officinalis*), embora todas sejam utilizadas como condimento (CARVALHO et al., 2006).

Essa especiaria apresenta grande variação morfológica, com diversas cores, formas, tamanhos e pungência, e a distribuição geográfica das diferentes espécies promove a sinalização das comidas regionais, caracterizando ou até revelando os aromas e sabores típicos de cada local. México e Índia são exemplos de países reconhecidos pela utilização das pimentas *Capsicum* na culinária tradicional nas diferentes formas (DOMENICO, 2011; BOSLAND e VOTAVA, 2012).

O gênero *Capsicum* engloba cerca de 20 a 25 espécies, das quais cinco foram domesticadas. O Brasil contempla quatro dessas espécies: *Capsicum annum*, *Capsicum chinense*, *Capsicum frutescens*, *Capsicum baccatum*. A *Capsicum pubescens* com origem na Bolívia não ocorre no Brasil por estar sujeita a condições específicas de altitude e fotoperíodo. A produção acontece nas regiões andinas, do Chile à Colômbia e, em pequenas quantidades, na Guatemala e ao sul do México (SILVA et al., 2011;

SOUZA, 2012; NEITZKE, 2012). Essas cinco espécies formam três complexos de *Capsicum*: complexo *C. annuum*, complexo *C. baccatum*, e complexo *C. pubescens*; cada um desses grupos compreende espécies que se cruzam facilmente.

O processo de maturação das pimentas *Capsicum* é geralmente acompanhado pela alteração na cor, de verde para o vermelho ou amarelo. A mudança na coloração é em razão da conversão dos cloroplastos em cromoplastos. Esse processo envolve a degradação da clorofila, acúmulo de carotenoides e expressão de genes específicos (LIU, 2013).

### **3.2. *Capsicum baccatum* var. *pendulum* e *Capsicum frutescens***

As pimentas pertencentes à espécie *Capsicum baccatum* dispõem como principais representantes, a dedo-de-moça ou pimenta vermelha e a cambuci ou chapéu-de-padre, com exemplares com baixa e alta pungência. Esse tipo é dividido em dois grupos principais, *Capsicum baccatum* var. *pendulum* que abrange as variedades domesticadas, com uma considerável diversidade e o *Capsicum baccatum* var. *baccatum* e *Capsicum baccatum* var. *praetermissum* (endêmica, isto é, exclusiva do Brasil) que representam a forma selvagem (RIBEIRO e REIFSCHNEIDER, 2008; ALBRECHT et al., 2012).

A pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) é uma das mais consumidas no Brasil, principalmente no Sul e Sudeste. Quando seca e triturada é obtida a pimenta calabresa.

As plantas são arbustivas, com cerca de 1 m de altura, as pimentas são alongadas e pendentes, medem cerca de 1,0 cm a 1,5 cm de diâmetro, de 8,0 cm a 10,0 cm de comprimento. São consumidas em saladas e cozidos, pode ser adicionada ao feijão ou servir de acompanhamento a diversos aperitivos.

A espécie *Capsicum frutescens* é originária da América do Sul, dado que descobertas arqueológicas no Peru legitimam sua existência no ano de 1200 a.C., está amplamente distribuída por toda a América Central e planícies da América do Sul, e nas regiões tropicais e subtropicais da Ásia, África e ilhas do Pacífico. É caracterizada por, geralmente, possuir elevada pungência que realça o sabor dos alimentos (PICKERSGILL, 1969; YAMAMOTO e NOWATA, 2005).

Uma das mais populares e utilizadas no Brasil é a pimenta malagueta, com elevada produção na Zona da Mata mineira e no interior de São Paulo. Conforme a

região produtora é capaz de obter duas variáveis da mesma planta idênticas na pungência e coloração, as menores são denominadas malaguêtinha e as maiores malaguêto. Avalia-se que cada hectare de pimenta malagueta cultivado gere de quatro a cinco postos de trabalho somente durante o processo produtivo. E a fase da colheita absorve maior quantidade de serviços temporários, pois os produtores aumentam a quantidade de mão-de-obra (IBURG, 2005; PINTO e MARTINS, 2011).

As plantas *Capsicum frutescens* são perenes, com altura que varia de 1,5 m a 2,0 m; as pimentas tem com maturação tardia; formato alongado; vermelhas quando maduras; corola branco-esverdeada; anteras púrpura a azul, às vezes amarelas; folhas maleáveis e mais largas do que as de *Capsicum annuum*; sementes cor creme a amarelo (YAMAMOTO; NAWATA, 2005; FARIAS, 2013).

A produção mineira de pimenta é realizada por agricultores que, em geral, cultivam áreas de 0,5 hectare a 10 hectares, com custo de produção e rentabilidade variando principalmente, com o tipo de pimenta, produtividade e período de colheita. Algumas redes de supermercados adquirem pimentas diretamente dos produtores, fornecedores credenciados ou de atacadistas e comercializam o produto com suas marcas. Na maioria dos mercados atacadistas mineiros, as cotações de preços, não são diferenciadas para os tipos de pimenta (PINTO; MARTINS, 2011).

### **3.3. Composição química das pimentas *Capsicum***

Como a maioria das plantas, as pimentas *Capsicum* contêm diversas substâncias químicas como, água, ácidos graxos, óleos voláteis, carotenoides, resinas, proteínas, fibras, minerais e outros. Essas substâncias contribuem para o valor nutricional, sabor, cor e aroma (BOSLAND; VOTAVA, 2012).

Dentre a diversidade da composição química os carotenoides e capsaicinóides possuem maior importância. Os carotenoides contribuem para a coloração e o valor nutricional. Os pigmentos naturais presentes na *Capsicum* são sintetizados durante a maturação. Os capsaicinóides são alcaloides que fornecem a pimenta sua pungência característica. Desta forma, a cor e a pungência são as propriedades selecionadas para determinar a qualidade e o valor econômico das pimentas *Capsicum*.

Os carotenoides são solúveis em gordura e sintetizados nos cloroplastos, protegem o aparato fotossintético das reações oxidativas deletérias, não somente pela sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, mas também em virtude de seus radicais

intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes do alimento, particularmente de lipídios.

Os carotenoides podem ser divididos em dois grandes grupos: (a) carotenos ou carotenoides hidrocarbonos: compostos apenas de carbono e hidrogênio (ex.  $\alpha$  e  $\beta$ -caroteno e licopeno) e (b) xantofilas: que são derivados oxigenados dos carotenos e contém pelo menos uma função hidroxil, metoxil ou ácido carboxílico (ex. luteína, zeaxantina e astaxantina) (QUIRÓS; COSTA, 2006).

Os carotenoides são solúveis em lipídios e solventes orgânicos como a acetona, etanol, éter etílico, éter de petróleo, hexano e clorofórmio. A maior solubilidade dos carotenoides é alcançada em solventes mais apolares, entretanto as xantofilas são solúveis em solventes mais polares, como os álcoois. Absorvem luz na região do espectro ultravioleta (UV) e no ultravioleta-visível (UV-visível). O fator responsável pela absorção da luz são os cromóforos, constituídos de uma cadeia de duplas ligações conjugadas. São necessárias pelo menos 7 duplas ligações para a percepção da cor (GROSS, 1991).

A cor vermelha das pimentas *Capsicum* maduras é em consequência de vários carotenoides, que incluem capsantina, capsorubina,  $\beta$ -criptoxantina,  $\beta$ -caroteno, zeaxantina, violaxantina. A capsantina e a capsorubina são os pigmentos isômeros e de maior importância, que compõem de 30% a 60% e 6% a 18%, respectivamente, dos carotenoides totais nas pimentas. A intensidade da cor vermelha é principalmente em função da quantidade desses dois pigmentos, exclusivos das pimentas *Capsicum* (BERKE; SHIEH, 2012).

A capsantina, principal carotenoide nas pimentas maduras, contribui para cerca de 60% dos carotenoides totais. A capsantina e capsorubina são mais valorizadas como corantes naturais, aumentam proporcionalmente com os estágios de maturação, sendo a capsantina a mais estável dos dois compostos. O  $\beta$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno,  $\gamma$ -caroteno e  $\beta$ -criptoxantina possuem atividade pró vitamínica A, sendo o  $\beta$ -caroteno o de maior atividade. A concentração dos carotenoides nos tecidos depende do cultivar, estágio de maturidade e condições de crescimento (BOSLAND; VOTAVA, 2012).

As pimentas *Capsicum* são comumente divididas em dois grupos de acordo com o grau de pungência: pungentes (picantes) e não-pungentes (doces). A principal fonte de pungência das pimentas *Capsicum* são os alcaloides denominados capsaicinóides. A estrutura atômica desse composto químico é semelhante a piperina (composto ativo da pimenta branca, verde e preta, *Piper nigrum*) e zingerone (composto ativo do gengibre,

Zingiber officinale). A capsaicina, o capsaicinóide mais abundante nas pimentas Capsicum, é uma substância branca, cristalina, solúvel em lipídeos e formada a partir do ácido homovanílico (BERKE e SHIEH, 2012).

As substâncias oleosas pungentes das pimentas foram descobertas e isoladas por Christian Friedrich Buchholz em 1816 e a capsaicina, composto mais ativo, foi isolado por Thresh em 1846.

Os capsaicinóides são derivados de substâncias não voláteis e acumulados pelas plantas no tecido localizado na parte interna denominado de placenta e é liberada pelo dano físico às células quando se extraem sementes ou corta-se a pimenta para qualquer fim. As sementes não são produtoras de capsaicinóides, mas podem absorvê-los devido à proximidade à placenta (SANTOS et al., 2009; VALVERDE, 2011).

Os capsaicinóides produzem sensações de pungência (ardor, picante, calor) por irritação das células trigeminais localizadas na mucosa bucal e na língua. O alcaloide liga-se seletivamente a uma proteína, designada por transient receptor cation channel subfamily V member (TRPV1), localizada na cavidade oral, que bloqueia os receptores VR1, junto aos canais de cálcio, que ocasiona o aumento da temperatura e a produção da substância P, a qual é um mediador da informação dolorosa para os centros cerebrais (LIMA, 2010).

Com a produção da substância P, o cérebro é enganado de que a boca estaria sofrendo queimaduras. Imediatamente o cérebro gera uma resposta que inclui a intensa salivação, transpiração da face e o nariz úmido (VALVERDE, 2011). O consumo repetido dessensibiliza as células e, por isso, a pungência é mais bem tolerada pelos consumidores habituais. Contudo, a recuperação parece acontecer quando o alcaloide deixa de ser utilizado (LIMA, 2010).

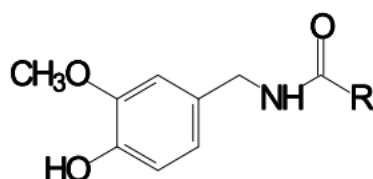
O acúmulo de capsaicinóides nas pimentas Capsicum difere em relação à idade, tamanho e estágio de desenvolvimento. A biossíntese dos capsaicinóides é iniciada nas fases iniciais do desenvolvimento e continua até a maturação alcançar o máximo. Posteriormente, a concentração de capsaicinóides decresce em consequência da oxidação pela Capsicum peroxidase em razão da presença do peróxido de hidrogênio (BARBERO et al., 2014)

A presença de capsaicinóides nas pimentas pode ser explicada por meio da proteção da semente, para a sua germinação, ao atuarem como antifúngicos e antibacterianos; ou pela proteção dos frutos maduros contra predadores indesejáveis,

como os mamíferos sensíveis a capsaicina. E os predadores imunes à pungência, geralmente as aves, possam disseminar as sementes (SANTOS, 2009).

São conhecidos mais de vinte e dois capsaicinóides, sendo que a capsaicina e deidrocapsaicina ocorrem em maiores concentrações, sendo responsáveis por cerca de 90% da pungência (BOSLAND; VOTAVA, 2012; FARIAS, 2013). A estrutura básica de um capsaicinóide é apresentada na Fonte: **SOUZA (2012)**.

Figura 1.



**Fonte:** SOUZA (2012).

**Figura 1** - Estrutura molecular dos capsaicinóides, em que R representa cadeias carbônicas alifáticas que podem ser substituídas.

A principal diferença entre os capsaicinóides é o comprimento do lado alifático, a presença ou ausência de uma dupla ligação e o ponto de ramificação. A maioria dos capsaicinóides é pungente, mas há capsaicinóides não pungentes, denominados capsinóides, que é exemplificada pela  $\omega$ -hidroxicapsaicina.

O nível de pungência das pimentas é determinado pela genética, cultivar, idade do fruto e fatores ambientais, como as condições climáticas e condições de crescimento. Os produtores podem controlar parcialmente a pungência em uma lavoura de pimenta, submetendo as plantas a certos tipos e quantidades de estresse, como variação na temperatura, luminosidade, disponibilidade de água e nutrientes. Qualquer tensão aplicada durante o crescimento pode aumentar o acúmulo de capsaicinóides significativamente (BOSLAND; VOTAVA, 2012).

A pungência das pimentas é expressa na Escala Scoville (SHU, do inglês Scoville Heat Units), sendo o primeiro método para quantificá-la. Porém atualmente o método mais confiável e comum para estimar os capsaicinóides é por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As análises realizadas por CLAE tornaram um método padrão, pois muitas amostras podem ser analisadas de forma rápida com precisão e exatidão (KUMAR et al., 2011).

Embora a exposição excessiva à capsaicina possa acarretar irritação na área de contato ou problemas respiratórios, bem como alguns tipos de câncer pela ingestão de

altas quantidades, essa substância tem sido extensivamente estudada por intermédio de investigações experimentais e clínicas mediante as propriedades neurológicas, farmacêuticas e antioxidantes (CHINN et al., 2011).

Os capsaicinóides exercem vários efeitos farmacológicos e fisiológicos que incluem atividades anticâncer, antiinflamatória, antioxidante e no combate a obesidade (LUO et al., 2011). A capsaicina e a deidrocapsaicina apresentaram atividade antitumoral em estudos “in vitro” e “in vivo”. Nas células em cultura, a capsaicina foi capaz de bloquear a migração das células de câncer de mama e destruir as células do câncer de próstata dos seres humanos. A deidrocapsaicina induziu a autofagia em células de câncer de cólon em mulheres (OH et al., 2008; THOENNISSSEN et al., 2010; YANG et al., 2010). E a capacidade dos capsaicinóides produzirem a sensação de calor e o aumento do gasto energético permite que as pimentas sejam consideradas um alimento em potencial para o tratamento da obesidade (LUO et al., 2011).

#### **3.4. Oleorresinas de pimentas *Capsicum***

As matérias-primas utilizadas para a fabricação das especiarias geralmente tem os compostos ativos bloqueados dentro de estrutura celular. Essa estrutura deve ser rompida por meio de alguma técnica de moagem para que ocorra sua liberação. As especiarias são propensas à contaminação microbiana e a infestação de insetos. Assim, a produção de oleorresinas e óleos essenciais tornam-se alternativas para o prolongamento da vida útil (KURMUDLE et al., 2013).

A oleorresina é um líquido com viscosidade média, de 200 cP a 450 cP, e com densidade em torno de 935 kg.m<sup>-3</sup> a 945 kg.m<sup>-3</sup> (EVESA, 2013), obtida a partir de matérias vegetais naturais brutas celulares (especiarias ou plantas aromáticas, normalmente), por extração. A extração pode ser realizada por meio de fluidos supercríticos ou com solventes orgânicos (etanol, éter, dicloreto de etileno, acetona ou hexano) que esteja em conformidade com as especificações da legislação, seguida de uma remoção deste por meio da filtração ou destilação. Estes extratos contêm princípios odoríferos voláteis (por exemplo, óleos essenciais) e princípios aromáticos não voláteis (resinas, ácidos graxos, pigmentos, substâncias responsáveis pela pungência) que definem o odor ou o sabor da especiaria ou da planta aromática. O conteúdo de óleos essenciais nas oleorresinas varia consideravelmente segundo a especiaria ou a planta aromática de que foram extraídos. Geralmente a composição dos óleos essenciais é

bastante complexa, e contém principalmente álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres, fenóis e hidrocarbonetos terpênicos ou terpenos, em maiores ou menores quantidades (BRASIL, 2008; PO, 2010).

As pimentas *Capsicum* não contem óleo essencial para que após o processo de extração possa ser utilizado com a finalidade de conferir odor. O extrato obtido atribui sabor natural e cor. A preparação da matéria-prima é muito importante para que a extração seja eficiente (com maior rendimento de compostos ativos), para tanto o caule deve ser retirado, e a matéria-prima necessita ser reduzida de tamanho (ATTOKARAN, 2011).

Os capsaicinóides são compostos predominantemente apolares, por conter uma longa cadeia alifática e um anel benzeno em sua estrutura. No entanto, a presença de grupos polares, tais como um grupo amino e um grupo carbonila retiram os capsaicinóides da categoria de “extremamente apolar”, tornando-o uma molécula de mediana solubilidade. Por exemplo, os capsaicinóides são praticamente insolúveis em água, mas com alta solubilidade em solventes orgânicos de baixa volatilidade, tais como álcoois, alcanos de elevada massa molecular, ésteres e outros compostos (GUZMÁN, 2007).

A remoção do solvente consiste em um dos passos importantes na obtenção da oleorresina, em que esta é concentrada e o solvente deve alcançar o limite residual. A recuperação dos capsaicinóides na extração depende de diversos fatores, tais como o tipo de solvente e sua afinidade físico-química com os capsaicinóides, temperatura de extração, relação pimenta/solvente durante a extração, tempo e pressão.

Há numerosas aplicações para a oleorresina, que abrange a indústria alimentícia, o controle biológico, ambiental e em alguns casos na medicina. Na indústria de alimentos da China a oleorresina é utilizada em carnes e macarrão instantâneo. Nos curries indianos, a oleorresina garante o sabor uniforme (ATTOKARAN 2011). Em geral, a pimenta pode ser substituída pela oleorresina em sopas, molhos, snacks, bebidas, produtos panificados, produtos cárneos.

A capacidade de coloração e pungência são componentes da qualidade estreitamente relacionada ao seu valor comercial e são consequências das características da matéria-prima e técnica de extração. A oleorresina da pimenta *Capsicum* mostra-se também como uma alternativa para a comercialização seja do excedente de produção, seja do material fora de especificação para o consumo in natura (ROJAS et al., 2009; FERNÁNDEZ-RONCO et al., 2011).

A utilização das oleorresinas possui diversas vantagens:

Uniformidade – os compostos ativos (cor, aroma/sabor, % óleo essencial e capsaicinóides) são padronizados;

Produto concentrado – confere sabor e aromas intensos;

Pureza – São produtos livres de impurezas e material estranho;

Maior vida de prateleira – A alta concentração das oleorresinas faz com que estejam praticamente isentas de água, que diminui a contaminação microbológica;

Logística – Diminuição das despesas com fretes. Menor espaço para armazenamento e menor custo para transporte;

Possibilidade de diluição – O extrato concentrado pode ser diluído para se obter diferentes concentrações, e adequar às necessidades de cada produto ou indústria (PO, 2011).

As oleorresinas são produtos 100% naturais, o que as tornam de extrema importância para a indústria alimentícia, em razão às exigências da legislação mundial mais rigorosa e a restrição cada vez maior para o uso de aditivos artificiais.

### **3.5. Princípio da extração sólido-líquido de oleorresina de pimentas *Capsicum*.**

A extração sólido-líquido é uma operação de transferência de massa entre um soluto retido em uma matriz sólida, para uma fase líquida, por meio do uso de um solvente extrator (KOTOVICZ, 2014). Os processos que ocorrem são meramente físicos, pois o soluto é transferido para o solvente e recuperado, na ausência de reação química (BRUM et al., 2009).

O método de maceração ou extração a frio é uma operação de separação sólido-líquido, em que as duas fases (sólida e líquida) se encontram em contato direto, de modo que os componentes sólidos que possuem afinidade pelo solvente permanecem nele dissolvidos. A matéria-prima seca e moída deve ser colocada em um recipiente fechado juntamente com o solvente extrator, durante um período prolongado (horas ou dias), sob agitação ocasional sem renovação do líquido extrator (processo estático) (BERTOLDI, 2006). É uma técnica simples com custos reduzidos.

BERTOLDI (2006) realizou a maceração da pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius* Raddi) com diferentes tipos de soluções extratoras para a obtenção dos compostos fenólicos. O sistema que continha acetona 70% (v/v) apresentou maior eficiência na extração desses compostos bioativos. A extração sólido-líquido é

amplamente empregada em função da simplicidade de execução. Entretanto novas técnicas foram utilizadas com objetivo de utilizar uma menor quantidade de solvente e/ou a associação com outros métodos como as ondas ultrassônicas.

A extração realizada por ultrassom é uma ferramenta eficiente na extração de compostos ativos. As ondas ultrassônicas são vibrações mecânicas aplicadas em sólidos, líquidos ou gases com frequências superiores a 20 kHz. Tais ondas são diferentes das ondas eletromagnéticas, pois necessitam de matéria para se propagar.

O ultrassom é um método que utiliza a energia de ondas sonoras que são transmitidas em frequência superior a capacidade auditiva do ouvido humano. Para sistemas de extração sólido-líquido, o efeito mais importante do ultrassom é o efeito mecânico atribuído à cavitação. A cavitação é a formação de milhões de micro bolhas de vácuo no meio líquido que resulta em um aumento da taxa de difusão e, conseqüentemente, em aumento na transferência de massa (BENELLI, 2010).

As ondas ultrassônicas promove a ruptura das estruturas que fornecem resistência às paredes dos tecidos vegetais e como resultado ocorre a penetração do solvente para o interior das células e a extração dos compostos presentes nos espaços intracelulares (DOURADO, 2012). A utilização deste método aumenta a eficiência do processo, reduz a temperatura necessária e favorece a solubilização dos compostos alvo no solvente (ESCLAPEZ et al., 2011).

O rendimento dos compostos alvos na extração é influenciado pela frequência do ultrassom. Contudo, esse fator depende da estrutura da matriz vegetal e do composto alvo, pois a eficiência da extração depende do caminho que o solvente deve percorrer para extrair os compostos desejados. Por vezes, é indicado utilizar frequência com menor intensidade para a degradação desses compostos (TAKEUCHI et al., 2008).

A extração com ultrassom com diferentes solventes tem sido utilizada em diversas matrizes vegetais, tais como, folhas de oliva (CARVALHEIRO, 2013), romã (TIAN et al., 2013), arnica (RICÁRDEZ et al., 2011), uva (CARRERA et al., 2012). BARBERO et al. (2008) aplicaram a extração de capsaicinóides por ultrassom com diferentes solventes em pimentas Cayenne (*Capsicum frutescens*) para que o processo fosse otimizado. Os autores concluíram que o método é quantitativo e reproduzível na extração dos capsaicinóides. Dada a baixa exigência instrumental e a capacidade de análise, o método pode ser aplicado no processo de rotina na obtenção desse composto.

### **3.6. Aplicação do extrato de oleoresina de pimenta *Capsicum* em um produto tipo molho**

No início dos anos 60 a indústria de alimentos introduziu e propagou o conceito de promoção da saúde e nos anos 70 surgiu a tendência de remover ou substituir os componentes não saudáveis dos alimentos. Tal tendência permaneceu nos anos 80, em especial para alguns aditivos. Os compostos promotores da saúde como antioxidantes, vitaminas, fibras passaram a ser adicionados nos alimentos nos anos 90, com o benefício sido comprovado a partir do ano 2000 (MACEDO, 2005; TYÖPPÖNEN et al., 2003).

A adoção de hábitos de vida saudáveis tem como finalidade o aumento da expectativa de vida e evitar doenças crônicas como a hipertensão, doenças cardiovasculares, obesidade e diabetes dentre outras. Atualmente, o consumo excessivo de sódio na dieta é um dos responsáveis para que estes objetivos não sejam alcançados.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda uma ingestão diária, para adultos de no máximo 5 g de sal (equivalentes a 2000 mg de sódio). Para crianças e adolescentes, os limites máximos de consumo de sódio são ainda menores, visto serem populações mais vulneráveis. Em contrapartida, nas últimas décadas o consumo de sal na maioria dos países tem sido excessivo variando de 9 a 12 g por pessoa (NILSON et al., 2012).

Em 2011, o Ministério da Saúde assinou um termo de compromisso com a Associação Brasileira da Indústria de Alimentos (ABIA) a fim de que metas nacionais fossem estabelecidas para a redução do conteúdo de sódio em diversos produtos processados (ANVISA, 2012). É prevista uma redução gradual por meio de metas intermediárias bianuais, tendo em consideração o desenvolvimento de novas tecnologias (NILSON et al., 2012).

O sódio pode ser fornecido por diferentes fontes na alimentação humana, que incluem o sódio intrínseco dos alimentos, sal de cozinha (sal de adição), sal ou aditivos alimentares. Dentre os alimentos industrializados fontes de sódio com maior consumo são os molhos e temperos prontos, os embutidos e conservas (BORJES et al., 2014). Nesses produtos, além da palatabilidade emprestada pelo gosto salgado, o cloreto de sódio é responsável pelo desenvolvimento de propriedades funcionais e influencia de forma decisiva sua estabilidade e conservação (GARCIA et al., 2013).

Os molhos são definidos como produtos em forma líquida, pastosa, emulsão ou suspensão à base de especiaria(s) e ou tempero(s) e ou outro(s) ingrediente(s), fermentados ou não, utilizados para preparar, agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas. Os molhos são assim designados e seguidos dos ingredientes que caracteriza o produto, ou por denominações consagradas pelo uso. A designação pode ser seguida de expressões relativas ao processo de obtenção, forma de apresentação, finalidade de uso e/ou característica específica (ANVISA, 2005). Os produtos tipo molho são os que ofertam maior conteúdo de sódio.

As alternativas para a diminuição do conteúdo de sódio nos produtos tipo molho, envolve a substituição parcial ou total do NaCl por sais não sódicos, redução direta da concentração de sal adicionado (GARCIA et al., 2013), ou a substituição parcial do NaCl por condimentos, como as pimentas, para intensificar o sabor natural ou imprimir um novo sabor. A utilização de tais condimentos incentiva o consumo de alimentos saudáveis, melhoram a digestão e são fontes de vitaminas, minerais e nutrientes antioxidantes.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Seleção da matéria-prima**

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi proveniente de duas espécies da pimenta *Capsicum* encontradas na Região da Zona da Mata Mineira, nas cidades de Guarani e Piraúba, colhidas no ano de 2014 no estágio de maturação maduro, caracterizado pela coloração vermelha e sadia por meio de avaliação visual empírica. Foram adquiridos 15 kg (peso fresco) de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) e 15 kg de pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*).

### **4.2. Preparação da amostra de pimentas *Capsicum***

#### **4.2.1. Desidratação das pimentas *Capsicum***

Após a remoção dos pedúnculos, as pimentas *Capsicum* foram sanitizadas em duas etapas, que consistiu na retirada das sujidades grossas e finas (limpeza) e diminuição da carga microbiana (desinfecção). A limpeza das pimentas foi feita em água corrente de torneira, e a desinfecção foi realizada por imersão total por 10 minutos em solução de clorados orgânicos (Sumaveg®, Johnson Diversey, Brasil Ltda), com concentração de  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de cloro ativo.

A secagem por convecção foi realizada em um secador de bandejas (Indústria e Comércio de Máquinas Polidryer Ltda), com câmara de secagem construída com chapas de aço galvanizado e composta por dez bandejas de alumínio retangulares de 0,95 x 0,60 m, dispostas horizontalmente. As pimentas foram distribuídas em monocamada sobre as bandejas de modo que todo o espaço fosse ocupado. A pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) foi desidratada inteira e a pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) foi cortada longitudinalmente por apresentar uma polpa firme de forma que a desidratação fosse acelerada. Pequenas bandejas (0,35 x 0,35 m) foram sobrepostas no centro das bandejas principais do secador.

Para o acompanhamento da perda do conteúdo de água, durante o processo foram realizadas pesagens periódicas, em intervalos de 60 minutos, em balança (Lider®, LD 1050, Brasil) até a umidade de equilíbrio fosse atingido. Assumiu-se como equilíbrio três pesos iguais e sucessivos.

Empregou-se apenas um nível de temperatura de secagem de  $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  por meio de um termômetro fixado no secador de bandejas. As velocidades do ar empregadas foram medidas com auxílio de um anemômetro de fio quente (TECPEL, AVM-714), na qual manteve-se o ar de entrada com velocidade  $4,37 \pm 0,39\text{ m/s}$ , localizado no topo da câmara de secagem; o ar de trabalho com  $0,52 \pm 0,10\text{ m/s}$ , com medição realizada no interior do secador; e o ar de saída de  $1,25 \pm 0,39\text{ m/s}$  com medição na parte inferior da câmara de secagem.

As bandejas foram retiradas do secador e postas por 15 minutos a temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) até que as pimentas *Capsicum* secas atingissem o equilíbrio térmico. O acondicionamento foi realizado em sacos plásticos de polietileno (Nylon Poli) com dimensão de  $0,30\text{ m} \times 0,40\text{ m}$ , com características de alta barreira ao oxigênio e ao vapor d'água. As embalagens foram seladas em Seladora a Vácuo (Selovac, 200 B) e o armazenamento em câmara fria à  $5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Aos dados experimentais da secagem foram ajustados conforme o modelo matemático de Page (Equação 1):

$$RU = e^{(-kt^n)} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

RU = Razão de Umidade da espécie de pimenta *Capsicum*, adimensional;

t = Tempo de secagem, em horas;

k = Coeficiente de secagem, em  $\text{s}^{-1}$ .

Para o cálculo da razão de umidade (RU) durante a secagem, a seguinte expressão foi utilizada (Equação 2):

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que:

U = Conteúdo de água na pimenta *Capsicum*, em base seca;

$U_i$  = Conteúdo de água inicial na pimenta *Capsicum*, em base seca;

$U_e$  = Conteúdo de água de equilíbrio na pimenta *Capsicum*, em base seca.

#### 4.2.2. Moagem das pimentas *Capsicum* e padronização das partículas obtidas

O processo de moagem das pimentas *Capsicum* secas foi realizado em liquidificador com três rotações (Mondial, Dinâmico), sem que houvesse a separação do pericarpo e semente, na rotação máxima até atingirem granulometria uniforme.

A padronização das partículas deu-se em um agitador de peneiras RO-TAP por três minutos, com peneiras de crivo circular. A ordem do conjunto de peneiras utilizado é mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1** - Ordem do conjunto de peneiras utilizada para padronizar a granulometria das pimentas *Capsicum* moídas.

Abertura (mm)	ABNT	Mesh/Tyler
2,00	10	8
1,68	12	10
1,41	14	12
1,19	16	14
1,00	18	16

As frações que foram retidas nas peneiras com aberturas maiores passaram pelo processo de moagem novamente até atingir a granulometria requerida na última peneira.

#### 4.3. Determinação da umidade da pimenta *Capsicum* in natura e da pimenta *Capsicum* seca e moída

A determinação da umidade das pimentas malagueta e dedo-de-moça in natura e após serem secas e moídas foi realizada pelo método gravimétrico (perda por dessecação). Desta forma, foram pesadas aproximadamente 10 g de amostra em uma placa de petri, previamente tarada, as quais foram secas em estufa (Nova ética, N480) regulada a 105 °C por 24 horas. Após esse período as placas de petri foram retiradas e colocadas em um dessecador para resfriamento em temperatura ambiente (IAL, 2008).

A porcentagem de matéria-seca das amostras foi obtida a partir da média de três determinações (Equação 3):

$$MS (\%) = \frac{(P_i - P_f)}{P_a} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

$P_i$  = Massa da placa de petri e da amostra, em gramas;

$P_f$  = Massa da placa de petri e da amostra seca, em gramas;

$P_a$  = Massa da amostra, em gramas.

#### **4.4. Obtenção dos extratos contendo oleorresinas de pimentas Capsicum por solventes orgânicos a frio**

Para a extração da oleorresina de pimentas Capsicum por solventes orgânicos a frio foram empregados o hexano (Vetec Química Fina LTDA, UV/HPLC), comumente utilizado pela indústria de alimentos na extração de oleorresinas; etanol P.A (Cinética Produtos Químicos, 99,5°GL), por ser uma fonte biodegradável; e a acetona (Alphatec Química Fina, HPLC-UV), muito utilizada na indústria de alimentos para a extração de lipídios.

A maceração sólido:líquido deu-se na proporção 1:4 m/v (pó de pimenta Capsicum: solvente orgânico) (FERNÁNDEZ-RONCO et al., 2012) e acondicionados em recipientes de vidro com capacidade de 1000 mL e fechados com tampa do mesmo material. Esse conjunto foi sonicado em aparelho ultrassom (Ultra cleaner 1400A, Unique) a 40 kHz por 30 minutos, para aumentar a eficiência da extração da oleorresina de pimentas Capsicum (DOURADO, 2012).

Em seguida, a mistura foi mantida em repouso a temperatura ambiente ( $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ ) por um período de 48 horas ao abrigo de luz. Posteriormente, ocorreu a filtração à vácuo com o auxílio de papel filtro Whatmam qualitativo (Grau 1: 11  $\mu\text{m}$ ). O extrato foi submetido ao processo de rotaevaporação (Fisatom, modelo 801, Brasil) para a recuperação do solvente utilizado sob as seguintes condições: banho de aquecimento a  $40\text{ °C}$ , rotação do balão a 180 rpm (rotações por minuto), pressão de vácuo a -300 mmHg e abrigo de luz. O processo ocorreu até evaporação total do solvente.

O produto final obtido, a oleorresina de pimenta Capsicum, foi armazenada em frascos âmbar de 70 mL na temperatura de  $5\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ .

O rendimento total (RT) de oleorresina Capsicum foi calculado pela proporção entre o volume de oleorresina ( $V_{\text{oleorresina}}$ ) e da massa de pimenta seca e moída ( $m_{\text{ps}}$ ), como mostrado na (Equação 4) :

$$RT = \frac{V_{oleorresina}}{m_{ps}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

O resultado é expresso em % v/m (mL oleorresina/ 100 g pimenta Capsicum desidratada).

#### **4.5. Determinação de propriedades físicas e químicas dos extratos da oleorresina de pimentas Capsicum**

##### **4.5.1. Análise instrumental da cor dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum**

A mensuração da cor do extrato de oleorresina de pimentas Capsicum foi medido com o colorímetro (ColorQuest XE, HunterLab, Estados Unidos), equipado com fonte de luz D65 e ângulo de observação de 10°. As amostras do extrato de oleorresina de pimenta Capsicum foram colocada em cubetas de vidro de 10 mm de caminho óptico.

Os valores obtidos no sistema de cor CIE Lab foram L\* (luminosidade), e as coordenadas cromáticas a\* que representa uma escala de tonalidades de vermelho a verde e b\* que representa uma escala de tonalidades de amarelo a azul.

A partir dos dados obtidos, os valores de C\* (cromaticidade) e h° (ângulo de Hue) foram calculados de acordo com as Equações 5 e 6. A análise foi realizada em três repetições e três replicatas.

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{0.5} \quad (\text{Equação 5})$$

$$h^{\circ} = \arctan (b^*/a^*) \quad (\text{Equação 6})$$

##### **4.5.2. Determinação do índice de refração dos extratos da oleorresina de pimentas Capsicum.**

O índice de refração é a relação existente entre a velocidade da luz no ar e no meio (substância em exame). Inicialmente foi feito a calibração do refratômetro Abbeé (Hedwig-Dransfeld-Alee 40D-80637) com água destilada a 25 °C, segundo as

instruções do fabricante. Algumas gotas do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum* foram colocadas no prisma inferior, com auxílio de um bastão de vidro, que foi fechado e travado. A leitura na escala foi realizada diretamente, com quatro casas decimais. A correção para 20 °C foi realizada conforme a Equação 7:

$$R = R' + K (T' - T) \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

R = Índice de refração correspondente à 20 °C;

R' = Índice de refração à 25 °C;

K = Constante 0,0003885 para óleos

T' = Temperatura que a leitura do índice de refração foi realizada;

T = Temperatura padrão de 20 °C.

Ao final, os prismas foram limpos com etanol, para as análises posteriores (IAL, 2008).

#### **4.5.3. Identificação e quantificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos nos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum***

A conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos foi realizada conforme a metodologia empregada por TEPIĆ e colaboradores (2009) com modificações. Em um tubo de ensaio com tampa rosqueável foram colocados aproximadamente 60 mg do extrato de oleorresina de pimentas *Capsicum* com 2,4 mL de hexano e agitado manualmente por 10 segundos. Posteriormente, adicionou-se 0,6 mL da solução de hidróxido de potássio  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em metanol e agitado novamente por 20 segundos. Os tubos foram tampados e colocados em um béquer com água destilada e aquecidos a 48 °C por duas horas e a 55 °C por cinco minutos. Após esse processo, os tubos foram novamente agitados por 20 segundos e 1,2 mL de cloreto de sódio  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  foi adicionado cuidadosamente, para neutralizar a reação.

Em um funil de decantação adicionaram a mistura e 5 mL de hexano, para que houvesse a separação das fases. Por mais duas vezes 5 mL de hexano foram adicionados na fase aquosa para que obtivesse o máximo dos éster metílicos, e a separação ocorreu

no funil de decantação. A fase orgânica obtida foi clarificada em filtro de seringa (CHROMAFIL® XTRA em Poliéster, 0,45µm).

Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram analisados em cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-17A) com detector de ionização de chama. Os componentes foram separados em coluna capilar (SP-2560, 75 m x 0,18 mm x 0,14 µm). As condições de operação foram: temperatura inicial da coluna: 180 °C com elevação 2 °C/ min até 200 °C (mantendo a 200 °C por 12 minutos), elevação de 4 °C/ min até 220 °C (mantendo por 14 minutos); temperatura do injetor: 240 °C; temperatura do detector: 240 °C; gás de arraste: hidrogênio; injetor: Split; razão de Split: 1:20; volume injetado: 1 µL da amostra previamente diluída em hexano (1:5) e adicionada de 50 µL de oleato de etila.

Foi empregado um padrão de mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos com 4 a 24 átomos de carbono (Sigma-Aldrich, EUA) sendo eles, butírico (C4:0), capríco (C6:0), caprílico (C8:0), cáprico (C10:0), undecanóico (C11:0), láurico (C12:0), tridecanóico (C13:0), mirístico (C14:0), miristoléico (C14:1), pentadecanóico (C15:0), cis-10-pentadecenóico (C15:1), palmítico (C16:0), palmitoléico (C16:1), heptadecanóico (C17:0), cis-10-heptadecenóico (C17:1), esteárico (C18:0), eláidico (C18:1 trans), oléico (C18:1), linoléico (C18:2), linolelaídico (C18:2 trans), γ - linolenico (C18:3 n-6), α - linolênico (C18:3 n-3), ácido araquídico (C20:0), cis-11-eicosenóico (C20:1 n-9), cis-11,14-eicosadienóico (C20:2), cis-8,11,14-eicosatrienóico (C20:3 n-6), araquidônico (C20:4 n-6), cis-5,8,11,14,17- eicosapentaenóico (C20:5 n-3), heneicosainoico (C21:0), beênico (C22:0), erúcico (C22:1), cis-13,16-docosadienóico (C22:2), cis-4,7,10,13,16,19 - docosahexaenóico (C22:6),tricosanóico (C23:0), lignocérico (C24:0), lignoceroléico (C24:1 n-6).

Para expressar os resultados foi adicionado um padrão interno de éster metílico, oleato de etila (Sigma-Aldrich, EUA). A quantificação foi realizada com base nas relações das áreas de cada ácido graxo com a área do padrão interno.

#### **4.5.4. Identificação e quantificação dos capsaicinóides dos extratos da oleorresina de pimentas Capsicum**

A identificação e quantificação dos capsaicinóides no extrato de oleorresina de pimenta Capsicum foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (Shimadzu®, Japão) provido com detector de feixe de diodos, duas bombas de alta pressão, forno, auto-injetor de amostras e software de aquisição e análise de dados

(Class-VP 6,0). A capsaicina foi detectada em detector de feixe de diodos, com comprimento de onda fixo em 280 nm. A eluição foi realizada em modo isocrático e o método utilizado foi: coluna de fase reversa (C18, Shimadzu) Shimpack VP-ODS (150 mm x 4,6 mm), fase móvel composta por uma mistura de água/acetonitrila (45:55, (v/v) (FERNÁNDEZ-ROCO et al., 2011), a uma vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção de 20 µL, pressão de 94 kgf e temperatura de 25 °C.

A preparação da amostra para a injeção no cromatógrafo constituiu na diluição de uma alíquota de 50 µL do extrato de oleorresina de pimentas *Capsicum* em metanol na proporção de 1:200 (µL de oleorresina de pimenta *Capsicum* : µL de metanol). Posteriormente, o conjunto foi sonicado em aparelho ultrassom (Ultra cleaner 1400A, Unique) a 40 kHz por 30 minutos para ajudar na solubilização e homogeneização do analito. A solução obtida foi clarificada em filtro de seringa (CHROMAFIL® XTRA em Poliéster, 0,45µm).

A solução estoque foi preparada com a diluição de 50 mg do padrão de capsaicina (Cayman Chemical, EUA. Pureza > 95%) em 25 mL de metanol em um balão volumétrico, para obter uma solução final com concentração de 2000 µg/mL.

Alíquotas com diferentes concentrações obtidas da solução estoque foram injetadas, em duplicata, em que foi construída uma curva analítica de área versus concentração do composto pungente (capsaicina e composto análogo) (µg/mL). A partir da equação linear obtida foi determinada a concentração dos compostos pungentes nas amostras de oleorresina *Capsicum*.

#### **4.6. Caracterização dos compostos bioativos dos extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum***

##### **4.6.1. Quantificação dos fenólicos totais dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum***

O conteúdo de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, segundo SINGLETON e ROSSI (1965). O reagente de Folin-Ciocalteu utiliza a redução pelos fenóis, em meio alcalino, do fosfomolibdato-fosfotungstato, a molibdênio, cuja coloração é azul. Nessa metodologia ocorre a redução, pelos grupos hidroxifenólicos, de íons Fe<sup>+3</sup> a Fe<sup>+2</sup>, que formam

complexos com ferrocianeto, produzindo pigmentos de coloração azul (SILVA et al., 2010).

Uma alíquota de 50 µL da amostra do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum* foi diluída em metanol (1 µL de oleorresina : 200 µL de metanol) em um tubo de ensaio com associação do ultrassom (Ultra cleaner 1400A, Unique) a 40 kHz por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 0,6 mL da amostra e 3 mL do reagente de Folin-Ciocalteu, previamente diluído (1:10 v/v) em água destilada em um tubo de ensaio. O conjunto foi homogeneizado em agitador tipo vortex (Fisatom, mod.772) com velocidade orbital de 2800 rpm por 30 segundos, e posteriormente mantido em repouso por 3 minutos, ao abrigo de luz. Em seguida, foi adicionado 2,4 mL de carbonato de sódio (7,5%), e o repouso manteve-se por 60 minutos ao abrigo de luz novamente

A solução “branco” foi preparada com as mesmas condições da amostra da oleorresina de pimentas *Capsicum*, em que o volume da amostra foi substituído pelo volume do solvente metanol. A leitura espectrofotométrica do branco e das amostras foi realizada no espectrofotômetro UV-1601 PC Shimadzu com cubetas de plástico e o comprimento de onda de 760 nm.

A solução estoque para a quantificação dos fenólicos totais foi preparada a partir da diluição de 0,02 g de ácido gálico em metanol em um balão volumétrico de 100 mL, e homogeneizado, a fim de obter uma solução final de 200 ppm. E foi realizado o mesmo procedimento para amostra e o branco.

A curva analítica foi preparada em duplicata, a partir da relação da leitura espectrofotométrica e concentração de ácido gálico na qual foi calculada a equação linear e o coeficiente de determinação  $R^2$ .

#### **4.6.2. Determinação da atividade antioxidante “in vitro” dos extratos da oleorresina de pimentas *Capsicum***

Uma alíquota do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum* foi diluída em etanol absoluto 99,9% pureza, na proporção de 0,5:10 (v/v: mL extrato de pimenta *Capsicum*/ mL de etanol) (BERTOLDI, 2006; NACHTIGALL, 2007).

O conjunto foi sonificado em aparelho ultrassom (Ultra cleaner 1400A, Unique) a 40 kHz por 20 minutos para ajudar na solubilização e homogeneização do analito.

A atividade antioxidante foi determinada pelo método  $\beta$  – caroteno/ ácido linoléico, segundo a metodologia descrita por AMIN et al. (2006). Adicionaram-se 20

$\mu\text{L}$  de ácido linoleico (Sigma-Aldrich, EUA), 200  $\mu\text{L}$  de Tween 40 (Sigma-Aldrich, EUA) e 2 mL da solução de  $\beta$ -caroteno (95% UV, Sigma-Aldrich, EUA) (0,2 mg / mL clorofórmio). O sistema foi homogeneizado e evaporado no rotavapor (Fisatom, modelo 801, Brasil) com banho de aquecimento a 40 °C, rotação do balão a 110 rpm (rotações por minuto), pressão de vácuo a -300 mmHg, por 10 minutos para remoção do clorofórmio. Após a evaporação, foram adicionados 100 mL de água destilada e oxigenada (30 minutos de oxigenação) com agitação para que ocorresse a emulsão.

Em um tubo de ensaio foram adicionados 0,2 mL do extrato em diferentes diluições e 5 mL da emulsão e mantidos em banho-maria a 50 °C por 120 minutos, para que ocorresse as reações de oxidação e o descolorimento do  $\beta$ -caroteno. A solução branco foi preparada com adição, em um tubo de ensaio, de 0,2 mL de cada diluição dos extratos com 5 mL da emulsão sem o  $\beta$  – caroteno, sob as mesmas condições da amostra.

A leitura da absorbância do branco e amostra foi realizada no espectrofotômetro, com comprimento de onda a 470 nm, imediatamente após a mistura e a cada 15 minutos, por um período de 120 minutos.

A atividade antioxidante dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum* foi expressa como porcentagem de inibição da oxidação. O declínio da absorbância das amostras foi correlacionado com a descoloração, por meio da Equação 8.

$$AA = \left[ 1 - \frac{A_0 - A_t}{A_0^0 - A_t^0} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

AA = Atividade Antioxidante;

$A_0$  = Valor da absorbância inicial do branco;

$A_t$  = Valor da absorbância final do branco;

$A_0^0$  = Valor da absorbância inicial da amostra;

$A_t^0$  = Valor da absorbância final da amostra.

#### 4.7. Aceitabilidade sensorial do extrato de oleorresina de pimentas *Capsicum* em produto tipo molho

A aceitabilidade sensorial do extrato de oleorresina de pimentas *Capsicum* em produto tipo molho foi realizada no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa.

A capacidade de conferir pungência é um componente relacionado ao valor comercial da oleorresina *Capsicum*. Desta forma, os molhos de pimenta foram formulados com o extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum* em que proporcionou maior concentração de capsaicinóides. Neste estudo as formulações foram preparadas com o extrato obtido a partir da pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) extraído com acetona.

A aplicação desse extrato visa reduzir a adição de cloreto sódico nos alimentos e adaptar o paladar do consumidor a essa condição. Desta forma, desenvolveu-se duas formulações, sendo F1 com 0,06% e F2 com 0,12% do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum* azeite (Tabela 2).

**Tabela 2** – Formulações dos molhos de pimenta.

Composição	Formulações	
	F1	F2
Oleorresina de pimenta <i>Capsicum</i>	0,06 mL	0,12 mL
Aroma de alho	0,15 mL	0,15 mL
Azeite de oliva	99,79 mL	99,73 mL
<b>Total</b>	<b>100 mL</b>	<b>100 mL</b>

O desenvolvimento do produto tipo molho consistiu em adicionar em um balão volumétrico de 100 mL os volumes do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum* e o aroma de alho e avolumar o balão com o azeite de oliva. Os molhos foram acondicionados em embalagens de vidro âmbar com capacidade de 100 mL, em local arejado com temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Foram selecionados 50 julgadores não treinados consumidores de molho de pimenta para realizar a aceitabilidade sensorial. O teste foi realizado em cabines individuais, iluminadas com luz branca. As amostras de molho foram servidas aleatoriamente no pão de forma cortados na forma de quadrado com aproximadamente  $4\text{ cm}^2$  em prato de PVC descartável, codificados com números aleatórios de três dígitos. Em cada pão de forma foram adicionadas 10 gotas das amostras no momento do

consumo. E entre as amostras os julgadores beberam água para eliminar o sabor residual da amostra anterior.

Uma escala hedônica estruturada de nove pontos ancorada nos extremos pelos termos desgostei extremamente e gostei extremamente foi utilizadas para determinar a aceitação do produto.

#### **4.8. Delineamento experimental e análise estatística**

O processo de secagem das pimentas *Capsicum* foi realizado em um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com três repetições. Os dados da secagem foram ajustados ao modelo descrito pela Equação 1.

A extração de oleorresina de pimentas *Capsicum* por solventes orgânicos a frio foi conduzido seguindo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) fatorial 2 x 3, de tal forma que as duas espécies de pimenta *Capsicum* foram tratadas com cada um dos três solventes selecionados (etanol, acetona e hexano), com três repetições.

As determinações das propriedades físicas e químicas e dos compostos bioativos do extrato de oleorresina de pimentas *Capsicum* foram realizadas com três repetições e as análises em duplicatas. Os dados foram analisados por meio da Análise de Variância (ANOVA) ( $p \leq 0,05$ ). As médias dos resultados foram comparadas pelo teste de Tukey com 5% de significância.

A correlação entre o conteúdo de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante foi determinada por meio do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ).

O delineamento experimental da aceitabilidade sensorial do produto tipo molho foi inteiramente casualizado (DIC), avaliado por Análise de Variância (ANOVA) e a comparação entre as médias pelo teste F com 5% de significância.

As análises de resultados foram realizadas com o auxílio do programa Statistical Analysis System (SAS), versão 9.3, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

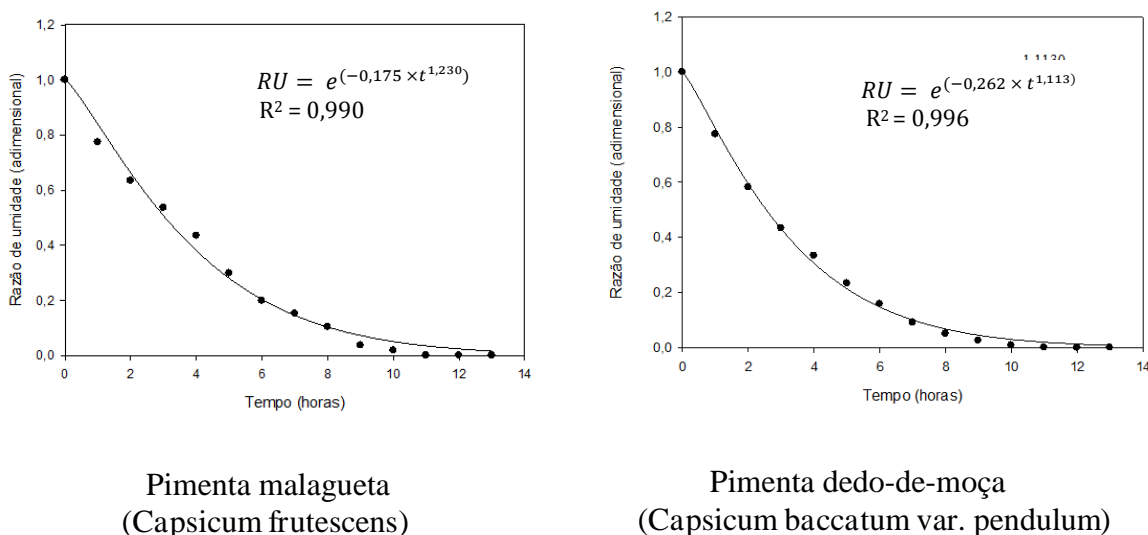
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Desidratação das pimentas Capsicum

Para obter informações sobre a cinética de secagem das pimentas Capsicum em secador de bandeja, foram construídas curvas da razão de umidade em função do tempo na condição operacional empregada. As curvas apresentaram-se de forma bem definida, que indica uma condição de homogeneidade do secador.

O modelo de Page foi escolhido para ajustamento dos dados experimentais por apresentar valores de  $R^2$  altos. ARSLAN e ÖZCAN (2011) consideraram o mesmo modelo melhor para descrever a secagem de pimenta vermelha (*Capsicum annuum* L.) a 50 °C e 70 °C.

A Figura 2 apresenta resultado típico da razão de umidade em função do tempo de secagem para a pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,990, e a pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. pendulum) coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,996, que caracteriza o ajuste do modelo de Page aos dados observados.



**Figura 2** – Curvas de secagem das pimentas Capsicum a 65 °C ± 2°C.

A pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) apresentou conteúdo de umidade inicial de 64,03% ± 0,69 e após o período de secagem de 10 horas foi reduzido para 5,22% ± 0,83. O conteúdo de umidade inicial da pimenta dedo-de-moça (*Capsicum*

baccatum var. pendulum) foi de 80,75 %  $\pm$  1,62 e após 11 horas foi obtida umidade de 4,44%  $\pm$  0,43.

A desidratação das pimentas *Capsicum* faz-se necessária uma vez que a presença de água nos tecidos dificulta a entrada do solvente para a posterior etapa de obtenção do extrato de oleorresina.

As pimentas malagueta e dedo-de-moça apresentaram tempos diferentes para que a umidade final fosse em torno de 5%. Tal diferença pode ser atribuída à sua geometria ou formato. A pimenta dedo-de-moça apresenta maior altura e largura quando comparada a malagueta. O conteúdo de umidade inicial na malagueta foi de 64,03% e da pimenta dedo-de-moça de 80,75%, o que torna o processo de desidratação da *Capsicum frutescens* mais rápido.

OLIVEIRA (2011) ao avaliar a composição centesimal da pimenta malagueta e da dedo-de-moça, encontrou valores análogos ao deste estudo para a umidade inicial, de 64,36%  $\pm$  0,350 e 82,16%  $\pm$  0,35, respectivamente.

A água é conduzida mais rapidamente a superfície da matéria vegetal com o aumento da temperatura, no entanto, a mudança nas condições de desidratação acarreta perda aumento nas alterações físico-químicas que inclui a perda da quantidade e qualidade dos princípios ativos e maior consumo de energia (TRIRATANASIRICHAJ et al., 2011).

## **5.2. Obtenção e determinação do rendimento dos extratos da oleorresina de pimentas *Capsicum***

Os produtos obtidos das duas espécies e três solventes testados mostraram-se oleosos, de coloração vermelho escuro e resinoso. Essas mesmas características foram observadas por CADORNA R. et al. (2006) ao realizar a extração em pimentas da espécie *Capsicum annum* com os solventes orgânicos hexano, acetona e acetato de etila.

A interação entre o tipo de solvente extrator e a espécie de pimenta *Capsicum* foi significativa ( $p \leq 0,05$ ). Os rendimentos dos extratos de oleorresinas de pimentas *Capsicum* são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Rendimento total do extrato de oleoresina *Capsicum* obtida a partir da extração com diferentes solventes para as pimentas malagueta (*Capsicum frutescens*) e dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*).

Solvente	Espécie da pimenta <i>Capsicum</i>	
	Malagueta ( <i>Capsicum frutescens</i> )	Dedo-de-moça ( <i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i> )
	(Voleoresina/ m <sub>pimenta seca</sub> )	(Voleoresina/ m <sub>pimenta seca</sub> )
Etanol	9,867 ± 0,582 <sup>aA</sup>	6,996 ± 0,722 <sup>aB</sup>
Acetona	11,730 ± 1,025 <sup>bA</sup>	5,416 ± 0,298 <sup>bB</sup>
Hexano	7,750 ± 0,476 <sup>cA</sup>	3,813 ± 0,960 <sup>cB</sup>

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letra maiúscula diferentes na mesma linha indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

O efeito do solvente foi significativo ( $p \leq 0,05$ ), sendo que para a pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) o maior rendimento foi obtido quando a acetona foi utilizada como solvente extrator com 11,730%, seguido do hexano e do etanol. Ao testar a espécie *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, com os mesmos solventes orgânicos, o etanol apresentou maior rendimento, seguido da acetona e hexano.

O rendimento da pimenta malagueta não acompanhou a ordem de polaridade dos solventes orgânicos: etanol > acetona > hexano, onde a extração com acetona apresentou maior solubilização dos compostos orgânicos. As malaguetas são conhecidas por apresentarem elevada concentração de capsaicina. Os capsaicinóides são amidas de vanilamina com ácidos graxos com uma estrutura química apolar, que, no entanto, possuem grupos polares presentes. Tal fato indica que o solvente com polaridade intermediária seja mais eficiente na extração.

Para a pimenta dedo-de-moça, o rendimento concordou com a ordem de polaridade dos solventes extratores. Os solventes polares tendem a solubilizar solutos polares e solventes apolares a dissolver não polares. Substâncias que apresentam mais de um grupo funcional possuem grande polaridade, como os fenóis, sendo mais solúvel em etanol e acetona do que em hexano. A *Capsicum baccatum* var. *pendulum* é classificada por PINTO e MARTINS (2011) como suave em relação à pungência, logo a presença dos capsaicinóides é menor, não atribuindo a acetona o maior rendimento.

Solventes apolares extraem compostos lipofílicos como lipídios, ceras, pigmentos, sesquiterpenos e terpenóides. As duas espécies de *Capsicum* apresentaram baixa concentração de compostos apolares quando comparada a concentração de compostos polares. Os resultados apresentados sugerem que os solventes mais polares

ocasionam extração com maior rendimento, o que indica que os compostos contidos na matriz vegetal tem polaridade intermediária, tal como os açúcares, vitaminas e compostos fenólicos. A diferença nessa concentração dos grupos polares é inerente a diversos fatores como o estágio de maturação, espécie, condições em que foram cultivadas.

No trabalho de extração de oleorresinas de pimentas *Capsicum* realizado por GALLEGO et al. (2007) foram empregadas duas espécies de pimenta, tabasco (*Capsicum frutescens*) e habanero (*Capsicum chinense*) e dois solventes orgânicos, acetato de etila e hexano. A pimenta tabasco apresentou maior rendimento, de 12,290%, quando extraída com solvente polar e semelhante ao encontrado nessa pesquisa para a malagueta, também *Capsicum frutescens*. E a pimenta habanero teve a menor eficiência quando o solvente apolar foi utilizado como solvente extrator.

A utilização do ultrassom nesse trabalho aumentou a eficiência da extração em virtude dos efeitos de cavitação e agitação produzidas no solvente. A extração de pimentas *Capsicum* foi verificada na pesquisa realizada por SANTOS et al. (2014), em que a utilização das ondas de ultrassom aumentou em 77% o rendimento global do extrato de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*).

A associação do ultrassom na extração de oleorresina a partir de pimentas *Capsicum annuum* com hexano e etanol diminuiu significativamente o tempo de extração para obter o rendimento máximo quando comparado com a maceração somente. Esse método diminuiu o tempo de 2 a 3 dias de maceração para 2 horas. Os autores explicam que o ultrassom acelera o inchaço e a hidratação das partículas, que causa um aumento nos poros das paredes celulares, e como consequência resulta numa melhor transferência de massa do soluto da matéria-prima para o solvente (FERNÁNDEZ-RONCO et al., 2011).

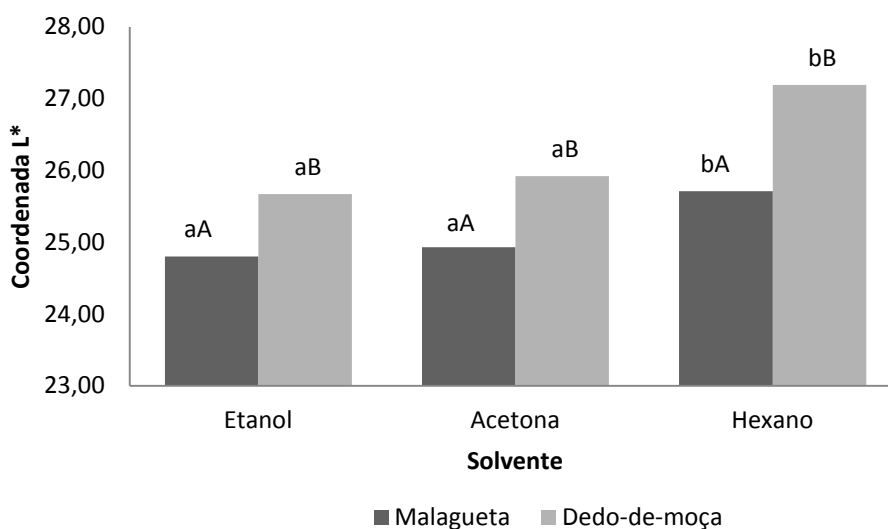
O efeito das espécies de pimentas foi significativo ( $p \leq 0,05$ ). A polpa da pimenta dedo-de-moça é mais espessa que da malagueta, entretanto grande parte é composta por água. A *Capsicum frutescens* apresenta uma grande quantidade de semente em relação à polpa. Desta forma, pode-se sugerir que uma considerável parcela do rendimento total advém dos compostos presentes nas sementes e que sobretudo os solventes polares possuem maior afinidade pelo material vegetal.

### 5.3. Determinação de propriedades físicas e químicas dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*

#### 5.3.1. Análise instrumental da cor dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*

A cor do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum* em conjunto com a pungência é utilizada para avaliar a qualidade e determinar o valor do mercado. Além do fator nutricional, a presença dos carotenoides está fortemente relacionada com uma melhor percepção visual dos produtos.

São apresentados a seguir os valores das dimensões de cor de luminosidade – L\*(Figura 3), intensidade de verde e vermelho – a\* (Figura 4), intensidade de azul e amarelo – b\* (Figura 5), saturação – C\* (Figura 6), tonalidade – H° (Figura 7), obtidos para os extratos produzidos a partir da pimenta malagueta e dedo-de-moça com diferentes solventes extratores.



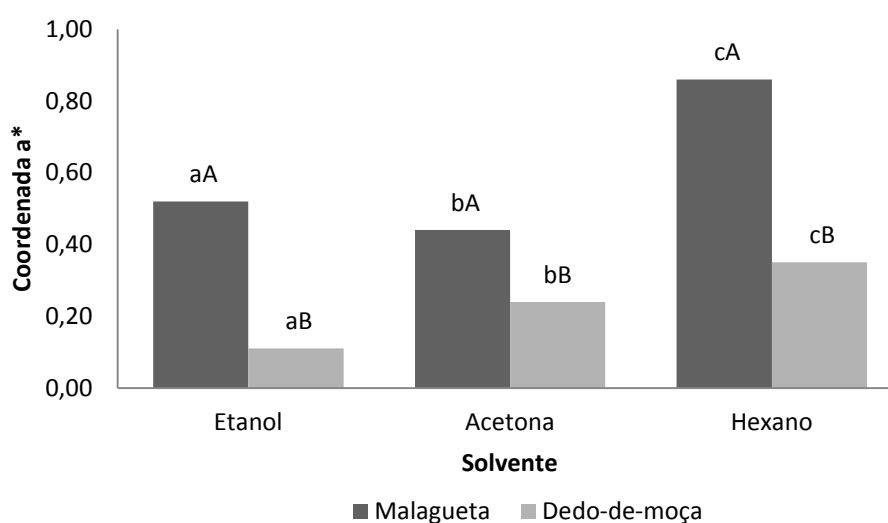
Letras minúsculas diferentes para a mesma espécie *Capsicum* na coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letras maiúsculas diferentes para o mesmo solvente indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

**Figura 3** - Valor da coordenada L\* para os diferentes extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum*.

Os diferentes solventes extratores apresentaram diferença estatística significativa ( $p \leq 0,05$ ) para a coordenada L\*. De acordo com a Figura 3, observa-se que para as duas espécies de *Capsicum* a coordenada L\* elevou significativamente ( $p \leq 0,05$ ) dos solventes polares para o solvente apolar.

A luminosidade é uma coordenada do espaço de cores CIE Lab que varia numa escala de 0 (zero) a 100, em que os valores próximos a zero indicam tendência da cor para o escuro e valores próximos do cem a cor se aproxima do claro. Desta forma, pelos resultados obtidos a cor das amostras do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum* com hexano ficaram mais claras quando comparadas com a acetona e etanol, que não diferiram significativamente ( $p > 0,05$ ) entre si ficaram mais escuras.

Com relação às espécies da pimenta *Capsicum* expressou diferença estatística significativa ( $p \leq 0,05$ ), em que a partir das pimentas malaguetas (*Capsicum frutescens*) foram obtidos extratos com menor luminosidade para todos os solventes extratores.



Letras minúsculas diferentes para a mesma espécie *Capsicum* na coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letras maiúsculas diferentes para o mesmo solvente indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

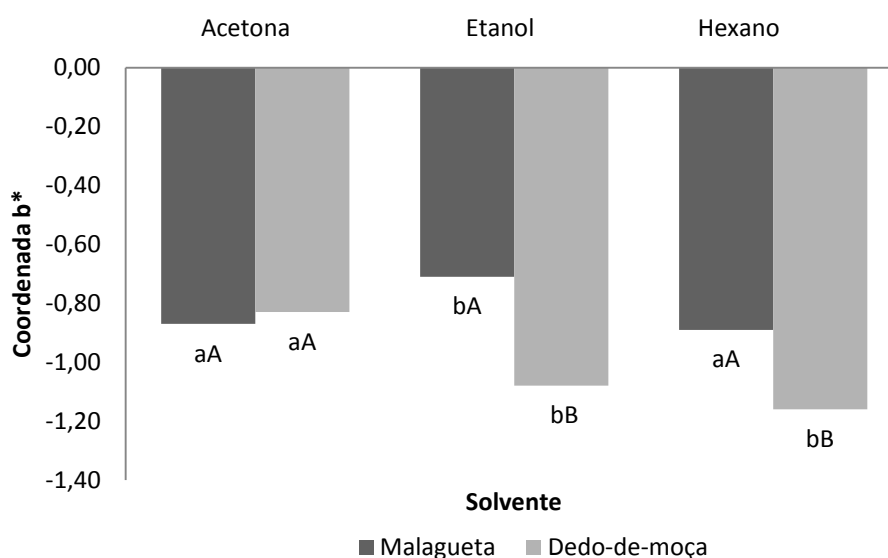
**Figura 4** - Valor da coordenada a\* para os diferentes extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum*.

Observa-se que os valores encontrados para o eixo vermelho/ verde, representado pela coordenada a\* foram positivos, que corresponde à coloração vermelho, para todas as amostras. Visualmente os extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum* apresentaram tonalidade avermelhada.

Conforme a Figura 4, o aumento no valor da coordenada a\* na pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) e seguiu a ordem de polaridade dos solventes orgânicos: etanol, acetona e hexano. Tal fato não foi observado para a pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*), em que o etanol contribuiu mais para o incremento do valor de a\*, porém o hexano foi o solvente

extrator que forneceu maior intensidade do vermelho. Caracterizando maior afinidade dos compostos com essa tonalidade por solventes apolares.

Com relação à espécie *Capsicum*, houve diferença significativa entre as oleorresinas ( $p \leq 0,05$ ), em que a pimenta malagueta possuiu maior concentração de compostos vermelhos que a pimenta dedo-de-moça em todos os extratos.



Letras minúsculas diferentes para a mesma espécie *Capsicum* coluna na indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letras maiúsculas diferentes para o mesmo solvente indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

**Figura 5** - Valor da coordenada b\* para os diferentes extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum*.

De acordo com a Figura 5, os extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum* apresentaram uma diminuição gradativa nos valores da coordenada b\*, ou seja, perda gradativa da cor amarela. Tal fato é comum nos processos degradativos de carotenoides, em que os componentes avermelhados vão se degradando e gerando componentes amarelados que por sua vez, também sofrem degradação.

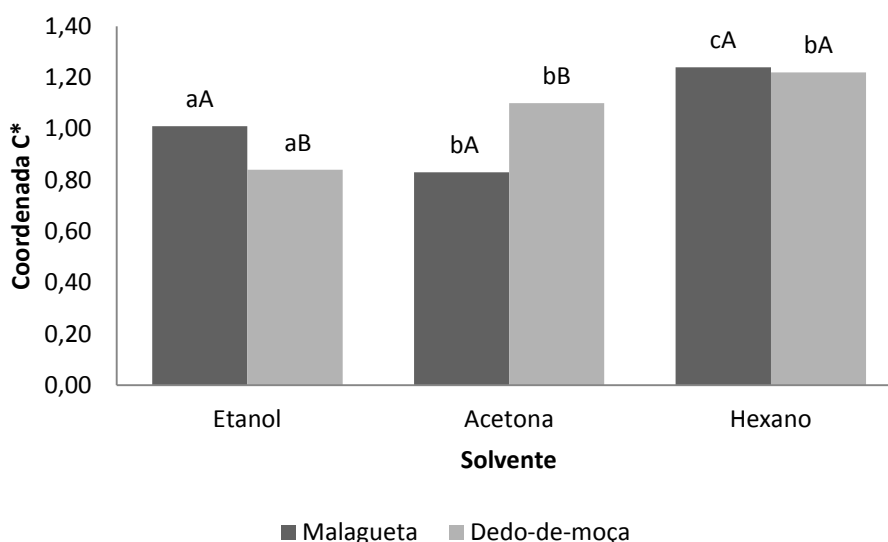
A capsantina, um dos pigmentos majoritários presentes nas pimentas *Capsicum*, possui coloração amarela. Fatores como a secagem para a realização da extração, exposição ao oxigênio e a luz podem ter ocasionado a degradação do pigmento.

A escala de cores no sistema CIELAB não pode ser interpretada apenas pelos valores das coordenadas a\* e b\*. A coordenada C\* e o ângulo de Hue (°) são mais conclusivos. Ao combinar matematicamente os valores das coordenadas a\* e b\* obtidos nos extratos de pimentas *Capsicum* dentro da esfera de cor CIELAB o ponto resultante

está localizado dentro do quarto quadrante que significa predominância da matiz vermelha. Caso o valor da coordenada  $b^*$  fosse analisado separadamente o resultado seria a coloração azul.

A coordenada  $b^*$  para a pimenta dedo-de-moça aumentou com a polaridade do solvente: etanol > acetona e hexano, mas a acetona e o hexano não diferiram significativamente ( $p > 0,05$ ). Para a pimenta malagueta, não houve diferença significativa na coordenada  $b^*$  para o etanol e hexano, sendo a acetona o solvente com menor eficiência.

O valor da coordenada  $b^*$  diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) para a *Capsicum frutescens* e a *Capsicum baccatum* var. *pendulum*. As pimentas dedo-de-moça apresentaram menor concentração de compostos amarelo, com uma ressalva para o extrato obtido com etanol em que essa coordenada não diferiu da pimenta malagueta.



Letras minúsculas diferentes para a mesma espécie *Capsicum* na coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letras maiúsculas diferentes para o mesmo solvente indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

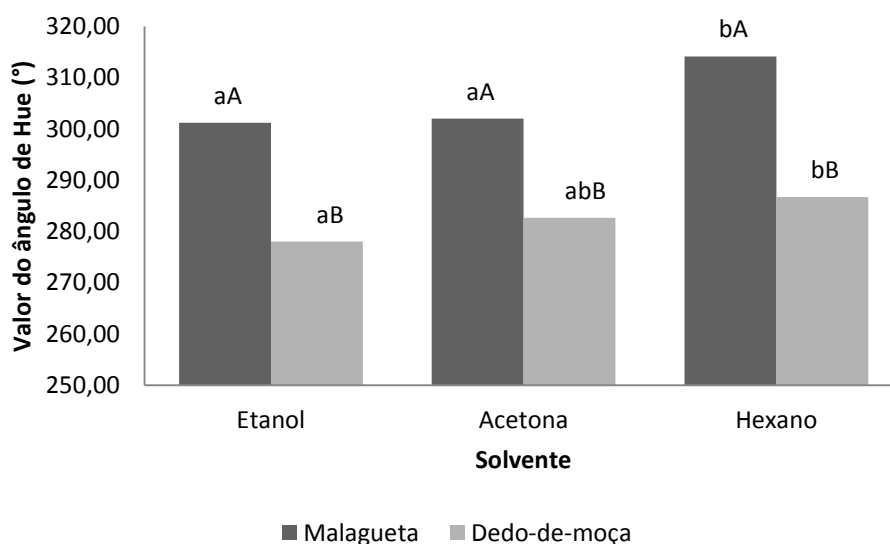
**Figura 6** - Valor da coordenada  $C^*$  para os diferentes extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum*.

Na Figura 6, os valores de cromaticidade próximos ao ponto central da esfera de cor CIELAB são indicativos de cores neutras e valores ao redor de 60 indicam cores vívidas e/ou intensas. A cromaticidade nos extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum* variou de 0,83 a 1,24. A cor mais neutra era esperada uma vez o extrato é um produto muito concentrado e apresentou a coordenada  $L^*$  menor que 30. Porém é previsto que

ao realizar diluições da oleorresina as cores sejam vividas assim como a da matéria-prima.

Os extratos apresentaram comportamentos distintos em relação à saturação. Para a pimenta dedo-de-moça o aumento do valor da coordenada C\* foi influenciado pela diminuição da polaridade do solvente, etanol > acetona e hexano, contudo a acetona e o hexano não diferiram significativamente ( $p > 0,05$ ). Na pimenta malagueta, o etanol promoveu maior cromaticidade que a acetona. E o hexano foi superior aos dois solventes.

O aumento da saturação da cor pelo hexano, solvente apolar, pode estar relacionada com o aumento dos valores das coordenadas a\* e b\* em relação ao etanol e acetona. Dessa forma, resultou no aumento da percepção da cor, uma vez que a cromaticidade é obtida a partir desses valores.



Letras minúsculas diferentes para a mesma espécie Capsicum na coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letras maiúsculas diferentes para o mesmo solvente indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

**Figura 7** - Valor do ângulo de Hue para os extratos de oleorresina de pimenta Capsicum.

Nota-se que os valores encontrados para o ângulo de Hue nas amostras estão compreendidos entre  $270^\circ$  e  $360^\circ$ , que corresponde ao quarto quadrante. Quanto mais próximo do  $360^\circ$  a oleorresina dispõe de maior tonalidade de vermelho.

A tonalidade das oleorresinas da pimenta malagueta obtida com acetona e etanol diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) do hexano, em que o ângulo de Hue foi maior apresentando maior tonalidade de vermelho. Para os extratos da pimenta dedo-de-moça

o etanol não diferiu significativamente da acetona ( $p > 0,05$ ), que por sua vez não diferiu significativamente do hexano ( $p > 0,05$ ). Para essa espécie o hexano também apresentou um ângulo maior.

Os carotenoides presentes nas pimentas *Capsicum* vermelhas são formados por cadeia de carbonos, que os diferentes grupos terminais alteram as propriedades cromóforas de cada pigmento (AYUSO et al., 2008). A capsantina e a capsorubina são carotenoides exclusivos da espécie *Capsicum*, e a intensidade da cor vermelha é principalmente em função da concentração desses dois pigmentos.

A concentração dos pigmentos na oleorresina de pimentas *Capsicum* é influenciada pela matéria-prima e a técnica de extração empregada. A pimenta depende das condições climáticas durante a maturação, das condições de cultivo e da espécie.

Os carotenoides são compostos com baixa polaridade. Estudos realizados sobre a influência do solvente na extração de pigmentos a partir de pimentas *Capsicum* mostraram que o hexano e acetona são os solventes orgânicos mais adequados para os pigmentos (TEPIC et al., 2009; RAFAJLOVSKA et al., 2011).

A capsantina e a capsorubina por apresentar um grupo hidroxila em sua estrutura são mais solúveis em solventes com polaridade média (ROJAS et al., 2009). Para a capsantina RAFAJLOVSKA et al. (2011) concluíram que o hexano oferece valores ótimos com maior conveniência.

No trabalho realizado por FERNÁNDEZ-RONCO et al. (2012) ao avaliar a influência dos parâmetros e a modelagem do processo de extração de oleorresina de *Capsicum annuum* por maceração e por ultrassom, concluíram que o hexano conduziu à obtenção de extratos com maior capacidade de coloração do que os obtidos utilizando etanol.

A utilização da oleorresina de pimenta *Capsicum* corante na formulação de alimentos implica no fato de também proporcionar pungência ao produto. HORVÁTH e VÉHA (2012) adicionaram diferentes concentrações de oleorresina em 10 g de páprica em pó para avaliar as características colorimétricas. A coordenada  $L^*$  e o ângulo de Hue ( $H^\circ$ ) diminuíram conforme as concentrações do extrato eram aumentadas. Não houve alteração na coordenada  $a^*$ , e as coordenadas  $b^*$  e  $C^*$  aumentaram juntamente com o aumento das concentrações. Como era previsto, a páprica em pó tornou-se mais escura e vermelha com o aumento da concentração de oleorresina adicionada.

### 5.3.2. Determinação do índice de refração dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*

O índice de refração é uma propriedade física utilizada no auxílio de identificação de gorduras, pela quantidade de saturações. É uma análise realizada de forma simples, rápida e utiliza pequena quantidade de amostra. Essa informação pode ser relevante sobre a composição e qualidade. O resultado da determinação do índice de refração a 20 °C dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum* está apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4** - Índice de refração a 20 °C dos extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum*.

Solvente	Espécie da pimenta <i>Capsicum</i>	
	Malagueta ( <i>Capsicum frutescens</i> )	Dedo-de-moça ( <i>Capsicum baccatum</i> var. pendulum)
Etanol	1,478 ± 0,010 <sup>aA</sup>	1,478 ± 0,012 <sup>aA</sup>
Acetona	1,482 ± 0,001 <sup>aA</sup>	1,487 ± 0,005 <sup>aA</sup>
Hexano	1,479 ± 0,001 <sup>aA</sup>	1,484 ± 0,001 <sup>aA</sup>

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letra maiúscula diferentes na mesma linha indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

O índice de refração dos extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum* variou de 1,478 a 1,487 não diferindo estatisticamente com 5% de significância pelo teste de Tukey.

BORQUEZ (2000) ao realizar a caracterização de oleorresinas de pimentas a partir de três diferentes métodos de extração sólido-líquido obteve valores próximos ao encontrados nesse trabalho de 1,491 e 1,492. Em contrapartida, no trabalho realizado por ARJONA et al. (2006), encontrou um índice de refração entre 1,425 e 1,441 para as oleorresinas de pimentas *Capsicum*.

Para os resultados obtidos com essa análise é escasso na literatura informações para comparação. Não são conhecidas normas vigentes para a oleorresina de pimentas *Capsicum* que realizem a caracterização física e química realizada para que possua uma uniformidade.

A ausência dessa natureza de informação não ocorre, por exemplo, para a oleorresina de noz moscada, em que a FAO determina que o índice de refração deva estar entre 1,472 e 1,480 (SUPARDAN et al., 2013).

O índice de refração é uma constante adimensional que está relacionada com o grau de saturação das ligações dos ácidos graxos e tratamento térmico. Essa propriedade física tende a aumentar com o crescimento da extensão da cadeia, aumento do número de ligações duplas e aumento da conjugação de ligações duplas. Assim, a medição do índice de refração pode ser usada para a obtenção de algumas informações sobre a massa molecular aproximada e grau de insaturação dos ácidos graxos que eles contém (FENNEMA, 2010). Por se tratar de uma constante, este índice torna-se útil também para detectar a presença de impurezas (IAL, 2008). Isso pode ser relevante ao comparar os resultados dos extratos obtidos por diferentes métodos.

### 5.3.3. Identificação e quantificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos nos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*.

Na Tabela 5 consta a concentração (%) dos ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes nos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*. Foram detectados sete tipos de ácidos graxos, linoléico (C18:2), oléico (C18:1), linolênico (C18:3), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), araquídico (C20:0).

**Tabela 5** – Porcentagem dos ácidos graxos presentes no extrato de oleorresina de pimentas *Capsicum*.

Ácidos graxos	Espécie de pimenta					
	Malagueta ( <i>Capsicum frutescens</i> )			Dedo-de-moça ( <i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i> )		
	Solvente			Solvente		
	Etanol	Acetona	Hexano	Etanol	Acetona	Hexano
Mirístico (C14:0)	1,994	1,806	2,950	4,445	3,291	5,270
Palmítico (C16:0)	19,728	21,744	31,808	14,103	14,602	17,437
Esteárico (C18:0)	4,299	4,316	6,813	5,583	4,773	6,311
Araquídico (C20:0)	0,779	0,817	1,295	1,093	1,165	1,629
Oléico (C18:1)	30,674	25,542	17,663	30,374	30,626	27,976
Linoléico (C18:2)	36,348	42,505	35,291	35,968	36,777	35,605
Linolênico (C18:3)	6,178	3,270	4,180	8,433	8,765	5,438

(Continua)

(Continuação)

Ácidos graxos	Espécie de pimenta					
	Malagueta ( <i>Capsicum frutescens</i> )			Dedo-de-moça ( <i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i> )		
	Solvente			Solvente		
	Etanol	Acetona	Hexano	Etanol	Acetona	Hexano
Total saturado	26,800 ± 0,445 <sup>aB</sup>	28,684 ± 1,652 <sup>bA</sup>	42,866 ± 1,450 <sup>cA</sup>	25,224 ± 0,110 <sup>aB</sup>	23,832 ± 0,109 <sup>aB</sup>	30,980 ± 0,202 <sup>bB</sup>
Total monoinsaturado	30,674 ± 1,431 <sup>aB</sup>	25,542 ± 1,076 <sup>bA</sup>	17,663 ± 2,263 <sup>cA</sup>	30,374 ± 0,263 <sup>bB</sup>	30,626 ± 0,148 <sup>bB</sup>	27,976 ± 0,216 <sup>aB</sup>
Total polinsaturado	42,526 ± 1,780 <sup>bA</sup>	45,774 ± 1,456 <sup>bA</sup>	39,471 ± 0,815 <sup>aA</sup>	44,402 ± 0,366 <sup>bB</sup>	45,542 ± 0,153 <sup>bA</sup>	41,044 ± 0,098 <sup>aA</sup>

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras minúsculas diferentes na mesma linha para uma mesma espécie de pimenta *Capsicum*, indicam diferença significativa a 5% pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha entre espécies de pimentas *Capsicum* para o mesmo solvente extrator, indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

O perfil de ácidos graxos demonstra que os ácidos linoléico, oléico e palmítico são os majoritários, sendo o ácido linoléico, o componente lipídico presente em maior quantidade. O ácido linoléico é um ácido graxo polinsaturado, que deve ser ingerido na alimentação, principal representante do grupo ômega 6 que colabora na redução de danos cardiovasculares, do colesterol total e o LDL sanguíneo.

No trabalho realizado por TEPIĆ et al. (2009) também foi relatado que os principais ácidos presentes na oleorresina páprica foram o linoléico, oléico e palmítico. A maior contribuição do ácido linoléico é por parte das sementes. A elevada quantidade de ácidos linoléico e linolênico contribui para o valor nutritivo da oleorresina.

Foi identificada a relação de quatro ácidos graxos saturados para três de ácido graxos insaturados. Porém ao considerar a porcentagem é constatado que a maior porcentagem é de ácidos graxos mono e polinsaturados e a menor porcentagem de ácidos graxos saturados.

A concentração de cada tipo de ácido graxo diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) para cada solvente utilizado. Para os ácidos graxos saturados a extração aumentou conforme a polaridade do solvente reduzia. O hexano para a pimenta malagueta (42,866%) e dedo-de-moça (30,980%) foi mais eficiente na extração desses ácidos quando comparado com a acetona e etanol. A porcentagem de ácido graxo monoinsaturado foi maior para o etanol na pimenta malagueta e na pimenta dedo de moça o etanol também foi eficiente. O conteúdo de ácidos graxos polinsaturados foi extraído com maior eficiência na pimenta malagueta com a acetona e etanol que não

diferiram significativamente ( $p > 0,05$ ), tal fato também ocorreu na pimenta dedo-de-moça em que a acetona extraiu 45,542% e o etanol 44,402% dos ácidos graxos polinsaturados.

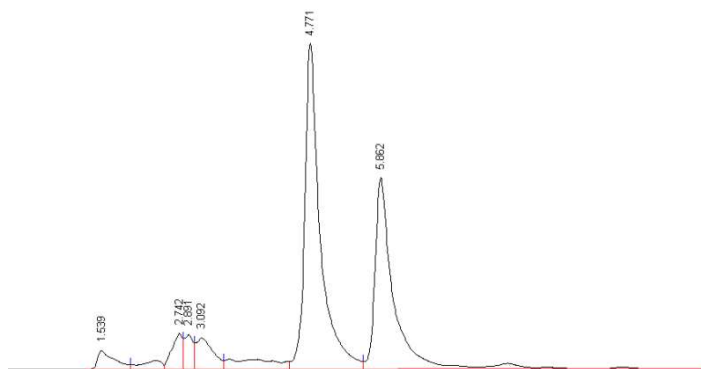
Os lipídios possuem uma ampla faixa de hidrofobicidade, em que substâncias semelhantes solubilizam semelhantes. Lipídios neutros estão ligados covalentemente e pode ser extraídos das matrizes por solventes apolares, o que indica que o ácido graxo saturados esteja inserido nessa categoria por apresentar maior afinidade pelo hexano.

Os lipídios polares estão ligados por forças eletrostáticas e pontes de hidrogênio requisitam de solventes polares que sejam capazes de quebrar essas ligações e liberá-los. Tal fato revela que os ácidos graxos monoinsaturado e polinsaturado estejam nessa classe por mostrar maior eficiência na extração com os solventes polares, etanol e acetona.

A concentração das frações dos ácidos graxos para cada espécie de pimenta *Capsicum* diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ), de modo que a pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) na maioria dos fracionamentos apresentou maior conteúdo de ácido graxo do que a pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*). Essa diferença é inerente a fatores como a forma de cultivo, variedade de espécie, disponibilidade de nutrientes, maturação.

#### 5.3.4. Identificação e quantificação dos capsaicinóides dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência do padrão e das amostras mostraram que há dois picos no cromatograma com completa separação, em que com 4,7 minutos de retenção mostra um pico sempre maior que o seguinte com 5,8 min de retenção (Figura 8).



**Figura 8** – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência das amostras de oleorresina de pimentas *Capsicum*.

A capsaicina é o principal capsaicinóide presente nas pimentas Capsicum, desta forma o maior pico registrado é definido como esse composto. O segundo pico é um composto análogo a capsaicina, que pode ser provavelmente a deidrocapsaicina, o segundo capsaicinóide em maior concentração nas pimentas Capsicum.

A partir de dados da relação das áreas dos picos do padrão injetado com a concentração das soluções foram obtidas duas curvas analíticas mostrada na Tabela 6.

**Tabela 6** - Coeficientes da equação linear  $y = ax + b$  e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da capsaicina e do composto análogo.

	<b>a</b>	<b>B</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Capsaicina</b>	8931,200	9600,900	0,996
<b>Composto análogo</b>	99336,000	-36627,000	0,999

As concentrações dos capsaicinóides, expresso em mg do composto pungente/mL de extrato de oleorresina de pimenta Capsicum na Tabela 7, foram calculadas separadamente conforme as equações da reta obtidas. Os solventes empregados conferiram pungências diferentes nos extratos.

**Tabela 7** – Concentrações de capsaicina ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) e do composto análogo ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) nas oleorresinas de pimentas Capsicum com diferentes solventes extratores.

<b>Solvente</b>	<b>Compostos pungentes</b> ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ oleorresina)	<b>Espécie de pimenta Capsicum</b>	
		<b>Pimenta Malagueta</b> (Capsicum frutescens)	<b>Pimenta Dedo-de-moça</b> (Capsicum baccatum var. pendulum)
Etanol	Capsaicina	1410,019 ± 112,627	903,771 ± 104,058
	Composto Análogo	95,361 ± 4,885	63,299 ± 4,900
	Pungência total	1505,380 ± 117,509 <sup>aA</sup>	967,07 ± 108,583 <sup>aB</sup>
Acetona	Capsaicina	1636,930 ± 111,212	1350,698 ± 68,852
	Composto Análogo	105,976 ± 2,766	92,421 ± 1,380
	Pungência total	1742,906 ± 108,478 <sup>bA</sup>	1443,119 ± 65,117 <sup>bB</sup>
Hexano	Capsaicina	995,294 ± 104,541	545,460 ± 98,111
	Composto Análogo	75,535 ± 2,498	36,589 ± 6,143
	Pungência total	1070,829 ± 106,987 <sup>cA</sup>	582,049 ± 102,729 <sup>cB</sup>

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letra maiúscula diferentes na mesma linha indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

A concentração de capsaicinóides nos extratos de oleorresinas de pimentas Capsicum variou de  $582,049 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  para o tratamento composto pela Capsicum baccatum var. pendulum e hexano até  $1742,906 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  para a Capsicum frutescens com acetona.

O extrato de oleoresina de *Capsicum frutescens* apresentou maior pungência total significativa ( $p \leq 0,05$ ) na soma de capsaicina com o composto análogo quando comparada com o extrato de oleoresina de *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, para todas os solventes extratores. Resultado semelhante foi obtido por AGUIAR et al. (2013) ao quantificar a pungência dos extratos das pimentas malagueta (*Capsicum frutescens*), bode amarela (*Capsicum chinense*) e dedo-de-moça (*Capsicum baccatum*). Pode-se concluir que a maior concentração de capsaicinóides foi encontrada na *Capsicum frutescens*.

Ao determinar o nível de pungência de extratos de doze variedades de pimenta *Capsicum* por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, MUSFIROH et al. (2013) identificaram que as pertencentes à espécie *Capsicum frutescens* apresentaram maior concentração do composto ativo, como o encontrado nesse trabalho.

Comumente, os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com a literatura em relação à concentração de capsaicinóides das pimentas *Capsicum*, mas é importante acentuar que a concentração de capsaicina nas pimentas *Capsicum* pode variar conforme a variedade, clima e solo, bem como a possibilidade de cruzamento com outras variedades no campo (BOSLAND; VOTAVA, 2012).

A extração dos capsaicinóides varia em função do solvente, em cada espécie de pimenta *Capsicum* testada. A solubilização do composto ativo não acompanhou a ordem de polaridade dos solventes: etanol > acetona > hexano. A acetona apresentou maior extração dos capsaicinóides, seguido pelo etanol e hexano.

Os capsaicinóides por conter uma longa cadeia alifática e um anel benzeno em sua estrutura química é um composto que apresenta características apolares, contudo, a importante presença de grupo polares, tais como um grupo amina e um grupo carbonila retiram a molécula da classe apenas apolar. Em vista dessas características, a acetona por ser o solvente com polaridade intermediária entre o etanol e o hexano mostrou ser mais eficiente ao extrair os compostos pungentes (GUZMÁN, 2007).

No trabalho realizado por AGUIAR et al. (2014) ao realizar a extração de capsaicinóides em *Capsicum chinense* com ultrassom, soxhlet e maceração com diferentes solventes, concluíram que o hexano é o menos eficiente na obtenção dos compostos pungentes.

### 5.3.5. Caracterização bioativa dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum

### 5.3.6. Quantificação dos fenólicos totais dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum

A partir da leitura espectrofotométrica das soluções de diferentes concentrações obtidas a partir da solução estoque foi construída a curva analítica do conteúdo de fenólicos expressos em ácido gálico equivalente ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). A leitura da absorbância, no comprimento de onda de 760 nm, com a concentração de ácido gálico originou a equação  $y = 0,0044x + 0,0269$  com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,997.

A avaliação do conteúdo fenólico totais presente nos extratos de pimentas Capsicum e a influência do solvente em cada espécie são apresentados na Tabela 8. Os resultados foram expressos em miligrama de ácido gálico equivalente por mililitro de extrato de oleorresina de pimenta Capsicum.

**Tabela 8** - Conteúdo de compostos fenólicos totais ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), equivalente em ácido gálico, nos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum obtidos a partir de diferentes solventes extratores.

Solvente	Espécie da pimenta Capsicum	
	Pimenta Malagueta ( <i>Capsicum frutescens</i> )	Pimenta Dedo-de-moça ( <i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i> )
Etanol	$14,050 \pm 0,202$ <sup>aA</sup>	$10,520 \pm 1,158$ <sup>aB</sup>
Acetona	$10,626 \pm 0,706$ <sup>bA</sup>	$8,542 \pm 1,330$ <sup>bB</sup>
Hexano	$7,838 \pm 0,204$ <sup>cA</sup>	$6,247 \pm 0,598$ <sup>cB</sup>

Resultados expressos em equivalente a mg de ácido gálico equivalente como média  $\pm$  desvio padrão (n=3). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letra maiúscula diferentes na mesma linha indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7 o extrato de oleorresina da pimenta *Capsicum frutescens* apresentou maior conteúdo do compostos fenólico totais ( $p \leq 0,05$ ) nos três solventes do que a espécie *Capsicum baccatum* var. *pendulum*. A extração com etanol apresentou maior conteúdo de compostos fenólicos ( $14,050 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  para malagueta) e o extrato obtido com hexano e a pimenta dedo-de-moça apresentou menor eficiência de extração dos compostos fenólicos ( $6,247 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).

Na avaliação da concentração de capsaicinóides presentes nos extratos, a pimenta malagueta apresentaria maior pungência quando comparada com a pimenta dedo-de-moça. Pelo fato deste composto também ser um composto fenólico, pode ser um indicativo na variação quantitativa dos compostos fenólicos. A composição dos

capsaicinóides e carotenoides é afetada por diversos fatores como grau de maturação, clima, tipo de solo, condições de cultivo, área geográfica de produção, condições de colheita.

Os solventes empregados neste trabalho foram eficientes na extração dos compostos fenólicos, em maior ou menor proporção. A eficiência na extração dos compostos fenólicos seguiu a ordem de polaridade dos solventes extratores, em que os solventes mais polares extraíram maior quantidade de fenólicos. O etanol apresentou maior capacidade significativa ( $p \leq 0,05$ ) de extração dos compostos, seguido da acetona e hexano, tanto para malagueta quanto para dedo-de-moça.

COSTA et al. (2010) utilizaram o reagente de Folin Ciocalteu para determinar a concentração de compostos fenólicos nas frações do extrato bruto obtido com etanol 96 °GL. As frações hexânicas de todas as pimentas analisadas apresentaram menor concentração de compostos fenólicos. A *Capsicum frutescens* (malagueta) obteve 173,190 mg/100 g de extrato de fenólicos totais, *Capsicum annum* (pimentão magali) 228,600 mg/100 g de extrato, *Capsicum baccatum* var. *baccatum* (cambuci) 40,210 mg/100 g de extrato e a *Capsicum baccatum* var. *praeter,issum* (cumari) 126,650 mg/100 g de extrato.

Em geral, os compostos fenólicos apresentam características polares. Apesar disso, alguns apresentam ampla faixa de polaridade, podendo também ser solubilizados em hexano (BENELLI, 2010).

Além dos fatores inerentes à matéria-prima, a eficiência da extração dos compostos fenólicos é influenciada pela temperatura, tempo, polaridade do solvente, dentre outros. Esses efeitos podem atuar de forma independente ou interativa.

A concentração e a atividade dos compostos bioativos presentes naturalmente nos alimentos podem ser diretamente relacionado com as propriedades dos solventes, tais como solventes lipofílicos e hidrofílicos, e a sua respectiva polaridade (MORESCO, 2013). BERTOLDI (2006) submeteu os frutos de pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius* Raddi) à extração de fenólicos totais com diversos sistemas extratores. Dentre os solventes puros estudados, o metanol e o etanol extraíram maior quantidade desses compostos. A autora também verificou que misturas aquosas de solventes polares aumentam o poder de extração dos fenólicos por ampliar a faixa de solubilidade.

A energia fornecida pelo ultrassom favorece a liberação dos compostos fenólicos da matriz vegetal (CARRERA et al., 2012). HOSSAIN et al. (2012) aplicaram a Metodologia de Superfície de Resposta para avaliar as melhores condições de extração

dos compostos da manjerona (*Origanum majorana* L.), especialmente dos compostos fenólicos e encontraram maior eficiência de extração com ultrassom. Como reportado por HOSSAIN et al. (2011), os métodos tradicionais de extração com solventes, em que o líquido tem que atingir a temperaturas elevadas (129-150 °C) para obter eficiência na extração, dependendo do condimento, pode ocasionar degradações térmicas.

Pode-se afirmar que assim como as pimentas, os extratos de oleorresina de pimenta *Capsicum* são boas fontes de compostos fenólicos totais, o que é sugestivo de possuir atividade antioxidante.

### 5.3.7. Determinação da atividade antioxidante “in vitro” dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*

A utilização do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico para expressar a atividade antioxidante mostra melhores resultados do que o teste com DPPH devido a maior afinidade aos compostos lipofílicos (DOGENSKI, 2013). O sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico é baseado na descoloração do  $\beta$ -caroteno induzida pelos produtos da oxidação do ácido linoleico. O uso de antioxidantes retarda a queda da absorbância do  $\beta$ -caroteno, que protege os substratos lipídicos da oxidação.

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para o método de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico, expressos em percentual de atividade antioxidante (%AA) após 120 minutos de reação, para os extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*.

**Tabela 9** - Porcentagem da Atividade Antioxidante do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoléico dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum* obtidos de diferentes solventes extratores.

Solvente	Espécie da pimenta <i>Capsicum</i>	
	Pimenta Malagueta ( <i>Capsicum frutescens</i> )	Pimenta Dedo-de-moça ( <i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i> )
Acetona	73,683 ± 0,771 <sup>aA</sup>	68,684 ± 1,261 <sup>aB</sup>
Etanol	85,834 ± 4,445 <sup>bA</sup>	75,739 ± 1,563 <sup>bB</sup>
Hexano	67,100 ± 1,383 <sup>cA</sup>	52,232 ± 3,465 <sup>cB</sup>

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa a 5% pelo teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ) e letra maiúscula diferentes na mesma linha indicam diferença significativa a 5% pelo teste F.

A atividade antioxidante das oleorresinas das pimentas malaguetas foi maior ( $p \leq 0,05$ ) que dos extratos da pimenta dedo-de-moça. A *Capsicum frutescens* extraída com etanol apresentou maior porcentagem de atividade antioxidante (85,834%) e a *Capsicum baccatum* var. *pendulum* com o hexano, como solvente extrator expressou a menor porcentagem da atividade antioxidante (52,232%).

A capsaicina e a deidrocapsaicina são capazes de inibir a peroxidação lipídica catalisada pelo  $Fe^{3+}$  e a oxidação de lipoproteínas de baixa densidade produzida por cátions de cobre. Esse efeito é atribuído à capacidade desses compostos de formar complexos com esses metais reduzidos, atuando como doadores de hidrogênio (BARBERO, 2008).

A capsaicina pode prevenir a oxidação do ácido oleico em altas temperaturas, como impedir a formação de hidróxidos lipídicos provenientes da auto-oxidação do ácido linoleico (HENDERSON et al., 1999).

Dentre essas propriedades constatadas, a utilização dos capsaicinóides como antioxidante nos alimentos é limitado em razão da pungência.

COSTA et al. (2010) obtiveram para o extrato bruto da pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) a partir de uma solução hidroalcoólica (etanol 96°GL), 87,80% de atividade inibitória da oxidação pelo sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico.

Neste trabalho os solventes apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) na atividade antioxidante dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum*. A atividade inibitória da oxidação seguiu a ordem de polaridade dos solventes, etanol > acetona > hexano. O extrato de oleorresinas da pimenta malagueta obtido com etanol apresentou uma atividade antioxidante de 85,834% e de 75,739% para a pimenta dedo-de-moça com o mesmo solvente extrator.

Os extratos polares tendem a possuir maior capacidade de captura do radical livre. Entretanto, além da polaridade deve-se levar em consideração a estrutura do antioxidante e a composição complexa desses produtos e os efeitos sinérgicos. Os carotenoides possuem boa propriedade antioxidante em virtude do sistema de duplas ligações conjugadas que favorece a captura dos radicais livres.

Os resultados dos compostos fenólicos totais e da atividade antioxidante dos extratos de oleorresina de pimentas *Capsicum* apresentaram uma boa correlação linear ( $r = 0,957$ ), sugerindo que os compostos de fenólicos totais são os responsáveis pela ação antioxidante das oleorresinas de pimentas *Capsicum*.

#### 5.4. Aceitabilidade sensorial do extrato de oleorresina de pimentas *Capsicum* em um produto tipo molho.

A análise de variância dos escores hedônicos para as duas formulações do molho de pimenta não mostrou diferença significativa ( $p > 0,05$ ). A média de aceitação da F1 (7,3) situou-se entre os termos hedônicos “gostei moderadamente” e “gostei muito” e a média da F2 situou entre “gostei ligeiramente” e “gostei moderadamente” (6,9). A distribuição da frequência das médias dos escores está apresentada na Tabela 10.

**Tabela 10** - Frequência das notas da escala hedônica para aceitação das formulações.

Formulação	Escala hedônica								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F1	0	0	0	1	2	9	13	18	7
F2	0	0	0	7	0	10	14	13	6

A cor das duas formulações do molho de pimenta tendeu para os tons avermelhados, sendo a F1 com menor intensidade do que a F2.

De acordo com os resultados, observa-se que para a F1, 36% dos avaliadores atribuíram a nota 8 (gostei muito) da escala hedônica e a segunda nota mais atribuída foi 7 (gostei moderadamente) por 26% dos julgadores. A nota menos citada, por 2% dos avaliadores foi a 4 (desgostei ligeiramente).

Para a F2, a nota mais atribuída por 28% dos julgadores foi 7 (gostei moderadamente), seguida pela nota 8 (gostei muito) que recebeu 26% de indicação pelos avaliadores. Para essa formulação a nota 4 (desgostei ligeiramente) foi citada em maior porcentagem que a F1, provavelmente tal fato advém da F2 possuir maior concentração do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum*.

Do total de julgadores, 94% tenderam a gostar da F1 e 86% expressaram apreciar a F2. Esse valor deu-se pela soma das notas 6, 7, 8, 9 da escala hedônica, que refere aos pontos de gostar da formulação, independente da intensidade (gostei ligeiramente, gostei moderadamente, gostei muito, gostei extremamente).

DUARTE et al. (2004), avaliaram três formulações com diferentes concentrações de capsaicinóides em termos de pungência, aroma, sabor e sabor residual. A formulação mais aceita foi a que possuía menor concentração de capsaicina. Entretanto, nas concentrações testadas neste estudo os julgadores aceitaram as duas formulações.

Os comentários gerais a respeito da formulação F1 caracterizaram como saboroso, pouco apimentado, agradável, leve paladar picante após a ingestão, diferente de qualquer outro produto que havia consumido. Para a formulação F2 os avaliadores constataram maior pungência ao final do consumo, saboroso. O julgamento inicial dos provadores em relação ao consumo de produtos tipo molho de pimenta favoreceu a aceitabilidade. Desta forma, pode-se considerar a aceitação das duas formulações testadas.

## 6. CONCLUSÕES

A pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) extraída com acetona foi o sistema extrator mais eficiente, com maior rendimento, na obtenção do extrato de oleorresina de pimenta *Capsicum*.

Para a cor das oleorresinas, os extratos obtidos com hexano nas duas espécies de pimentas *Capsicum* apresentaram maior tonalidade de vermelho. Nas propriedades físicas e químicas, não foi observado diferença no índice de refração para os diferentes solventes. Os ácidos graxos saturados apresentaram maior solubilização no solvente apolar e os ácidos graxos monoinsaturados e polinsaturados foram extraídos com maior eficiência com os solventes polares. Os compostos pungentes foram solubilizados em maior proporção nas oleorresinas extraídas com acetona, sendo que a pimenta malagueta expressou maior concentração de capsaicinóides.

O conteúdo de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante seguiu a ordem de polaridade dos solventes, etanol > acetona > hexano, e a espécie *Capsicum frutescens* apresentou maior concentração de compostos fenólicos e porcentagem de inibição antioxidante do que a *Capsicum baccatum* var. *pendulum*. A atividade antioxidante foi positivamente correlacionada ( $r = 0,957$ ) com a quantidade de compostos fenólicos encontrada em cada extrato.

A extração realizada da pimenta malagueta com acetona foi utilizada para a aplicação no produto tipo molho por apresentar maior pungência. Na avaliação sensorial a média de aceitação da F1 (7,3) na escala hedônica situou-se entre “gostei moderadamente” e “gostei muito” e a média da F2 (6,9) situou entre “gostei ligeiramente” e “gostei moderadamente”.

Com o desenvolvimento deste trabalho foi observado que a associação do ultrassom com solventes orgânicos foi capaz de extrair os compostos sem que houvesse a necessidade da utilização de métodos térmicos que poderia ocasionar a degradação destes. Os resultados indicaram que a acetona é capaz de extrair maior concentração de capsaicinóides, uma vez que, a pungência é uma das propriedades que determinar o valor econômico das oleorresinas de pimentas *Capsicum*.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A. C.; SALES, L. P.; COUTINHO, J.P.; BARBERO, G. F.; GODOY, H. T.; MARTÍNEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of Capsicum peppers : Global yield and capsaicinoid content. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 81, p. 210–216, 2013..

AGUIAR, A. C.; SANTOS, P.; COUTINHO, J. P.; BARBERO, G. F.; GODOY, H. T.; MARTÍNEZ, J. Supercritical fluid extraction and low pressure extraction of Biquinho pepper (Capsicum chinense). **LWT - Food Science and Technology**, doi: 10.1016/j.lwt.2014.06.014. 2014.

ALBRECHT, E.; ZHANG, D.; SAFTNER, R.A.; STOMMEL, J. Genetic diversity and population structure of Capsicum baccatum genetic resources. **Genet Resour Crop Evol**, v. 59, 517-538 p., 2012.

AMIN, I.; NORAZAIDAH, Y.; HAINIDA, K. I. E. Antioxidant activity and phenolic content of raw and blanched Amaranthus species. **Food Chemistry**, v. 94, n. 1, p. 47–52, jan. 2006.

ANDREWS, J. Peppers: the domesticated Capsicums. Austin: University of Texas Press. 170p.1984.

ANVISA. Resolução RDC nº 276, de 22 de setembro de 2005. Aprova o “Regulamento técnico para especiarias, temperos e molhos”. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 23 setembro 2005.

ARJONA, M.; RICCI, J. C. D.; IRIARTE, A. Parámetros físico-químicos en oleoresina de pimentón en diferentes sistemas de secado. **Revista del Cizas**, v. 7, n. 1 e 2, p. 80–91, 2006.

ARSLAN, D.; ÖZCAN, M. M. Dehydration of red bell-pepper (Capsicum annuum L.): Change in drying behavior, colour and antioxidant content. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, n. 4, p. 504–513, 2011.

ATTOKARAN, M. Natural Food Flavors and Colorants.1ª ed. Wiley-Blackwell: Estados Unidos.2011. Chapter 95, Capsicum. 95-101 p. 2011.

AYUSO, M. C.; BERNALTE, M. J.; LOZANO, M.; GARCÍA, M. I.; ESPINOSA, V. M.; PÉREZ, M. M.; HERNÁNDEZ, M. T.; SOMOGYI, N. Quality characteristics of different red pepper cultivars (Capsicum annuum L.) for hot paprika production. **European Food Research and Technology**, v. 227, n. 2, p. 557–563, 2008.

BRASIL. Instrução Normativa nº 807, de 11 de janeiro de 2008. Sistema Harmonizado de Designação e de Codificação de Mercadorias. Disponível em: <http://www.jusbrasil.com.br/diarios/5976046/pg-217-suplemento-secao-1-diario-oficial-da-uniao-dou-de-18-01-2008>. Acesso em 17 de dezembro de 2013. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 11 de janeiro de 2008.

BARBERO, G. F. **Extracción, análisis, estabilidad y síntesis de capsaicinoides**. Tese (Doutorado em Ciencia y Tecnología Química). Cádiz, Espanha. Universidade de Cádiz, 288f. 2008.

BARBERO, G. F.; RUIZ, A.G.; LIAZID, A.; PALMA, M.; VERA, J.C.; BARROSO, C.G.. Evolution of total and individual capsaicinoids in peppers during ripening of the Cayenne pepper plant (*Capsicum annum* L.). **Food chemistry**, v. 153, p. 200–6, 15 jun. 2014.

BENELLI, P. **Agregação de valor ao bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Florianópolis, Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina. 233f. 2010.

BERKE, T. G.; SHIEH, S. C. *Capsicum* cultivars. In: PETER, K. V. (Ed.). **Handbook of herbs and spices**. Segunda Ed ed. Woodhead Publishing Limited, p. 607, 2012.

BERTOLDI, M. C. **Atividade antioxidante in vitro da fração fenólica, das oleoresinas e do óleo essencial de pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius* Raddi)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Viçosa, Minas Gerais. Universidade Federal de Viçosa. 116f. 2006.

BORJES, L. C.; TASCA, F. J.; ZAMPROGNA, P. E. Alimentos industrializados fontes de sódio utilizados no preparo de refeições em restaurantes comerciais de Chapecó-SC. **Demetra: alimentação, nutrição & saúde**, v.9, n. 1, p. 83-97. 2014.

BORQUEZ, I.J.V. **Extracción sólido-líquido y caracterización de oleorresinas de pimenton**. Tese (Instituto de Investigaciones Agropecuarias). Santiago, Chile. Faculdade de Ciências Agronomicas - Universidad de Chile. 2000.

BOSLAND, P. W.; VOTAVA, E. J. *Peppers: Vegetable and spice Capsicum*. 2ª ed. CABI Publishing, New York. 230 p, 2012.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 849–854, 2009.

CADORNA R., J. A.; LOPERA M., G. L.; MONTOYA R., A. M.; MONTOYA V., A. M.; PEÑA A., J. D.; GIL M., M.; BENAVIDES, J.; CAICEDO R., M. R.; RÍOS, L. A.; RESTREPO V., G. M. Obtención de oleorresina de pimentón (*Capsicum annum* L.). **Revista de La Facultad de Química Farmacéutica Vitae**, v. 13, n. 1, p. 5–9, 2006.

CARRERA, C.; RUIZ-RODRÍGUEZ, A.; PALMA, M.; BARROSO, C. G.A. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes. **Analytica Chimica Acta**, v. 732, p. 100–104, 2012.

CARVALHEIRO, C. V. **Extração de compostos fenólicos assistida por ultrassom e determinação de ácidos graxos e minerais em folhas de *Olea europaea* L.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos). Santa Maria, Rio Grande do Sul. Universidade Federal de Santa Maria. 92 f. 2013.

CARVALHO, S.I.C.; BIANCHETTI, L.B.; RIBEIRO, C.S.C.; LOPES, C.A. Pimentas do gênero *Capsicum* no Brasil. Brasília: **Embrapa Hortaliças**, 27p. 2006.

CHINN, M. S.; SHARMA-SHIVAPPA, R. R.; COTTER, J. L. Solvent extraction and quantification of capsaicinoids from *Capsicum chinense*. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, n. 4, p. 340–345, out. 2011.

COSTA, L. M. ; MOURA, N.F.; MARANGONI, C.; MENDES, C.E.; TEIXEIRA, A.O. Atividade antioxidante de pimentas do gênero *Capsicum*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 11, p. 51-59, 2010.

DOMENICO, C.I. **Caracterização agronômica e pungência em pimenta (*Capsicum chinense* Jacq.)**. Dissertação (Mestrado em Agricultura tropical e subtropical). Campinas, São Paulo. Instituto agrônomo. 48f. 2011.

DOURADO, M.T. **Óleos essenciais e oleoresina da pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius* Raddi): propriedades químicas e biológicas**. Tese (Doutorado Ciência e Tecnologia de Alimentos). Pelotas, Rio Grande do Sul. Universidade Federal de Pelotas. 121 f. 2012.

DOGENSKI, M. **Extração do óleo essencial e oleoresina das folhas de *Corymbia citriodora* utilizando CO<sub>2</sub> em condições sub e supercríticas**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos). Pirassununga, São Paulo. Universidade de São Paulo - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. 145f. 2013.

DUARTE, C.; MOLDÃO-MARTINS, M.; GOUVEIA, A. F.; COSTA, S. B.; LEITÃO, A. E.; BERNARDO-GIL, M. G. Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescens* L.). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 30, p. 155–161, 2004.

ESCALAPEZ, M.D.; GARCÍA-PÉREZ, J.V.; MULET, A.; CÁRCEL, J.A. Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Products. **Food Eng. Rev.** n 3, p. 108-120, 2011.

EVESA. Paprika oleoresin oil soluble. 2013. Disponível em: <http://www.evesa.com/product/paoil.html>. Acesso em: 09 de jul. 2014.

FARIAS, V. L. **Aumento do rendimento do extrato de pimenta (*Capsicum frutescens* L.): Utilização de preparação enzimática comerciais**. Tese (Doutorado em Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos). Fortaleza, Ceará Universidade Federal do Ceará. 154f. 2013.

FENNEMA, O.R. Química de alimentos. 4ªed. – Editora Artmed, 2010.

FERNÁNDEZ-RONCO, M. P.; GRACIA, I.; ZETZL, C.; DE LUCAS, A.; GARCÍA, M. T.; RODRÍGUEZ, J. F. Equilibrium data for the separation of oleoresin capsicum using supercritical CO<sub>2</sub>: A theoretical design of a countercurrent gas extraction column. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 57, p. 1–8, 2011.

FERNÁNDEZ-RONCO, M. P; GRACIA, I.; DE LUCAS, A.; RODRÍGUEZ, J. F.. Extraction of *Capsicum annuum* oleoresin by maceration and ultrasound-assisted

extraction: Influence of parameters and process modeling. **Journal of Food Process Engineering**, v. 2, p. 1–10, 2012.

GALLEGO, M. R.; RÍOS, N. L.; ECHEVERRI, C. E. F. Composición de las oleorresinas de dos variedades de ají picante ( habanero y tabasco ) obtenidas mediante lixiviación con solventes orgánicos . **Revista Lasallista de Investigación**, v. 4, n. 1, p. 14–19, 2007.

GARCIA, C. E. R.; BOLOGNESI, V. J.; SHIMOKOMAKI, M. Aplicações tecnológicas e alternativas para redução do cloreto de sódio em produtos cárneos. **B.CEPPA**, v. 31, n. 1, p. 139–150, 2013.

GROSS, J. Pigments in vegetables: chlorophylls and carotenoids. New York: Van Nostrand Reinhold. 351p. 1991.

GUZMÁN, A.A.M. **Obtención de oleorresina Capsicum a partir de chiles jalapeños frescos enteros**. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos. Universidad de las Américas Puebla. 2007.

HENDERSON, D. E.; SLICKMAN, A. M.; HENDERSON, S. K. Quantitative HPLC determination of the antioxidant activity of capsaicin on the formation of lipid hydroperoxides of linoleic acid: A comparative study against BHT and melatonin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 2563–2570, jul. 1999.

HORVÁTH, Z. H.; VÉHA, A. Analysing of colour parameters of the paprika powders. **Ecotoxicologie, Zootehnie și Tehnologii de Industrie Alimentară**, p. 377–384, 2012.

HOSSAIN, M. B.; BARRY-RYAN, C.; MARTIN-DIANA, A. B.; BRUNTON, N. P. Optimisation of accelerated solvent extraction of antioxidant compounds from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), marjoram (*Origanum majorana* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 126, n. 1, p. 339–346, 2011.

HOSSAIN, M.; BRUNTON, N.; PATRAS, A.; TIWARI, B.; O'DONNELL, C. P.; MARTIN-DIANA, A. B.; BARRY-RYAN, C. Optimization of ultrasound assisted extraction of antioxidant compounds from marjoram (*Origanum majorana* L.) using response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 582-590, 2012.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Coord. Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1020 p., 2008.

IBURG, A. Especiarias de A-Z. São Paulo: Lisma, 2005.

KOTOVICZ, V. **Extração rápida de compostos solúveis de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) por ciclos de compressão e descompressão hidrostática: experimentos, modelagem e simulação**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Curitiba, Paraná. Universidade Federal do Paraná. 115f. 2014.

KUMAR, R.; DWIVEDI, N.; SINGH, R.K.; KUMAR, S.; RAI, V.P.; SINGH, M. A Review on molecular characterization of pepper for capsaicin and oleoresin. **International Journal of Plant Breeding and Genetics**, v. 5, 99-110 p., 2011.

KURMUDLE, N.; KAGLIWAL, L. D.; BANKAR, S. B.; SINGHAL, R. S. Enzyme-assisted extraction for enhanced yields of turmeric oleoresin and its constituents. **Food Bioscience**, v. 3, p. 36–41, set. 2013.

LIMA, J. J. F. Plantas e Dor . Contributo para o Estudo Etnoantropológico do Tratamento da Dor. **DOR**, v. 18, p. 5–19, 2010.

LIU, L. Ultrastructural study on dynamics of lipid bodies and plastids during ripening of chili pepper fruits. **Micron (Oxford, England : 1993)**, v. 46, p. 43–50, 2013.

LUO, X.; PENG, J.; LI, Y. Recent advances in the study on capsaicinoids and capsinoids. **European Journal of Pharmacology**, v. 650, n. 1, p. 1–7, 2011.

MACEDO, R. E. F. **Utilização de culturas lácticas probióticas no processamento de produto cárneo fermentado**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Curitiba, Paraná. Universidade Federal do Paraná. 210f. 2005.

MORESCO, K. S. **Potencial antioxidante, efeito do processo de secagem e extração de compostos bioativos de pimentas Capsicum**. dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 93 f. 2013.

MUSFIROH, I.; MUTAKIN, M.; ANGELINA, T.; MUCHTARIDI, M. Capsaicin level of various Cpsicum fruits. **International Jounal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 5, n. 1, p. 8–11, 2013.

NACHTIGALL, A. M. **Extração, saponificação e atividade antioxidante de luteína obtida de flores de Tagetes patula L. e Calendula officinalis L.** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Viçosa, Minas Gerais. Universidade Federal de Viçosa. 115f. 2007.

NEITZKE, R.S. **Recursos genéticos de pimentas do gênero Capsicum – explorando a multiplicidade de usos**. Tese (Doutorado em Ciências de Fitomelhoramento). Pelotas, Rio Grande do Sul. Universidade Federal de Pelotas. 113f. 2012.

NILSON, E. A. F.; JAIME, P. C.; RESENDE, D. DE O. Iniciativas desenvolvidas no Brasil para a redução do teor de sódio em alimentos processados. **Rev Panam Salud Publica**, v. 32, n. 6, p. 287–292, 2012.

OLIVEIRA, A. M. C. **Caracterização química, avaliação da atividade antioxidante in vitro e atividade antifúngica de pimentas do gênero capsicum spp.** Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Teresina, Piauí. Universidade Federal do Piauí. 82f. 2011.

OH, S.H.; KIM, Y.S.; LIM, S.C.; HOU, Y.F.; CHANG, I.Y.; YOU, H.J.. Dihydrocapsaicin (DHC), a saturated structural analog of capsaicin, induces autophagy

in human cancer cells in a catalase-regulated manner. **Autophagy**, v. 4. 1009–1019p. 2008

PEREIRA, E. DE M. **Avaliação da qualidade fisiológica de sementes de pimenta e pimentão por meio da atividade respiratória**. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitotecnia). Lavras, Minas Gerais. Universidade Federal de Lavras. 70 f. 2012.

PICKERSGILL, B. The domestication of chili peppers. The domestication and exploration of plants and animals. **Landon: Gerald Duckworth**. p.443-450. 1969

PINTO, C. M. F.; MARTINS, R. C. **Agronegócio Pimenta (Capsicum sp.) em Minas Gerais**. In: Congresso Brasileiro de olericultura. Horticultura Brasileira. v. 29, n.2.2011.

PO, L.G. Chili, Peppers, and Paprika. In: SINHA, N.K.; HUI, Y.H.; EVRANUZ, E.O.; SIDDING, M.; AHMED, J. Handbook of Vegetables and Vegetable Processing. Wiley—Blackwell. p. 581-603, 2011.

QUIRÓS, A. R.-B.; COSTA, H. S. Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples: A review. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 2-3, p. 97–111, mar. 2006.

RAFAJLOVSKA, V.; SLAVESKA-RAICKI, R.; KLOPCEVSKA, J.; SRBINOSKA, M. Extraction of oleoresin from pungent red paprika under different conditions. In: MARKOS, J. (Ed.). **Mass transfer in chemical engineering process**. InTech, p. 111–132p., 2011.

RIBEIRO, C.S.C.; REIFSCHNEIDER, F.J.B. Genética e Melhoramento. RIBEIRO, C.S.C.; LOPES, C.A.; CARVALHO, S.I.C.; HENZ, G.P.; REIFSCHNEIDER, F.J.B. (Eds.), **Pimentas Capsicum**, Empresa Brasileira de pesquisas Agropecuárias, Brasília, 55-69 p., 2008.

RIBEIRO, C.S.C.; HENZ, G.P.; VILELA, N.J.; AMARO, G.B.; MELO, F.; REIFSCHNEIDER, F.J.B. **Árvore do conhecimento Pimenta**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 2011. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/pimenta/arvore/CONT000gn05zz5y02wx5ok0liq1mqmbc6m9w.html>. Acesso em: 13 de jan. 2014.

RICÁRDEZ, O.F.; JIMÉNEZ, J. R.; RIVERA, L. L.; CASTRO, M. D. L. Fast ultrasound assisted extraction of polar (phenols) and nonpolar (lipids) fractions on *Heterotheca inuloides* Cass. **Phytochemical Analysis**, v 22, p. 484-491, 2011.

ROJAS, F. J. G.; GARZÓN, M. A. G.; TAMAYO, L. M. A.; DUQUE, A. M. R.; CARDONA, L. M.; CASTILLO, A. F. O.; RESTREPO, C. E. R. Comparación de métodos de extracción de oleorresina de páprika (*Capsicum annum* L.) convencionales con una tecnología amigable al medio ambiente. **Producción +Limpia**, v. 4, n. 1, p. 17–26, 2009

SANTOS, P.; AGUIAR, A. C.; BARBERO, G. F.; REZENDE, C. A.; MARTÍNEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper

(*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound. **Ultrasonics sonochemistry**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.001>. 2014.

SANTOS, V. S. F. **Caracterização morfológica e determinação da pungência em pimentas picantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agronômica - Produção Agrícola Tropical). Lisboa. Universidade Técnica de Lisboa. 114 f. 2009.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669–682, 2010.

SILVA, A.R.; RÊGO, E.R.; CECON, P.R. Tamanho de amostra para a caracterização morfológica de frutos de pimenteira. **Horticultura Brasileira**. v.29. 125-129 p. 2011.

SINGLETON, V.L.; ROSSI JR, J.A. Colorimetry of total Phenolics with Phosphomolybdc-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SOUZA, V.S.F.S. **Caracterização morfológica e determinação da pungência em pimentos picantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônômica – Produção Agrícola Tropical). Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa. 114f. 2009.

SOUZA, P.T. **Determinação espectrofotométrica indireta de capsaicinóides em pimentas**. Dissertação (Mestrado em Química). Campinas, São Paulo. Universidade Estadual de Campinas. 140f. 2012.

SUPARDAN, M. D.; MAULIDA, C. A.; HAURA, U. Ultrasound Assisted Extraction of Oleoresin from Nutmeg (*Myristia Fragrans* Houtt). **International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology**, v. 3, n. 4, p. 18–21, 2013.

TAKEUCHI, T. M.; PEREIRA, C. G.; BRAGA, M. E. M.; MARÓSTICA, M. R.; LEAL, P. F.; MEIRELES, A.A. Low-Pressure Solvent Extraction (Solid-Liquid Extraction, Microwave Assisted, and Ultrasound Assisted) from Condimentary Plants. In: MEIRELES, M. A. A. (Ed.). **Extracting Bioactive Compounds for Food Products: CRC Press**, p.137- 218, 2008.

TEPIĆ, A. et al. Pigment content and fatty acid composition of paprika oleoresins obtained by conventional and supercritical carbon dioxide extraction. **CyTA - Journal of Food**, v. 7, n. 2, p. 95–102, ago. 2009.

THOENNISSSEN, N.H.; O'KELLY, J.; LU, D.; IWANSKI, G.B.; LA, D.T.; ABBASSI, S.; LEITER, A.; KARLAN, B.; MEHTA, R.; KOEFFLER, H.P. Capsaicin causes cell-cycle arrest and apoptosis in ER-positive and -negative breast cancer cells by modulating the EGFR/HER-2 pathway. **Oncogene**. v. 29. 285–296 p. 2010.

TIAN, Y; XU, Z.; ZHENG, B.; MARTIN LO, Y. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 202-208, 2013.

TRIRATANASIRICHAI, K.; DONGBANG, W.; PIROMPUGD, W. Mathematical modeling of drying characteristics of chilies in a rotating fluidized bed technique. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 10, p. 979–983, 2011.

TYÖPÖNEN, S.; PETÄJÄ, E.; MATTILA-SANDHOLM, T. Bioprotectives and probiotics for dry sausages. **International Journal of Food Microbiology**, v. 83, n. 3, p. 233–244, jun. 2003.

VALVERDE, R. M. V. **Composição bromatológica da pimenta malagueta in natura e processada em conserva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo de Alimentos). Itapetinga, Bahia. Universidade Estadual da Bahia. 54 f. 2011.

YAMAMOTO, S.; NAWATA, E. *Capsicum frutescens* L. in southeast and east Asia, and its dispersal routes into Japan. **Economic Botany**. v. 59. 18-28 p. 2005.

YANG, Z.H.; WANG, X.H.; WANG, H.P.; HU, L.Q.; ZHENG, X.M.; LI, S.W.. Capsaicin mediates cell death in bladder cancer T24 cells through reactive oxygen species production and mitochondrial depolarization. **Urology**. v. 75. 735–741p. 2010.

## **APÊNDICE A**

Dados referentes à análise de variância do rendimento, caracterização física e química e caracterização bioativa das oleorresinas de *Capsicum frutescens* e *Capsicum baccatum* var. *pendulum*.

**A1 - Análise de variância do rendimento total dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados médios	F	P
Pimenta	1	86,1546	86,1546	164,50	<0,0001*
Solvente	2	29,6328	14,8164	28,29	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	9,3602	4,6801	8,94	<0,0042*
Resíduo	12	6,2850	0,5237		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$

**A2 - Análise de variância do índice de refração dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	0,000046	0,000046	1,06	0,3228 <sup>ns</sup>
Solvente	2	0,000121	0,000060	1,38	0,2887 <sup>ns</sup>
Pimenta*Solvente	2	0,000019	0,000009	0,22	0,8077 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	0,000527	0,000043		

<sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A3 - Análise de variância do componente L\* dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	5,5778	5,5778	62,31	<0,0001*
Solvente	2	5,1483	2,5741	28,75	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	0,3133	0,1566	1,75	0,2154 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	1,0742	0,0895		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$ , <sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A4 - Análise de variância do componente a\* dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	0,6309	0,6309	202,80	<0,0001*
Solvente	2	0,3020	0,1510	48,55	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	0,0764	0,0382	12,29	0,0012*
Resíduo	12	0,0373	0,0031		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$

**A5 - Análise de variância do componente b\* dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	0,1820	0,1820	39,38	<0,0001*
Solvente	2	0,1011	0,0505	10,94	0,0020*
Pimenta*Solvente	2	0,1378	0,0689	14,91	0,0006*
Resíduo	12	0,0554	0,0046		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$

**A6 - Análise de variância do componente C\* dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	0,0026	0,0026	0,53	0,4796 <sup>ns</sup>
Solvente	2	0,3192	0,1596	31,61	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	0,1540	0,0770	15,26	0,0005 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	0,0606	0,0050		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$ , <sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A7 - Análise de variância do ângulo H° dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	2444,8693	2444,8693	361,00	<0,0001*
Solvente	2	380,3780	190,1890	28,08	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	49,2238	24,6119	3,63	0,0583 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	81,2688	6,7724		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$ , <sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A8 - Análise de variância do índice de refração extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	0,000046	0,000046	1,06	0,3228 <sup>ns</sup>
Solvente	2	0,000121	0,000060	1,38	0,2887 <sup>ns</sup>
Pimenta*Solvente	2	0,000019	0,000009	1,22	0,8077 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	0,000527	0,000043		

<sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A9 - Análise de variância da concentração de ácidos graxos saturados nos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	167,6898	167,6898	197,33	<0,0001*
Solvente	2	465,7097	232,8548	274,02	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	83,2366	41,6183	48,97	<0,0001*
Resíduo	12	10,1974			

\*Significativo a  $p \leq 0,05$

**A10 – Análise de variância da concentração de ácidos graxos monoinsaturados nos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	113,9747	113,9747	79,62	<0,0001*
Solvente	2	186,0633	93,0316	64,99	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	84,4762	42,4762	29,51	<0,0001*
Resíduo	12	17,1777			

\*Significativo a  $p \leq 0,05$

**A11 – Análise de variância da concentração de ácidos graxos polinsaturados nos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	5,1693	5,1693	5,07	0,0439*
Solvente	2	88,5184	44,2592	43,38	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	3,8971	1,9485	1,91	0,1905 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	12,2418	1,0201		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$ , <sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A12 – Análise de variância da pungência dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	880302,325	880302,325	83,04	<0,0001*
Solvente	2	1765713,496	882856,748	83,28	<0,0001*
Pimenta*Solvente	2	47532,342	23766,171	2,24	0,1489 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	127212,944	10601,079		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$ , <sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A13 - Análise de variância da quantificação dos compostos fenólicos dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	25,953	25,953	38,49	< 0,0001*
Solvente	2	82,471	41,235	61,16	< 0,0001*
Pimenta*Solvente	2	3,048	1,524	2,26	0,1468 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	8,091	0,674		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$ , <sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A14 - Análise de variância da atividade antioxidante dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Pimenta	1	349,8453	349,8453	46,84	<0,0001 *
Solvente	2	1036,6520	518,3260	69,40	<0,0001 *
Pimenta*Solvente	2	14,1626	7,0813	0,95	0,4147 <sup>ns</sup>
Resíduo	12	89,6268	7,4689		

\*Significativo a  $p \leq 0,05$ , <sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$

**A15 – Análise de variância da aceitabilidade sensorial dos extratos de oleorresina de pimentas Capsicum em um produto tipo molho.**

	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados Médios	F	P
Amostra	1	4,8400	4,8400	2,6926	0,1040 <sup>ns</sup>
Resíduo	98	1,7675	1,7975		

<sup>ns</sup> não significativo a  $p > 0,05$