



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

Raiane Vieira Cardoso

**EXTRAÇÃO UTILIZANDO ÓLEO VEGETAL E ASSISTIDA POR ULTRASSOM
DE BIOCOMPOSTOS DA PIMENTA CUMARI-DO-PARÁ (*Capsicum chinense*
Jacq) EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO E LOCALIDADES**

Belém, PA
2017

Raiane Vieira Cardoso

**EXTRAÇÃO UTILIZANDO ÓLEO VEGETAL E ASSISTIDA POR ULTRASSOM
DE BIOCOMPOSTOS DA PIMENTA CUMARI-DO-PARÁ (*Capsicum chinense*
Jacq) EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO E LOCALIDADES**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará como requisito para a obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

Belém, PA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Cardoso, Raiane Vieira, 1994

Extração utilizando óleo vegetal e assistida por ultrassom de biocompostos da pimenta Cumari do Pará (Capsicum chinense Jacq) em diferentes estádios de maturação e localidades /Raiane Vieira Cardoso.- 2017.

Orientador: Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belém, 2017

1. Engenharia bioquímica 2. Compostos bioativos 3. Extração por solventes 4. Pimenta cumari 5. Antioxidantes
I. Título

CDD 22.ed.660.63

Raiane Vieira Cardoso

**EXTRAÇÃO UTILIZANDO ÓLEO VEGETAL E ASSISTIDA POR ULTRASSOM
DE BIOCOMPOSTOS DA PIMENTA CUMARI-DO-PARÁ (*Capsicum chinense*
Jacq) EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO E LOCALIDADES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará como requisito para a obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues
PPGCTA/UFPA- Orientador

Prof.^a Dr^a: Ana Vânia Carvalho
PPGCTA/EMBRAPA-Membro Interno

Prof. Dr. José Otávio Carrera Júnior
PPGCF/UFPA – Membro Externo

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena
PPGCTA/UFPA – Membro Interno

Belém/PA, 23 de Março de 2017

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Pimenta cumari-do-pará (<i>Capsicum chinense</i> Jacq.) e a estrutura do fruto	19
FIGURA 2: Pimenta cumari-do-pará (<i>Capsicum chinense</i> Jacq.) em diferentes estádios de maturação.....	22
FIGURA 3: Principais carotenoides encontrados em pimentas amarelas e vermelhas.....	22
FIGURA 4: Tecidos de frutos de pimenta dessecados e sem sementes (A) bolhas onde os capsaicinoides se acumulam (B).....	23
FIGURA 5: Radicais dos principais capsaicinoides encontrados em pimentas	24
FIGURA 6: Fluxograma das análises empregadas no presente estudo.....	33
FIGURA 7: Coloração das pimentas cumari-do-pará em dois estádios de maturação referente a localidade Tauá.....	42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Caracterização físico-químicas das pimentas cumari-do-pará <i>in natura</i>	37
TABELA 2: Cor instrumental das pimentas <i>in natura</i>	40
TABELA 3: Valores de Vitamina C nas amostras de pimentas cumari-do-pará.....	42
TABELA 4: Concentração de compostos fenólicos totais nos diferentes extratos obtidos a partir das pimentas.	44
TABELA 5: Teores de capsaicina nos diferentes extratos obtidos a partir das pimentas	45
TABELA 6: Teor de carotenoides totais nos diferentes extratos obtidos a partir das pimentas.....	47
TABELA 7: Ácidos graxos majoritários da oleína de palma, óleo de castanha-do-brasil e óleo de soja	48
TABELA 8: Capacidade antioxidante pelo método ABTS nos diferentes extratos obtidos a partir das pimentas	49
TABELA 9: Capacidade antioxidante pelo sistema β -caroteno/ácido linoleico nos diferentes extratos obtidos a partir das pimentas.....	50
TABELA 10: Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os compostos bioativos e a capacidade antioxidante (base seca) das ALESO e ALEO, em função do estágio de maturação e das localidades	51

Dedico...
Aos meus pais, amores da minha vida, Jacó e Vera,
por dedicarem todo seu esforço para me dar o melhor
presente que poderia receber: a educação.
Aos meus queridos irmãos, Daiane, Jailson e Josué
pelo imenso carinho.
Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido a vida, saúde, disposição e por todas as oportunidades oferecidas, como esta que estou realizando. Obrigada por me permitir conhecer tantas pessoas que foram essenciais para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus pais, Jacó Marques e Vera Lúcia, meus influenciadores e amigos que sempre investiram em meus estudos com muito sacrifício, obrigada pelo apoio, orações, ensinamentos e confiança não só nesta etapa, mas em todos os momentos da minha vida. Vocês são a minha fortaleza!

Aos meus queridos irmãos Daiane Carla, Jailson e Josué, quero deixar meu exemplo: de dedicação aos estudos e o de não desistir nunca. Vocês são muito especiais para mim!

Aos meus orientadores Prof^o.Dr. Antonio Manoel e Prof^a.Dr. Luiza Meller, pelos preciosos ensinamentos, apoio, compreensão e por ter confiado a mim este trabalho.

Aos professores Dr. José Otávio e Dra. Ana Vânia por terem aceitado participar da banca e pelas suas contribuições para melhoria do trabalho.

À Victor Hugo (vitinho) pelo companheirismo, apoio, incentivo, paciência e por ser esse presente de Deus em minha vida. Obrigada por tudo meu vitinho!

Aos meus amigos Jean e Clésia pela parceria, encorajamento, paciência, amizade e por todos os momentos de alegria que já vivemos até hoje, esses perdurarão pelo resto de minha vida.

As minhas amigas Samiria, Cintieley e Kharen por terem me acolhido nessa cidade e se tornados minhas amigas, confidentes e pelos momentos especiais e de descontração no Lab. Agradeço em especial a Sami que sempre esteve ao meu lado no laboratório e que sem dúvida faz parte desse trabalho. A vocês minhas guerreiras, muito obrigada!

À Bruno Moura que sempre atendeu aos meus pedidos de socorro quando o computador dava problema (isso foi recorrente, rsrs) e sempre se dispôs a ajudar. A você pela sua generosidade e brilhante capacidade de manutenção com computadores. Muito obrigada!

Aos queridos colegas do LAMEFI (Danielle, Danilo, Marlia, Yasmin, Rutelene, Aline Nakata, Gisele, Rebeca, Aline Ozana, Paulo, Paula, Marcus, Wanessa, Carina e Jezica pela parceria, e momentos de descontração. Especialmente aqueles que me ajudaram no processamento das pimentas (Vitinho, Samiria, Dayala, Lauana, Robson, Layra, Wasley, Webert, Diego e Gabriel) e nas realizações das análises (Samiria, Leticia Ribeiro, Leticia Ferreira e Vivian). A vocês minha eterna gratidão!

Aos meus amigos da turma de mestrado (Adriane, Adriano, Berny, Jean, Josiane, Lorena, Sérgio, Rennan, Victor, Wagner, Yamila e Yasmin) pelo apoio, momentos de risadas nas disciplinas, no RU e fora da UFPA.

À Prof^a.Dr. Edna que nos acolheu em Florianópolis juntamente com seus alunos (Carol, Suliana, Igor, Denise e Catarina) e a Dona Raquel que nos recebeu em sua casa em Tubarão-SC com todo cuidado e carinho como se fosse filha. Há todos vocês muito obrigada!

Ao Prof^o.Dr. Luiz Caniz e ao Diego que nos receberam na UNISUL. Agradeço pelos ensinamentos e por proporcionar realização de algumas análises referente a esse trabalho.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) pela oportunidade de cursar o mestrado.

À Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro na realização desta pesquisa.

E por fim, a todos aqueles que, de alguma forma me apoiaram durante esses dois anos de mestrado fica a minha gratidão e carinho.

Muito Obrigada!!

“Feliz do homem que encontrou a sabedoria, daquele que adquiriu a inteligência, porque mais vale esse lucro que o da prata, e o fruto que se obtém é melhor que o fino ouro” (Provérbios 3, 13-14).

RESUMO

A extração dos biocompostos é uma das etapas mais críticas nas pesquisas com produtos naturais, pois sua eficiência depende de vários parâmetros, como o tipo de amostra, tipo de analitos a serem extraídos, localização em que esses analitos se encontram na amostra, tipo de solvente extrator e método de extração entre outros. O objetivo deste estudo foi efetuar a extração assistida por ultrassom de biocompostos da pimenta cumari-do-pará (*Capsicum chinense* Jacq) cultivada em duas diferentes localidades do estado do Pará (Santo Antônio do Tauá e Igarapé-Açu) e em diferentes estádios de maturação, utilizando como solvente o óleo vegetal. A composição físico-química (umidade, cinzas, proteínas, carboidratos e lipídios), foi efetuada conjuntamente com as quantificações de pH, acidez titulável, sólidos solúveis e cor instrumental. Para realização dos ensaios de extração dos biocompostos e determinação da capacidade antioxidante, as polpas foram liofilizadas e submetidas a extração com solventes orgânicos e extração assistida por ultrassom utilizando óleos vegetais (soja, castanha-do-brasil e oleína de palma). Nos extratos foram analisadas as concentrações de vitamina C, compostos fenólicos totais, carotenóides e capsaicina. A atividade antioxidante foi avaliada pelo sistema β -Caroteno/Ácido Linoleico e ensaio do radical ABTS. Os resultados indicaram que o teor de cinzas não sofreu influência do grau de maturação nas duas localidades estudadas. Em relação a cor instrumental, os maiores parâmetros de b^* , índice de Chroma (C) e os valores de ângulo Hue ($^{\circ}$ C) próximo a 90° foram encontrados para as pimentas maduras, demonstrando que esses frutos apresentam coloração amarela quando maduros. Para os compostos bioativos e atividade antioxidante, observou-se que para a maioria dos compostos analisados o grau de maturação e a localidade interferem e maiores valores foram encontrados para as pimentas maduras de Igarapé açu. O mesmo comportamento foi observado para os extratos obtidos com os óleos vegetais, sendo o óleo de soja o que obteve maiores valores. Os frutos de pimentas tiveram atividade antioxidante estatisticamente significativa e os resultados da correlação de Pearson demonstraram que os compostos fenólicos foram os principais responsáveis pela atividade antioxidante.

Palavras-chave: *Capsicum chinense* Jacq. Biocompostos. Óleos vegetais. Estádio de Maturação. Antioxidante. Ultrassom

ABSTRACT

The extraction of blend is one of the most critical steps in the polls with natural products, because your efficiency depends on several parameters, such as the sample type, type of analytes to be extracted, location where these analytes are sampled, type of solvent extractor and method of extraction, among others. In this study the objective of performing the ultrasound-assisted extraction of cumari pepper blend-do-pará (*Capsicum chinense* Jacq) grown in two different locations in the State of Pará (Santo Antônio do Tauá and Igarapé-Açu) and with different level of maturation using vegetable oil as a solvent. The centesimal composition (moisture, ash, proteins, carbohydrates and lipids), was made in conjunction with the quantification of soluble solids, acidity, pH and color. For conducting the tests of extraction of bio- and antioxidant capacity, the pulps were freeze dried and subjected to extraction with organic solvents and ultrasound-assisted extraction using vegetable oils (soybean, Brazil nuts and palm olein). In the extracts were analyzed concentrations of vitamin C, total carotenoids and phenolic compound capsaicin. The antioxidant activity was measured by β -carotene system/linoleic acid and ABTS radical test. The results indicated that the ash content is not influenced by the degree of maturation at both locations studied. About the color, the biggest b * parameters, index Chroma (C) and the Hue Angle values ($^{\circ}$ c) near 90° were found in Peppers mature, demonstrating that these fruits boast yellow colour when they reach maturity. For bioactive compounds and antioxidant activity, it was observed that for the majority of the compounds analyzed the degree of ripeness and the location interfere and highest values were found for the mature peppers of Igarapé açu. The same behavior was observed for extracts obtained from vegetable oils, being soybean oil which obtained greater values. The fruits of peppers had significant antioxidant activity and the Pearson correlation results have shown that phenolic compounds were the main responsible for antioxidant activity.

Keywords: *Capsicum chinense* Jacq., Biocompostos. Vegetable oils. Stage of maturation. Antioxidant. Ultrasound

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO	17
2.1 Geral	17
2.2 Específicos	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 Pimentas (<i>Capsicum chinense</i> Jacq.).....	18
3.2 Compostos bioativos em pimentas	19
3.2.1 Compostos fenólicos	20
3.2.2 Carotenoides	21
3.3.3 Capsaicinoides	23
3.3.4 Ácido Ascórbico (vitamina c)	25
3.3 Capacidade antioxidante.....	26
3.4 Extração de compostos bioativos	27
3.4.1 Processo verde de extração	29
4 MATERIAL E METÓDOS	30
4.1 Matéria-prima.....	30
4.2. Análises físico-químicas	30
4.2.1 Umidade	30
4.2.2 Cinzas	31
4.2.3 Proteínas.	31
4.2.4 Lipídios	31
4.2.5 Carboidratos totais	31
4.2.6 Sólidos solúveis totais (SST).....	31
4.2.7 Potencial hidrogeniônico (pH)	31
4.2.8 Acidez titulável total (ATT)	32
4.2.9 Análise de cor instrumental	32
4.3 Extração dos compostos bioativos.....	32
4.4 Determinação dos compostos bioativos	32
4.4.1 Pré-tratamento dos extratos oleosos	33
4.4.2 Ácido ascórbico (vitamina C)	33
4.4.3 Determinação de compostos fenólicos totais	33
4.4.4 Determinação de capsaicina por CLAE	34
4.4.5 Determinação de carotenoides totais	34
4.5 Atividade antioxidante <i>in vitro</i>	35
4.5.1 Capacidade antioxidante pelo método ABTS ⁺	35
4.5.2 Capacidade antioxidante pelo Sistema β -caroteno/ácido linoleico	35
4.6 Análise estatística.....	36

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Análises físico-químicas das pimentas <i>in natura</i>.....	37
5.1.1 Cor instrumental das pimentas <i>in natura</i>.....	40
5.2 Compostos bioativos das pimentas liofilizadas e dos extratos oleosos.....	42
5.2.1 Ácido ascórbico (<i>vitamina C</i>)	42
5.2.2 Compostos fenólicos totais	43
5.2.3 Capsaicina.....	45
5.2.4 Carotenoides totais	47
5.3 Atividade antioxidante	49
5.3.1 ABTS e sistema β-caroteno/ácido linoleico.....	49
6 CONCLUSÃO.....	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

O consumo de pimentas geralmente está relacionado ao aroma, sabor e pungência que esses frutos proporcionam. Entretanto, as pimentas contêm uma série de substâncias bioativas que apresentam propriedades antioxidantes, podendo ter um impacto significativo sobre o fluxo de doenças, tornando-as indispensáveis para a saúde. Entre os principais compostos encontrados nas pimentas, destacam-se os compostos fenólicos, o ácido ascórbico, os capsaicinoides e carotenoides (OGISO et al., 2008).

No entanto, os teores desses compostos são influenciados por inúmeros fatores, tais como condições climáticas, genótipos, técnicas de cultivo entre outros. O estágio de maturação é um fator importante que influencia a qualidade da composição de matrizes vegetais (hortaliças, frutas, tubérculos e amêndoas), uma vez que, durante o amadurecimento dessas matrizes vegetais, diversas modificações bioquímicas, fisiológicas e estruturais acontecem e essas mudanças determinam os atributos de qualidade das mesmas (MENICHINI et al., 2009; TIWARI E CUMMINS, 2013).

Cabe também mencionar que a extração de biocompostos de produtos naturais, principalmente os que possuem aplicações nas áreas de alimentos e de fármacos (p.ex. carotenoides e compostos fenólicos) é uma das etapas mais críticas, pois sua eficiência depende de vários parâmetros, como o tipo de amostra, tipos de analito a serem extraídos, localização em que esses analitos se encontram na amostra, tipo de solvente extrator e método de extração, entre outros. Esses fatores podem interferir no potencial e qualidade desse biocompostos presentes em matrizes vegetais.

A conscientização da população sobre os benéficos que os compostos bioativos proporciona a saúde e a qualidade de vida tem impulsionado o interesse da indústria pelo uso de matérias-primas naturais de origem vegetal e, conseqüentemente, o desenvolvimento da tecnologia, ciência e engenharia de processos de obtenção de produtos a partir dessas matrizes. É importante também mencionar que, aliado às contribuições à saúde, compostos naturais também apresentam projeções de crescimento expressivo de demanda, apoiada por interesse crescente de um nicho de mercado voltado para a utilização de matrizes renováveis em substituição às substâncias sintéticas derivadas de matrizes não renováveis (RAMÍREZ et al., 2007; PEREIRA; MEIRELES; ANGELA, 2010).

Uma característica marcante na extração tradicional de biocompostos é o uso de solventes orgânicos (p.ex., n-hexano, éter de petróleo, isopropanol, clorofórmio, acetona, acetonitrila, etc.), e que normalmente são utilizados em grandes volumes. Além disso esses

tipos de solventes são derivados de fontes não renováveis. Órgãos de classe, como a *American Oil Chemists Society (AOCS)* e a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, já vêm se preocupando, por exemplo, com a substituição de solventes como n-hexano, acetonitrila, entre outros, nas etapas de isolamento de compostos bioativos. Segundo estudos feitos por esses órgãos, durante a etapa de recuperação/separação do solvente, podem ocorrer problemas de transformação oxidativa dos extratos prejudicando a qualidade final do produto.

Para superar essas limitações dos métodos convencionais de extração na obtenção de extratos de produtos naturais, novas e promissoras técnicas de extração vêm sendo estudadas visando sua aplicação no setor produtivo como por exemplo: Extração Assistida por Ultrasom, Extração com Líquido Pressurizado e Extração com Fluido Supercrítico. Algumas dessas técnicas são consideradas como "técnicas verdes de extração", já que se enquadram nas normas estabelecidas pela *Environmental Protection Agency*, órgão dos Estados Unidos para o reconhecimento de processos ambientalmente corretos.

É importante mencionar também que, dentro do conceito verde de extração, se tem um expressivo interesse na investigação do meio reacional, relacionado com a utilização de solventes orgânicos de fontes não renováveis (voláteis ou não) em seus processos. Neste contexto, a literatura científica referente aos processos de extração verde de biocompostos vem fazendo uma ampla referência ao emprego dos óleos vegetais que são fontes renováveis e possuem ampla aplicação nas áreas de alimentos e cosméticos.

Analisando-se a base de periódicos da *Sciencedirect* referente ao número de trabalhos científicos relativos ao uso de óleos vegetais como solvente associado aos "processos verde de extração", verifica-se que é fortemente crescente seu uso na extração de bioativos de matrizes vegetais, mas significativamente baixos quando se leva em consideração matrizes vegetais do Bioma Amazônia. Isso evidencia a existência de uma lacuna que deve ser explorada através das atividades de pesquisa e desenvolvimento (P&D) de novos produtos a partir de biocompostos de matrizes vegetais típicas do Bioma Amazônia dentro do conceito de processos de extração verde.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Efetuar a Extração Assistida por Ultrassom (EAU) de compostos bioativos da pimenta cumarido-Pará (*Capsicum chinense* Jacq), cultivadas em duas diferentes localidades do estado do Pará (Santo Antonio do Tauá e Igarapé-Açu) e em diferentes estádios de maturação, utilizando como solvente o óleo vegetal.

2.2 Específicos

- ✓ Determinar as características físico-químicas das pimentas *in natura*;
- ✓ Determinar o conteúdo de ácido ascórbico nas pimentas liofilizadas
- ✓ Obter extratos de pimentas através da técnica de Extração Assistida por Ultrassom (EAU) utilizando óleos vegetais como solventes;
- ✓ Determinar o conteúdo total dos fenólicos nas pimentas liofilizadas e nos extratos oleosos;
- ✓ Quantificar capsaicina por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) nas pimentas liofilizadas e nos extratos oleosos;
- ✓ Determinar o conteúdo de carotenoides totais nas pimentas liofilizadas e nos extratos oleosos;
- ✓ Avaliar a atividade antioxidante *in vitro* das pimentas liofilizadas e dos extratos oleosos através dos métodos ABTS e β -caroteno/Ácido linoleico.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Pimentas (*Capsicum chinense* Jacq.)

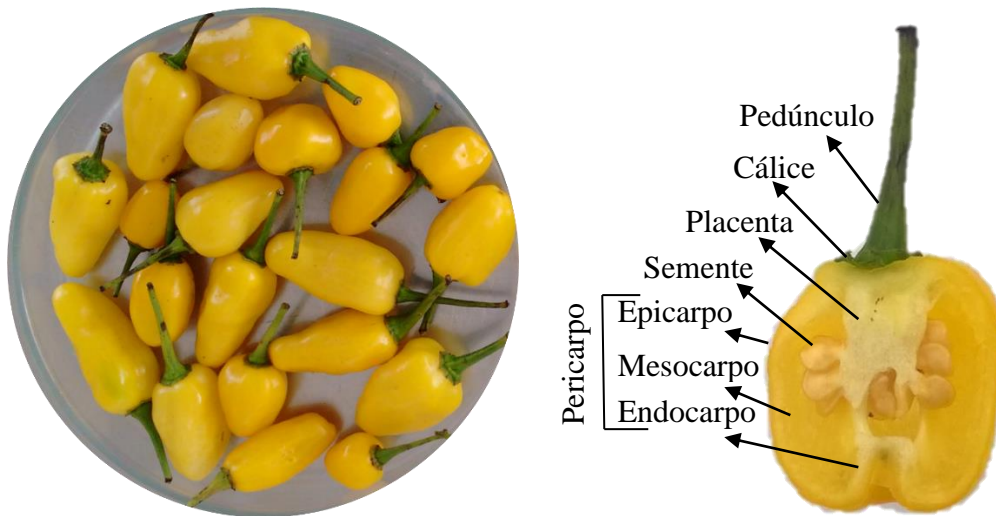
O gênero *Capsicum* inclui mais de 25 espécies e é originário de zonas tropicais e úmidas da América Central e do Sul, pertence à família Solanaceae e são popularmente conhecidas como pimentas e pimentões. Dentre as espécies do gênero *Capsicum*, cinco são domesticadas (*C. annuum*, *C. baccatum*, *C. chinense*, *C. frutescens* e *C. pubescens*). Sabe-se que atualmente as espécies apresentam mais de 40 variedades ou genótipos e sua popularidade deriva de uma combinação de diferentes fatores, tais como cor, sabor e pungência (MENICHIN et al., 2009; CARVALHO; BIANCHETTI, 2004; WAHYUNI et al., 2013).

No Brasil, as espécies *Capsicum chinense* e *Capsicum annuum* são consideradas as mais cultivadas, visto que foram propagadas inicialmente pelos indígenas na Amazônia. Essa região representa uma área de maior diversidade, onde o cultivo de pimentas é um importante fator de geração de renda para as populações agrícolas, uma vez que emprega elevada mão de obra, principalmente na época de colheita e processamento (VILELA, 2004; PINTO; SILVA, 2006; REIFSCHNEIDER et al., 2008).

As pimentas da espécie *Capsicum chinense* destacam-se pela facilidade de se adaptar às condições de clima equatorial e tropical, além de apresentarem grande variabilidade morfológica, destacada pelas múltiplas formas, tamanhos, colorações e pungências (LANES et al., 2007; ZIMMER et al., 2012). Os frutos maduros geralmente apresentam coloração vermelha, mas pode variar desde o amarelo-leitoso, amarelo-forte, alaranjado, salmão, vermelho, roxo e até preto. O formato varia entre as espécies, podendo existir frutos alongados, arredondados, triangulares, campanulados ou retangulares (CARVALHO e BIANCHETTI, 2004).

A pimenta cumari-do-pará (*Capsicum chinense* Jacq.) apresenta forma arredondada e quando atinge o amadurecimento apresenta coloração amarela. É muito consumida no estado do Pará, principalmente na forma de conservas devido ao aroma forte e sabor picante característico dessa variedade. A Figura 1 ilustra os frutos de pimenta cumari-do-pará (*Capsicum chinense* Jacq.).

Figura 1: Pimenta cumari-do-pará (*Capsicum chinense* Jacq.) e a estrutura do fruto.



Fonte: Elaborada pela autora.

As pimentas, além de consumidas *in natura*, podem ser processadas e utilizadas em diversas linhas de produtos na indústria de alimentos, como condimentos, molhos, conservas, corantes e na indústria de medicamentos (MADAIL et al., 2005).

De um modo geral, as pimentas, além de possuírem particularidades que intensificam ou restringem seu consumo, como a pungência proveniente dos capsaicinoides, ainda apresentam outros compostos bioativos que vêm sendo empregados com finalidades etnofarmacológicas para o tratamento de doenças (MEGHAVANSI et al., 2010; OGISO et al., 2010).

3.2 Compostos bioativos em pimentas

Os compostos bioativos ou fitoquímicos são metabólitos secundários que geralmente estão relacionados com o sistema de defesa da planta contra estresses bióticos e abióticos (MANACH et al., 2004). Para Schulze e Spiteller (2009), os capsaicinoides são produzidos como um mecanismo de defesa contra animais frugívoros e outros autores ainda sugerem que o estresse hídrico também afeta a via de biossíntese dos fenilpropanóides e promove o acúmulo de capsaicinoides (SUNG; CHANG; TING, 2005; RUIZ-LAU et al., 2011).

Além dos capsaicinoides, são encontrados outros fitoquímicos em frutos de *Capsicum*, como carotenoides, ácido ascórbico e compostos fenólicos (HOWARD; WILDMAN, 2007; OGISO et al., 2010). Esses metabólitos são constituintes extra nutricionais que estão

presentes em pequenas quantidades em alguns alimentos (MANACH et al., 2004; SCHULZE; SPITELLER, 2009). Entretanto, exercem várias ações do ponto de vista biológico, como a prevenção de doenças cardiovasculares, câncer, problemas causados pelo envelhecimento das células e doenças neurodegenerativas, devido principalmente a sua ação antioxidante (BANDONIENE et al., 2002).

No entanto, diversos fatores como condições climáticas, grau de maturação, genótipo e técnicas de cultivo podem influenciar nos teores dos constituintes fitoquímicos supracitados, uma vez que podem ocorrer diversas modificações bioquímicas, fisiológicas e estruturais provenientes desses fatores durante o desenvolvimento do fruto (HOWARD et al., 2000, MARIN et al., 2004; CHITARRA; CHITARRA, 2005; DAVIS et al., 2007; MENICHINI et al., 2009; GUERRA et al., 2011).

3.2.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos ou polifenóis pertencem a uma classe de substâncias químicas que possuem no mínimo um anel aromático em sua estrutura, com uma ou mais hidroxilas como grupos funcionais (CHITARRA; CHITARRA, 2005). São sintetizados principalmente pela via da pentose fosfato, chiquimato e via fenilpropanoide, no qual são formados aminoácidos aromáticos oriundos da conversão de um açúcar fosfato (eritrose-4-fosfato). Através da via do chiquimato, esses aminoácidos passam a ser precursores para a via fenilpropanoide originando compostos fenólicos como a fenilalanina ou tirosina (NACZK; SHAHIDI, 2004; RANDHIR; LIN; SHETTY, 2004; PEREIRA et al., 2009; QUIDEAU et al., 2011).

Os compostos fenólicos correspondem a uma ampla faixa de substâncias, podendo ser divididos em dois grupos: os flavanoides, subdivididos em flavonas, flavononas, flavonolóis, iso-flavonas, flavanóis (catequinas) e antocianinas (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010) e os não flavanoides, que compreendem os grupos dos ácidos fenólicos, lignanas e estilbenos (NACZK; SHAHIDI, 2004; LI et al., 2009). Esses compostos são encontrados geralmente em folhas, sementes e frutos e contribuem na coloração e no sabor, proporcionando adstringência, acidez e sabor amargo nesses produtos (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Os teores e o perfil dos compostos fenólicos em plantas podem ainda variar em função do órgão, cultivares, espécies (CHITARRA; CHITARRA, 2005), condições climáticas,

estádios de crescimento e maturação (SCALBERT; WILLIAMSON, 2000). Esses compostos apresentam características biológicas e químicas benéficas à saúde, que têm sido associadas à redução da incidência de acidente vascular cerebral, insuficiência cardíaca, diabetes, câncer e doenças neurodegenerativas (GHASEMZADEH; GHASEMZADEH, 2011).

Mais de 8.000 compostos fenólicos já foram relatados e estão amplamente dispersos em todo o reino vegetal (DREOSTI, 2000; WILLIAMSON; CLIFFORD, 2010). Em *Capsicum* já foram relatados diferentes tipos de compostos fenólicos. Wahyuni et al. (2011) ao analisar 32 acessos de espécies do gênero *Capsicum*, observaram que os principais compostos fenólicos presentes nas pimentas avaliadas foram os flavonoides quercetina, luteolina e apigenina.

Além dos já citados anteriormente, Bae et al. (2012) relatou a presença de kaempferol e miricitina. Já nos estudos de Zhuang et al. (2012) ao avaliaram o perfil de ácidos fenólicos de nove pimentas, foram constatados a presença de ácido gálico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, catequina, vanilina, ácido benzoico, ácido salicílico e luteolina, comprovando assim, a diversidade desses compostos em pimentas *Capsicum*.

3.2.2 Carotenoides

Os carotenoides são substâncias tetraterpênicas formadas por oito unidades de isopreno divididos em dois grandes grupos, os carotenos, quando compostos somente por carbono e hidrogênio, ou xantofilas, quando possuem também oxigênio em sua estrutura. São insolúveis em água e têm como funções a proteção da clorofila e do aparelho fotossintético contra a fotodegradação. Os carotenoides possuem um sistema de ligações duplas conjugadas, que atuam como um cromóforo de absorção de luz, conferindo aos alimentos uma coloração típica, variando do amarelo até o vermelho (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; BOBBIO; BOBBIO, 2003; CHITARRA; CHITARRA, 2005; MITROWSKA, 2012).

Em *Capsicum* os carotenoides são os principais compostos responsáveis pela cor dos frutos (DUARTE et al., 2004). No entanto, a coloração das pimentas vai depender da capacidade de sintetizar carotenoides e da retenção dos pigmentos clorofílicos. Tais transformações podem ser influenciadas tanto pelas variedades das espécies, como por fatores ambientais externos, principalmente durante o amadurecimento dos frutos (COLLERA-ZÚÑIGA et al., 2005; ZANATTA; MERCADANTE, 2007). Na Figura 2 estão ilustradas as pimentas cumari-do-pará em diferentes estádios de maturação.

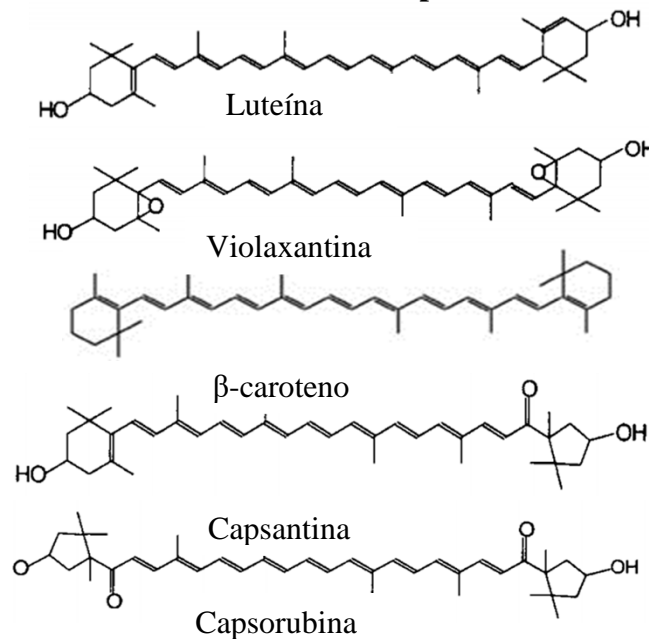
Figura 2: Pimenta cumari-do-pará (*Capsicum chinense* Jacq.) em diferentes estádios de maturação.



Fonte: Acervo pessoal

As pimentas quando atingem o amadurecimento apresentam mudança na cor ocasionada pelo desaparecimento das clorofilas devido a síntese de carotenoides, dentre outros pigmentos (BOBBIO; BOBBIO, 2003; LUO; PENG; LI, 2011). Em pimentas amarelas, já foram constatadas a presença dos carotenoides luteína, violaxantina e β -caroteno, enquanto que em pimentas vermelhas, a capsantina e capsorubina são os caroténoides majoritários (AZEVEDO-MELEIRO; RODRIGUEZ-AMAYA, 2009). Na Figura 3 podem ser observados os carotenoides majoritários encontrados em pimenta.

Figura 3: Principais carotenoides encontrados em pimentas amarelas e vermelhas



Fonte: Adaptado de RODRIGUEZ-AMAYA (2001)

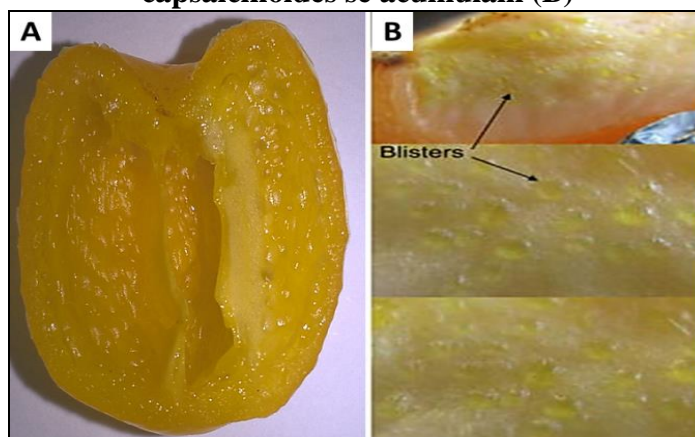
Contudo, as pimentas exibem uma ampla diversidade de carotenoides. Giuffrida et al. (2013) identificaram mais de 50 tipos de carotenoides avaliando 12 cultivares de três espécies de pimentas. Nessas, estavam presentes as provitaminas, como α -caroteno, β -caroteno e β -criptoxantina, que são transformadas no organismo em vitamina A. Diversos estudos apontam que a ação antioxidante dos carotenoides exerce um papel importante na redução do risco de doenças cardiovasculares, câncer e degeneração macular relacionado com o envelhecimento (ARAB; STECK, 2000; TAPIERO, TOWNSEND; TEW, 2004; KRINSKY; JOHNSON, 2005; DAMODARAN, PARKIN; FENNEMA, 2008).

Tem-se discutido muito a utilização dos carotenoides para a prevenção de doenças. Vários estudos comprovam a presença e o comportamento desses pigmentos em pimentas vermelhas. No entanto, quando se trata de pimentas amarelas, são escassos os estudos que descrevem o metabolismo de carotenoides, sobretudo como esses se comportam durante o amadurecimento, condições climáticas e técnicas de cultivo. Tais fatores corroboram para o desenvolvimento desta pesquisa.

3.2.3 Capsaicinoides

Os capsaicinoides são alcaloides encontrados somente em pimentas do gênero *Capsicum* e são responsáveis pela pungência proveniente desses frutos (BLUM et al., 2002; KIRSCHBAUM-TITZE et al., 2002). São sintetizados e acumulados, em grande parte, nas vesículas ou vacúolos das células epidérmicas da placenta e transportados para fora das células da epiderme e armazenados nas vesículas da placenta, também chamadas de "blisters" (GONZALEZ; PALENIUS; ALEJO, 2010) conforme ilustrado na Figura 4.

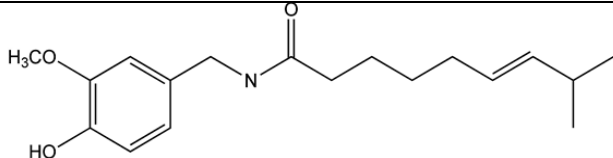
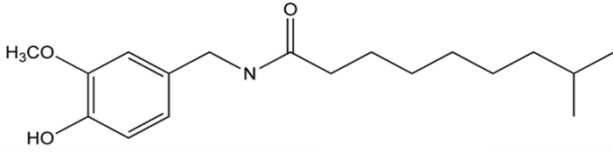
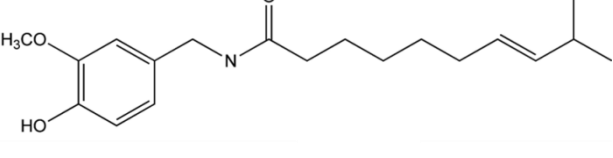
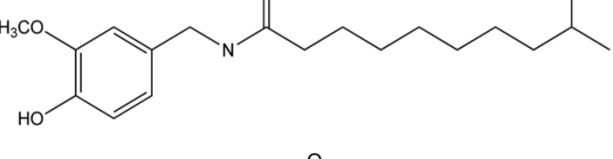
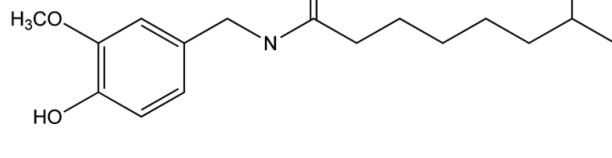
Figura 4: Tecidos de frutos de pimenta dessecados e sem sementes (A) bolhas onde os capsaicinoides se acumulam (B)



Fonte: Adaptado de GONZALEZ; PALENIUS; ALEJO (2010).

Esses metabólitos são sintetizados através da via dos fenilpropanóides pela reação de condensação entre a vanililamina e ácidos graxos C9-C11 ramificados, derivados da valina e leucina (DAVIS et al., 2007). Mais de 20 capsaicinoides já foram identificados em pimentas *Capsicum*, dentre os quais a capsaicina e a dihidrocapsaicina que são responsáveis por aproximadamente 90% do total de capsaicinoides. No entanto, outros capsaicinóides minoritários são encontrados em pimentas, tais como nordihydrocapsaicina, homocapsaicina, homodihydrocapsaicina, entre outros (OCHI et al., 2003; TOPUZ; OZDEMIR, 2007; BARBERO et al., 2014). Na Figura 5 estão apresentados os principais capsaicinoides encontrados em pimentas *Capsicum*.

Figura 5: Radicais dos principais capsaicinoides encontrados em pimentas.

Radical (R)	Compostos
	Capsaicina
	Dihydrocapsaicina
	Homocapsaicina
	Homodihydrocapsaicina
	Nordihydrocapsaicina

Fonte: Adaptado de DAVIS et al., 2007; BARBERO et al., 2014.

As concentrações de capsaicinoides em pimentas podem variar de acordo com as espécies, condições climáticas e grau de maturação (REYES-ESCOGIDO; GONZALEZ-MONDRAGON; VAZQUEZTZOMPANTZI, 2011). De acordo com Kirschbaum-Titze et al. (2002) pimentas cultivadas na primavera e verão são mais pungentes que as cultivadas nas

estações outono e inverno. Ainda, Barbero et al. (2014) constataram que há um aumento acentuado no teor de capsaicinoides até 40 dias de amadurecimento, após esse período ocorre uma diminuição gradual do teor total desses compostos.

3.2.4 *Ácido Ascórbico (Vitamina C)*

O ácido ascórbico é uma vitamina hidrossolúvel encontrada em alguns alimentos, principalmente em frutas e verduras. São sintetizadas a partir da D-glicose ou D-galactose por plantas e muitas espécies de animais com exceção dos seres humanos e de certas aves, por não possuírem a enzima gulonolactona oxidase, essencial para a síntese da 2-ceto-l-gulonolactona, precursor imediato na síntese de ácido ascórbico. Desse modo, os seres humanos devem ingerir essa vitamina através da dieta, uma vez que a deficiência dessa vitamina no organismo pode apresentar manifestações clínicas como o escorbuto (PADAYATTY, 2003; WHO, 2006; NAGAPPAN et al., 2012).

Em alimentos a vitamina C ocorre naturalmente sob duas formas, reduzida (geralmente designada de ácido ascórbico) e a forma oxidada (ácido desidroascórbico) quando há a retirada de dois átomos de hidrogênio. Ambos são biologicamente ativos e são produzidos para facilitar a resistência das plantas ao estresse oxidativo (CHEN et al., 2003).

No organismo, o ácido ascórbico é comumente encontrado na forma de ascorbato, o qual é formado após a transferência de um elétron da molécula de ácido ascórbico. Este radical é capaz de converter as espécies reativas de oxigênio e nitrogênio em substâncias pouco reativas, devido sua capacidade antioxidante. Tal característica está associada à redução do risco de desenvolvimento de várias enfermidades, como doenças cardiovasculares e neurológicas e alguns tipos de câncer (MCGREGOR; BIESALSKI, 2006; ALBERTINO et al., 2009; FISK II et al., 2011; WOOTTON-BEARD; RYAN, 2011). Contudo, a vitamina C desempenha importantes funções para a nutrição humana, como na prevenção da formação de hidroperóxidos lipídicos em lipoproteínas plasmáticas, como LDL, formação de tecido conjuntivo, produção de hormônios e anticorpos (OLIVEIRA; GODOY; PRADO, 2012; PÉNICAUD et al., 2010).

Segundo Reifschneider (2000) as pimentas são consideradas uma boa fonte de ácido ascórbico. O conteúdo dessa vitamina encontrado por Carvalho et al. (2014), ao avaliarem nove genótipos de pimentas *Capsicum*, variaram de 94,41 a 231,52 mg/100g. Esses autores ainda afirmam que o processo de amadurecimento contribui para o decréscimo nos níveis de ácido ascórbico, entretanto esse produto ainda contém altas quantidades dessa vitamina que

podem vir atender à necessidade diária de um indivíduo (60 mg/dia) (LUTZ; FREITAS, 2008).

3.3 Capacidade antioxidante

Antioxidantes são compostos capazes de inibir ou retardar a oxidação de moléculas através de dois mecanismos, no qual o primeiro envolve a inibição da formação de radicais livres que possibilitam a etapa de iniciação, e o segundo envolve a eliminação de radicais (alcoxila e peroxila) formados através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeias (SOARES, 2002). Esses radicais estão envolvidos na patogênese de uma série de doenças, incluindo câncer, artrite, reumatoide inflamatória, aterosclerose e catarata (BARREIROS; DAVID; DAVID, 2006; ORNELAS-PAZ et al., 2013).

A formação dos radicais livres no organismo advém das reações de oxiredução ocasionadas por fatores ambientais e biológicos, como exposição à luz ultravioleta, raios-x, raios-gama, poluição, medicamentos, tabagismo e produtos químicos. Os radicais livres formados durante as reações de oxiredução podem ser inibidos através de antioxidantes naturais; esses ainda, atuam como agentes redutores, quelantes, sequestrantes do oxigênio singlete e desativadores de metais próoxidantes (CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007; WANG et al., 2011).

As frutas e hortaliças vêm sendo recentemente estudadas como fonte de antioxidantes naturais. Esses, tem se tornado atrativos para a indústria alimentícia, visto que atuam na neutralização de espécies oxidantes ($\text{OH}\cdot$) podendo combater o estresse oxidativo sem causar danos à saúde humana, diferentemente dos aditivos sintéticos utilizados para minimizar a oxidação, que têm sido constantemente questionados sobre os possíveis riscos à saúde humana (MILIAUSKAS; VENSKUTONIS; BEEK, 2004; BARREIROS; DAVID; DAVID, 2006; COSTA et al., 2009).

As pimentas *Capsicum* são fonte importante de algumas dessas substâncias antioxidantes, como compostos fenólicos, ácido ascórbico, carotenóides e capsaicinoides (MAZIDA et al., 2005; WAHYUNI et al., 2011). Vários estudos comprovam a atividade antioxidante de pimentas que geralmente estão correlacionadas com os compostos bioativos citados anteriormente (HOWARD et al., 2000; CHUAH et al., 2008; GIUFRIDA et al., 2013; ORNELAS-PAZ et al., 2013; CARVALHO et al., 2015). Nos estudos de Menichini et al.

(2009) e Alvarez-Parrilla et al. (2011) foi relatado que os compostos fenólicos seriam os principais contribuintes para a atividade antioxidante de pimentas. No entanto, Carvalho et al. (2014) consideram que o potencial antioxidante de pimentas é oriundo do sinergismo de todos os compostos naturais presentes nessas e não só de um composto isolado.

A determinação da atividade antioxidante *in vitro* pode ser medida de forma direta, pela capacidade de sequestrar radicais livres ou indireta através do efeito do antioxidante na reação de oxidação (ANTOLOVICH et al., 2002; ZULUETA; ESTEVE; FRÍGOLA, 2009). Para tanto, diversas técnicas têm sido utilizadas, em que os métodos de *Trolox Equivalent Antioxidant Capacity* (ABTS), *Antioxidant Power in Iron Reduction* (FRAP), radical 2,2-difenil-1-picrihidrazil (DPPH), *Oxygen Radical Absorbance* (ORAC) e β -caroteno/ácido linoleico são alguns dos mais usados atualmente (PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURACALIXTO, 2006). Para Pérez-Jiménez et al. (2008) é recomendado a utilização de pelo menos dois métodos, já que não há nenhum método oficial padronizado.

3.4 Extração de compostos bioativos

Diversas técnicas têm sido relatadas na literatura para extração de compostos bioativos, tais como a maceração dinâmica (KIRSCHBAUM-TITZE et al., 2002), extração por soxhlet (KOREL et al., 2002), extração por fluido pressurizado (BARBERO; PALMA; BARROSO, 2006a), extração assistida por micro-ondas (BARBERO; PALMA; BARROSO, 2006b), extração assistida por ultrassom (BARBERO et al., 2008; BOONKIRD; PHISALAPHONG; PHISALAPHONG, 2008), extração enzimática (SALADO-ROMANA et al., 2008) e extração por fluido supercrítico (DUARTE et al., 2004).

As técnicas convencionais de extração como maceração e Soxhlet, são comumente aplicadas nas indústrias química, farmacêutica e alimentícia para a obtenção de variados extratos e podem utilizar uma ampla variedade de solventes como metanol, hexano, clorofórmio, acetato de etila, acetona, éter, etc. No entanto, essas técnicas necessitam de períodos longos de extração, requerem um alto custo energético e em alguns casos, podem degradar substâncias termicamente sensíveis, principalmente na etapa de separação da mistura soluto solvente (JIANYONG et al., 2001; VINATORU, 2001; SCHINOR et al., 2004; MELECCHI et al., 2006).

Além disso, em escala industrial a etapa de recuperação do solvente após a extração é crucial devido a problemas econômicos e de segurança ambiental, mas, principalmente, pela

possibilidade de haver resíduo do solvente no produto final. Na maioria das situações, tanto para fins sensoriais quanto para fins farmacológicos, o solvente residual é indesejável por sua toxicidade, sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no aroma e no extrato obtido (BISCAIA, 2007; CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998; CASTRO e PRIEGOCAPOTE, 2010).

Assim, tem-se buscado processos e/ou técnicas que minimizem esses problemas. Dentre essas técnicas a Extração Assistida por Ultrassom (EAU) tem se destacado por ser uma técnica simples, de baixo custo e ainda pode ser operado rapidamente em uma ampla variedade de solventes (LEE; LIM, 2007). O ultrassom é uma onda mecânica que se diferencia do som audível pelos seres humanos por apresentar frequências maiores que 20 kHz (CASTRO et al., 2011; CHEMAT et al., 2011) e propaga-se em meios sólidos, líquidos e gasosos (CASTRO, CAPOTE, 2007; SERRADILLA, CAPOTE, CASTRO, 2007). Um dos fenômenos produzidos quando o ultrassom se propaga nos líquidos é o fenômeno de cavitação (ESCLAPEZ et al., 2011).

A cavitação ocasiona a formação de cavidades, para onde os gases dissolvidos no sistema migram, formando microbolhas, que aumentam e diminuem de tamanho, gerando ciclos de expansão e compressão até que as bolhas implodem, liberando grande quantidade de energia e exercendo elevadas pressões próximas a região da implosão (CASTRO, CAPOTE, 2007; CARCEL et al., 2012; VEILLET et al., 2010)

Cabe também mencionar que na EAU a presença de materiais sólidos no sistema provoca uma implosão assimétrica das microbolhas, gerando jatos que colidem com as superfícies sólidas e também ocasionam a circulação de líquidos, devido à turbulência gerada (CASTRO, CAPOTE, 2007; SHIRSATH et al., 2012). Essas colisões fazem com que células vegetais sejam rompidas, facilitando a difusão do solvente extrator para o interior da matriz (CASTRO, CAPOTE, 2007). Somando-se a isso, o calor liberado pelas implosões aumenta a solubilidade dos analitos, favorecendo o aumento da eficiência da extração (VEILLET et al., 2010). Assim, é possível ao mesmo tempo agitar a mistura e extrair os compostos em um tempo muito mais curto que aqueles utilizados pelos métodos tradicionais de extração, utilizando uma quantidade pequena de solventes (CHEMAT et al., 2011; VILKHU et al., 2008).

3.4.1 Processo verdes de extração

A extração verde baseia-se nas descobertas de novas metodologias que venham reduzir o consumo de energia e permitir o uso de solventes alternativos e renováveis que substituam o uso de solventes a base de petróleo, com o objetivo central de diminuir os reagentes tóxicos e não-biodegradáveis no ambiente, além de garantir um extrato seguro e de qualidade, atendendo um dos 12 princípios da química verde definidos em 2010 (ALBERT-VIAN et al., 2011; TSUKUI; REZENDE, 2014).

Dentro dos princípios da química verde ou do “processo verde de extração” a EUA é uma promissora técnica de extração e vem sendo estudada. A EAU tem sido bastante aplicada na extração de diversos compostos bioativos presentes em diferentes matrizes. Khan et al. (2010) extraíram compostos fenólicos hesperidina e narigina em casca de laranja num período de 30 minutos empregando ultrassom. Ghafoor et al. (2011) obtiveram extratos com elevada concentração de antocianinas a partir de casca de uva usando EAU, sendo que neste estudo foi avaliado diferentes tipos de solventes e tempo. Araujo et al. (2011), utilizando EAU efetuaram extração de óleo com elevada concentração DHA a partir de diferentes microalgas (*Chaetoceros gracilis*, *Chaetoceros mulleri*, *Chlorella vulgaris*, *Dunaliella* sp., *Isochrysis* sp., *Nannochloropsis oculata*, *Tetraselmis* sp., *Tetraselmis chui*, *Tetraselmis tetrathele* e *Thalassiosira weissflogii*). Herrera e Luque de Castro (2004) extraíram compostos fenólicos, como a rutina, naringina, naringenina e quercetina, a partir de morangos com ciclo de trabalho de 30 segundos através do desenvolvimento de método semi-automático baseado em EUA.

Dentre os solventes alternativos, os óleos vegetais vêm sendo utilizados para extração de carotenoides. Além de substituir o uso de solventes a base de petróleo, os óleos vegetais são considerados protetores eficientes da ação do oxigênio, retardando os processos de oxidação, sendo, ainda, utilizados como fonte lipídica na posterior aplicação em alimentos (NEGRO; GARRIDO-FERNÁNDEZ, 2000).

O emprego de óleos vegetais para extração de carotenoides já foi relatado em estudos com cenoura, romã e camarão (SACHINDRA; MAHENDRAKAR, 2005; HANDAYANI et al., 2008; LI et al., 2013; GOULA et al., 2017). No entanto, para extração de biocompostos presentes em pimentas, não foram encontrados estudos na literatura que empreguem óleos vegetais como solventes alternativos, sendo essa, uma das justificativas para utilização de óleos vegetais na extração, além da contribuição positiva ao meio ambiente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-Prima

As pimentas cumari-do-pará (*Capsicum chinense* Jacq.) foram coletadas nas cidades de Igarapé Açu-PA situado na mesorregião nordeste paraense (latitude 01°07'44" e longitude 47°37'12") e Santo Antônio do Tauá-PA situada na mesorregião metropolitana de Belém (latitude 01°09'07" e longitude 48°07'46"). As pimentas foram colhidas no mês de setembro de 2015 em dois estádios de maturação e classificadas como verdes ou imaturos (frutos fisiologicamente desenvolvidos, porém, sem mudança na cor da casca verde, sem pontos amarelos) e amarelos ou maduros (frutos completamente desenvolvidos, com coloração da casca amarela sem pontos verdes). Os frutos colhidos foram acondicionados em embalagens flexíveis (capacidade 30 kg) e transportados para o Laboratório de Medidas Físicas-LAMEFI da Universidade Federal do Pará.

As pimentas foram higienizadas em uma solução de cloro (200 ppm) durante 15 minutos, seguido de enxague em água corrente para remoção do cloro. Após o processo de higienização, houve a remoção dos pedúnculos e das sementes que foram descartados e somente o pericarpo foi utilizado no estudo. O pericarpo foi triturado em um multiprocessador de bancada, tipo facas (BLACK e DECKER, HC32) para obtenção de uma polpa homogênea. Desse material, parte foi separada para as análises *in natura* e parte seguiu para a liofilização em um liofilizador da marca TERRONI modelo LS300, durante 48 h. As amostras *in natura* e liofilizadas foram armazenadas a -18° C em embalagens de polietileno, até o momento das análises.

4.2 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata e somente nas pimentas *in natura*.

4.2.1 Umidade

O conteúdo de umidade foi determinado pelo método gravimétrico por secagem em estufa a 105°C, até peso constante, sendo os resultados expressos em porcentagem (%), de acordo com o método 932.12 da AOAC (2011).

4.2.2 Cinzas

As cinzas foram determinadas gravimetricamente por incineração da matéria orgânica presente em 1g de amostra em forno mufla a 550°C, até peso constante, conforme o método nº 972.15 AOAC (2011).

4.2.3 Proteínas

A quantidade de proteínas foi determinada pelo método de Kjeldahl, nº 920.109 da AOAC (2011) para quantificação de nitrogênio (N) total. A partir do teor de nitrogênio foi calculado a porcentagem de proteína total da amostra, empregando-se o fator 6,25.

4.2.4 Lipídeos

O teor de lipídeos totais foi determinado pelo método de extrato etéreo (EE) utilizando o extrator de Soxhlet, conforme método nº 963.15 da AOAC (2011).

4.2.5 Carboidratos totais

A determinação dos teores de carboidratos foi realizado por diferença.

4.2.6 Sólidos solúveis totais (SST)

O teor de sólidos solúveis foi determinado usando-se um refratômetro digital com leitura direta, sendo os resultados expressos em °Brix de acordo com o método nº 932.12 da AOAC (2002).

4.2.7 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH foi determinado em potenciômetro (Hanna Instruments, modelo HI9321), previamente calibrado com soluções tampão pH 4,0 e 7,0, de acordo com o método 943.15 da AOAC (2002).

4.2.8 Acidez titulável total (ATT)

Foi determinada por titulação com NaOH 0,1 N, com o auxílio de um pHMETRO, sendo os resultados expressos em mg de ácido cítrico/100 g da amostra, segundo método 942.15 da AOAC (2002).

4.2.9 Análise de cor instrumental

A cor foi determinada através de um colorímetro digital (Minolta, modelo CR-400) operando no sistema CIELAB, medindo L* (luminosidade), coordenada de cromaticidade a* (-a verde, +a vermelho), coordenada de cromaticidade b* (-b azul, +b amarelo) e ângulo hue. O ΔE foi calculado entre o mesmo estágio de maturação em relação às diferentes localidades.

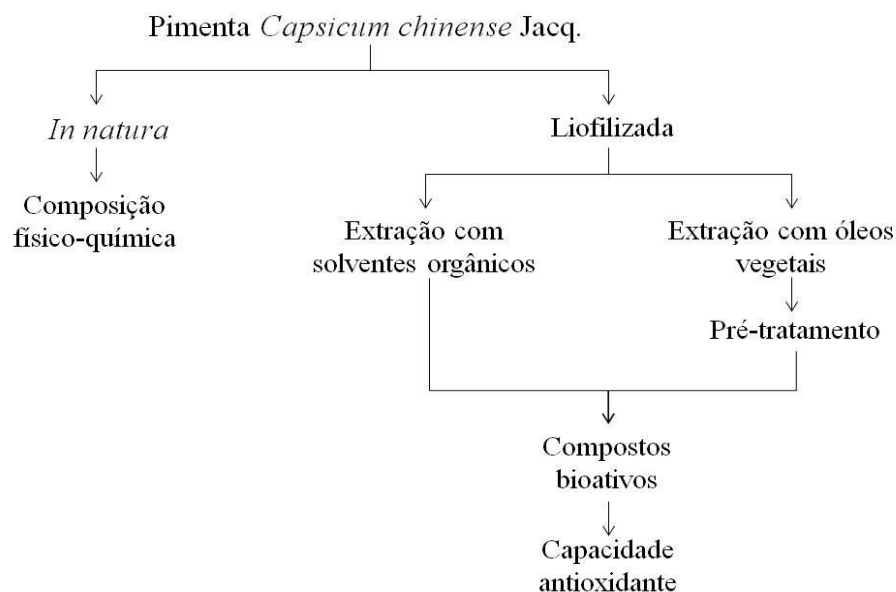
4.3 Extração dos compostos bioativos

A extração dos compostos bioativos das pimentas, utilizando como solvente óleos vegetais, foi realizada com o uso de um sistema de bancada ultrassônico na frequência de 25 kHz a temperatura de 40°C. Nesta etapa foram utilizados três diferentes óleos vegetais: oleína de palma, óleo de soja e óleo de castanha-do-brasil. Com base em levantamentos feitos na literatura e avaliações preliminares, foi estabelecido as seguintes faixas de estudo na relação massa/solvente como condição de extração (1:5; 1:10 e 1:25 pimenta:óleo). Cada solução foi sonificada durante 60 minutos no banho de ultrassom (UNIQUE, maxiclean 1450), sendo posteriormente centrifugada a 18.000 rpm por um tempo de 20 min a temperatura de 25°C. Em seguida, o sobrenadante foi recolhido e o precipitado descartado.

4.4 Determinação dos compostos bioativos

As análises de compostos bioativos foram realizadas nas amostras de pimentas liofilizadas extraídas com solvente orgânicos (ALESO) e nas amostras liofilizadas obtidos com óleos vegetais (ALEO). Entretanto, para as análises referentes aos extratos oleosos adotou-se uma etapa de pré-tratamento (4.4.1), visto que os extratos obtidos com os diferentes óleos (lipofílicos) não são solúveis nas soluções hidrofílicas, empregadas nas análises de fenólicos totais (4.4.3), ABTS e Sistema β -caroteno/ácido linoleico (4.5.1 e 4.5.2). A Figura 6 ilustra um fluxograma do roteiro empregado no estudo.

Figura 6: Fluxograma das análises empregadas no presente estudo.



4.4.1 Pré-tratamento dos extratos oleosos

Foram adicionados 2 mL de amostra (extrato oleoso) em um béquer de 50 mL, no qual foi adicionado 2 mL de hexano, e 5 mL de solução metanol:água (60:40) e a mistura foi mantido sob agitação em agitador orbital (MARCONI, MA832) por 20 minutos. Após esse processo, o precipitado foi recolhido com uso de uma pipeta e armazenado. No sobrenadante resultante da etapa anterior foi adicionado mais 5 mL de solução metanol:água (60:40) e repetido o procedimento anterior. Ao final os dois precipitados recolhidos em cada etapa foram misturados e o sobrenadante (óleo) descartado.

4.4.2 Ácido ascórbico (vitamina C)

O teor de ácido ascórbico foi determinado somente nas pimentas liofilizadas mediante titulação com 2,6-dicloroindofenol (DCFI) (0,02%) (AOAC 1984), substituindo-se o solvente extrator ácido metafosfórico por ácido oxálico. Os resultados foram expressos como mg de ácido ascórbico por 100 g de amostra.

4.4.3 Determinação de compostos fenólicos totais

A determinação de compostos fenólicos totais foi realizada por meio do reagente Folin-Ciocalteu, seguindo metodologia de Singleton & Rossi (1965) modificada por Georgé

et al. (2005) no qual acetona a 70% foi utilizado como o solvente orgânico e para os obtidos com óleos vegetais foi utilizado os extratos adquiridos na etapa de pré-tratamento. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico (GAE) por 100 g de amostra.

4.4.4 Determinação de capsaicina por CLAE

Para obtenção dos extratos com solventes orgânicos, utilizou-se 1 g de pimenta liofilizada e adicionou-se 50 mL de etanol absoluto P.A. Essa mistura foi levada a agitação constante por 12 horas em agitador magnético. Após esse processo os extratos foram filtrados e submetidos à análise de capsaicina. Para o extrato oleoso (item 4.3) foi pesado 1 g desse material e realizadas duas extrações sucessivas com 10 mL de etanol absoluto P.A. (agitação constante de 40 rpm durante 20 minutos). Após esse procedimento as duas frações etanólicas extraídas foram misturadas e filtradas em filtro de seringa, 0,45 μm (VertiPure™ NYLON Syringe Filters) e armazenadas sob refrigeração (5°C) até a posterior etapa de injeção no cromatografo.

A quantificação de capsaicina nas pimentas liofilizadas e nos extratos oleosos foi efetuada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de acordo com a metodologia descrita por Perucka e Oleszek (2000), com modificações. O sistema cromatográfico utilizado foi um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu A10, detector UV-visível, fase móvel acetonitrila:água (60:40), coluna C18 (150 mm x 4,6 mm x 5 μm), comprimento de onda 280 nm, temperatura 40°C, fluxo 1 mL/min e volume de injeção 40 μL . O cálculo da concentração de capsaicina foi realizado a partir de uma curva analítica de capsaicina com concentrações variando de 5 a 50 $\mu\text{g/mL}$. Os resultados foram expressos em mg de capsaicina/g da amostra.

4.4.5 Determinação de carotenoides totais

A determinação dos carotenoides totais das pimentas liofilizadas foi realizada segundo Godoy e Rodriguez-Amaya (1994). Para o extrato oleoso, foi efetuada a diluição do mesmo em hexano na proporção (2:10) e feito a varredura, no intervalo de comprimento de onda de 350 a 700 nm, em espectrofotômetro (NOVA, NI 2000 UV) para verificar qual o comprimento de onda que seria utilizado para a quantificação. O teor de carotenoides totais foi determinado em $\mu\text{g g}^{-1}$ (Equação 1), utilizando coeficientes de absorvidade ($A^{1\% 1\text{cm}}$) referente a Luteína.

$$CT (\mu g / g) = \frac{Abs \times V (mL) \times fator \ diluição \times 10^4}{\epsilon_{1cm}^{1\%} \times m} \quad (1)$$

Onde CT é a concentração de carotenoides totais (expressa como luteína), Abs é a absorvância do extrato a 445 nm; V é o volume do solvente utilizado; m é a massa de amostra e $E_{1cm}^{1\%}$ é o coeficiente de absorvância da luteína em éter de petróleo.

4.5 Atividade Antioxidante *in vitro*

A atividade antioxidante foi realizada nas ALESO e ALEO utilizando dois métodos: *Trolox Equivalent Antioxidant Capacity* (ABTS) e β -caroteno/ácido linoleico.

4.5.1 Capacidade antioxidante pelo método ABTS⁺

O ensaio ABTS⁺ foi baseado num método desenvolvido de acordo com Rufino et al. (2007), no qual foram preparadas cinco diluições diferentes em triplicata, a partir de extratos obtidos com metanol e acetona para pimenta liofilizada e dos extratos obtidos no item 4.4.1 para o material oleoso. Alíquota de 30 μ L de cada diluição foi transferida para tubos de ensaio contendo 3,0 mL do radical ABTS⁺ seguida de homogeneização em agitador de tubos. A absorvância foi lida em espectrofotômetro a 734 nm. Para obtenção da curva analítica do Trolox foram adquiridas soluções com concentrações variando de 100 μ M a 2.000 μ M.

4.5.2 Capacidade antioxidante pelo sistema β -caroteno/ácido linoleico

A capacidade antioxidante utilizando o sistema β -caroteno/ácido linoleico foi realizada de acordo com o método descrito por Matthäus (2002). Utilizou-se 40 mg de ácido linoleico e 400 mg de Tween 20 que foram transferidos para um balão e adicionado 1 mL de uma solução de β -caroteno (3,34 mg/mL) em clorofórmio. Após esse processo o clorofórmio foi removido por evaporação em um rota evaporador a 50 ° C, por aproximadamente 10 minutos. Em seguida, adicionou-se lentamente 100 mL de água destilada ao resíduo e a solução foi agitada vigorosamente para formar uma emulsão estável. Dessa emulsão foi retirada uma alíquota de 5 mL e adicionada em tubos de ensaio, juntamente com 200 μ L da solução da amostra a ser avaliada. A absorvância foi lida tanto no branco (emulsão sem β -caroteno) quanto nas amostras a 470 nm. Em seguida os tubos foram colocados em banho termostático a

50° C e a absorbância foi medida em intervalos de 15 min até atingir 60 min. Os resultados foram expressos em percentagem da atividade antioxidante, calculado a partir da Equação 2:

$$\%AA = [1 - (\text{Absc}_{\text{inicial}} - \text{Absc}_{\text{final}}) / (\text{Absam}_{\text{inicial}} - \text{Absam}_{\text{final}})] \times 100 \quad (2)$$

Em que:

%AA = Percentagem da atividade antioxidante; Absc_{inicial} = Absorbância inicial do controle
Absc_{final} = Absorbância final do controle; Absam_{inicial} = Absorbância inicial da amostra;
Absam_{final} = Absorbância final da amostra

4.6 Análise Estatística

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente através da análise de variância (NOVA) e teste de Tukey em nível de significância de 5% com auxílio do programa Statistica® versão 7.0 (STATSOFT INC, USA). Foi utilizado o coeficiente de correlação de Pearson para avaliar a intensidade da associação linear entre os compostos bioativos e a capacidade antioxidante das pimentas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises físico-química das pimentas *in natura*

Os resultados da caracterização físico-química das pimentas cumari-do-pará provenientes das cidades de Santo Antônio de Tauá e Igarapé-Açu, PA, nos dois estádios de maturação estudados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização físico-química das pimentas cumari-do-pará *in natura*.

Análises (%)	TAUÁ		IGARAPÉ-AÇU	
	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro
Umidade	91,46±0,17 ^A	90,92±0,17 ^B	87,90±0,24 ^C	87,76±0,45 ^C
Proteínas	1,22±0,09 ^B	0,97±0,22 ^C	1,49±0,040 ^A	1,50±0,026 ^A
Lipídios	1,41±0,09 ^A	1,49±0,05 ^A	0,94±0,07 ^B	1,64±0,06 ^A
Cinzas	0,65±0,04 ^B	0,71±0,05 ^B	0,76±0,05 ^{AB}	0,94±0,04 ^A
Carboidrato	5,26±0,21 ^D	5,91±0,13 ^C	8,91±0,35 ^A	8,16±0,69 ^B
Acidez (% Ac. Cítrico)	0,45±0,01 ^A	0,34±0,01 ^C	0,40±0,01 ^B	0,35±0,00 ^C
pH	5,07±0,00 ^C	5,25±0,02 ^B	5,33±0,02 ^A	5,36±0,00 ^A
Sól. Solúveis (°Brix)	8,57±0,26 ^D	9,30±0,06 ^B	9,2±0,00 ^C	10,26±0,06 ^A

Resultados apresentados em base úmida (média ± desvio-padrão). Médias seguidas de mesma letra nas linhas não diferem estatisticamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo Teste de Tukey.

Verificou-se que os resultados para a maioria das características físico-químicas foram significativamente ($p < 0,05$) influenciados tanto pelo estágio de maturação como também pela origem dos frutos. Para a composição centesimal dos frutos, observou-se que a água representa o principal constituinte. Em relação a origem de coleta, verificou-se que os frutos tanto imaturos como maduros, provenientes da cidade de Tauá apresentaram teores superiores de umidade e diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre o grau de maturação, fato que não foi observado para as pimentas oriundas da cidade de Igarapé-Açu.

Observou-se (Tabela 1) um decréscimo no valor da umidade nas pimentas com a evolução do seu amadurecimento. Esse comportamento também foi descrito por Carvalho et al. (2015) que encontraram valores variando de 81,46% a 91,42%, para as pimentas imaturas e de 78,19% a 89,39%, para as maduras.

A perda de umidade durante esse processo de maturação das pimentas pode ser relacionada aos fatores respiratórios do fruto ou às questões climáticas da região amazônica que apresenta alta demanda evaporativa, visto que o período da colheita foi realizado no mês

de setembro/2015, o qual foi considerado pelo CPTEC/INPE (2016) um dos meses mais quentes do ano.

De acordo com os resultados médios obtidos para o teor de proteínas (Tabela 1), observou-se diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre as pimentas imaturas e maduras das diferentes localidades estudadas. Em relação ao grau de maturação, constatou-se que somente as pimentas de Tauá diferiram significativamente entre os estádios de maturação, visto que apresentaram uma diminuição nos teores de proteínas nas pimentas maduras.

A diminuição nos teores proteicos de frutos quando atingem o amadurecimento já foi relatado na literatura para outras matrizes, como o camu-camu (*Myrciaria dubia*) estudado por Oliveira (2014) e acerola (*Malpighia puniceifolia* L.) nos estudos de Vendramini e Trugo (2000). Os autores atribuíram esse comportamento à degradação bioquímica e à utilização dos aminoácidos para a formação de compostos voláteis durante a maturação dos frutos, uma vez que os aminoácidos são precursores de substâncias voláteis que afetam as características sensoriais do fruto.

Os valores obtidos na determinação do teor de lipídios para as pimentas provenientes da cidade de Tauá não variaram significativamente nos dois estádios de maturação, diferentemente dos valores obtidos pelas pimentas da cidade de Igarapé-Açu. Observou-se um aumento nos teores de lipídios com a maturação das pimentas da cidade de Igarapé-Açu. Tal comportamento também foi observado por Carvalho (2014) ao avaliar pimentas de cheiro (*Capsicum chinense*) em diferentes estádios de maturação, com valores médios de 0,367 para pimentas imaturas e 0,456 para pimentas maduras. De acordo com Damodaran, Parkin e Fennema (2010) o aumento de lipídios como fosfatidil colina e ácido fosfatídico durante a maturação de frutas é ocasionado pelo aumento da taxa respiratória característica de frutos climatéricos.

No que se refere aos teores de cinzas das pimentas cumari-do-pará, não foi observado diferenças entre os estádios de maturação estudados para cada localidade. Entretanto, quando analisado o mesmo estágio de maturação entre as localidades, as pimentas maduras diferenciaram entre si ($p < 0,05$). Os valores de cinzas encontrados nesse estudo foram semelhantes aos relatos por Lutz e Freitas (2008) em seus estudos sobre a composição nutricional de pimentas brasileiras com valores de cinzas variando de 0,6 a 1,7%.

Em relação aos carboidratos, as pimentas possuem quantidade significativa desses compostos. Observou-se que os teores de carboidratos foram distintos tanto entre o grau de

maturação, bem como entre as localidades estudadas, uma vez que as pimentas de Igarapé-Açu apresentaram maiores teores de carboidratos. Em relação ao estágio de maturação, observou-se que quando as pimentas de Tauá atingiram o amadurecimento notou-se um aumento significativo na concentração dos carboidratos, diferente do que foi observado para as pimentas de Igarapé-Açu.

Durante a maturação, dos frutos os níveis de açúcares aumentam devido aos processos de degradação dos polissacarídeos. Os açúcares formados melhoram a textura e o sabor das frutas, além de serem utilizados no processo de respiração das mesmas. Assim, o aumento de carboidratos com o amadurecimento dos frutos, como ocorreu com as pimentas de Tauá é justificável; já o decréscimo desses compostos, como foi observado para as pimentas de Igarapé-Açu, pode estar relacionado à idade fisiológica a qual as pimentas foram colhidas, provavelmente em uma das etapas finais do ciclo vital dos frutos, onde há maior predominância de reações de degradação e conseqüentemente maior consumo de açúcares no processo respiratório desses frutos.

Os resultados estatísticos mostraram diferença significativa ($p < 0,05$) na acidez das pimentas, para os diferentes graus de maturação e localidades estudadas. Verificou-se um decréscimo nos teores de acidez das pimentas quando essas atingem o amadurecimento. Comportamento semelhante foi verificado por Carvalho et al. (2014) em dois genótipos de pimentas *Capsicum* spp. Esse comportamento é considerado normal em frutos, uma vez que, durante o crescimento dos frutos até a sua maturação, ocorre a síntese de ácidos orgânicos e no final do amadurecimento e início da senescência ocorre uma redução dos ácidos devido ao intenso consumo destes pelo processo respiratório (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Já com relação ao pH houve aumento do estágio verde para o maduro. De acordo com Chitarra e Chitarra (2005) o pH tem uma relação inversa com a acidez titulável total, ou seja, o pH aumenta à medida que diminuem os teores de acidez titulável total. Para as pimentas provenientes de Igarapé-Açu os valores de pH para os dois estágios de maturação foram praticamente iguais, não diferindo estaticamente entre si. Resultados semelhantes foram encontrados por Antoniali et al. (2007) ao caracterizar pimentões em diferentes graus de maturação, no qual obtiveram valores para pH variando de 4,7 a 4,8.

Em relação aos sólidos solúveis, observou-se um aumento significativo nos teores desses compostos com o amadurecimento das pimentas de ambas localidades. Esse acréscimo também foi observado em estudos com pimentões (ANTONIALI et al., 2007; SILVA et al., 2011).

Os sólidos solúveis totais representam os compostos solúveis em água presentes no fruto como açúcares, vitaminas, ácidos, aminoácidos e algumas pectinas. Durante a maturação das frutas, uma das principais modificações em suas características é o acúmulo de açúcares (normalmente, glicose frutose e sacarose), o qual ocorre simultaneamente com a redução da acidez. O teor de açúcar atinge o máximo no final da maturação, devido a degradação de polissacarídeos e processos biossintéticos, os compostos formados conferem excelência e qualidade ao produto (CHITARRA e CHITARRA, 2005).

De modo geral, as diferenças encontradas entre os graus de maturação e as localidades para os parâmetros avaliados nesse estudo podem ser atribuídas a uma grande diversidade na composição química das pimentas e os níveis desses compostos podem variar de acordo com o genótipo, grau de maturação, tipo de solo, estação do ano, insolação, entre outros fatores (BRANCO et al., 2010).

5.1.1 Cor instrumental das pimentas *in natura*

A Tabela 2 apresenta os valores médios das coordenadas cromáticas L*, a*, b*, C e h* para as pimentas cumari-do-pará imaturas e maduras, provenientes das cidades de Santo Antônio do Tauá e Igarape-açu, PA.

Tabela 2: Cor de frutos imaturos e maduros de pimenta cumari-do-pará *in natura*.

Amostra	L*	a*	b*	C*	h*	ΔE
Imaturo Tauá	43,96±0,81d	-16,59±0,37b	32,36±0,35d	36,71±0,42d	117,14±0,29b	5,67±0,58
Imaturo IGAçu	46,78±0,73c	-20,25±0,17 ^a	35,55±0,62c	42,39±0,60c	119,77±0,14 ^a	
Maduro Tauá	73,08±0,60 ^a	1,19±0,04d	55,74±0,40b	55,76±0,40a	91,25±0,08d	13,80±0,85
Maduro IGAçu	61,80±0,82b	4,79±0,20c	62,77±0,32 ^a	53,90±0,63b	94,61±0,22c	

Média ± desvio-padrão. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo Teste de Tukey.

Com relação à análise de cor, o parâmetro L* está associado à luminosidade das amostras, avaliado de maneira a estabelecer uma escala de cinza, com valores entre preto (0) e branco (100) (PATHARE et al., 2013). Os valores de L* encontrados nesse estudo (Tabela 2) indicaram baixa luminosidade para os frutos imaturos quando comparados com os maduros, uma vez que as pimentas quando imaturas apresentam uma cor levemente escura. Observou-

se ainda que os resultados obtidos para esses parâmetros foram significativamente diferentes, tanto para os estádios de maturação como entre as localidades.

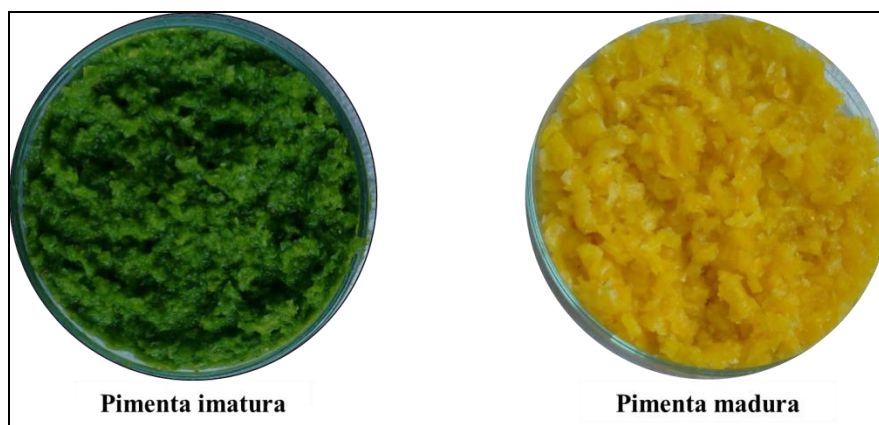
A coordenada de cromaticidade a^* está associada à dimensão verde-vermelho; valores positivos de a^* indicam amostras mais avermelhadas e valores negativos indicam amostras mais esverdeadas. Dessa forma, os menores valores de a^* foram observados para as pimentas imaturas, comprovando, que quando as amostras estão imaturas apresentam coloração verde, devido aos pigmentos clorofílicos. Todos os frutos analisados (imaturo e maduro) diferiram entre si ($p > 0,05$) para as duas localidades.

Em relação a coordenada de cromaticidade b^* a qual está associada à dimensão azul-amarelo, valores positivos indicam amostras mais amareladas e valores negativos indicam amostras mais azuladas. Desta forma, observou-se que as amostras imaturas obtiveram menores valores de b^* , enquanto as pimentas maduras apresentaram maiores valores, comprovando, assim, que as pimentas maduras apresentam coloração amarela. Durante o amadurecimento, os frutos sofreram alterações na cor. Isso ocorre devido a degradação da clorofila e síntese de carotenoides, dentre outros pigmentos (BOBBIO; BOBBIO, 2003; CHITARRA e CHITARRA, 2005).

O croma (C^*) expressa a saturação ou intensidade da cor. As cores neutras são representadas por valores próximos de zero, enquanto que as cores intensas têm valores próximos de 60 (MENDONÇA et al., 2003). Dessa forma as pimentas maduras, das duas localidades, apresentaram maior intensidade que as imaturas.

O valor do ângulo Hue apresenta, dentro do diagrama de cores, valores que vão do 0° ao 360° , o que significa que valores próximos ao 0° são vermelhos, ao 90° são amarelos, 180° são verdes e 360° são azuis. Os valores do ângulo Hue obtidos confirmam que as pimentas imaturas apresentaram coloração verde, enquanto que as pimentas maduras, das duas localidades, uma coloração amarela. Na Figura 6 é possível verificar visualmente os resultados obtidos na análise colorimétrica para o ângulo de Hue.

Figura 7: Coloração das pimentas cumari-do-pará em dois estádios de maturação.



Observou-se que para todos os parâmetros avaliados houve diferença estatística significativa, tanto entre o grau de maturação, o qual já era esperado, visto que durante a maturação dos frutos ocorre degradação e síntese de pigmentos, como entre as localidades. Essa diferença para o mesmo estágio de maturação entre as localidades foi refletida na ΔE (Tabela 2), a qual pode ser atribuída a idade fisiológica que as pimentas foram colhidas, assim como as técnicas empregadas no cultivo das pimenteiras, a radiação solar, dentre outros fatores (CHITARRA e CHITARRA, 2005; BUGGENHOUT et al., 2009). Ainda, as diferenças encontradas entre o grau de maturação e as localidades podem estar relacionadas com a idade fisiológica a qual as pimentas foram colhidas, visto que apesar dos frutos terem sido colhidos verdes e amarelos não significa que estejam no mesmo grau de maturação.

5.2 Compostos bioativos das pimentas liofilizadas e dos extratos oleosos

5.2.1 Ácido Ascórbico (vitamina c)

Os resultados obtidos para o teor de vitamina C das pimentas liofilizadas oriundas de Santo Antônio do Tau e Igarapé-Açu em função do estágio de maturação, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de vitamina c nas amostras de pimenta cumari-do-pará.

Localidades	Vitamina C (mg 100g ⁻¹ pimenta liofilizada)	
	Imaturo	Maduro
Igarapé-açu	191,4±0,00 ^{Ab}	121,20±0,36 ^{Bb}
Tauá	245,39±0,79 ^{Aa}	147,29±0,96 ^{Ba}

Resultados apresentados em base seca (média ± desvio-padrão). Médias seguidas de mesma letra maiúscula (efeito do estágio de maturação) nas linhas, e letras minúsculas (efeito da localidade), nas colunas, não diferem estatisticamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo Teste de Tukey.

De acordo com a Tabela 3, observou-se que os frutos imaturos obtiveram maiores valores de Vitamina C e que ao longo do processo de amadurecimento das pimentas ocorre uma redução nos teores desse composto. Ainda, nota-se que as pimentas provenientes da cidade de Tauá apresentaram maiores conteúdos de vitamina C, demonstrando que as pimentas provenientes dessa localidade, provavelmente foram colhidas mais imaturas, ou seja, em estágio de maturação diferente das pimentas de Igarapé-Açu, como foi observado na análise de cor instrumental.

Comportamento semelhante foi evidenciado por Carvalho et al. (2014), que encontraram valores para o estágio imaturo variando de 100,76 a 361,65 mg 100g⁻¹ e maduro de 36,70 a 157,76 mg 100g⁻¹ e por Deepa et al. (2007), em dez genótipos de *Capsicum* provenientes da Índia, que obtiveram valores para os frutos imaturo de 58,8-200 mg 100g⁻¹ e maduro de 64-220 mg 100g⁻¹

A redução da vitamina C durante a maturação dos fruto pode estar relacionada com o acúmulo de açúcares, que ocorre simultaneamente com a redução da acidez ou ainda, devido a ação direta da enzima ácido ascórbico oxidase (ascorbinase), assim como pela ação de enzimas oxidativas como a peroxidase. Essa vitamina encontra-se em tecidos vegetais na forma reduzida como ácido ascórbico (AA), ou na forma oxidada, como ácido deidroascorbico (DHA), sendo que possuem atividade vitamínica. No entanto, a degradação do DHA para ácido 2,3-dicetogulônico leva à perda de atividade biológica (CHITARRA e CHITARRA, 2005).

Apesar dessa natural diminuição do teor de vitamina C nas pimentas maduras, é importante comentar que o fruto ainda contém quantidades necessárias de vitamina C que um indivíduo deve ingerir diariamente (60 mg/dia) (LUTZ e FREITAS, 2008).

5.2.2 Compostos fenólicos totais

A Tabela 4 apresenta as concentrações de compostos fenólicos totais das amostras liofilizadas extraídas com solvente orgânico (ALESO) e de amostra liofilizada extraída com óleos vegetais (ALEO) e assistida com ultrassom para cada estágio de maturação e localidade estudada.

Tabela 4: Concentração de compostos fenólicos nos diferentes extratos obtidos a partir das pimentas.

Fenólicos totais (mg GAE 100g ⁻¹)	TAUÁ		IGARAPÉ-AÇU	
	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro
ALESO/Metanol	1332,25±8,02 ^{Ca}	1435,23±17,73 ^{Ba}	1367,27±12,88 ^{Ca}	1542,21±8,02 ^{Aa}
ALEO/Soja/EAU	53,02±0,73 ^{Db}	77,46±1,69 ^{Cb}	87,10±0,71 ^{Bb}	113,58±0,73 ^{Ab}
ALEO/Castanha/EAU	52,05±0,62 ^{Db}	70,18±1,04 ^{Cb}	85,99±1,54 ^{Bb}	106,98±0,62 ^{Ab}
ALEO/Oleína/EAU	51,08±0,43 ^{Db}	67,73±1,81 ^{Cb}	80,01±0,89 ^{Bb}	100,56±0,43 ^{Ab}

ALESO: amostra liofilizada extraída com solvente orgânico; ALEO: amostra liofilizada extraída com óleos vegetais. Resultados apresentados em base seca (média ± desvio-padrão). Médias seguidas de mesma letra maiúscula (efeito do estágio de maturação e das localidades) nas linhas, e letras minúsculas (efeito das diferentes amostras), nas colunas, não diferem estatisticamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo Teste de Tukey.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 4), observa-se que os teores de compostos fenólicos totais dos diferentes extratos (ALESO e ALEO) apresentaram diferença estatística significativa ($p < 0,05$), tanto entre os estádios de maturação, como entre as localidades estudadas. Ainda, nota-se que os frutos imaturos obtiveram menor concentração dos compostos fenólicos quando comparados com os frutos maduros e que as pimentas provenientes de Igarapé-Açu reteram quantidade maiores desses compostos.

Vários estudos relatam um acréscimo significativo no conteúdo de fenólicos totais de pimentas quando alcançam o amadurecimento. Chávez-Mendoza et al. (2015) e Zhuang et al. (2012) observaram que os compostos fenólicos foram acumulando ao longo das fases de desenvolvimento das pimentas, visto que os frutos maduros apresentaram teores fenólicos significativamente mais elevados que os imaturos. De maneira geral, as pimentas estudadas apresentaram teores significativos de compostos fenólicos, visto que foram superiores ao encontrados por Carvalho et al. (2015) que encontraram valores de fenólicos variando de 215,73 a 1103,20 mg 100g⁻¹ em diferentes genótipos de pimentas. Howard et al. (2000) utilizando o reagente Folin Ciocalteu para extratos metanólicos de pimentas *Capsicum*, encontraram de 284,6 a 570,7 mg GAE 100g⁻¹ de compostos fenólicos totais em frutos maduros de quatro espécies de *Capsicum annum* em frutos imaturos de 256,5 a 354,8 mg GAE 100g⁻¹, valores inferiores aos obtidos neste estudo.

O aumento nos teores de compostos fenólicos de frutos quando atingem o amadurecimento, pode estar relacionado ao fato de que esses compostos são, em grande parte, responsáveis pela coloração e sabor da grande maioria dos frutos (Kays, 1991). Ainda, de acordo com Chitarra e Chitarra (2005) muitos compostos fenólicos são sintetizados durante o amadurecimento dos frutos, podendo alguns destes serem polimerizados, ocasionando a diminuição na adstringência dos frutos.

Ainda, observou-se (Tabela 4), nos extratos oleosos, que os diferentes óleos empregados como solventes não apresentaram diferença estatística significativa na extração de compostos fenólicos totais das pimentas estudadas. Em relação a utilização dos diferentes óleos para extração dos compostos fenólicos totais assistida por ultrassom, os valores variaram de 51,08 a 113,58 mg GAE 100g⁻¹, sendo o óleo de soja o que apresentou os maiores valores (53,02 a 113,58 mg GAE 100g⁻¹). Dias et al. (2017) comparando diferentes métodos de extração de biocompostos de pimenta *Capsicum baccatum* L. encontraram em frações obtidas com hexano e acetado de etila, empregando extrações por Soxhlet, valores de compostos fenólicos totais de 82,0 mg GAE 100g⁻¹ e 99,0 mg GAE 100g⁻¹, respectivamente. Isso nos permite evidenciar a aplicabilidade e potencialidade dos óleos vegetais como um bom solvente na extração de biocompostos, principalmente com fins alimentícios. Pode-se também afirmar a boa eficiência da EAU na remoção desses compostos presentes na matriz vegetal objeto desse estudo.

Apesar dos extratos obtidos com solventes orgânicos apresentarem valores de compostos fenólicos significativamente maiores que os obtidos nos extratos oleosos (Tabela 4), cabe justificar fatores como a elevada diferença de polaridade existente entre o metanol e os óleos vegetais. Naturalmente os compostos fenólicos, apresentam ótima afinidade com compostos polares, como por exemplo o metanol.

5.2.3 Capsaicina

A Tabela 5 apresenta as concentrações de capsaicina encontradas nos extratos de amostra liofilizada extraída com solvente orgânico (ALESO) e de amostra liofilizada extraída com óleos vegetais (ALEO) e assistida com ultrassom para cada estágio de maturação e localidade estudada.

Tabela 5: Teores de capsaicina das amostras de pimentas em diferentes extratos

Capsaicina (mg g ⁻¹)	TAUÁ		IGARAPÉ-AÇU	
	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro
ALESO/Etanol	2,73±0,02 ^{Da}	3,38±0,01 ^{Ca}	5,86±0,03 ^{Ba}	6,13±0,02 ^{Aa}
ALEO/Soja/EAU	0,271±0,03 ^{Db}	0,394±0,06 ^{Cb}	0,492±0,05 ^{Bb}	0,576±0,03 ^{Ab}
ALEO/Castanha/EAU	0,269±0,04 ^{Db}	0,354±0,04 ^{Cb}	0,482±0,01 ^{Bb}	0,500±0,05 ^{Ab}
ALEO/Oleína/EAU	0,252±0,03 ^{Db}	0,273±0,01 ^{Cc}	0,479±0,08 ^{Bb}	0,496±0,04 ^{Ab}

ALESO: amostra liofilizada extraída com solvente orgânico; ALEO: amostra liofilizada extraída com óleos vegetais. Resultados apresentados em base seca (média ± desvio-padrão). Médias seguidas de mesma letra maiúscula (efeito do estágio de maturação e das localidades) nas linhas, e letras minúsculas (efeito das diferentes amostras), nas colunas, não diferem estatisticamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo Teste de Tukey.

De acordo com a Tabela 5, observou-se que ao compararmos as pimentas nos mesmos estádios de maturação, os frutos provenientes da cidade de Igarapé-Açu apresentaram maior conteúdo de capsaicina. O processo de maturação ocasionou um acréscimo significativo no teor de capsaicina, ou seja, de forma geral a síntese do composto analisado aumenta com a maturação das pimentas, corroborando com os dados de Menichini et al. (2009) que também observaram um aumento no conteúdo de capsaicina para pimentas *Capsicum chinense* Jacq. cv Habanero, com a passagem do estágio imaturo para o maduro. O mesmo comportamento também foi observado por Conforti; Statti e Menichini (2007) e Barbero et al. (2014) em estudos com pimentas *Capsicum annuum* var. *acuminatum* L. e *Capsicum annuum* L., respectivamente.

O maior conteúdo de capsaicina encontrado nas pimentas de Igarapé-Açu (Tabela 5) pode estar relacionado às técnicas utilizadas no cultivo desses frutos, como a frequência de irrigação utilizado em cada localidade, uma vez que a escassez de água nas plantas produz frutos mais pungentes. O aumento de capsaicinoides em pimentas relacionados com o estresse hídrico, já foi relato nos estudos de Ruiz-Lau et al. (2011) onde observaram um aumento significativo nas concentrações de capsaicina e dihidrocapsaicina quando os frutos foram submetidos ao déficit hídrico.

Em relação aos solventes utilizados no processo de extração, observou-se que as ALESO/Etanol apresentaram uma maior quantidade de capsaicina e que as ALEO não diferiram estatisticamente entre si ($p < 0,05$). A amostra ALEO/soja apresentou o maior conteúdo extraído do composto (0,271 a 0,576 mg g⁻¹). Materska e Perucka (2005) obtiveram para extrato metanólico de *C. annuum* L. valores de 0,442 mg g⁻¹ de capsaicina para frutos imaturos e 0,530 mg g⁻¹ de capsaicina para frutos maduros. Uma análise comparativa entre os dados obtidos por Materska e Perucka (2005) e o presente estudo, nos permite constatar que os óleos vegetais apresentam potencial como solvente na extração de biocompostos. Além disso são biodegradáveis e não tóxicos, não emitem compostos orgânicos voláteis e podem ser usados na indústria alimentícia sem etapas subsequente de separação dos óleos e dos compostos bioativos. Podemos também afirmar a boa eficiência da EAU na remoção desses compostos presente na matriz vegetal, objeto deste estudo. Vale ressaltar que a capsaicina é um alcaloide estável e solúvel em álcoois, óleos e gorduras (HAYMAN e KAM, 2008) o que permitiu a extração desse composto utilizando os óleos vegetais.

5.2.3 Carotenoides totais

A Tabela 6 apresenta as concentrações de carotenoides totais das amostras liofilizada extraídas com solvente orgânico (ALESO) e de amostra liofilizada extraída com óleos vegetais (ALEO) e assistida com ultrassom para cada estágio de maturação e localidade estudada.

Tabela 6: Teor de carotenoides totais das pimentas em diferentes extratos.

Carotenoides ($\mu\text{g g}^{-1}$)	TAUÁ		IGARAPÉ-AÇU	
	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro
ALESO/Acetona	21,90 \pm 0,14 ^{Da}	43,87 \pm 0,16 ^{Ba}	32,25 \pm 0,30 ^{Ca}	55,23 \pm 0,12 ^{Aa}
ALEO/Soja/EAU	18,86 \pm 0,17 ^{Db}	34,63 \pm 0,11 ^{Bb}	24,68 \pm 0,19 ^{Cb}	38,22 \pm 0,16 ^{Ab}
ALEO/Castanha/EAU	13,77 \pm 0,12 ^{Dc}	23,81 \pm 0,17 ^{Bc}	19,58 \pm 0,22 ^{Cc}	30,91 \pm 0,06 ^{Ac}
ALEO/Oleína/EAU	12,62 \pm 0,17 ^{Dd}	21,65 \pm 0,23 ^{Bd}	18,72 \pm 0,36 ^{Cd}	28,04 \pm 0,28 ^{Ad}

ALESO: amostra liofilizada extraída com solvente orgânico; ALEO: amostra liofilizada extraída com óleos vegetais. Resultados apresentados em base seca (média \pm desvio-padrão). Médias seguidas de mesma letra maiúscula (efeito do estágio de maturação e das localidades) nas linhas, e letras minúsculas (efeito das diferentes amostras), nas colunas, não diferem estatisticamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo Teste de Tukey.

Os valores de carotenoides totais neste estudo variaram de 12,62 a 55,23 $\mu\text{g g}^{-1}$. De acordo com os resultados obtidos (Tabela 6), observou-se um aumento significativo ($p < 0,05$) nas concentrações de carotenoides totais quando os frutos de *Capsicum* atingem o amadurecimento, ressaltando maiores teores para as pimentas oriundas de Igarapé-Açu. Esse comportamento também foi observado tanto nas amostras liofilizadas e extraídas com solvente orgânico (ALESO) como nas amostras liofilizadas extraídas com óleos vegetais (ALEO) e assistida com ultrassom.

O aumento no teor de carotenoides totais de pimentas quando atingem o amadurecimento já foi reportado nos estudos de Topuz e Ozdemir (2007), Menichini et al., (2009), Zhuang et al. (2012) e Cervantes-Paz et al. (2014). Esse comportamento é comum nos frutos, visto que ocorre uma diminuição nos teores de clorofila e síntese de carotenoides durante o amadurecimento, os quais são responsáveis pela coloração dos frutos. De maneira geral, as pimentas estudadas apresentaram teores interessantes de carotenoides totais, visto que foram superiores ao encontrados por Howard et al. (2000) que observaram valores de carotenoides totais de 7,65 $\mu\text{g g}^{-1}$ para frutos imaturos e 9,55 $\mu\text{g g}^{-1}$ para frutos maduros do gênero *Capsicum annuum*. Mohamed et al. (2016), avaliando o teor de biocompostos (tocoferol, tocotrianol, clorofila, carotenoides e fenólicos totais) presentes nas sementes de

uvas (*Vitis vinifera* L.) extraído por diferentes métodos, obtiveram, empregando hexano na extração por Soxhlet teores de carotenoides de 2,6 a 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. Cabe comentar em relação ao estudo de Mohamed et al. (2016), em que pese a diferença de material estudado (pimenta e semente de uva), os valores de carotenoides obtidos neste estudo (variaram de 12,62 a 55,23 $\mu\text{g g}^{-1}$) foram superiores aos encontrados por Mohamed et al. (2016). Isso nos permite evidenciar a aplicabilidade e praticidade da EAU na remoção desses compostos presente na matriz vegetal.

Para tentar explicar a diferença nos resultados obtidos para a extração com cada óleo, foram analisados o perfil de ácido graxos majoritários (SILVA, 2016) referente a cada óleo utilizado (Tabela 7) e correlacionados com os resultados obtidos no presente estudo para os compostos bioativos.

Tabela 7: Ácidos graxos majoritários da oleína de palma, óleo de castanha-do-pará e óleo de soja.

Óleo vegetal	Ácido graxo ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)		
	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido oleico (C18:1, ω -9)	Ácido linoleico (C18:2, ω -6)
Oleína de palma	37,81 \pm 0,10 ^a	44,62 \pm 0,09 ^a	10,70 \pm 0,12 ^c
Castanha-do-brasil	15,25 \pm 0,03 ^b	38,48 \pm 0,02 ^b	35,87 \pm 0,02 ^b
Soja	12,40 \pm 0,05 ^c	23,30 \pm 0,05 ^c	58,21 \pm 0,07 ^a

Fonte: SILVA (2016).

Letras diferentes em uma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A partir da Tabela 7 pode-se afirmar que o maior conteúdo de compostos bioativos (compostos fenólicos, carotenoides e capsaicina) extraídos com óleo de soja pode estar relacionado aos seus elevados níveis de ácidos graxos insaturados (ácido oleico e linoleico) quando comparados aos outros óleos. Dessa forma, constata-se que o ácido linoleico é o responsável pela capacidade de extração dos compostos analisados, uma vez que o rendimento da extração é proporcional a quantidade desse ácido graxo presente no óleo. Contudo, de acordo com Parjikolaei et al. (2015) a elevada viscosidade do óleo proporciona menor rendimento de extração, uma vez que pode afetar a difusividade e por consequente a extração, devido a menor interação entre as moléculas de soluto e solvente. Dessa forma, ao se analisar as viscosidades dos óleos estudados na temperatura da extração (40°C), nota-se que a oleína de palma apresenta uma maior viscosidade (33,79 mPa.s) seguido do óleo de castanha-do-brasil (31,86 mPa.s) e de soja (29,5 mPa.s) conforme Agropalma, (2017); Ceriani et al. (2008) e Brock et al. (2008), respectivamente.

De um modo geral, observa-se que apesar das vantagens da extração utilizando óleos vegetais, geralmente nota-se um baixo rendimento em comparação aos métodos convencionais. Entretanto, ações voltadas ao desenvolvimento da tecnologia e engenharia de processos aplicadas na obtenção de biocompostos a partir dessas matrizes podem alterar esse resultado. Segundo Parjikolaei et al. (2015) a razão para o baixo rendimento pode ser a falta de um estudo abrangente sobre os parâmetros de extração efetivos (temperatura, relação massa/solvente, tamanho de partícula, umidade, etc.) e, assim, não alcançar condições operacionais ótimas.

5.3 Atividade antioxidante

5.3.1 ABTS e sistema β -caroteno/ácido linoleico

A capacidade antioxidante analisada pelo método ABTS e Sistema β -caroteno/ácido linoleico dos extratos de amostra liofilizada extraída com solvente orgânico (ALESO) e de amostra liofilizada extraída com óleos vegetais (ALEO) e assistida com ultrassom, para cada estágio de maturação e localidade estudada, estão expostas na Tabela 8 e 9, respectivamente.

Tabela 8: Capacidade antioxidante pelo método ABTS das amostras de pimenta em diferentes extratos

ABTS ($\mu\text{M trolox g}^{-1}$)	TAUÁ		IGARAPÉ-AÇU	
	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro
ALESO/Metanol/Acetona	89,58 \pm 1,73 ^{Ca}	95,89 \pm 0,77 ^{Ba}	94,27 \pm 1,30 ^{Ba}	123,61 \pm 2,61 ^{Aa}
ALEO/Soja/EAU	16,08 \pm 0,26 ^{Db}	24,05 \pm 0,50 ^{Cb}	26,44 \pm 0,18 ^{Bb}	42,45 \pm 0,68 ^{Ab}
ALEO/Castanha/EAU	13,57 \pm 0,14 ^{Cb}	22,84 \pm 0,21 ^{Bb}	24,16 \pm 0,50 ^{Bb}	40,50 \pm 0,35 ^{Ab}
ALEO/Oleína/EAU	10,56 \pm 0,11 ^{Cb}	21,17 \pm 0,44 ^{Bb}	22,92 \pm 0,30 ^{Bb}	39,12 \pm 0,45 ^{Ab}

ALESO: amostra liofilizada extraída com solvente orgânico; ALEO: amostra liofilizada extraída com óleos vegetais. Resultados apresentados em base seca (média \pm desvio-padrão). Médias seguidas de mesma letra maiúscula (efeito do estágio de maturação e das localidades) nas linhas, e letras minúsculas (efeito das diferentes amostras), nas colunas, não diferem estatisticamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo Teste de Tukey.

Tabela 9: Capacidade antioxidante pelo sistema β -caroteno/ácido linoleico das amostras de pimenta em diferentes extratos.

Amostras (60 min)	TAUÁ		IGARAPÉ-AÇU	
	Imaturo	Maduro	Imaturo	Maduro
ALESO/Metanol/Acetona	46,88±0,79 ^{Ca}	52,06±0,80 ^{Ba}	50,86±0,51 ^{Ba}	59,66±0,92 ^{Aa}
ALEO/Soja/EAU	9,24±0,0,19 ^{Db}	16,20±0,40 ^{Bb}	14,97±0,33 ^{Cb}	24,09±0,51 ^{Ab}
ALEO/Castanha/EAU	7,90±0,32 ^{Dbc}	14,82±0,19 ^{Bbc}	12,25±0,54 ^{Cc}	22,18±0,83 ^{Ab}
ALEO/Oleína/EAU	6,70±0,38 ^{Cc}	13,22±0,19 ^{Bc}	11,34±0,57 ^{Bc}	19,08±0,24 ^{Ac}

ALESO: amostra liofilizada extraída com solvente orgânico; ALEO: amostra liofilizada extraída com óleos vegetais. Resultados apresentados em base seca (média \pm desvio-padrão). Médias seguidas de mesma letra maiúscula (efeito do estágio de maturação e das localidades) nas linhas, e letras minúsculas (efeito das diferentes amostras), nas colunas, não diferem estatisticamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo Teste de Tukey.

Os resultados da capacidade antioxidante pelo método ABTS e sistema β -caroteno/ácido linoleico repetiram a tendência do comportamento observado nos compostos bioativos avaliados, uma vez que apresentaram diferenças estatísticas significativas tanto entre grau de maturação como entre as localidades estudadas, destacando que as pimentas maduras possuem uma maior capacidade antioxidante quando comparadas com os frutos imaturos.

Estudos têm demonstrado que as pimentas completamente maduras apresentam maior atividade antioxidante (CERVANTES-PAZ et al., 2012 e HOWARD et al., 2000). Entretanto, Menichini et al. (2009) relataram maior atividade antioxidante para frutos imaturos, em vez de frutos completamente maduros. Já Carvalho et al. (2014) estudando nove genótipos de *Capsicum* spp. observaram a presença dos dois comportamentos, demonstrando que não existe um comportamento único, pois dependendo das variedades, localidades, grau de maturação, as pimentas podem aumentar ou não a sua atividade antioxidante.

Em relação a atividade antioxidante dos extratos das ALEO, observou-se que atividade antioxidante das ALESO, independente do método utilizado, foi superior à dos extratos oleosos, provavelmente porque alguns compostos analisados não apresentam solubilidade no óleo, ou ainda devido a viscosidade dos óleos quando comparados aos solventes orgânicos, o que dificulta a extração dos componentes bioativos das pimentas. Entretanto, os extratos oleosos possuem uma maior vantagem em relação aos solventes orgânicos, já que apresentam um produto final enriquecido de compostos bioativos, que diferentemente dos outros métodos de extração não necessita de etapas de purificação, uma vez que já se encontram aptos para o consumo.

Para avaliar a intensidade da associação linear entre os compostos bioativos e a capacidade antioxidante das pimentas e dos extratos oleosos, durante a maturação e nas duas localidades, foi utilizado o Coeficiente de Correlação de Pearson. De acordo com a tabela 10, verifica-se que para as ALESO os compostos fenólicos correlacionaram-se positivamente com a atividade antioxidante, tanto pelo método do ABTS quanto pelo sistema β -caroteno/ácido linoleico. Já para os extratos oleosos (ALEO), observou-se que todos os compostos contribuíram significativamente para a atividade antioxidante nos dois métodos avaliados.

Tabela 10. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os compostos bioativos e a capacidade antioxidante (base seca) das ALESO e ALEO, em função do estágio de maturação e das localidades.

Amostra	Compostos bioativos	ABTS	β -caroteno/ác.linoleico
		(μ M trolox g ⁻¹)	(60 min)
		R	
ALESO	Ácido ascórbico (mg 100g ⁻¹)	-0,79	-0,90
	Fenólicos Totais (mgAGE 100g ⁻¹)	0,97*	1,00*
	Carotenoides (μ g g ⁻¹)	0,61	0,74
	Capsaicina (mg g ⁻¹)	0,81	0,70
ALEO	Fenólicos Totais (mgAGE 100g ⁻¹)	0,97*	0,93*
	Carotenoides (μ g g ⁻¹)	0,78*	0,85*
	Capsaicina (mg g ⁻¹)	0,86*	0,79*

ALESO: amostra liofilizada extraída com solvente orgânico; ALEO: amostra liofilizada extraída com óleos vegetais. Significância: $p < 0,05$. r: coeficiente de correlação

*correlação estaticamente significativa entre o composto bioativo e a atividade antioxidante.

Valores negativos demonstram correlação negativa e valores positivos correlação positiva. Quanto mais próximo do valor 1, maior a associação entre os compostos bioativos e atividade antioxidante e (ABTS e β -caroteno/ác.linoleico).

De acordo com os resultados para as ALESO pode-se inferir que os compostos fenólicos são os responsáveis pela atividade antioxidante das pimentas. Essa relação também foi constatada nos estudos de Materska e Perucka, (2005), Menichini et al. (2009) Jeong et al. (2011), Zhuang et al. (2012) e Carvalho et al. (2015). Entretanto, Hwang et al. (2012) relataram uma correlação positiva entre ácido ascórbico, fenóis totais e atividade antioxidante de pimentões cozidos. Já para os extratos oleosos (ALEO), observou-se que todos os compostos contribuíram significativamente para atividade antioxidante nos dois métodos avaliados ($r > 0,78$), comprovando que a atividade antioxidante não é dependente de um composto isolado e sim da interação entre eles. Essa afirmativa também foi constatada por Conforti; Statti; Menichini, (2007) e Carvalho et al. (2014).

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

Os valores mais elevados de compostos bioativos e atividade antioxidante nas pimentas foram detectados no estágio maduro, com exceção do conteúdo de vitamina C.

As pimentas de Igarapé-Açu apresentaram maiores conteúdos de compostos bioativos.

O óleo de soja foi considerado o solvente mais eficiente quando comparado aos outros óleos vegetais utilizados.

A extração assistida por ultrassom (EAU) apresentou boa aplicabilidade na remoção dos biocompostos presentes nos extratos avaliados.

De forma geral, os resultados evidenciaram diferenciações na síntese de diversos compostos durante a maturação de frutos de pimentas *Capsicum chinense* Jacq., e tal comportamento foi demonstrado pela maior parte dos caracteres físico-químicos, compostos bioativos e atividade antioxidante. Além das vantagens da extração utilizando óleos vegetais e assistida por ultrassom (extração verde), nesse estudo obteve-se um produto final enriquecido com compostos bioativos, não necessitando de outros processos para seu posterior uso.

REFERÊNCIAS

- ALBERT VIAN, M; CHEMAT, PRAT, L; GOURDON, C. **Eco-extraction: contexte et innovation**, in: F. Chemat (Ed.), *Eco-extraction du végétal: Procédés innovants et solvants alternatifs*, Dunod, France, p. 3–24, 2011.
- ALBERTINO, A.; BARGEA, B.; CRAVOTTO, G.; GENZINI, L.; GOBETTO, R.; VINCENTI, M. Natural origin of ascorbic acid: Validation by ¹³C NMR and IRMS. **Food Chemistry**, v. 112, n. 3, p. 715-720, 2009.
- ALVAREZ-PARRILLA, E., DE LA ROSA, L., AMAROWICZ, R., & SHAHIDI, F. Antioxidant activity of fresh and processed Jalapeno and Serrano peppers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 163–173, 2011.
- ANTOLOVICH, M.; PRENZLER, P. D.; PATSALIDES, E.; MCDONALD, S. ROBARDS, K. Methods for testing antioxidant activity. **Analyst**, v. 127, n. 1, p. 183-198, 2002.
- ANTONIALI, S.; LEAL, P. A. M.; MAGALHÃES, A. M.; FUZIKI, R. T.; SANCHES, J. Physico-chemical characterization of ‘zarco hs’ yellow bell pepper for different ripeness stages. **Sci. Agric.** (Piracicaba, Brazil.), v. 64, n. 1, p. 19-22, 2007.
- ARAB, L.; STECK, S. Lycopene and cardiovascular disease. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 71, p. 1691–1695, 2000.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 14. ed. Arlington: AOAC, 1984.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 17^a ed., Washington, 2002.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of AOAC international**. 18^a ed., Washington, 2011.
- AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Qualitative and quantitative differences in the carotenoid composition of yellow and red peppers determined by HPLC-DAD-MS. **J. Sep. Sci**, v. 32, p. 3652–3658, 2009.
- BAE, H.; JAYAPRAKASHA, G.K.; CROSBY, K.; JIFON, J. L.; PATIL, B.S. Extraction efficiency and validation of na HPLC method for flavonoid analysis in peppers. **Food Chemistry**, v.130, p. 751-758, 2012.
- BANDONIENE D., MURKOVIC M., PFANNHAUSER W., VENSKUTONIS P.R., GRUZDIENE D. Detection and activity evaluation of radical scavenging compounds by using DPPH free radical and on-line HPLC-DPPH methods. **Eur. Food Res. Technol**, v. 214, p. 143–147, 2002.

BARBERO, G. F.; LIAZID, A.; PALMA, M.; BARROSO, C. G. Ultrasound- assisted extraction of capsaicinoids from peppers. **Talanta** v. 75, p.1332-1337, 2008.

BARBERO, G. F.; PALMA, M.; BARROSO, C. G. Pressurized Liquid Extraction of Capsaicinoids from Peppers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 9, p. 3231-3236, 2006a.

BARBERO, G. F.; PALMA, M.; BARROSO, C. G.; Determination of capsaicinoids in peppers by microwave-assisted extraction– High-performance liquid chromatography with fluorescence detection; **Analytica Chimica Acta**; v. 578; p. 227-233; 2006b.

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 annuum* L.). **Food Chemistry**, v. 153, p. 200–206, 2014.

BARREIROS, A.L.B.S.; DAVID, J.M.; DAVID, J.P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, v. 29, n.1, p.113 -123, 2006.

BENCHIKH, Y.; LOUAILECHE, H.; GEORGE, B.; MERLIN, A. Changes in bioactive phytochemical content and *in vitro* antioxidant activity of carob (*Ceratonia siliqua* L.) as influenced by fruit ripening. **Industrial Crops and Products**, v. 60, n. 6, p. 298-303, 2014.

BLANCO-RÍOS, A.K.; MEDINA-JUAREZ, L.A.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G.A.; GAMEZ-MEZA, N. Antioxidant activity of the phenolic and oily fractions of different sweet bell peppers. **J. Mex. Chem. Soc**, v.57, p. 137–143, 2013.

BLUM, E.; LIU, K.; MAZOUREK, M.; YOO, E. Y. Molecular mapping of the C locus for presence of pungency in *Capsicum*. **Genome**, v. 45, p. 702-705, 2002.

BOBBIO, P. A. e BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3ª ed. Varela. São Paulo, 2003.

BOONKIRD, S.; PHISALAPHONG, C.; PHISALAPHONG, M.; “Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from *Capsicum frutescens* on a lab-and pilot-plant scale”. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 1075-1079, 2008.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.28, n.3, p. 564-570, 2008.

BUGGENHOUT, S. V.; SILA, D. N.; DUVETTER, T.; LOEY, A. V.; HENDRINCKX, M. Pectins in Processed Fruits and Vegetables Part III- Texture Engineering. Comprehensive Reviews in **Food Science and Food Safety**, v. 8, p 105-117, 2009.

CARVALHO A. V.; MATTIETTO, R. A.; RIOS, A., R. A.; MORESCO, K. S. Mudanças nos compostos bioativos e atividade antioxidante de pimentas da região amazônica. **Pesq. Agropec. Trop**, v. 44, n. 4, p. 399-408, 2014.

CARVALHO, C. L. M. **Avaliação de métodos de extração de carotenoides de pimenta (*Capsicum chinense*)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Pará, pp. 77, 2014.

CARVALHO, A. V.; MATTIETTO, R. A.; RIOS, A. O.; MACIEL, R. A.; MORESCO, K. S.; OLIVEIRA, T. C. S. Bioactive compounds and antioxidant activity of pepper (*Capsicum* sp.) genotypes. **J. Food Sci. Technol.** v. 52, p. 7457-7464, 2015.

CARVALHO, S. I. C.; BIANCHETTI, L. B. **Sistema de produção de pimentas (*Capsicum* spp.)**, botânica. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2004.

CERIANI, R.; PAIVA, F. R.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELLES, A. J. A.; Densities and Viscosities of oils of Nutritional value. **Journal Chemistry Engineering**, v. 53, n. 8, p. 1846–1853, 2008.

CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G.; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 441-449, 2007.

CERVANTES-PAZ, B., YAHIA, E. M., ORNELAS-PAZ, J. J., VICTORIA-CAMPOS, C. I., IBARRA-JUNQUERA, V., PEREZ-MARTINEZ, J.D., ESCALANTE-MINAKATA, P. Antioxidant activity and content of chlorophylls and carotenoids in raw and heat-processed jalapeno peppers at intermediate stages of ripening. **Food Chemistry**, v. 146, p. 188–196, 2014.

CPTEC/INPE-CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS. Disponível em: <http://clima1.cptec.inpe.br/estacoes/#>. Acesso em: 05/06/2016.

CHÁVEZ-MENDOZA, C.; SANCHEZ, E.; MUÑOZ-MARQUEZ, E.; SIDA-ARREOLA, J. P.; FLORES-CORDOVA, M. A. Bioactive Compounds and Antioxidant Activity in Different Grafted Varieties of Bell Pepper. **Antioxidants** v. 4, p. 427-446; 2015.

CHEN, Z.; YOUNG, T.; LING, J.; CHANG, S.; GALLIE, D. Increasing vitamin C content of plants through enhanced ascorbate recycling. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 6, p. 3525–3530, 2003.

CHITARRA, M. I. F. & CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2 ed. Lavras: UFLA. 783 p. 2005.

CHUAH, A. M.; LEE, Y. C, YAMAGUCHI, T.; TAKAMURA, T.; YIN, L.J.; MATOBA, T. Effect of cooking on the antioxidant properties of coloured peppers. **Food Chemistry**, Barking, v. 111, n. 1, p. 20-28, 2008.

COLLERA-ZÚÑIGA, O.; JIMÉNEZ, F.G.; GORDILLO, R. M. Comparative study of carotenoid composition in three mexican varieties of *Capsicum annuum* L. **Food Chemistry**, v. 90, p. 109-114, 2005.

CONFORTI, F.; STATTI, G. A.; MENICHINI, F. Chemical and biological variability of hot pepper fruits (*Capsicum annuum* var. *acuminatum* L.) in relation to maturity stage. **Food Chemistry**, Barking, v. 102, n. 4, p. 1096-1104, 2007.

COSTA, L. M.; MOURA, N. F.; MARANGONI, C.; MENDES, C. E.; TEIXEIRA, A. O. Atividade antioxidante de pimentas do gênero *Capsicum*. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**. Campinas, v. 30, 2009.

DAMODARAN, S.; PARKIN, L. K.; FENNEMA, O. R. **Química dos alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed. 900 p. 2010.

DAVIS, C.B.; MARKEY, C. E.; BUSCH, M. A.; BUSCH, K. W. Determination of capsaicinoids in Habanero peppers by chemometric analysis of UV spectral data. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 55, n. 15, p. 5925-5933, 2007.

DEEPA, N.; KAUR, C.; GEORGE, B.; SINGH, B.; KAPOOR, H.C. Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) genotypes during maturity. **LWT - Food Science Technology**, v. 40, n. 1, p. 121-129, 2007.

DIAS, A. L. B.; SERGIO, C. S. A.; SANTOS, P.; BARBERO, G. F.; REZENDE, C. A.; MARTINEZ, J. Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from dedo de moça pepper (*Capsicum baccatum* L.): Effects on the vegetable matrix and mathematical modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 198, p. 36-44, 2017.

DREOSTI, I.E. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. **Nutrition**, v. 16, n.7-8, p. 692-694, 2000.

DUARTE, C.; MOLDÃO-MARTINS, M.; GOUVEIA, A. F.; COSTA, S. B.; LEITÃO, A. D.; BERNARDO-GIL, M.G. Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescens* L.). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 30, n. 2, p. 155-161, 2004.

ESCLAPEZ, M. D. et al. Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Products. **Food Engineering Reviews**, v. 3, n. 2, p. 108-120, 2011.

ESTRADA, B.; BERNAL, M.A.; DÍAZ, J.; POMAR, F.; MERINO, F. Capsaicinoids in vegetative organs of *Capsicum annuum* L. in relation to fruiting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.1188-1191, 2002.

FISK II, P. S.; MIDDAUGH, A. L.; RHEE, Y. S.; BRUNT, A. R. Few favorable associations between fruit and vegetable intake and biomarkers for chronic disease risk in American adults. **Nutrition Research**, New York, v. 31, n. 8, p. 616-624, 2011.

GEORGÉ, S. et al. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 53, n. 5, p. 1370-1373, 2005.

GHASEMZADEH, A.; GHASEMZADEH, N. Flavonoids and phenolic acids: Role and biochemical activity in plants and human. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 5, n. 31, p. 6697-6703, 2011.

GHASEMNEZHAD, M.; SHERAFATI, M.; PAYVAST, G.A. Variation in phenolic compounds, ascorbic acid and antioxidant activity of five coloured bell pepper (*Capsicum annuum*) fruits at two different harvest times. **J. Funct. Foods**, v. 3, p. 44-49, 2011.

GIUFFRIDA, D.; DUGO, P.; TORRE, G.; BIGNARDI, C.; CAVAZZA, A.; CORRADINI, C.; DUGO, G. Characterization of 12 *Capsicum* varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination. **Food Chemistry**, v. 140, p. 794-802, 2013.

GIUFFRIDA, D.; DUGO, P.; TORRE, G.; BIGNARDI, C.; CAVAZZA, A.; CORRADINI, C.; DUGO, G. Evaluation of carotenoids contents in powder of red 72 chili peppers during one year of storage. **Food Research International**. v. 65, p. 163-170, 2014.

GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Occurrence of cis-isomers of provitamin A in Brazilian fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 42, n. 6, p. 1306-1313, 1994.

GONZALEZ, C. A.; PALENIUS, H. G. N.; ALEJO N. O. Molecular biology of capsaicinoid biosynthesis in chili pepper (*Capsicum* spp.) **Plant Cell Rep.** v. 30, n. 5, p. 695-706, 2010.

GOULA, A.; VERVERI, M.; ADAMOPOULOU, A.; KADERIDES, K. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 34 p. 821-830, 2017.

GUERRA, M.; MAGDALENO, R.; CASQUERO, P. A. Effect of site and storage conditions on quality of industrial fresh pepper. **Scientia Horticulture**. v. 130, n. 1, p. 141-145, 2011.

GUIL-GUERRERO, J. L., MARTINEZ-GUIRADO, C., REBOLLOSO-FUENTES, CARRIQUE-PÉREZ, A. Nutrient composition and antioxidant activity of 10 pepper. **Eur.Food Res. Technol**, n. 224, p. 1-9, 2006.

GULL, J.; SULTANA, B.; ANWAR, F.; NASEER, R.; ASHRAF, M.; ASHRAFUZZAMAN, M. Variation in Antioxidant Attributes at Three Ripening Stages of Guava (*Psidium guajava* L.) Fruit from Different Geographical Regions of Pakistan. **Molecules**, v. 17, n. 3, p. 3165-3180, 2012

HANDAYANI, A. D.; SUTRISNO; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Extraction of Astaxanthin from Giant Tiger (*Panaeus Monodon*) Shrimp Waste Using Palm Oil: Studies of Extraction Kinetics and Thermodynamic. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4414-19, 2008.

HAYMAN, M.; KAM, P. C. A. Capsaicin: a review of its pharmacology and clinical applications. *Curr Anaesth. Crit. Care*, v. 19, p. 338-343, 2008.

HOWARD, L. R.; TALCOTT, S. T.; BRENES, C. H.; VILLALON, B. Changes in phytochemical and antioxidant activity of selected pepper cultivars (*Capsicum* Species) as influenced by maturity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 1713-1720, 2000.

HOWARD, L. R.; WILDMAN, R. E. C. **Handbook of Nutraceuticals and Functional Foods**. 2 ed. New York, Boca Raton, 2007. 538p

JEONG, W. Y.; JIN, J. S.; CHO, Y. A. SHIN, S. C. Determination of polyphenols in three *Capsicum annum* L. (bell pepper) varieties using high-performance liquid chromatography-

tandem mass spectrometry: Their contribution to overall antioxidant and anticancer activity. **Journal of Separation Science**, v. 4, n. 21, p. 2967-74, 2011.

KAYS, S. J. Postharvest physiology of perishable plant products. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.

KIRSCHBAUM-TITZE, P.; HIEPLER, C.; MUELLER-SEITZ, E.; PETZ, M. Pungency in paprika (*Capsicum annuum*). 1. Decrease of capsaicinoid content following cellular disruption. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 1260-1263, 2002.

KOREL, F.; BAGDATLIOGLU, N.; BALABAN, M. O.; HISIL, Y.; "Ground Red Peppers: Capsaicinoids Content, Scoville Scores, and Discrimination by an Electronic Nose"; **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3257-3261, 2002.

KRINSKY, N. I.; JOHNSON, E. J. Carotenoid actions and their relation to health and disease. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 26, n. 6, p. 459-516, 2005.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; FETT R. Antioxidant capacity(ORACFL)of frozen fruits "pulpes, **J. Brazilian Soc. Food Nutr**, 31, n. 1, p. 53-64, 2006.

LANNES, S. D.; FINGER, F. L.; SCHUELTER, A. R.; CASALI, V. W. D.; Growth and quality of Brazilian accessions of *Capsicum chinense* fruits. **Scientia Horticulturae**, v. 112, p. 266-270, 2007.

LARRAURI, J. A.; RUPÉREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 45, n. 4, p. 1390-1393, 1997.

LEE, M.H.; LIN, C.C. Comparison of techniques for extraction of isoflavones from the root of *Radix Puerariae*: Ultrasonic and pressurized solvent extractions. **Food Chemistry**; v. 105, p. 223–228; 2007

LENARDÃO, E. J., FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green Chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–29, 2003.

LI, H.; WANG, X.; LI, Y.; LI, P.; WANG, H. Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines. **Food Chemistry**, v. 112, p. 454–460, 2009.

LI, Y.; FABIANO-TIXIER, A. S.; TOMAO, V.; CRAVOTTO, G.; CHEMAT, F. Green Ultrasound-Assisted Extraction of Carotenoids Based on the Bio-Refinery Concept Using Sunflower Oil as an Alternative Solvent. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 12–18, 2013.

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

LUTZ, D. L.; FREITAS, S. C. Valor nutricional. In: RIBEIRO, C. S. C. et al. **Pimentas Capsicum**. Brasília: Embrapa Hortaliças, p. 31-37, 2008.

MADAIL, J. C. M.; SCHNEID, L. F.; SIMA, L. F.; WENDT, A. N. Economia da produção de pimenta vermelha no município de Turuçú-RS. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2005. 27 p. (Embrapa Clima Temperado. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 19).

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, n. 5, p.727-47, 2004.

MARÍN, A.; FERRERES, F.; TOMAÁS-BARBERAÁN, F. A.; GIL, M. I. Characterization and Quantitation of Antioxidant Constituents of Sweet Pepper (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3861-3869, 2004.

MARÍN, A.; FERRERES, F.; TOMAÁS-BARBERAÁN, F. A.; GIL, M. I. Characterization and Quantitation of Antioxidant Constituents of Sweet Pepper (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3861-3869, 2004.

MASI, L.; SIVIERO, P.; CASTALDO, D.; CAUTELA, D.; ESPOSITO, C.; LARATTA, B. Agronomic, chemical and genetic profiles of hot peppers (*Capsicum annuum* ssp.). **Mol. Nutr. Food Res.**, v. 51, p. 1053-1062, 2007.

MATERSKA, M.; PERUCKA, I. Antioxidant activity of the main phenolic compounds isolated from hot pepper fruit (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1750-1756, 2005.

MATTHÄUS, B. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. **J. Agric. Food Chem**, v. 50, p. 3444-3452, 2002.

MAZIDA, M.M.; SALLEH, M.M; OSMAN, H. Analysis of volatile aroma compounds of fresh chilli (*Capsicum ANNUUM*) during stages of maturity using solid phase microextraction (SPME). **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 8, n. 5, p. 427-437, 2005.

MCGREGOR, G.P; BIESALSKI, H.K. Rationale and impact of vitamin C in clinical nutrition. **Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolism Care**, v. 9, p. 697- 703, 2006.

MEGHVANSI MK, SIDDIQUI S, KHAN H, GUPTA VK, VAIRALE MG, GOGO HK, SINGH L. Naga Chilli: a potential source of capsaicinoids with broad-spectrum ethnopharmacological applications. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 132, p. 1–14, 2010.

MENDONÇA, K.; JACOMINO, A. P.; MELHEM, T. X.; KLUGE, R.A. Concentração de etileno e tempo de exposição para desverdecimento de limão “Siciliano”. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 179-183, 2003.

MENICHINI, F; TUNDIS, R; BONESI, M; LOIZZO, M.R; CONFORTI, F; STATTI, G; DE CINDIO, B; HOUGHTON, P.J; MENICHINI, F. The influence of fruit ripening on the phytochemical content and biological activity of *Capsicum chinense* Jacq. cv. Habanero. **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 553-560, 2009.

MILIAUSKAS, G.; VENSKUTONIS, P. R.; BEEK, T. A. van. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. **Food Chemistry**, London, v. 85, n. 2, p. 231-237, 2004.

MITROWSKA, KAMILA.; VINCENT, URSULA.; HOLST, CHRISTOPH VON. Separation and quantification of 15 carotenoids by reversed phase high performance liquid chromatography coupled to diode array detection with isosbestic wavelength approach. **Journal of Chromatography A**, v. 1233, p. 44– 53, 2012

MOHAMED, H. B.; DUBA, K.; FIORI, L. ZRIG, A. Bioactive compounds and antioxidant activities of different grape (*Vitis vinifera* L.) seed oils extracted by supercritical CO₂ and organic solvent. **Food Science and Technology**, v. 74, p. 557-562, 2016.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 95-111, 2004.

NAGAPPAN, A.; PARK, K. I.; PARK, H. S.; KIM, J. A.; HONG, G. E.; KANG, S. R.; LEE, D. H.; KIM, E. H.; LEE, W. S.; WONA, C. K.; KIM, G. S. Vitamin C induces apoptosis in AGS cells by down-regulation of 14–3-3 σ via a mitochondrial dependent pathway. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1920-1928, 2012.

NEGRO, J. J.; GARRIDO-FERNANDEZ, J. Astaxanthin is the major carotenoid in tissues of white storks (*Ciconia ciconia*) feeding on introduced crayfish (*Procambarus clarkii*). **Comparative Biochemistry and Physiology part B**, v. 126, n. 3, p. 347 -352, 2000.

OCHI, T.; TAKAISHI, Y.; KOGURE, K.; YAMAUTI, I. Antioxidant activity of a new capsaicin derivative from *Capsicum annuum*. **Journal Natural Products**.v. 66, n. 8, p. 1094-1096, 2003.

OGISO Y.; HOSODA-YABE R.; KAWAMOTO Y.; KAWAMOTO T.; KATO K.; YABE T. An Antioxidant of Dried Chilli pepper Maintained Its Activity Through Postharvest Ripening for 18 Months. **Biosci. Biotechnol. Biochem.** v. 12, n.72, p. 3297 – 3300, 2008.

OLIVEIRA, R. G.; GODOY, H. T.; PRADO, M. A. Quantificação dos isômeros ácido L-ascórbico e ácido D-iso-ascórbico em geleias de frutas por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1020-1024, 2012.

OLIVEIRA, T. C. S. **Principais compostos bioativos e capacidade antioxidante na polpa do camu-camu (*Myrciaria dubia*) em diferentes estádios de maturação.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Pará. 114 pg, 2014.

ORNELAS PAZ, J.J.; CIRACHÁVEZ, L. A. GARDEABÉJAR, A.A.; GUEVARA-ARAUZA, J. C. SEPÚLVED, D. R.; REYESHERNÁNDEZ, J.; RUIZCRUZ, S. Effect of heat treatment on the content of some bioactive compounds and free radical-scavenging activity in pungent and non-pungent peppers. **Food Research International**, v. 50, p. 519–525, 2013.

PADAYATTY, S. J.; KATZ, A.; WANG, Y.; PETER, E.; KWON, O.; LEE, J.; CHEN, S.; CORPE, C.; DUTTA, A.; DUTTA, S. K.; LEVINE, M. Vitamin C as an Antioxidant:

Evaluation of Its Role in Disease Prevention. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 22, n. 1, p. 18-35, 2003.

PARJIKOLAEI, B. R.; EL-HOURI, R. B.; FRETTE, X. C.; CHRISTENSEN, K. V. Influence of green solvent extraction on carotenoid yield from shrimp (*Pandalus borealis*) processing waste. **Journal of Food Engineering**, v. 155, p. 22–28, 2015.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A-J. Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: a review. *Food and Bioprocess Technology*, v. 6, p. 36–60, 2013.

PÉNICAUD, C.; PEYRON, S.; BOHUON, P.; GONTARD, N.; GUILLARD, V. Ascorbic acid in food: development of a rapid analysis technique and application to diffusivity determination. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 838-847, 2010.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, A.; ANGELA, M. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives. *Food and Bioprocess Technology*, v. 3, n. 3, p. 340–372, out. 2010.

PEREIRA, D. M.; VALENTÃO, P.; PEREIRA, J. A.; ANDRADE, P. B. Phenolics: From Chemistry to Biology. **Molecules**, v. 14, n. 6, p. 2202-2211, 2009.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; ARRANZ, S.; TABERNERO, M.; DÍAZ-RUBIO, M. E.; SERRANO, J.; GOÑI, I.; SAURA-CALIXTO, F. Updated methodology to determine antioxidant capacity in plant foods, oils and beverages: Extraction, measurement and expression. of results. **Food Research International**, v. 41, n. 3, p. 274-285, 2008.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, n. 7, p. 791-800, 2006.

PERUCKA, I.; OLESZEK, W. Extraction and determination of capsaicinoids in fruit of hot pepper *Capsicum annum* L. by spectrophotometry and high-performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 71, p. 287-291, 2000

PINTO, C.M.F., SILVA, D.J.H. Cultivo da Pimenta. EPAMIG: Informe agropecuário, v. 27 n. 235 p. 108, 2006.

PRADO, A. G S. 2003. “Química verde, os desafios da química do novo milenio.” **Quim.Nova**, v. 26, N. 5, p. 738-744, 2003.

QUIDEAU, S.; DEFFIEUX, D.; DOUAT-CASASSUS, C.; POUYSGU, L. **Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis**. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 50, n. 3, p. 586 – 621, 2011.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova** v. 29, p.755-760, 2006

RAMÍREZ, P. Santoyo, S.; GARCIA-RISCO, M. R.; SENÓRANS, F. J.; ILBANEZ, E.; REGLERO, G. Use of specially designed columns for antioxidants and antimicrobials

enrichment by preparative supercritical fluid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1143, p. 234–242, 2007.

RANDHIR, R.; LIN, Y.-T.; SHETTY, K. Phenolics, their antioxidant and antimicrobial activity in dark germinated fenugreek sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors. Asia Pacific. **Journal of Clinical Nutrition**, v. 13, n. 3, p. 295-307, 2004.

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.

REIFSCHNEIDER, F. J. B. **Capsicum**: pimentas e pimentões. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, pp. 113, 2000.

REYES-ESCOGIDO, M. L.; GONZALEZ-MONDRAGON, E. G.; VAZQUEZTZOMPANTZI, E. Chemical and pharmacological aspects of Capsaicin. **Molecules**, v. 16, p. 253-1270, 2011.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**, pp. 64, 2001

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS•+. Embrapa Agroindustrial Tropical: **Comunicado Técnico 128**. pp. 4, 2007.

RUIZ-LAU, N.; MEDINA-LARA, F.; MINERO-GARCÍA, Y.; ZAMUDIO-MORENO, E.; GUZMÁN-ANTONIO, A.; ECHEVARRÍA-MACHADO, I.; MARTÍNEZ ESTÉVEZ, M. “Water Deficit Affects the Accumulation of Capsaicinoids in Fruits of Capsicum Chinense Jacq. **HortScience**, v. 46, n. 3, p. 487–92, 2011.

SACHINDRA, N. M.; MAHENDRAKAR, N. S. Process Optimization for Extraction of Carotenoids from Shrimp Waste with Vegetable Oils. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 10, p. 1195–1200, 2005.

SALGADO-ROMANA, M.; BOTELLO-ÁLVAREZ, E.; RICO-MARTÍNEZ, R.; JIMÉNEZ-ISLAS, H.; CÁRDENAS-MANRIÍQUEZ, M.; NAVERRETE-BOLAÑOS, J.; “Enzymatic Treatment To Improve Extraction of Capsaicinoids and Carotenoids from Chili (*Capsicum annuum*) Fruits”; **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 1012–1018, 2008.

SANTOS, G. M. dos; MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M. de; COSTA, J. M. C. da C.; FIGUEIREDO, R. W. de; PRADO, G. M. do. Correlação entre atividade antioxidante e compostos bioativos de polpas comerciais de açaí (*Euterpe oleracea* Mart). **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**. v. 58, n. 2, p. 187-192, 2008.

SANTOS, PHILIPPE; AGUIAR, ANA C.; BARBERO, GERARDO F.; REZENDE, CAMILA A.; MARTINEZ-JULIAN. Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 22, p. 78-88, 2015.

SCALBERT, A.; WILLIAMSON, G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. **Journal of Nutrition**, v. 130, p. 2073–2085, 2000.

SCHULZE, B.; SPITELLER, D. Capsaicin: tailored chemical defence against unwanted "frugivores". *Chembiochem*, v. 10, n. 3, p. 428-429, 2009.

SILVA, F. M.; LACERDA, P. S. B.; JONES, J. Desenvolvimento sustentável e química verde. *Quim. Nova*, v. 28, n. 1, p. 103-110, 2005.

SILVA, E. G.; TAKATA, W. H. S.; ALMEIDA, G. V. B.; EVANGELISTA, R. M.; ONO, E. O.; RODRIGUES, J. D. Qualidade de frutos de pimentão em função de concentrações de ethephon durante o amadurecimento. *Rev. Iber. Tecnología Postcosecha*, v. 12, n. 2, p. 199-205, 2011.

SILVA, M. V. C. **Secagem do cefalotórax de camarão rosa por refractance window e extração assistida por ultrassom de astaxantina utilizando oleína de palma**. Dissertação de mestrado (programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de alimentos). Universidade Federal do Pará, 2016.

SINGLETON, V. L.; ROSSI JUNIOR, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, Davis, v. 16, n. 1, p. 144-158, 1965.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. *Revista de Nutrição*, Campinas, v. 15, n. 1, p. 71- 81, 2002.

SUNG, Y.; CHANG, Y. Y Ting, N.-L. "Capsaicin Biosynthesis in Water-Stressed Hot Pepper Fruits. *Botanical Bulletin of Academia Sinica*, v. 46, p. 35-42, 2005.

TAPIERO, H.; TOWNSEND, D. M.; TEW, K. K. D. The role of carotenoids in the prevention of human pathologies. *Biomed. Pharmacotherapy*, v. 58, p. 100-110, 2004.

TIWARI, U., & CUMMINS, E. Factors influencing levels of phytochemicals in selected fruit and vegetables during pre- and post-harvest food processing operations. *Food Research International*, v. 50, p. 497-506, 2013.

TOPUZ, A.; OZDEMIR, F. Assessment of carotenoids, capsaicinoids and ascorbic acid composition of some selected pepper cultivars (*Capsicum annuum* L.) grown in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 20, p. 596-602, 2007.

TSUKUI, A.; REZENDE, C. M. Extração Assistida por Micro-ondas e Química Verde. *Rev. Virtual Quim*, v. 6, n. 6, p. 1713-1725, 2014.

TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK, D. S.; BREEN, J.; COLLINS, T.; MEMOLI, S.; MYIAMOTO, J.; POLYAKOFF, M.; TUMAS, W.; *Pure Appl. Chem*, v. 72, pp. 1207, 2000.

VENDRAMINI, A. L.; TRUGO, L. C. Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia puniceifolia* L.) at three stages of maturity. *Food Chemistry*, v. 71, n. 2, p. 195-198, 2000.

VILELA, N. J. Sistema de Produção de Pimentas (*Capsicum* spp.): Coeficientes técnicos, custos, rendimentos e rentabilidade. Embrapa Hortaliças, Sistemas de Produção, 4 ISSN 1678 Versão Eletrônica Dezembro/2004.

WAHYUNI, Y.; BALLESTER, A-R; SUDARMONOWATI, E.; BINO, R.J.; BOVY, A. G.. Metabolite biodiversity in pepper (*Capsicum*) fruits of thirty-two diverse accessions: Variation in health-related compounds and implications for breeding. **Phytochemistry**, v. 72, n. 11, p. 1358-1370, 2011.

WANG, S.; MELNYK, J. P.; TSAO, R.; MARCONE, M. F. How natural dietary antioxidants in fruits, vegetables and legumes promote vascular health. **Food Research International**, Essex, v. 44, n. 1, p. 14-22, 2011.

WHO, **World Health Organization**. Guidelines on food fortification with micronutrients. 2006.

Em:<http://www.who.int/nutrition/publications/guide_food_fortification_micronutrients.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2015.

WILLIAMSON, G.; CLIFFORD, M. N. Colonic metabolites of berry polyphenols: the missing link to biological activity? **British Journal of Nutrition**, v. 104, n. S3, p. S48-S66, 2010.

WOOTTON-BEARD, P. C.; RYAN, L. Improving public health?: the role of antioxidant-rich fruit and vegetable beverages. **Food Research International**, Essex, v. 44, n. 10, p. 3135-3148, 2011.

ZANATTA, C. F.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoid composition from the Brazilian tropical fruit camu-camu (*Myrciaria dubia*). **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1526-1532, 2007.

ZHUANG, YONGLIANG; CHEN, LONG; SUN, LIPING; CAO, J. Bioactive characteristics and antioxidants activities of nine peppers. **Journal of Functional Foods**. v.4, p. 331-338, 2012

ZULUETA, A.; ESTEVE, M. J.; FRÍGOLA, A. ORAC and TEAC assays comparison to measure the antioxidant capacity of food products. **Food Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 310-316, 2009.