

# EXTRATOS DE SEMENTES DE MAMÃO (*CARICA PAPAYA* L.) COMO FONTE DE ANTIOXIDANTES NATURAIS\*

Neuza JORGE\*\*

Cassia Roberta MALACRIDA\*\*\*

■ **RESUMO:** Este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade antioxidante de extratos de sementes de mamão, dos grupos Formosa e Solo, em óleo de soja. As sementes desidratadas foram trituradas e submetidas à extração seqüencial com éter etílico, etanol e água por duas horas à temperatura ambiente. Os extratos etéreos das sementes foram aplicados no óleo de soja em três concentrações (200, 500 e 800 mg.Kg<sup>-1</sup>) e a atividade antioxidante destes extratos foi medida empregando o Teste da Estufa. Amostras de óleo adicionadas dos extratos foram aquecidas a 60°C por 20 dias e analisadas, a cada 5 dias, quanto ao índice de peróxidos. Como parâmetro de comparação foram utilizados os antioxidantes sintéticos BHT (butil hidroxitolueno) e TBHQ (terc butil hidroquinona). Nos tempos de estufa de 15 e 20 dias, os valores de peróxidos diferiram significativamente entre si e a ordem da atividade antioxidante foi: TBHQ > 800 mg.Kg<sup>-1</sup> > 500 mg.Kg<sup>-1</sup> > BHT > 200 mg.Kg<sup>-1</sup> > controle, para as sementes de mamão 'Formosa'; e TBHQ > 200 mg.Kg<sup>-1</sup> > 800 mg.Kg<sup>-1</sup> > 500 mg.Kg<sup>-1</sup> > BHT > controle, para as sementes de mamão 'Solo'.

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Mamão 'Formosa'; mamão 'Solo'; antioxidantes; índice de peróxidos.

## INTRODUÇÃO

A oxidação lipídica, uma das principais causas de deterioração de alimentos, pode ser prevenida pela adição de antioxidantes, dos quais os sintéticos, BHA (butil hidroxianisol), BHT (butil hidroxitolueno), PG (galato de propila) e TBHQ (terc butil hidroquinona) são os mais utilizados.<sup>12</sup> O emprego destes compostos, entretanto, tem sido alvo de questionamentos quanto a sua inocuidade, motivando a busca de antioxidantes naturais que possam atuar isolados ou sinergisticamente com outros aditivos, em substituição aos sintéticos.<sup>15</sup>

Frutas, vegetais, cereais e especiarias são produtos que têm despertado o interesse de pesquisadores já que apresentam, em sua constituição, compostos com ação antioxidante, dentre os quais se destacam os compostos fenólicos, carotenóides, tocoferóis e ácido ascórbico.<sup>4,6</sup>

Resíduos agroindustriais, como cascas, polpas e sementes de frutas, apresentam atividade antioxidante, muitas vezes comparável a de antioxidantes sintéticos.<sup>11</sup> Nos últimos anos, compostos antioxidantes têm sido identificados em sementes de frutas, como uva, romã, tamarindo, açaí, entre outras.<sup>8, 13, 14, 16</sup> Mesmo quando menos eficientes que os sintéticos, o uso de antioxidantes naturais em alimentos pode ser vantajoso.

O mamoeiro (*Carica papaya* L.) é uma frutífera nativa da América Tropical e largamente distribuída em todas as áreas tropicais do mundo, onde é produzido, principalmente, para consumo do fruto *in natura* e na forma de sucos e doces. As principais cultivares comercializadas no Brasil são as do grupo 'Solo', conhecidas comumente como mamão papaia, e as do grupo 'Formosa', geralmente híbridas de origem asiática.<sup>5</sup>

As sementes, que correspondem em média a 14% do peso do fruto,<sup>10</sup> constituem geralmente material de descarte tanto na indústria de alimentos como no consumo doméstico, entretanto, poderiam ter uma finalidade mais útil ao homem e ao meio ambiente, podendo, inclusive, serem transformadas em produtos de valor econômico significativo.

Assim, o principal objetivo deste trabalho foi caracterizar as sementes de mamão, dos grupos 'Solo' e 'Formosa', e avaliar a atividade antioxidante dos extratos etéreos destas sementes em óleo de soja refinado.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Óleo

Para a realização do presente trabalho foi utilizado óleo de soja refinado, gentilmente cedido pela empresa Cargill Agrícola S/A, Uberlândia-MG, isento de antioxidantes sintéticos (TBHQ e ácido cítrico).

### Antioxidantes sintéticos

Foram utilizados os antioxidantes sintéticos butil hidroxitolueno (BHT) e terc butil hidroquinona (TBHQ) marca GrindoxTM, gentilmente cedidos pela empresa Danisco S/A.

\* Trabalho elaborado com o apoio financeiro da Fundunesp (Processo nº 00320/05-DFP), CAPES e CNPq.

\*\* Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos – IBILCE – UNESP – 15054-000 – São José do Rio Preto – SP – Brasil.

\*\*\* Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos – Curso de Doutorado – IBILCE – UNESP – 15054-000 – São José do Rio Preto – SP – Brasil.

## Preparo das Sementes

As frutas maduras foram provenientes da Central de Abastecimento S/A (CEASA) de São José do Rio Preto-SP. Dois lotes de frutos de cada grupo de mamão foram obtidos em diferentes períodos da safra, e as sementes posteriormente homogeneizadas para a realização das análises.

As sementes foram retiradas manualmente dos frutos e lavadas ligeiramente com água destilada para remover resíduos de polpas e açúcares solúveis. Em seguida, foram colocadas em estufa a 40°C até atingir teor de umidade em torno de 10% e armazenadas em recipientes plásticos, vedados com tampas de rosca e devidamente rotulados, para análises posteriores.

### Obtenção dos extratos das sementes de mamão

Extratos etéreo, etanólico e aquoso foram obtidos por processo de extração sequencial. As sementes desidratadas e trituradas (10 g) foram mantidas por 60 minutos, sob agitação contínua em shaker, com éter etílico (100 mL), à temperatura ambiente e, em seguida, centrifugadas a 3.000 rpm por 6 minutos. Após transferência do sobrenadante, o precipitado foi novamente submetido ao processo de extração e os sobrenadantes resultantes combinados. O precipitado foi reutilizado para a extração com etanol e, subsequentemente, com água destilada nas condições anteriormente explicitadas. Em seguida, procedeu-se a remoção dos solventes utilizados para a obtenção dos extratos etéreo, etanólico e aquoso, sob pressão reduzida a 40, 50 e 60°C, respectivamente, com o objetivo de determinar, por pesagem direta, o rendimento de matéria seca dos mesmos.

### Composição centesimal das sementes

As determinações analíticas de umidade, lipídios, cinzas e fibras nas sementes foram realizadas de acordo com os métodos oficiais da AOCS.<sup>2</sup> As proteínas foram determinadas pelo método de Kjeldahl<sup>1</sup> e os carboidratos foram quantificados por diferença.

### Atividade antioxidante dos extratos das sementes

Amostras para a avaliação da atividade antioxidante foram preparadas misturando o extrato das sementes com o óleo de soja em três diferentes concentrações (200, 500 e 800 mg.Kg<sup>-1</sup>). TBHQ e BHT a 100 mg.Kg<sup>-1</sup> foram utilizados para comparação, bem como óleo de soja refinado isento de antioxidantes foi usado como controle.

A atividade antioxidante dos extratos de sementes de mamão foi determinada pelo Teste da Estufa. Amostras com 80 g de óleo foram colocadas em béqueres de vidro, com relação superfície/volume de 0,5 cm<sup>-1</sup>, e mantidas sob aquecimento em estufa com circulação de ar a 60°C. Índices de peróxidos foram medidos nas amostras, em períodos de 0, 5, 10, 15 e 20 dias, de acordo com método proposto pela AOCS,<sup>2</sup> cujos resultados foram expressos em meq. Kg<sup>-1</sup> de amostra.

## Análise Estatística

Os ensaios experimentais foram realizados no delineamento inteiramente casualizado. Para o ensaio em estufa foi utilizado o esquema fatorial 6 x 5 (seis tratamentos e cinco tempos de estufa). Os resultados obtidos das determinações analíticas, em duplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias testadas a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.<sup>3</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição centesimal das sementes de mamão 'Formosa' e 'Solo' é apresentada na Tabela 1. As sementes dos dois grupos apresentaram elevadas porcentagens de lipídios, proteínas e fibras. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Marfo et al.<sup>9</sup> que verificaram que as sementes de mamão constituem excelente fonte de proteínas (27,8%), lipídios (28,3%) e fibras (22,6%).

Tabela 1 – Composição centesimal das sementes de mamão, dos grupos 'Formosa' e 'Solo'.

Componentes	Quantidade (%) <sup>1</sup>	
	Formosa	Solo
Umidade	8,6 <sup>a</sup> ± 0,1	8,4 <sup>b</sup> ± 0,1
Lipídios	27,5 <sup>a</sup> ± 1,1	25,8 <sup>a</sup> ± 1,6
Proteínas	25,3 <sup>a</sup> ± 0,9	26,6 <sup>a</sup> ± 0,1
Cinzas	7,8 <sup>a</sup> ± 0,1	7,5 <sup>b</sup> ± 0,0
Fibras	28,2 <sup>a</sup> ± 1,8	29,9 <sup>a</sup> ± 1,2
Carboidratos (por diferença)	2,8	1,8

<sup>1</sup> Valores médios ± desvio padrão de determinações em triplicata. Médias seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (P > 0,05).

A Tabela 2 apresenta o rendimento percentual dos extratos obtidos após total remoção dos solventes orgânicos empregados (éter etílico, etanol e água) no processo de extração. Os maiores rendimentos em extratos secos foram obtidos na extração com éter etílico (16,48 e 27,37%), seguidos de água (12,46 e 14,64%) e etanol (3,33 e 3,56%), para as duas variedades. O extrato de maior rendimento (éter etílico) foi aplicado em óleo de soja refinado e sua atividade antioxidante determinada pelo Teste da Estufa (60°C).

Tabela 2 – Rendimento, em porcentagem, dos extratos de sementes de mamão, dos grupos 'Formosa' e 'Solo', obtidos por extração com diferentes solventes orgânicos.

Solvente orgânico	Rendimento (%) <sup>1</sup>	
	Formosa	Solo
Éter etílico	16,48 ± 4,71	27,37 ± 2,55
Etanol	3,33 ± 0,24	3,56 ± 0,13
Água	12,46 ± 0,11	14,64 ± 0,25

<sup>1</sup> Valores médios ± desvio padrão de determinações em duplicata.

Tabela 3 – Índice de peróxidos (meq.Kg<sup>-1</sup>) em óleo de soja adicionado de extratos de sementes de mamão dos grupos ‘Formosa’ e ‘Solo’, BHT e TBHQ, submetido ao Teste da Estufa a 60°C.

Tratamentos	Tempos de Estufa (dias)				
	0	5	10	15	20
<b>Formosa</b>					
Controle	1,0 <sup>eA</sup>	11,9 <sup>dA</sup>	79,1 <sup>cA</sup>	159,0 <sup>bA</sup>	259,0 <sup>aA</sup>
BHT	0,9 <sup>eA</sup>	10,2 <sup>dA</sup>	56,2 <sup>cC</sup>	134,1 <sup>bC</sup>	231,0 <sup>aC</sup>
TBHQ	0,8 <sup>cA</sup>	4,7 <sup>bB</sup>	3,9 <sup>bcE</sup>	4,8 <sup>bF</sup>	9,8 <sup>aF</sup>
200 mg.Kg <sup>-1</sup>	1,1 <sup>eA</sup>	10,2 <sup>dA</sup>	69,6 <sup>cB</sup>	150,7 <sup>bB</sup>	235,0 <sup>aB</sup>
500 mg.Kg <sup>-1</sup>	1,0 <sup>eA</sup>	9,5 <sup>dA</sup>	53,1 <sup>cC</sup>	109,1 <sup>bD</sup>	157,0 <sup>aD</sup>
800 mg.Kg <sup>-1</sup>	1,1 <sup>eA</sup>	9,6 <sup>dA</sup>	49,0 <sup>cD</sup>	101,4 <sup>bE</sup>	146,0 <sup>aE</sup>
<b>Solo</b>					
Controle	1,0 <sup>eA</sup>	11,9 <sup>dAB</sup>	79,1 <sup>cA</sup>	159,0 <sup>bA</sup>	259,0 <sup>aA</sup>
BHT	0,9 <sup>eA</sup>	10,2 <sup>dB</sup>	56,2 <sup>cC</sup>	134,1 <sup>bB</sup>	231,0 <sup>aB</sup>
TBHQ	0,8 <sup>cA</sup>	4,7 <sup>bC</sup>	3,9 <sup>bcD</sup>	4,8 <sup>bE</sup>	9,8 <sup>aF</sup>
200 mg.Kg <sup>-1</sup>	2,7 <sup>eA</sup>	11,2 <sup>dAB</sup>	58,9 <sup>cC</sup>	111,6 <sup>bD</sup>	154,0 <sup>aE</sup>
500 mg.Kg <sup>-1</sup>	1,7 <sup>eA</sup>	11,5 <sup>dAB</sup>	65,7 <sup>cB</sup>	130,8 <sup>bB</sup>	182,0 <sup>aC</sup>
800 mg.Kg <sup>-1</sup>	2,1 <sup>eA</sup>	14,1 <sup>dA</sup>	64,4 <sup>cB</sup>	122,2 <sup>bC</sup>	173,0 <sup>aD</sup>

a, b, c ... (linha) Em cada Tratamento, médias de Tempos de Estufa seguidas de mesma letra minúscula não diferem pelo teste de Tukey (P > 0,05).

A, B ... (coluna) Em cada Tempo de Estufa, médias de Tratamentos seguidas de mesma letra maiúscula não diferem pelo teste de Tukey (P > 0,05)

Os resultados médios de peróxidos para o óleo de soja adicionado de extratos de sementes de mamão dos grupos ‘Formosa’ e ‘Solo’ em três diferentes concentrações (200, 500 e 800 mg.Kg<sup>-1</sup>) submetido ao teste acelerado da estufa a 60°C por 20 dias são apresentados na Tabela 3. Em cada tempo, a atividade antioxidante dos tratamentos é maior quanto menor o índice de peróxidos.

De acordo com os resultados, observou-se, para os tratamentos estudados, sobretudo para o controle, BHT e extratos de sementes de mamão (Formosa e Solo) nas concentrações 200, 500 e 800 mg.Kg<sup>-1</sup>, que houve diferença significativa entre os valores do índice de peróxidos do início até 20 dias de aquecimento, observando-se aumento drástico já nos primeiros dias do experimento.

No tempo de estufa inicial (0 dias) não houve diferença significativa entre os valores de peróxidos para todos os tratamentos constatando-se semelhante ação protetora. A partir do tempo de estufa de 5 dias, verificou-se que o índice de peróxidos do óleo adicionado de TBHQ diferiu significativamente dos demais tratamentos, apresentando maior atividade antioxidante.

O extrato de sementes de mamão do grupo ‘Formosa’ apresentou, após 10 dias de aquecimento, ação antioxidante quando comparado ao controle. Esta ação aumentou conforme o aumento da concentração de extrato testada. Para os tempos de estufa de 15 e 20 dias, os valores de peróxidos diferiram significativamente entre os tratamentos. A atividade antioxidante das sementes de mamão ‘Formosa’ e dos demais tratamentos testados decresceu segundo a ordem: TBHQ > 800 mg.Kg<sup>-1</sup> > 500 mg.Kg<sup>-1</sup> > BHT > 200 mg.Kg<sup>-1</sup> > controle.

O extrato de sementes de mamão ‘Formosa’ nas concentrações 200, 500 e 800 mg.Kg<sup>-1</sup> inibiu a formação de peróxidos no óleo de soja em 9,3; 39,4 e 43,6%, respectivamente, após 2 dias de aquecimento na estufa.

Entre as concentrações estudadas para o extrato de sementes de mamão ‘Solo’, verificou-se, a partir de 10 dias de estufa, maior efeito protetor para a concentração de 200 mg.Kg<sup>-1</sup>, diferentemente do comportamento observado para o mamão do grupo ‘Formosa’.

O extrato de sementes de mamão ‘Solo’ nas concentrações 200, 500 e 800 mg.Kg<sup>-1</sup> foi capaz de inibir o processo oxidativo, com 40,5; 29,7; 33,2%, respectivamente, de redução de peróxidos nos 20 dias de aquecimento. Neste caso, a atividade antioxidante do extrato natural foi superior a do BHT a partir de 15 dias de aquecimento.

Assim, a atividade antioxidante das sementes de mamão ‘Solo’ e dos demais tratamentos testados decresceu na ordem: TBHQ > 200 mg.Kg<sup>-1</sup> > 800 mg.Kg<sup>-1</sup> > 500 mg.Kg<sup>-1</sup> > BHT > controle.

A maioria dos antioxidantes inibe ou interrompe a deterioração oxidativa no seu estágio inicial, entretanto são eficientes apenas por um período determinado de tempo. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que os antioxidantes fenólicos se decompõem com o passar do tempo perdendo a atividade protetora.<sup>7</sup>

## CONCLUSÕES

Os extratos etéreos de sementes de mamão demonstraram ter efeito protetor contra a oxidação lipídica quando adicionados ao óleo de soja à temperatura de 60°C.

A atividade antioxidante decresceu na ordem TBHQ > 800 mg.Kg<sup>-1</sup> > 500 mg.Kg<sup>-1</sup> > BHT > 200 mg.Kg<sup>-1</sup> > controle, para as sementes de mamão 'Formosa'; e TBHQ > 200 mg.Kg<sup>-1</sup> > 800 mg.Kg<sup>-1</sup> > 500 mg.Kg<sup>-1</sup> > BHT > controle, para as sementes de mamão 'Solo'.

As sementes de mamão, resíduo da indústria de alimentos, podem ser transformadas em produtos de valor significativo, devido ao seu potencial nutritivo e a sua atividade antioxidante, apresentando-se como uma alternativa natural para ser aplicada em alimentos.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R. Papaya (*Carica papaya* L.) seeds extracts as source of natural antioxidants. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 19, n. 3, p. 337-340, 2008.

■**ABSTRACT:** The aim of this work was evaluate the antioxidant activity of papaya seeds extracts, 'Formosa' and 'Solo' groups, in soybean oil. Dried seeds were ground and submitted to sequential extraction using ethyl ether, ethanol and water for two hours at room temperature. Ethyl ether seed extracts were applied in soybean oil at three concentrations (200, 500 and 800 mg.Kg<sup>-1</sup>) and the antioxidant activity of these extracts was measured using the Schaal oven test. Samples of oil with added extracts were heated at 60°C for 20 days and assessed for peroxide value in periods of five days. The antioxidant activity of the extracts was compared to the synthetic antioxidants BHT (butyl hidroxitoluene) and TBHQ (tert-butylhydroquinone). In the oven time of 15 and 20 days, significant differences were found in peroxide values and the antioxidant activity order was TBHQ > 800 mg.Kg<sup>-1</sup> > 500 mg.Kg<sup>-1</sup> > BHT > 200 mg.Kg<sup>-1</sup> > control, to 'Formosa' papaya seeds; and TBHQ > 200 mg.Kg<sup>-1</sup> > 800 mg.Kg<sup>-1</sup> > 500 mg.Kg<sup>-1</sup> > BHT > control, to 'Solo' papaya seeds.

■**KEYWORDS:** 'Formosa' papaya; 'Solo' papaya; antioxidants; peroxide value.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official and tentative methods.** Maryland, 1995. Método 984.13.
2. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices.** 3<sup>rd</sup> ed. Champaign, 1993. Métodos Ai 2-75, Ai 3-75, Ba 5a-49, Ba 6-84, Cd 8-53.
3. BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola.** 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2006. 237 p.
4. DIMITRIOS, B. Sources of natural phenolic antioxidants. **Trends Food Sci. Technol.**, v. 17, p. 505-512, 2006.
5. GOMES, R. P. **Fruticultura brasileira.** 8. ed. São Paulo: Nobel, 1982. 446 p.
6. HALLIWELL, B. Antioxidants in human health and disease. **Annu. Rev. Nutr.**, v. 16, p. 33-50, 1996.
7. IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. **Food Chem.**, v. 100, p. 246-254, 2007.
8. JAYAPRAKASHA, G.K.; SINGH, R.P.; SAKARIAH, K.K. Antioxidant activity of grape seeds (*Vitis vinifera*) extracts on peroxidation models in vitro. **Food Chem.**, v. 73, p. 285-290, 2001.
9. MARFO, E. K.; OKE, O. L.; AFOLABI, O. A. Chemical composition of papaya (*Carica papaya*) seeds. **Food Chem.**, v. 22, p. 259-266, 1986.
10. MARTIN, A. J. et al. Processamento: produtos, características e utilização. In: INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. **Mamão: cultura, matéria prima, processamento e aspectos econômicos.** 2. ed. Campinas, 1989. p. 255-334.
11. MOURE, A. et al. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chem.**, v. 72, p. 145-171, 2001.
12. RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quim. Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.
13. RODRIGUES, R. B. et al. Total oxidant scavenging capacity of Euterpe oleracea Mart. (Açaí) seeds and identification of their polyphenolic compounds. **J. Agric. Food Chem.**, v. 54, p. 4162-4167, 2006.
14. SINGH, R. P.; CHIDAMBARA MURTHY, K. N.; JAYAPRAKASHA, G. K. Studies on the antioxidant activity of pomegranate (*Punica granatum*) peel and seed extracts using in vitro models. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 81-86, 2002.
15. SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Rev. Nutr.**, v. 15, p. 71-81, 2002.
16. SOONG, Y. Y.; BARLOW, P. J. Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds. **Food Chem.**, v. 88, p. 411-417, 2004.