

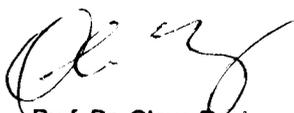
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**“OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE OLEORESINA DE
PÁPRICA “**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Ana Lúcia da Silva Corrêa Lemos, aprovada pela Comissão Julgadora em 02 de setembro de 1999.

Campinas, 02 de setembro de 1999.



Prof. Dr. Olavo Rusig
Presidente da Banca

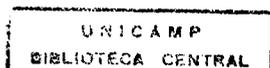
ANA LÚCIA DA SILVA CORRÊA LEMOS
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. OLAVO RUSIG
ORIENTADOR

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Campinas - SP

1999



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	Ex.
FORMA BC/	39031
PROJ.	229199
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	14/10/99
M.º CPD	

CM-00136251-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

L544o

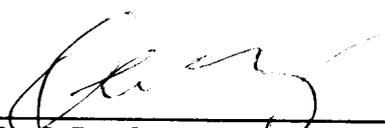
Lemos, Ana Lúcia da Silva Corrêa
Obtenção e avaliação de oleoresina de páprica. / Ana
Lúcia da Silva Corrêa Lemos. -- Campinas, SP: [s.n.],
1999.

Orientador: Olavo Rusig.
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Páprica. 2. Oleoresinas. 3. Corantes. 4.
Carotenóides. 5. Cinética. I. Rusig, Olavo. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia de Alimentos. III. Título.

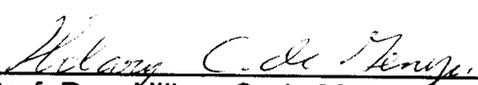
FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese defendida e aprovada, em _____ de _____ de 1999, pela banca examinadora constituída por



Prof. Dr. Olavo Rusig (orientador)

Prof. Dra. Délia Rodriguez Amaya (membro)



Prof. Dra. Hillary C. de Menezés (membro)

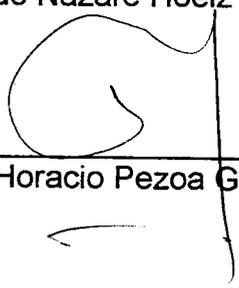


Prof. Dr. Paulo Roberto Nogueira Carvalho (membro)



Prof. Dr. Eidiomar Angelucci (membro)

Prof. Dra. Marisa de Nazaré Hoelz Jackix (membro)



Prof. Dr. Néelson Horacio Pezoa García (membro)

*Às minhas filhas,
Marília e Juliana,
dedico e espero que,
quando crescerem,
compreendam o significado
deste trabalho
para mim.*

*Ao Wilson,
agradeço o incentivo,
a compreensão, a colaboração
e a paciência.*

*À
Mariana, minha filha, dedico,
onde quer que você esteja.*

*Ao meus pais ,
minha eterna gratidão*

L' éducation ne pretend à aucune utilité immédiate, mais vise au plein épanouissement de chaque individu.

Le gain de notre étude, c'est en être devenu meilleur et plus sage.

Montaigne

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Olavo Rusig, pela orientação desta tese, pela sugestão do tema e pela paciência.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP pela infra-estrutura oferecida e pelo fornecimento das cópias.

À Fuchs Gewürze do Brasil, na pessoa da Sandra Martins, pela colaboração ao fornecer as amostras da páprica da variedade MAJORCA III, bem como da oleoresina comercial.

À Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, na pessoa da Prof. Dr^a Leila Trevisan Brás, pela colaboração prestada ao cultivar a variedade NORA no campus de Jaboticabal.

Ao CPQBA da UNICAMP, na pessoa do Prof. Dr. José Luiz Vasconcelos Rocha, pela viabilização do plantio da variedade Nora naquele centro de pesquisa.

Ao pesquisador científico, Prof. Dr. Iroshi Nagai, da Seção de Horticultura do Instituto Agronômico de Campinas pelo fornecimento de bibliografia e pela colaboração ao cultivar as variedades Nora e MAGDA em suas estufas.

Ao grande amigo Viktor Wilberg pelo apoio sempre presente, nas diferentes etapas da realização deste trabalho (fornecimento das sementes para o plantio, vidraria especial, entre outras colaborações), pelas sugestões e pela atenção. Ao Pesq. Cient. Prof. Dr. Paulo Roberto Nogueira Carvalho e à Marta pela colaboração na realização da cromatografia líquida de alta eficiência.

Ao Pesq. Cient. Prof. Dr. Alfredo de A. Vitalli pela colaboração com sugestões para o estudo cinético, que é parte deste trabalho.

À chefia do Departamento de Alimentos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP, pela concessão de afastamento parcial durante a realização da parte experimental da tese.

Ao amigos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP, pelo apoio e incentivo.

À coordenação do Centro de Tecnologia de Carnes, na pessoa do pesquisador Manuel Pinto Neto pelo apoio no período final de redação desta tese.

Aos amigos do CTC do ITAL pelo incentivo.

Aos membros da banca, Profª Drª. Délia Rodriguez Amaya, Profª Drª Hillary C. de Menezes, Profª Drª Marisa de Nazaré Hoelz Jackix, Prof. Dr. Néilson Horacio Pezoa García, Prof. Dr. Paulo Roberto Nogueira Carvalho e Prof. Dr. Eidiomar Angelucci pelas sugestões apresentadas para a redação final da tese.

À amiga, Prof. Drª Magali C. Monteiro da Silva, pela colaboração, ao ler o boneco e pelo incentivo e o apoio durante as diferentes etapas de realização deste trabalho.

Aos colegas, especialmente à Maria Célia e à Maria Eugenia, bem como aos funcionários do laboratório de tecnologia, Ana, Alice e Sr. Néilson assim como à Marlene, secretária do departamento de tecnologia, por sempre terem sido prestativos.

Ao Sr. Bianchi, "in memoriam", e ao Valdeci, sempre dispostos a colaborar, bem como ao Nilo da planta de panificação.

Ao meu esposo, Wilson, pelo incentivo e pela compreensão da ausência frequente.

Aos meus pais, Luciano e Eulice e aos meus irmãos Álvaro e Ana Elisa, pelo carinho e pela constante colaboração.

SUMÁRIO

ÍNDICE DAS TABELAS	iv
ÍNDICE DAS FIGURAS	vi
RESUMO	ix
SUMMARY	xi
1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1- ASPECTOS GERAIS.....	4
2.2- PROCESSAMENTO PRIMÁRIO	7
2.3- COMPOSIÇÃO DA PÁPRICA	13
2.3.1- Estrutura dos principais carotenóides da páprica.....	15
2.4- COR DA PÁPRICA.....	17
2.4.1- Métodos de avaliação de cor	19
2.5- OLEORESINA DE PÁPRICA.....	24
2.5.1- Extração de oleoresina de páprica.....	25
2.5.2- Classificação de oleoresinas de <i>Capsicum</i>	29
2.6- ESTABILIDADE E APLICAÇÕES.....	31
2.6.1- Aspectos de legislação	35
3- MATERIAL E MÉTODOS.....	37
3.1- MATERIA-PRIMA	37
3.2- PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA.....	37
3.3- AMOSTRAGEM.....	38
3.4- ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA FRESCA.....	38
3.4.1- Determinação da coloração inicial	38
3.4.2- Determinação de umidade do fruto	38
3.5- SECAGEM DA MATÉRIA-PRIMA.....	39
3.5.1- Moagem	39
3.6- ANÁLISE DO PRODUTO SECO	39
3.6.1- Determinação de umidade	39
3.6.2- Determinação de cinzas.....	40

3.6.3- Determinação do teor de óleo.....	40
3.6.4- Determinação da coloração.....	40
3.6.4.1- <i>Método A.O.A.C.</i>	40
3.6.4.2- <i>Método Húngaro para determinação do teor de pigmentos totais expresso em g/capsantina/kg matéria seca</i>	41
3.6.4.3- <i>Método Húngaro para determinação do teor de pigmentos vermelhos e teor de pigmentos toais</i>	42
3.7- Solventes.....	43
3.8- EXTRAÇÃO DA OLEORESINA.....	43
3.8.1- Extração a quente por refluxo.....	44
3.8.2- Extração a quente por Soxhlet.....	44
3.8.3- Extração com agitação.....	46
3.8.3.1- <i>A temperatura ambiente</i>	46
3.8.3.2- <i>A 45°C</i>	46
3.8.4- Processos de purificação.....	46
3.9- AVALIAÇÃO DAS OLEORESINAS.....	52
3.9.1- Determinação da coloração.....	52
3.9.2- Determinação do rendimento em massa.....	52
3.9.3- Determinação do rendimento massa X cor.....	52
3.10- AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SEMENTES NA PÁPRICA EM PÓ SUBMETIDA À EXTRAÇÃO DE OLEORESINA.....	53
3.11- AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PROPORÇÕES PÁPRICA EM PÓ: SOLVENTE.....	53
3.12- AVALIAÇÃO DE EXTRAÇÕES SUCESSIVAS.....	53
3.13- AVALIAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO.....	53
3.14- AVALIAÇÃO DE OLEORESINAS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA.....	54
3.15- AVALIAÇÃO DE OLEORESINAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	54

3.16- AVALIAÇÃO DE OLEORESINAS EM RELAÇÃO À PROPORÇÃO DE PIGMENTOS VERMELHOS NO TOTAL DE PIGMENTOS	56
3.17- OBTENÇÃO DE OLEORESINA HIDROMISCÍVEL	55
3.18- ESTABILIDADE DA OLEORESINA DE PÁPRICA	56
3.18.1- Efeito da temperatura.....	57
3.18.2- Efeito do pH	57
3.18.3- Efeito da luz	58
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1- ESTUDO DE SECAGEM.....	59
4.2- ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA	61
4.3- ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE OLEORESINA DE PÁPRICA	63
4.3.1- Avaliação de diferentes métodos de extração	63
4.3.2- Influência da porcentagem de sementes	72
4.3.3- Influência do tempo de extração, da proporção páprica em pó:solvente e de extrações sucessivas.....	74
4.3.4- Cromatografia em camada delgada	76
4.3.5- Cromatografia líquida de alta eficiência.....	78
4.4- ESTABILIDADE DA OLEORESINA DE PÁPRICA AO CALOR, À LUZ E AO Ph.....	84
4.4.1- Estudo da estabilidade térmica de oleoresina de páprica	84
4.4.2- Estudo da estabilidade ao pH de oleoresina de páprica.....	95
4.4.3- Estudo da estabilidade da oleoresina de páprica à luz e ao oxigênio .	97
5- CONCLUSÕES	109
6- RECOMENDAÇÕES	112
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
ANEXOS.....	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Quantidades relativas (%) dos pigmentos carotenóides em extratos saponificados de páprica, segundo a literatura.....	15
Tabela 2- Umidade e coloração inicial de frutos frescos de pimentão (<i>Capsicum annuum</i> L.), variedades NORA e MAGDA.	59
Tabela 3- Retenção de intensidade de coloração de frutos das variedades NORA e MAGDA durante a desidratação, em diferentes temperaturas.....	60
Tabela 4- Umidade, cinzas, teor de óleo, intensidade de coloração, teor de capsantina, teor de pigmentos totais e vermelhos em frutos de pimentão desidratados e moídos.	62
Tabela 5- Cor e rendimentos em massa e massa X cor das oleoresinas extraídas a quente, sob refluxo e em extrator de Soxhlet, com diferentes sistemas de solventes.	63
Tabela 6- Cor e rendimentos em massa e massa X cor das oleoresinas extraídas em temperatura ambiente, com agitação, com diferentes sistemas de solventes (SS).	68
Tabela 7- Cor e rendimentos em massa e massa X cor das oleoresinas extraídas a quente (45°C) com agitação, com diferentes sistemas de solventes (SS).	70
Tabela 8- Intensidade de coloração, rendimentos em massa e massa X cor de oleoresina de páprica extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), com diferentes porcentagens de semente na páprica em pó (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60%).	73
Tabela 9- Influência do tempo de extração na intensidade de coloração do resíduo da extração de oleoresina de páprica (O321), na proporção páprica em pó solvente de 1:8.	74
Tabela 10- Influência da proporção páprica em pó:solvente na intensidade de coloração do resíduo de extração de oleoresina de páprica (O321) por 4 horas.....	75

Tabela 11- Influência das extrações sucessivas na intensidade de coloração do resíduo de extração de oleoresina de páprica (O321) por um período de 2 horas, perfazendo 4 horas de extração.	75
Tabela 12- Intensidade de coloração da oleoresinas extraídas com diferentes sistemas de solventes, durante o aquecimento a 50°C.	85
Tabela 13- Intensidade de coloração da oleoresinas extraídas com diferentes sistemas de solventes, durante o aquecimento a 75°C.	86
Tabela 14- Intensidade de coloração da oleoresinas extraídas com diferentes sistemas de solventes, durante o aquecimento a 100°C.	87
Tabela 15- Intensidade de coloração da oleoresinas extraídas com diferentes sistemas de solventes, durante o aquecimento a 125°C.	88
Tabela 16- Parâmetros da cinética de degradação de intensidade de coloração das oleoresinas aquecidas a 125°C, obtidos através de regressão linear*	92
Tabela 17. Intensidade de coloração (ASTA) das oleoresinas OC, OH e O321 em diferentes pHs ao longo de 48 horas.	96
Tabela 18- Intensidade de coloração da oleoresina de páprica comercial (OC) em diferentes condições, ao longo de 30 dias.	98
Tabela 19- Intensidade de coloração da oleoresina de páprica extraída com hexano (OH) em diferentes condições, ao longo de 30 dias.	98
Tabela 20- Intensidade de coloração da oleoresina de páprica extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) (O321) em diferentes condições, ao longo de 30 dias.	99
Tabela 21- Parâmetros da cinética de degradação de intensidade de coloração das oleoresinas, em diferentes ambientes, obtidos através de regressão linear*	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica por refluxo.....	45
Figura 2- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica a frio com acetona.	47
Figura 3- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica a frio com hexano.	48
Figura 4- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica com o sistema de solventes hexano/acetona 3:2.....	49
Figura 5- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica a frio com o sistema de solventes hexano/acetona 3:1 seguida de lavagem com solução de ácido acético 1%.....	50
Figura 6- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica a frio e a quente (45°C) com diferentes sistemas de solventes, com etapa de lavagem do extrato com solução aquosa de NaCl 10%.	51
Figura 7- Cromatografia em camada delgada das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano), O311 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico 3:1:1) e O321 (extraída com hexano/acetona / álcool isopropílico 3:2:1).	77
Figura 8- Cromatogramas de oleoresina de páprica comercial (a) e de oleoresina de páprica extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) (b), em 500nm. Condições cromatográficas: fase móvel metanol/acetona (80:20), em sistema isocrático.....	78
Figura 9- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com hexano puro, em 470nm e espectros de absorção de 350 a 560 nm.....	80
Figura-10- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com hexano/etanol (3:1), em 470 nm e espectros de absorção de 350 a 560nm...	81

Figura 11- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com o sistema de solventes hexano/etanol (6:1) em 470nm e espectros de absorção de 350 a 560nm.....	81
Figura 12- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com o hexano/acetona/álcool isopropílico (3:1:1) em 470nm e espectros de absorção de 350 a 560 nm.....	82
Figura 13- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) em 470nm e espectros de absorção de 350 a 560 nm.	83
Figura 14- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) reduzida com NaBH ₄ , em 450nm e 470nm e espectros de absorção de 350 a 560nm.....	83
Figura 15- Variação da retenção de intensidade de coloração da oleoresina comercial (OC) em diferentes temperaturas.....	88
Figura 16- Variação da retenção de intensidade de coloração da oleoresina extraída com hexano em diferentes temperaturas.....	89
Figura 17- Variação da retenção de intensidade de coloração da oleoresina extraída com o hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) em diferentes temperaturas.....	89
Figura 18- Efeito do aquecimento a 125°C na retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC, OH e O321.	91
Figura-19 Cinética de reação de primeira ordem para retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC, OH e O321 a 125°C.	92
Figura 20- Variação da intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321(extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em presença de luz e de ar	99
Figura 21- Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321(extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em presença de luz e de ar.	100

Figura 22- Variação de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321(extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em presença de luz e ausência de ar.	102
Figura 23- Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321(extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em presença de luz e ausência de ar.	102
Figura 24- Variação de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321(extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em ausência de luz e presença de ar.	103
Figura 25- Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321(extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em ausência de luz e presença de ar.	104
Figura 26- Cinética de primeira ordem para retenção de intensidade de coloração das oleoresinas na ausência de luz em presença de ar.....	104
Figura 27- Variação de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321(extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em ausência de luz e de ar.....	106
Figura 28- Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321(extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em ausência de luz e de ar.....	106

RESUMO

Frutos maduros de pimentões (*Capsicum annuum* L.) das variedades NORA e MAGDA foram submetidos à secagem em diferentes temperaturas para obtenção de páprica. O potencial do produto seco (páprica) para obtenção de oleoresina de páprica foi avaliado através de diferentes métodos específicos para determinação de qualidade, todos visando determinar a intensidade de coloração da páprica em pó.

Neste estudo foi utilizada este estudo uma páprica em flocos comercial, da variedade MAJORCA III, cuja coloração foi avaliada pelos mesmos métodos utilizados para as demais variedades.

Foram estudados diferentes processos de extração de oleoresina de páprica, bem como diferentes solventes e métodos de limpeza, sempre visando maximizar a intensidade de coloração do produto obtido. Ainda foi estudada a eficiência do processo de extração com agitação a quente, a influência do teor de sementes na páprica em pó, além do tempo de extração e proporção páprica em pó:solvente. As oleoresinas foram submetidas à cromatografia em camada delgada e à cromatografia líquida de alta eficiência para avaliação qualitativa das mesmas, através de comparação com uma oleoresina comercial.

Foi avaliada a estabilidade da oleoresina de páprica ao calor, ao oxigênio, à luz e ao pH, tendo sido determinada a cinética de degradação da intensidade de coloração de oleoresina extraída com hexano e com o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), bem como de uma oleoresina comercial.

A variedade MAJORCA III mostrou-se a mais adequada para obtenção de oleoresina, embora a variedade NORA tenha apresentado alta intensidade de coloração, podendo, também, ser utilizada na obtenção de oleoresina de páprica para uso como corante em alimentos.

A secagem em estufa com circulação de ar pode ser realizada a 70°C para a desidratação dos frutos da variedade NORA.

O hexano pode ser utilizado para extração de oleoresina para uso como corante de alimentos. Porém, o sistema hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) permitiu um aumento do rendimento massa X cor da ordem de 10%, levando à obtenção de

oleoresina com até 200.000 CV a partir de uma matéria-prima com cerca de 260ASTA.

O processo de extração que se apresentou como o mais eficiente foi aquele em que o solvente entrou em contato com a matéria-prima a 45°C, com extração por agitação, na proporção páprica:solvente de 1:4 e renovação do solvente após duas horas de contato. A limpeza da oleoresina bruta mostrou-se adequada quando realizada através da lavagens do extrato parcialmente dessolventizado com uma solução 10% de NaCl a 45°C. Até 40% de sementes podem ser adicionadas à páprica para extração de oleoresina.

Em relação à estabilidade ao calor, o aquecimento durante 180 min em temperaturas inferiores a 100°C, não provocou alteração na intensidade de coloração das oleoresinas. Até 60 minutos de aquecimento a 100°C não ocasionou redução da intensidade de coloração da oleoresina comercial e da extraída com hexano. A oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) apresentou redução de intensidade de coloração de 11% aos 60 minutos de aquecimento nesta temperatura.

A cinética de degradação da intensidade de coloração das oleoresinas a 125°C foi de primeira ordem, sendo a estabilidade da oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico inferior à das demais.

O pH não provocou alteração na intensidade de coloração das oleoresinas.

A luz foi considerada o principal agente da redução de intensidade de coloração das oleoresinas, sendo a cinética de degradação da coloração de ordem zero. A oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico foi a menos estável, principalmente na presença de ar e luz.

No escuro, em presença de ar, ficou evidente o período de indução e a oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) apresentou velocidade de degradação de coloração 1,8 vezes superior à das demais, embora na ausência de ar ela tenha se mostrado a mais estável.

SUMMARY

Ripe pepper fruits (*Capsicum annuum* L.) of the varieties NORA and MAGDA were dried at different temperatures in order to obtain the corresponding paprikas. In order to evaluate the potencial of these varieties to obtain paprika oleoresin, the colour of the dried product was determined by different specific methods.

A commercial paprika of the variety MAJORCA III was also evaluated, using the same methods as used for the NORA and MAGDA varieties.

Different processes for the extraction and cleaning of paprika oleoresin, as well as the use of different solvents were studied, aiming at maximizing the colour intensity of the products.

The influence of the amount of seed added, the ratio paprika powder:solvent and the extraction time were studied, in order to determine the process efficiency for the shaking process at 45°C.

The oleoresins obtained were analysed by thin layer chromatography and high performance liquid chromatography.

The stability of paprika oleoresin to heat, oxygen, light and pH was studied as well as the kinetics of colour degradation for the oleoresins extracted by hexane and the mixture hexane/acetone/isopropyl alcohol (3:2:1). The results were compared to those obtained with a commercial oleoresin.

The variety MAJORCA III was the most suitable for paprika oleoresin extraction, although the variety NORA showed higher colour intensity, what makes it a potential variety for oleoresin extraction.

In hot air flow drying temperatures from 60 to 70°C showed to be appropriated.

Hexane can be used for paprika oleoresin extraction although the system hexane/acetone/Isopropyl (3:2:1) showed higher yields.

The most efficient extraction process was the one carried out at 45°C, paprika :solvent ratio 1:4, changing the solvent after two hours extraction. The use of a 10% NaCl solution was effective for the clean up of the extract. Up to 40% seeds can be added to the powder for the oleoresin extraction.

Heating the oleoresins at temperatures below 100°C showed minor changes in colour intensity during 180 minutes. At 100°C, the commercial and the hexane extracted oleoresins showed colour degradation only after 60 minutes heating, while the oleoresin extracted with hexane/acetone/isopropyl alcohol showed lower stability at this temperature, since its colour degradation started after 30 minutes of heating.

The colour degradation at 125°C follows a first order kinetics for all oleoresins studied. Among the oleoresins evaluated, the least stable one was that extracted with hexane/acetone/isopropyl alcohol (3:2:1).

The pH doesn't seem to affect the colour degradation of the paprika oleoresins.

Light showed a strong degradative effect on colour retention in the oleoresins and a zero order kinetics was observed in the presence or absence of air. The oleoresin extracted with hexane/acetone/isopropyl alcohol (3:2:1) was the least stable, especially in the presence of air.

In darkness and in the presence of air, an induction period became evident; the oleoresin extracted with hexane/acetone/isopropyl alcohol (3:2:1) showed its colour degradation constant to be 1,8 folds higher than the others, while in the absence of air and light, it was the most stable.

1- INTRODUÇÃO

O pimentão ocupa no Centro-Sul do Brasil, o 4º ou 5º lugar em importância, entre os produtos olerícolas, após o tomate, a cebola e a cenoura. O volume de pimentão comercializado no país foi de 88 mil toneladas anuais em 1988, segundo NAGAI (1988), passando a 246.772 em 1996 (IBGE, 1999)¹.

A páprica (pimentão desidratado) é um produto de grande aplicação na indústria de alimentos, sendo largamente utilizada na obtenção de molhos, na fabricação de sopas instantâneas e embutidos, dentre outros. Adiciona-se a páprica com objetivo de intensificar a coloração, melhorando a aparência e proporcionando um sabor mais agradável (CRUESS, 1973). Estudos vêm sendo realizados no sentido de obterem-se variedades de pimentão adaptadas ao nosso clima, exclusivamente para a produção de páprica (SOARES, 1972).

A intensidade de coloração da páprica é considerada o principal padrão de qualidade do produto (LEASE e LEASE, 1956). Para que se tenha um produto de boa qualidade no que se refere a cor, além da escolha da variedade rica em pigmentos, são necessários cuidados durante o processo de desidratação, embalagem, condições de armazenamento e preservação dos níveis de vitamina C, à qual se atribui funções antioxidantes sobre os pigmentos do pimentão (LEASE e LEASE, 1962). O teor de óleo do pimentão também parece estar relacionado à sua intensidade de cor e à estabilidade de seus pigmentos ao longo do armazenamento (STRINGHETTA, 1978).

A oleoresina de páprica, termo utilizado para o extrato dessolventizado, tem seu valor de mercado determinado principalmente pela sua intensidade de coloração (SZABO, 1970).

¹ <http://www.sidra.ibge.gov.br>

É crescente no mercado internacional a preferência pelas oleoresinas, uma vez que suas propriedades funcionais são mais uniformes e a qualidade microbiológica muito superior à dos produtos em pó (DZIEZK, 1989).

Recentemente verifica-se, na indústria, um grande interesse por corantes de origem natural, uma vez que aumenta a preocupação, tanto por parte dos consumidores, como por parte dos órgãos regulamentadores, em relação à toxicidade dos corantes artificiais (FREUND, 1988). A indústria, por sua vez, tem buscado alternativas para substituir os corantes artificiais (MC NUTT et al., 1986).

No Brasil, o padrão de desenvolvimento observado nas últimas três décadas propiciou o aparecimento de um mercado de alimentos elaborados, cuja diversificação e sofisticação refletem as condições sócio-econômicas de uma parcela da população que se torna significativa ao mercado, em termos de poder aquisitivo. Além disso, o intenso *marketing* da indústria de alimentos vem provocando mudanças radicais nos hábitos de consumo da população urbana. Considera-se o setor de insumos o principal indutor de inovações tecnológicas na indústria de alimentos (ALVAREZ, 1989). Nesse contexto, o setor vem se especializando e demandando alta capacitação técnico-científica, com padrões de processo de química fina, atendendo às exigências de maior qualidade no produto final, requeridas pela indústria de alimentos.

Atualmente, as empresas estrangeiras instaladas no país, ou as nacionais associadas a multinacionais, vem dominando o mercado de insumos com alto padrão tecnológico.

A manutenção da cor natural do alimento constitui fator fundamental para o *marketing* do produto, tendo em vista que a primeira avaliação do consumidor, frente a um produto alimentício, é sua aparência e cor. Assim, o uso de corantes vem crescendo na indústria de alimentos. Esse cenário tem despertado interesse tanto das instituições públicas como privadas, pois informações sobre tendência de mercado, aspectos de

produção, não só de matéria-prima como do produto processado e volume exportado são escassas e não sistematizadas.

Tendo em vista a obtenção de oleoresina de páprica, para utilização como corante, procurou-se, neste trabalho, avaliar duas variedades de pimentão quanto à cor e ao teor de óleo, o comportamento durante a desidratação em diferentes temperaturas, tomando-se como parâmetro a porcentagem de retenção de cor no produto desidratado. Em uma segunda etapa do experimento foram realizadas extrações de oleoresina de páprica, com diferentes solventes, avaliando-se a cor e os rendimentos das mesmas. Após determinar-se a mistura de solventes ideal para a extração, procurou-se estudar a eficiência da extração e a estabilidade de diferentes oleoresinas ao pH, à luz e ao calor.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- ASPECTOS GERAIS

O pimentão é um fruto da família das Solanaceas, pertencente ao gênero *Capsicum*, espécie *Capsicum annuum*. Para a produção de páprica são utilizadas variedades “doces”, isentas de sabor pungente.

Os frutos frescos maduros são geralmente denominados pimentão vermelho, por outro lado, quando estes são submetidos à secagem no campo ou industrial podem ainda ser denominados pimentão, ou páprica. O produto desidratado e moído recebe o nome de páprica (MINGUEZ-MOSQUERA e HORNERO-MÉNDEZ, 1997).

A páprica vem sendo produzida em vários países, adquirindo altos preços de comercialização, graças ao rigoroso controle de qualidade quanto a variedades, tratos culturais, forma de colheita, pré-processamento e moagem, que vão determinar os diferentes tipos de páprica existentes no mercado. Vários países europeus vêm produzindo páprica, bem como os Estados Unidos; apesar disso os mais renomados produtores internacionais são a Hungria e a Espanha. A páprica húngara é classificada em oito tipos, estando em primeiro lugar quanto à qualidade, as isentas de sabor pungente (DAVID, 1982). Na Espanha classifica-se em três tipos: extra, seleta e comum, sendo a extra a que contém baixos teores de capsaicinóides responsáveis pelo sabor pungente. Nos Estados Unidos (Califórnia e Arizona) cultiva-se a páprica do tipo húngaro.

No Brasil, a primeira área de produção da variedade de pimentão destinada à obtenção de páprica está localizada na região de Paracatu, em Minas Gerais. São 600 hectares irrigados, explorados desde 1982 por uma multinacional, que já está iniciando outra área em Petrolina (PE), através de contratos de compra com pequenos produtores da referida variedade. Essa produção será destinada ao processamento da páprica

dessecada no país para, depois, ser praticamente toda exportada. Em relação à produção de oleoresina, não se tem conhecimento de nenhuma indústria que a esteja produzindo no país, embora esteja sendo utilizada como corante em “snacks”, embutidos e pratos prontos congelados. (SATO et al., 1992).

Informações sobre tendência de mercado e aspectos de produção, não só da matéria-prima como do produto processado e volumes exportados são escassas e não sistematizadas (SATO et al., 1992).

Dentre os fatores físicos, o clima exerce grande influência no crescimento, desenvolvimento e produção de pimentão, sendo o principal responsável pela distribuição dessas culturas no Brasil, onde as espécies cultivadas são sensíveis a baixas temperaturas e geadas. A temperatura ideal para a germinação, crescimento e desenvolvimento das plantas está entre 25 e 30°C (PÁDUA, 1982).

A variabilidade genética para a estabilidade de coloração foi analisada em um estudo de cultivares, atribuindo-se a existência de diferenças entre as populações estudadas, quanto à proporção de carotenóides e aos níveis de antioxidantes naturais (tocoferol, capsaicina e ácido ascórbico). Para fins de melhoramento, recomenda-se que a seleção seja realizada com base na extração e mensuração de pigmentos diretamente dos frutos das linhagens ou plantas de pimentão, deva ser feita no sentido de se obter níveis muito mais elevados do que os desejados para produtos desidratados (CASALLI e STRINGHETTA, 1984).

No Brasil, como na maioria dos países produtores de pimenta e pimentão, a propagação é feita através de mudas, originadas de sementes (PINTO et al., 1984). A produtividade média do pimentão varia entre 18.320 e 36.000 kg/ha, dependendo do cultivar e da região de plantio, (ALVARENGA e SILVA, 1984).

A oleoresina de páprica é obtida de variedades de pimentões vermelhos doces (*Capsicum annuum* L.), pela extração dos pigmentos de pimentões vermelhos, secos e moídos, com solventes orgânicos, que são em seguida removidos, em baixa pressão, sendo o extrato solúvel em óleo. Dentre os pigmentos obtidos, predominam as xantofilas capsantina e capsorubina, bem como seus ésteres dilauratos, além de carotenos e de componentes aromáticos característicos (COULSON, 1980).

Normalmente utiliza-se oleoresina de páprica como corante para molhos, temperos para saladas, embutidos, queijos, doces e produtos panificados. As tonalidades de cor vão do vermelho forte ao amarelo pálido rosado, dependendo da concentração aplicada, podendo, ainda, contribuir com um leve sabor pungente, característico do condimento (COULSON, 1980).

As propriedades funcionais da oleoresina de páprica, principalmente cor e sabor pungente, são grandemente afetadas por vários fatores. O principal determinante da qualidade é o cultivar. Algumas variedades apresentam coloração inicial intensa, que pode manter-se, ou não, após os diferentes tratamentos a que o fruto é submetido até a obtenção da oleoresina (LEASE e LEASE, 1956a). A seguir, o estado de maturação, bem como o tempo de cura pós- colheita vão contribuir para a intensidade da cor (VINKLER, 1971). O terceiro fator é a condição de secagem do fruto para produzir a páprica, da qual se extrai a oleoresina com diferentes solventes orgânicos (LEASE e LEASE, 1962). A cor da páprica pode ainda perder intensidade ao longo do armazenamento, exposição ao ar e à luz, pois os carotenóides sofrem degradação por reações autocatalizadas (CARNAVALE et al., 1980). O teor de gordura do fruto, rico em ácido linoléico e sujeito à oxidação, poderia influir na pigmentação da páprica, indicando-se o uso de antioxidantes (LEASE e LASE, 1956b). O teor de umidade da páprica em pó parece ser crítico no que se refere à retenção de cor; 10% parece ser o ideal, uma vez que abaixo desse valor parece haver perda de cor (KANNER et al., 1977). As diferenças inerentes às variedades parecem estar relacionadas à presença

de diferentes teores de peroxidase, ácido ascórbico e cobre na fruta após a colheita, pois tais compostos poderiam interagir de forma complexa (KANNER et al., 1978).

Os fatores que afetam o sabor pungente, devido à presença de capsanóides, não têm sido muito estudados. Dependendo da variedade, os teores podem ser inferiores a 0,1% ou superiores a 1% (SASS et al., 1977). Como para oleoresina de páprica usada como corante são utilizadas variedades com baixos teores de capsanóides, os fatores de processo que afetam suas concentrações não serão discutidos. Sabe-se que temperaturas de secagem superiores a 70-80°C diminuem a pungência (LEASE e LEASE, 1956a).

2.2- PROCESSAMENTO PRIMÁRIO

Inicialmente o objetivo do pré processamento era viabilizar a comercialização da páprica, para tanto atingia-se um teor de umidade que permitisse o transporte, armazenamento, distribuição e posterior processamento. Assim, a secagem era realizada ao sol, com um período prévio de "cura" em galpões, o que permitia a uniformização e a estabilização da cor. Estudos realizados na Hungria avaliaram extensivamente o processo. Observou-se ainda que, as condições de secagem influenciam as propriedades funcionais de cor e a pungência de forma significativa, (GOVINDARAJAN, 1985). Um estudo detalhado, especificamente em relação à alteração do teor de pigmentos carotenóides durante a secagem, realizado por MINGUEZ-MOSQUERA; JÁREN-GALÁN e GARRIDO-FERNÁNDEZ (1994), onde observaram que frutos da variedade BOLA apresentam carotenogênese após colheita, sendo esta favorecida inicialmente pela presença de luz. Estudo semelhante, realizado por IBRAHIM; RAGAB e MOHARRAM (1997), conclui que, o perfil de degradação dos carotenóides totais apresenta cinética de reação de primeira ordem, para secagem industrial com circulação de ar forçada. A secagem natural, tanto ao sol como em ausência de luz, ajusta-se a uma função cúbica, indicando a provável ocorrência de outros processos, além da degradação, como por exemplo a biosíntese. Os autores

MALACHEV et al. (1982) estudaram a perda de coloração da páprica desidratada em p e íntegra durante a estocagem. A desidratação foi realizada a 60, 70, 80 e 90C. Neste estudo, os autores observaram que as condições de secagem afetam significativamente o teor de pigmentos responsáveis pela coloração da páprica, principalmente durante a estocagem, sendo a forma em p a mais sensível. A reação de degradação dos carotenóides capsantina e capsorubina revelou ser uma reação de primeira ordem, em temperaturas de 60 e 70C, sendo as respectivas constantes de degradação menores que as observadas para zeaxantina+luteína e beta+delta caroteno nas mesmas condições.

O uso de um sistema modelo de oleoresina de páprica em celulose foi utilizado por KANNER et al. (1978) para estudar o processo de perda de coloração da páprica em p. A estabilidade aumentou com o aumento da atividade de água, aumento este considerável quando se adicionou cobre e ácido ascórbico. Quando a atividade de água atingiu 0,32 a reação de perda de cor ocorreu em três estágios, após o primeiro, ocorreu um período de estabilidade e, a seguir, inicia-se a oxidação. O período intermediário não aparece no p quando a umidade  muito baixa. Concluíram que, em teores de umidade maiores o ácido ascórbico e o cobre estariam mais solúveis, protegendo os pigmentos de oxidação, enquanto no produto seco a ação das peroxidases  predominante na oxidação dos pigmentos.

Alguns estudos consideram que a presença de sementes na páprica em p retarda a oxidação dos pigmentos. Apesar das sementes reduzirem a coloração inicial do p, seu elevado teor de tocoferol apresenta ação antioxidante, embora contenham ácidos graxos insaturados que poderiam promover a oxidação dos pigmentos. (GUZMÁN et al., 1973; OKOS et al., 1990).

Outros estudos sobre os fatores que influenciam a estabilidade dos pigmentos na páprica em p observaram que os frutos contm alfa tocoferol no pericarpo e gama tocoferol nas sementes. A adição de sementes pode inibir a oxidação dos carotenóides

vermelhos no início da estocagem, porém acelera a perda de coloração no final do período de estocagem, quando os antioxidantes naturais são insuficientes para inibir a atividade das lipoxigenases e hidroperoxidases presentes nas sementes (BIACS; CZINKOTAI e HOSCHKE, 1992). Por outro lado MINGUEZ-MOSQUERA; JARENGALÁN e GARRIDO-FERNANDEZ (1993) não recomendam a adição de sementes durante moagem da paprica, pois consideram que, a adicao e mais nociva do que benefica a estabilidade de coloraao; indicam, ainda, que, o beta caroteno e o pigmento mais afetado pela adicao de sementes.

GIMENEZ et al. (1984) observaram que a estocagem em baixas temperaturas aumenta a retenao de coloraao no pão. Recomendaram, ainda que, para maior estabilidade dos pigmentos, o produto nao seja estocado moido.

CARBONELL et al. (1986) determinaram o teor de umidade da monocamada de BET (Brunauer-Emmet-Teller) na paprica, que e de 0,0816 kgH₂O/kg materia seca. Recomendam a secagem em dois estagios, inicialmente com ar atmosferico em temperatura ambiente ate 1 kg H₂O/kg materia seca e, a seguir, finalizar com ar a 70C por uma hora. A cinetica de degradaao da coloraao durante a estocagem, em diferentes temperaturas e com teor de umidade correspondente a monocamada, apresenta Q₁₀ de 1,62 em temperaturas abaixo de 15C ; em temperaturas mais elevadas, um aumento de 10C provoca um aumento de 2,82 vezes na velocidade de degradaao da cor.

Os pigmentos mais susceptiveis a degradaao durante a obtenao industrial da paprica em pão sao os carotenoides com atividade de pro vitamina A . Ao comparar-se a secagem com a moagem, esta ultima e mais destrutiva, provocando perda na faixa de 42,7 a 55,2% de carotenoides totais e 65,2 a 81,4% da atividade pro vitamina A, dependendo da variedade. A adicao de sementes (40% em peso) no processo de moagem dilui a coloraao, reduzindo proporcionalmente a degradaao de carotenoides para cerca de 20 a 25%. A etapa de secagem, embora menos destrutiva, e

especialmente dependente do grau de maturação dos frutos e da variedade. Os carotenóides, com atividade de pró vitamina A, encontrados nas variedades da espécie *Capsicum annuum* são o beta-caroteno, a beta-criptoxantina e a criptocapsina, os quais apresentam degradação, durante a secagem, nas faixas de 67,3 a 82,2% , 59,2 a 78,9%, e 54,1 a 58,1% respectivamente, o que se reflete em uma perda de atividade de pró vitamina A entre 65,2 e 81,4%. Este estudo realizado por MINGUEZ-MOSQUERA e HORNERO-MÉNDEZ (1997) conclui que faz-se necessário otimizar o processamento para que possa ser minimizada a degradação de beta-caroteno , ou seja, o uso de frutos completamente maduros reduz sua transformação em beta-criptocapxantina e outros carotenóides. Acrescente-se, ainda, que, quanto mais maduro o fruto, maior o teor inicial de beta-caroteno, beta-criptoxantina e criptocapsina, o que permitirá a obtenção da páprica com maior teor de pró vitamina A. Tendo em vista a realidade da indústria, onde a uniformidade da matéria-prima é difícil de ser atingida, os autores recomendam que a secagem seja rápida, o que minimizaria a perda de beta-caroteno devida à sua transformação em beta-criptoxantina.

2.3- COMPOSIÇÃO DA PÁPRICA

A páprica desidratada apresenta como principais componentes carboidratos, proteína, lipídios e fibra. O teor de fibras varia muito, dependendo da quantidade de pedicelos adicionados. A cinza aquossolúvel corresponde à maior parte da fibra presente, o que demonstra que a páprica é uma boa fonte de minerais. Entre os açúcares a frutose é encontrada em maior quantidade, perfazendo 70% do total, seguida pela glicose. A gordura presente nas amostras é proveniente principalmente das sementes, sendo similar à da semente de tomate, com índice de iodo na faixa de 133 a 139, índice de saponificação de 192 e teor de matéria insaponificável de 1,7% (GOVINDARAJAN, 1986).

Em relação à composição da gordura, KINSELLA (1971) encontrou 82% de lipídios neutros (principalmente triglicerídeos), 16% de glicolipídios (principalmente

diglicerídeos) e 2% de fosfolipídios (principalmente fosfatidilcolina). Os principais ácidos graxos presentes são: palmítico, esteárico, oléico e linoléico.

O teor de vitamina C na páprica, além de sua importância nutricional, é um dos fatores utilizados na seleção de variedades, variando de 30 a 60mg/100g (STRINGHETTA, 1978). O teor de vitamina E depende do estágio de maturação e de fatores genéticos; no fruto fresco os teores encontram-se na faixa de 3 a 10mg/100g, sendo a perda na desidratação da ordem de 5% (KANNER et al., 1979).

Os componentes funcionais de maior expressão na páprica são aqueles responsáveis pela coloração vermelha e, pelo aroma suave, em menor extensão, ao contrário das pimentas, onde os capsaicinóides e os voláteis, responsáveis pelo odor, adquirem maior importância (PEARSON, 1976). Os pimentões pertencentes ao grupo páprica contêm teores de capsaicinóides inferiores a 0,1%, sendo que a páprica com mais alta qualidade na Espanha apresenta teores de 0 a 0,003% (SALMERON e GARRIDO, 1977).

Os pigmentos da páprica consistem principalmente de carotenóides. MOSS e WEEDON (1976) os dividem em dois grupos: os hidrocarbonetos, facilmente extraíveis com éter de petróleo e pouco solúveis em álcool; no segundo grupo estão as xantofilas, que são derivados de carotenóides (álcoois, aldeídos, ésteres), apresentam alta solubilidade em solventes polares e são pouco solúveis em apolares.

No pimentão, dependendo da variedade, estágio de maturação na colheita, luz, umidade e temperatura durante a secagem e a estocagem, os componentes responsáveis pela cor variam de 37 a 54, sendo que 21 foram definitivamente identificados e 33 apenas tentativamente (MAR, 1969). As diferentes tonalidades da cor vermelha do gênero *Capsicum* são derivadas dos carotenóides capsantina, capsorubina, criptoxantina e zeaxantina, presentes principalmente na forma éster. Destes, a capsantina, um cetocarotenóide, é o principal componente, perfazendo cerca

de 30 a 60%, dependendo da variedade; a seguir, em ordem de importância, destaca-se a capsorubina, presente na faixa de 6 a 18% (VINKLER e KIESZEL-RITCHER, 1972).

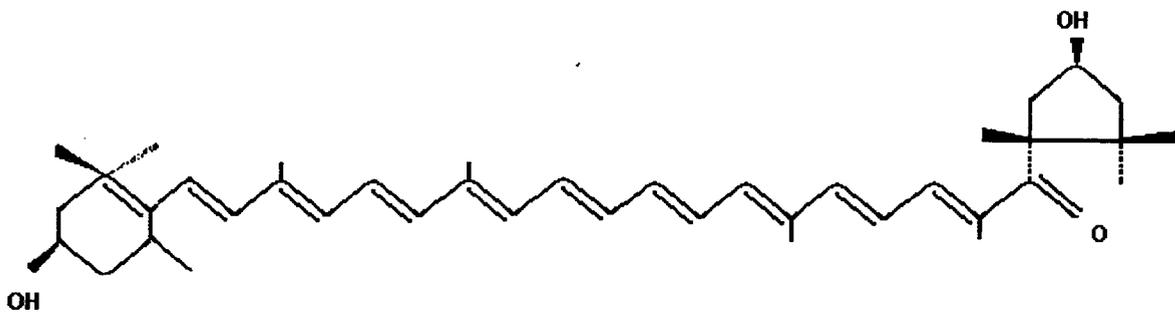
A **Tabela 1-** apresenta a composição em pigmentos carotenóides de extratos de páprica submetidos à saponificação.

Tabela 1- Quantidades relativas (%) dos pigmentos carotenóides em extratos saponificados de páprica, segundo a literatura.

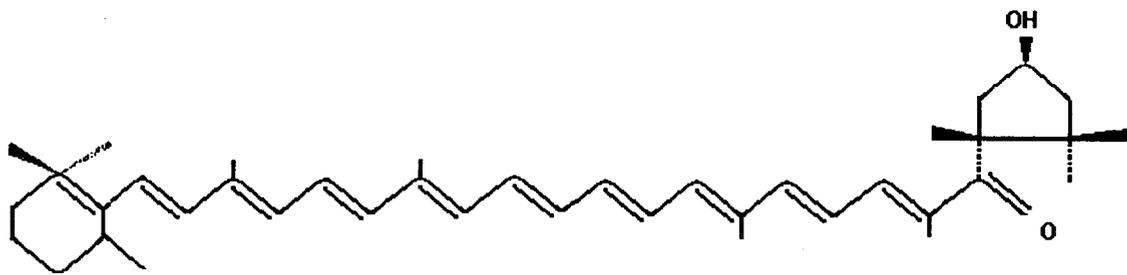
Pigmentos	Curl (1962)	Davies et al. (1970)	Camara e Moneger (1978)	Baranyai et al. (1982)	Minguez Mosquera e Hornero Mendez (1994)
Capsantina	34,7	31,7	33,3	38,1	59,2
Beta-caroteno	11,6	12,3	15,4	18,6	4,7
Violaxantina	9,9	9,8	7,1	7,9	4,1
Criptoxantina	6,7	7,8	12,3	4,2	3,0
Capsorubina	6,4	7,5	10,3	9,5	6,5
Criptocapsina	4,3	5,0	5,1	1,8	
Zeaxantina	2,3	6,5	3,1	4,0	6,6
Anteraxantina	1,6	9,2	9,2	5,0	3,6
Epóxido de capsantina	0,9	4,2	1,7	2,6	4,6
Capsoluteína					7,6

2.3.1- Estrutura dos principais carotenóides da páprica

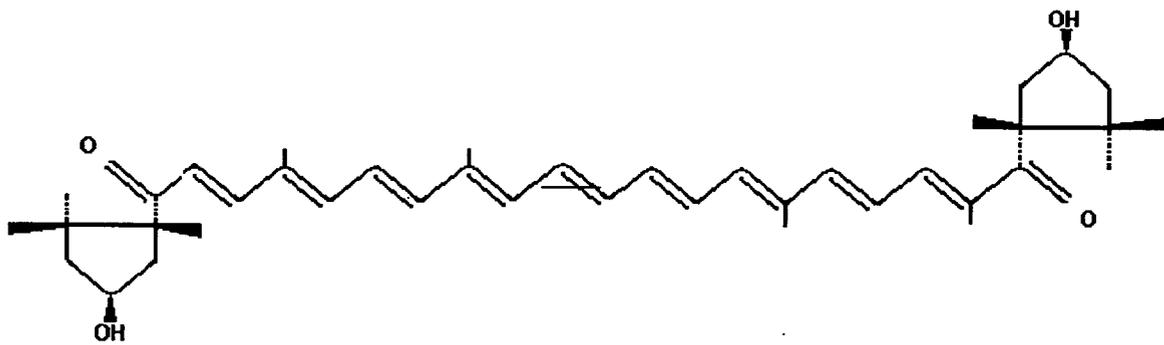
As fórmulas estruturais a seguir apresentadas referem-se aos carotenóides encontrados exclusivamente na páprica. A capsantina encontra-se, ainda, nas formas de 5,6 epóxido e 3,6 epóxido. Além destes, a páprica contém zeaxantina e beta-caroteno em quantidades expressivas.



Capsantina



Capsorubina



Criptocapsina

2.4- COR DA PÁPRICA

O principal parâmetro na comercialização da páprica é a cor. Será apresentada primeiramente a avaliação da cor no fruto (pimentão) e, a seguir, na páprica (fruto desidratado).

Os primeiros métodos utilizados na avaliação da cor em frutos do gênero *Capsicum* eram visuais, baseados na comparação da cor de um extrato diluído, com uma solução de dicromato de potássio e cloreto de cobalto, ou por combinação de cores Lovibond (NAGLE et al., 1979).

MOSTER e PRATER (1952) desenvolveram um método espectrofotométrico para medir a cor de extratos alcoólicos do fruto, utilizando unidades Gentry e realizado através da leitura da transmitância em dois comprimentos de onda determinados.

A utilização de colorímetros triestímulo foi estudada para frutos de pimentão, tendo em vista sua rapidez. Há resultados na literatura sobre comparação de medidas em colorímetros Hunter e Gardner (FRANCIS, 1969).

Teoricamente, deveria existir uma boa correlação entre a cor e o teor de beta-caroteno mas, na prática, isso só ocorreria se o beta caroteno fosse o pigmento mais importante em termos de quantidade, com 80% ou mais. Como os frutos de pimentão contém, no máximo, 20% do referido pigmento, sendo o restante principalmente xantofilas, esta determinação não se aplica (MINGUEZ MOSQUERA e GARRIDO FERNANDEZ, 1984). Assim, quando se tenta correlacionar o teor de beta-caroteno com a cor dos frutos de diferentes variedades, é necessário conhecer a contribuição individual de cada pigmento para a coloração.

Sabe-se que a cor vermelha em frutos de pimentão maduro é devida, principalmente, à síntese *de novo* de cetocarotenóides, principalmente capsantina e capsorubina,

características deste gênero (CURL, 1962; DAVIES et al., 1970; CAMARA e MONEGER, 1978). Esses frutos são, ainda, ricos em outras xantofilas como zeaxantina, beta criptoxantina, violaxantina e anteraxantina, além de carotenos, principalmente beta caroteno. Outra característica do processo de maturação dos frutos é que, à medida que a coloração se modifica, os pigmentos responsáveis sofrem diferentes graus de esterificação com diferentes ácidos graxos (CURL, 1962; BARANYAI et al., 1982). Isto parece aumentar a estabilidade dos pigmentos. Como resultado, as xantofilas passam a se apresentar na forma esterificada com diferentes ácidos graxos; diferentes graus de esterificação de cada xantofila ocorrem ao mesmo tempo.

Na natureza, os carotenóides são bastante estáveis, mas quando sofrem algum processo, como a moagem, o aquecimento ou a extração com solventes, tornam-se lábeis. Além disso, o calor aumenta a velocidade das reações em geral e a termo oxidação é de grande importância na degradação de carotenóides (MINGUEZ-MOSQUERA e HORNERO-MENDEZ, 1994).

O grau de perda de coloração depende da presença de agentes oxidantes e da existência de uma quantidade suficiente de energia (luz ou calor) para a reação ocorrer. A energia vem da luz ou do calor. A oxigenação é a principal responsável pela degradação de carotenóides. O alto grau de insaturação dos carotenóides torna-os particularmente sensíveis à luz, ao calor e ao oxigênio (MAR e FRANCIS, 1969; KANNER e MENDEL, 1976; CARNAVALE et al., 1980; MALACHEV et al., 1982).

MINGUEZ - MOSQUERA et al. (1993) observaram, em algumas variedades de pimentão, que a estabilidade da cor na páprica depende da variedade utilizada para sua obtenção, sendo a fração amarela mais instável que a vermelha. Estudos posteriores de MINGUEZ-MOSQUERA e HORNERO-MENDEZ (1994) avaliaram a composição individual de carotenóides por CLAE nas variedades Bola e Agridulce, concluindo que o beta-caroteno é o pigmento mais instável, seguido pela criptoxantina

e, finalmente, pela zeaxantina, demonstrando que o grau de esterificação influencia a estabilidade. Na fração vermelha, a capsantina e a capsorubina são as mais estáveis, quer estejam não esterificadas ou mono e diesterificadas.

2.4.1- Métodos de Avaliação de Cor

A coloração da páprica  usualmente medida pela extração dos pigmentos com solventes orgânicos, seguida de quantificação por espectrofotometria, aplicando-se um coeficiente no cáculo. Existem numerosos métodos descritos na literatura, embora todos apresentem o mesmo princípio (GUENTHER, 1948; MOSTER e PRATER, 1952; NAGLE et al., 1979; FAO/WHO, 1984). O comprimento de onda normalmente utilizado  460 nm, embora valores na faixa de 458 nm a 462 nm sejam encontrados na literatura. O solvente normalmente utilizado na extração  acetona (MOSTER e PLATER, 1952). As diferenças entre os métodos residem, geralmente, na quantidade de amostra utilizada, tempo e forma de extração, ou volume final da solução. Os métodos mais usados pela indústria são ASTA-20 e STANDARD; embora os valores obtidos sejam diferentes para uma mesma amostra, a correlação entre as medidas  alta (MINGUEZ-MOSQUERA et al., 1992). Passa-se de uma unidade para outra aplicando-se apenas um fator de conversão.

Alguns métodos espectrofotométricos aceitos como oficiais são:

A) Método da EOA (Essential Oil Association)

Este método  utilizado para oleoresina de páprica. Dilui-se um grama de oleoresina de páprica em 100 mL de acetona. Desta solução retira-se uma alíquota de 1 mL e torna-se a diluir em acetona, completando-se o volume para 100 mL. Esta solução (0,01%)  utilizada para medida de absorvância em 458 nm e o valor  multiplicado por 61.000 (fator empírico que permite correlacionar essa medida com os valores obtidos pelo antigo método de comparação de cores).

B) Método da ASTA (American Spice Trade Association)

O primeiro método oficial baseava-se na medida da absorvância em 462 nm de uma solução, diluída em acetona, de páprica ou oleoresina de páprica. O fator de conversão utilizado era 66.000, o que permitia expressar os resultados em "color value" (valor de cor), unidade normalmente utilizada na indústria. Tendo em vista o fator de conversão ser maior que o utilizado no método EOA (Essential Oil Association), os resultados eram de 4,5 a 7,5% superiores. Apesar disso, o intervalo de confiança era de 6%, o que viabilizava o uso de forma rotineira na indústria.

C) Método AOAC (Association of Official Analytical Chemists)/ASTA

O uso dos métodos anteriormente descritos não permitiam a comparação direta de resultados entre diferentes laboratórios, tendo em vista as diferenças dos diferentes espectrofotômetros. O uso de uma solução de dicromato de potássio (0,3005 g/L) e de sulfato de cobalto amoniacal (34,96 g/L) em ácido sulfúrico 1,8M, permitiu calcular o fator de correção para o espectrofotômetro, viabilizando a comparação interlaboratórios. Este método baseou-se em estudo realizado por ROSEBROOK et al. (1968) sobre as variáveis que influenciam a determinação da cor em páprica e em oleoresina de páprica.

Neste método, uma amostra de 70 a 110 mg é transferida para um balão volumétrico de 100 ml e seu volume completado com acetona. Agita-se o balão e coloca-se ao abrigo da luz por quatro horas, quando agita-se novamente, aguarda-se 2 minutos e faz-se a leitura em 460 nm, usando acetona como branco. O valor de coloração é calculado assim:

$$\text{Valor de cor (ASTA)} = \frac{\text{Absorvância do extrato em acetona em 460 nm} \times 16,4 \times I_f}{\text{peso da amostra (g)}}$$

onde $I_f = 0,600/A_g$, sendo A_g a absorvância da solução padrão.

O desvio padrão obtido a partir das diferentes variáveis (amostra, peso da amostra e tempo de extração) foi de 1,6%. O fator 16,4 (164 para oleoresinas) da fórmula foi

obtido empiricamente, para permitir valores próximos aos obtidos pelo método anterior. Não existe uma forma de calcular os resultados ASTA em unidades Lovibond, desenvolvida por Guenther. Pode-se, entretanto, calcular os resultados em unidades de cor da EOA (Essential Oil Association), desde que se tenha utilizado o fator de correção I_f para o espectrofotômetro. Assim,

Valor de cor EOA para oleoresina

$$= \frac{\text{Absorbância da sol. 0,01\% em acetona em 460 nm} \times I_f \times 61.000}{\text{peso da amostra (g)}}$$

Desta forma temos, 100 unidades de cor EOA = 2,69 unidade de cor ASTA.

D) Métodos Húngaros

Na Hungria, tradicional produtor de páprica, a classificação segue padrões específicos. Determina-se o teor total de pigmentos por espectrofotometria, sendo os valores expressos em gramas de capsantina por quilograma de matéria seca. Nesse método, a extração dos pigmentos é realizada com benzeno e a absorbância lida em 477 nm. O teor de pigmentos totais é calculado segundo a expressão:

$$F = \frac{e \times f}{1826 \times b \times c} \times 10^5 \quad \text{onde,}$$

e = absorbância do extrato em 477 nm

f = fator de calibração do espectrofotômetro utilizando-se uma solução de cloreto de cobalto e dicromato de potássio em ácido sulfúrico

b = peso da amostra seca

c = peso seco da amostra

1826 = coeficiente de extinção de uma solução 1% de capsantina ($E^{1\%}$) em 477 nm

10^5 = fator de conversão para calcular o teor de pigmentos em g/kg peso seco

Os métodos descritos anteriormente utilizam um comprimento de onda onde ocorre isoabsorção de diferentes pigmentos ou a absorção do pigmento predominante apresenta seu máximo. Essas medidas fornecem valores aproximados que são suficientes para uma avaliação comparativa, mas os valores calculados para a coloração, a partir da absorbância, não representam a cor de fato percebida

visualmente. Além disso, tais valores não permitem avaliar a verdadeira concentração de pigmentos, uma vez que o máximo de absorção, ou a absorção molar, são diferentes para os pigmentos vermelhos e amarelos (BARANYAI et al., 1982). Assim, determinar-se a concentração de pigmentos totais e vermelhos, além de amarelos (por diferença) é interessante.

Sistemas modelo, contendo capsantina, capsorubina, beta caroteno, zeaxantina, criptoxantina e luteína permitiram a FEKETE et al. (1976) a obtenção de uma equação para determinação da concentração de pigmentos vermelhos e amarelos em páprica em pó, a partir de medidas do coeficiente de extinção molar de extratos em benzeno, a 455 nm e 505 nm.

BARANYAI e SZABOLCS (1976) descreveram um método baseado na observação de que a redução de um extrato de páprica com boroidreto de sódio ocasionava um aumento proporcional no teor de pigmentos amarelos, acarretando um aumento da absorbância no comprimento de onda no qual os pigmentos amarelos apresentam seu máximo (455 nm). Isto conduz a uma determinação mais exata do teor de pigmentos totais. Os pigmentos vermelhos são medidos em um comprimento de onda de 510 nm, que corresponde ao comprimento de onda máximo do principal pigmento vermelho da páprica, a capsantina, cujo valor é bem próximo ao da capsorubina. Esse método pode ser aplicado tanto à páprica como à oleoresina.

O uso de cromatografia líquida de alta eficiência para avaliar extratos saponificados de pigmentos presentes em páprica e oleoresina de páprica, permitiu a BARANYAI et al. (1982) detectarem 14 a 16 bandas e as quantificar, utilizando cantaxantina como padrão interno. Ainda por CLAE, BIACS et al. (1993) determinaram a composição em carotenóides e seus respectivos ésteres em diferentes novos cultivares de páprica.

PAVISA et al. (1987), utilizando CLAE em estudo para padronização de método para determinação da coloração da páprica, recomendam a utilização de uma mistura de

solventes: clorofórmio/acetona/álcool isopropílico (3:1:1). Observaram que misturas são mais eficientes que solventes apolares puros, isto porque a páprica em pão  um sistema heterogneo, contendo aproximadamente 10% de umidade e vários carotenóides, que podem ter diferentes polaridades, dependendo do grau de esterificação dos mesmos. Assim, os pigmentos são extraídos com uma mistura de solventes de diferentes polaridades.

A separação dos pigmentos responsáveis pela coloração da páprica por CLAE, sem saponificação prévia, em oleoresinas de páprica,  descrita por FISCHER e KOCIS (1987). Os autores consideram que o método pode ser útil para detectar adulteração, por exemplo, adição de cantaxantina ou beta-caroteno, além de prestar-se  diferenciação de variedades e análise de diferenças qualitativas de composição causadas por condições ambientais. Nesse estudo, foi utilizada coluna C-18 de fase reversa e reconhecidas quatro classes de compostos: xantofilas hipofsicas (capsorubina, violaxantina, capsantina, anteraxantina e zeaxantina), monoésteres de carotenóides, carotenóides epifsicos (criptocapsina, criptoxantina e beta caroteno) e diésteres de carotenóides. Foram identificados mono e diésteres contendo grupamento epoxi e aqueles contendo grupos carbonila.

BIACS et al. (1989) separaram pigmentos de frutos de pimentão doce (páprica) por CLAE, sem prévia saponificação. Observaram que os monoésteres de capsantina são compostos principalmente de ácidos graxos insaturados do tipo C_{18:2}, enquanto nos diésteres de capsantina e de capsorubina, predominam ácidos graxos saturados C₁₂, C₁₄ e C₁₆. Os steres se mostraram mais estáveis  oxidação enzimática que os pigmentos livres, sendo a estabilidade dos ésteres de capsantina superior  dos demais.

 importante salientar que, apesar da coloração da páprica ser atribuída quase que exclusivamente aos pigmentos carotenóides, também há uma participação de pigmentos aquossolveis, provavelmente polifenólicos; como estes não são extraídos

com solventes orgânicos, os métodos normalmente utilizados para avaliação não levam em conta sua presença (SALMERON e SALMERON, 1973).

2.5- OLEORESINA DE PÁPRICA

O termo oleoresina tem sido utilizado para extratos obtidos a partir de especiarias, utilizando-se solventes orgânicos para extração. É um líquido viscoso, que recebeu este nome por possuir componentes oleosos e resinosos (MERORY, 1960). É uma mistura de diferentes substâncias, onde os princípios responsáveis pelo sabor, aroma, cor, além de vitaminas lipossolúveis, característicos da especiaria, estão presentes.

Sendo extraída da páprica, a oleoresina contém, após evaporação do solvente, todas as substâncias lipossolúveis presentes no fruto do pimentão desidratado. Dependendo da espécie utilizada para a obtenção da páprica, da qual se extrai a oleoresina, as quantidades de pigmentos responsáveis pela coloração, compostos aromáticos e compostos responsáveis pelo sabor, podem estar presentes em quantidades variáveis (SZABO, 1970).

A oleoresina de páprica difere do óleo de páprica, que se refere ao óleo obtido das sementes antes da desidratação do fruto para obtenção da páprica. Dificilmente se encontra este óleo no mercado, pois as sementes, após secagem são moídas juntamente com a páprica em diferentes quantidades, uma vez que os lipídios nela contidos servem de meio para dissolução dos pigmentos responsáveis pela cor, contribuindo para a coloração final do produto (SOMOS, 1966).

Avaliam-se as diferentes oleoresinas em função de seus componentes responsáveis pelas características sensoriais específicas. Assim, na oleoresina de páprica, obtida a partir de pimentões doces, a coloração é decisiva. Enquanto que para a oleoresina obtida a partir de variedade picantes (red pepper), o ardume ou o sabor pungente é o principal índice de avaliação, bem como para a oleoresina de capsicum, esta obtida de

variedades com alto teor de capsaicinóides, ou seja, bastante ricas em sabor pungente (SMITH, 1982).

As oleoresinas contém basicamente duas frações, uma saponificável e outra insaponificável (MEYER, 1969). Na fração saponificável estão presentes principalmente triglicerídios, ceras e fosfatídios, ao passo que na insaponificável incluiriam-se os esteróis, carboidratos e pigmentos. Quantidades variáveis de voláteis também estão presentes e as oleoresinas ricas em compostos voláteis são denominadas bálsamos. Na oleoresina de páprica o teor de compostos voláteis é inexpressivo, variando de 0,1 a 0,2% (SZABO, 1970).

O teor pigmentos totais na oleoresina de páprica pode ser até dez vezes superior ao encontrado na páprica moída, dependendo da intensidade de coloração da oleoresina, conforme observado por BARANYAI et al. (1982). A quantidade de capsantina na oleoresina variou de 60 a 68% dos total de pigmentos nesse estudo.

A maioria dos carotenóides presentes na oleoresina de páprica encontra-se esterificada com ácidos graxos, o que torna estes pigmentos solúveis em óleo (FISHER e KOCIS, 1987).

2.5.1- Extração de oleoresina de páprica

Para a extração de oleoresina de páprica devem ser seguidas as seguintes etapas: seleção das variedades, limpeza e separação do excesso de pedúnculos e sementes. Um mínimo de 5% de sementes é considerado essencial para que a moagem seja realizada, quantidade esta normalmente adicionada na ocasião do processo. Como a granulometria do produto moído influencia a extração, recomenda-se tamanhos de partículas entre 350 e 500 micra (GOVINDARAJAN, 1986; SALMERON e ROMOJARO, 1975).

Segundo SZABO (1970), para extração de oleoresina de páprica o solvente (ou mistura de solventes) ideal pode ser escolhido de acordo com a seletividade do solvente, ou segundo a densidade do mesmo, critério este importante e prático na planta de processamento. Ao se utilizar o critério de seletividade do solvente, teríamos dois grupos: solventes imiscíveis em água (dicloroetileno, hexano) e solventes miscíveis em água (acetona, álcoois). Solventes apolares são preferenciais quando se deseja um produto lipossolúvel e solventes polares para produtos hidromiscíveis ou dispersíveis em água. Na década de 50, a Hungria iniciou a extração de oleoresina de páprica e “red pepper” (pimenta vermelha) a partir de resíduos destas matérias-primas, inicialmente com tricloroetileno e, a seguir, com dicloroetileno com baixo ponto de ebulição. Tendo em vista a baixa qualidade do produto, atribuída principalmente ao tipo de matéria-prima utilizada para a extração, este não foi aceito para exportação. Posteriormente, ao utilizarem páprica como matéria-prima para extração, o produto obtido apresentou coloração adequada, mas a produção não foi considerada economicamente viável. Nos anos 70 a Hungria produzia pequenos volumes de oleoresina de páprica extraídos com tricloroetileno. Com o crescimento do mercado, foram iniciados testes com um extrator contínuo em “U”, porém não se mostrou eficiente. Com a aquisição de um modelo contínuo da França foram realizados estudos utilizando-se acetona, cuja eficiência foi de 96% e dicloroetileno com eficiência de 92%, com os rendimentos em massa variando de 4 a 8%, sendo que os rendimentos observados nas extrações com acetona foram superiores. Este pesquisador relata, ainda, que nesta época estes eram os solventes mais comumente utilizados para a extração de oleoresina de páprica.

Em estudo realizado por TANDON et al. (1964) foram testados diferentes solventes para a extração de oleoresina de páprica por percolação, tendo como matéria-prima apenas o pericarpo desidratado, cujo teor de pigmentos é da ordem de 95%. Os solventes utilizados para a extração foram: éter etílico, acetona, hexano, clorofórmio e álcool etílico. Em relação à extração de pigmentos, a acetona mostrou 67,7% de eficiência, seguida pelo éter etílico (66,5%) e o clorofórmio (61,1%). O rendimento, em

massa, do extrato foi de 17,46% com álcool, 16,41% com éter, 15,6% com acetona, 15,04% com hexano e 16,36% com clorofórmio. Éter etílico mostrou-se o mais eficiente na extração de capsaicina. Os autores concluíram, ainda, que o uso somente do pericarpo é mais interessante porque contém apenas 7,7% de óleo, o que faz com que a separação do óleo no extrato, durante a obtenção da oleoresina pura, seja minimizada.

FRISINA (1967), em uma patente sobre formas de obtenção de emulsões coloridas a partir de pigmentos naturais, descreve o método para a obtenção de uma emulsão a partir de oleoresina de páprica (1,5 a 3,5%), páprica em pó (4 a 16%), água (55 a 77%), solvente orgânico comestível (15,5 a 31%) preferencialmente glicerina e propileno glicol, além de um agente quelante do tipo EDTA (0,001 a 0,05%). Essa mistura deve ser submetida a altas forças de cisalhamento utilizando-se, por exemplo, um moinho coloidal. Quando o objetivo é produzir uma emulsão rica em pigmentos, é necessário utilizar-se uma oleoresina de páprica rica em pigmentos (valor de cor de cerca de 120.000 CV).

Um estudo realizado por MATHEW et al. (1971) para a obtenção de oleoresina de *Capsicum*, a partir de variedades ricas em capsaicina, utilizando hexano, álcool etílico e dicloroetileno, apresenta os maiores rendimentos em massa e cor quando foi empregado hexano. Por outro lado, a oleoresina extraída com álcool apresentou rendimento em massa ligeiramente inferior e a coloração mais pobre que a anterior, porém o teor de capsaicinóides foi o mais expressivo, quando comparado ao obtido com os demais solventes. Os autores concluem, portanto, que o hexano é um solvente inadequado para a extração de capsaicinóides e o álcool não extrai eficientemente a cor. Ao contrário do que ocorre com pimentão, as pimentas não necessitam de muito tempo de contato para difusão do solvente com o objetivo de se maximizar a extração de sólidos, pois a difusão dos solutos no solvente é rápida.

Uma patente francesa (P.V. nº 1.523.903), de propriedade da empresa japonesa NIPPON SHINYAKU CO. LTD (1967), descreve a extração de oleoresina de páprica a partir de material fresco ou desidratado, utilizando solvente hidrofílico com solubilidade em água entre 20 e 40%, com P.E inferior a 60C. Consideram a principal vantagem do processo a extração dos pigmentos e dos antioxidantes naturais da páprica.

A extração de oleoresina de páprica com solventes orgânicos, em presença de agente antioxidante,  descrita em uma patente de Israel. Após a evaporao do solvente o resíduo  submetido  saponificao em meio alcalino alcoólico. A frao insaponificável  separada da soluço alcoólica, a partir da qual recupera-se a oleoresina (PLANTEX Ltd., 1971).

Patente francesa (DUFOR, 1973) descreve a extração de oleoresinas de diferentes especiarias, dentre elas capsicum, com misturas de solventes hidrofóbicos e hidrofílicos com baixo ponto de ebulio (metanol, etanol, acetona, hidrocarbonetos e solventes clorados). As especiarias devem estar parcialmente desidratadas, na forma de p fino. A extração  realizada  temperatura ambiente utilizando duas vezes a quantidade de solventes, com ponto de ebulio de 42C. Após a filtrao o extrato  submetido  lavagem, com 10% de seu volume de água e, a seguir, remove-se o solvente por destilao e os eventuais resíduos são eliminados com nova lavagem com gua.

SALMERON e ROMOJARO (1975) descrevem estudo sobre otimizao da produo de oleoresina de páprica em escala industrial. Concluem que a extração contínua com diclorometano ou dicloroetileno, seguida de purificao por lavagens com soluço de ácido acético a 10%, apresenta os melhores rendimentos de extração. Consideram ainda tais solventes como ideais, tendo em vista a facilidade de sua remoo.

RAJAMARAN et al. (1981) realizaram extração de oleoresina de gengibre, cúrcuma e pimenta vermelha e pimenta, com diferentes solventes orgânicos, por percolao a frio,

com o objetivo de avaliar o desempenho do acetato de etila, tendo em vista os altos teores residuais permitidos (até 250 ppm) e a facilidade de recuperação. Em relação à pimenta vermelha, concluíram que o rendimento de extração foi: acetato de etila > acetona > dicloroetano. Em relação à coloração das oleoresinas obtidas, o melhor solvente foi a acetona, seguida pelo dicloroetano e, finalmente, acetato de etila.

Além dos processos tradicionais de extração, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de se utilizar fluidos supercríticos na extração de oleoresina de páprica (CONEN e HAGEN, 1983). Apesar da alta qualidade do produto, principalmente pela ausência de solvente residual, o custo do equipamento capaz de operar em altas pressões é elevado, o que ainda inviabiliza seu uso comercial de forma ampla. GALAN e SCHWARTZ (1996) realizaram extração de oleoresina de páprica com CO₂ supercrítico, em dois estágios. No primeiro a pressão aplicada é de 2000 psi e a oleoresina obtida rica em óleo e beta-caroteno; no segundo estágio, utilizando-se pressão de 7000psi, extraem-se principalmente os pigmentos vermelhos.

2.5.2- Classificação de oleoresinas de *Capsicum*

Segundo a EOA (Associação Americana de Óleos Essenciais) as oleoresinas, obtidas a partir de variedades de frutos do gênero *Capsicum*, são assim classificadas (SMITH, 1982):

A) Oleoresina *capsicum* - EOA nº 244

Definição: é o produto obtido por extração com solventes, a partir de frutos maduros e secos de *Capsicum frutescens* L., ou *Capsicum annum* L., removendo-se o solvente posteriormente.

Aparência e odor: é um líquido ligeiramente viscoso, vermelho claro ou escuro com odor característico e sabor bastante pungente.

Unidades Scoville: 480.000 mínimo

Coloração: 4.000 unidades de cor (CV)

Solvente residual na oleoresina: diclorometano, dicloroetileno, tricloroetileno, individualmente ou em conjunto até 30 ppm, acetona até 30 ppm, álcool isopropílico ou álcool metílico até 50 ppm e hexano até 25 ppm.

Solubilidade:

-álcool: parcialmente solúvel, com separação do óleo ou formação de sedimento.

- benzoato de benzila: solúvel em qualquer concentração

-óleos fixos: solúvel em qualquer concentração na maioria dos óleos fixos

-Glicerina, óleos minerais, propileno glicol: insolúvel.

B) Oleoresina de pimentão vermelho (red pepper) - EOA nº245

Definição: é o produto obtido por extração com solventes, a partir de frutos secos da espécie *Capsicum annum* L. ou da variedade híbrida conhecida como Louisiana Sport, removendo-se o solvente posteriormente.

Aparência e odor: é um líquido vermelho escuro com odor característico e sabor pungente.

Unidades Scoville: 240.000 mínimo

Solvente residual na oleoresina: idem à oleoresina de capsicum (EOA nº 244)

Solubilidade: idem à oleoresina de capsicum (EOA nº 244)

C) Oleoresina de páprica

Definição: é o produto obtido por extração com solventes, a partir do pericarpo de frutos da espécie *Capsicum annum* L., removendo-se o solvente posteriormente. A oleoresina de páprica é avaliada exclusivamente por sua coloração, que pode variar de 40.000 a 100.000 CV para comercialização.

Aparência e odor: é um líquido ligeiramente viscoso de coloração vermelho intensa.

Coloração: 40.000 a 100.000 CV

Solvente residual na oleoresina: idem ao descrito para oleoresina de capsicum (EOA nº 244)

Solubilidade: idem à oleoresina de capsicum (EOA nº 244)

2.6- ESTABILIDADE E APLICAÇÕES

Estudos referentes à estabilidade de oleoresina de páprica são escassos na literatura. Já foram abordados no item 2.4 os fatores que ocasionam a degradação dos pigmentos na páprica. Apesar de não constarem estudos específicos sobre a estabilidade da oleoresina extraída com diferentes solventes, sabe-se que esta dependerá dos pigmentos que a compõem.

Assim como a maioria dos corantes de origem natural, a páprica, cujos pigmentos responsáveis por sua coloração são carotenóides, está sujeita  degradação de cor pelo calor, luz, pH e oxidação enzimática.

A luz provoca descoloração, principalmente quando os pigmentos estão em solução aquosa (bebidas e sucos de fruta), o que também  observado em pigmentos obtidos por síntese BERSET (1990); verificou-se, ainda, que o uso de nitrogênio para acondicionamento de páprica em p pode retardar o efeito da luz, diminuindo a velocidade das reações de fotoxidação, a partir de 200 horas de estocagem (CARNAVALE et al., 1980). Um esquema da oxidação da capsantina  descrito por PHILLIP e FRANCIS (1971), que neste estudo concluem que a presença de carotenóides muito instáveis (ex: beta-caroteno) na páprica, bem como os altos teores de ácidos graxos insaturados, altamente susceptíveis  oxidação, têm uma participação na degradação da capsantina; por outro lado, a presença de capsantina na forma éster a torna resistente  oxidação.

RAMAKRISHNAN e FRANCIS (1980) demonstraram que existe uma correlação inversa entre a polaridade relativa das moléculas de carotenóides e a sensibilidade dos mesmos  oxidação. Indicam estes pesquisadores que o anel beta-ionona não substituído  o primeiro local de ataque do oxigênio. Desta forma, o beta-caroteno que possui dois anéis  mais susceptível  oxidação que outros carotenóides. Por outro lado, quando o anel beta-ionona está ausente, ou substituído na posição 3 ou 4, ou ainda, quando existem substituições duplas em 3 e 3' ou 4 e 4', a molécula  menos

sensível à oxidação. Isto pode ser comprovado para os pigmentos: beta-caroteno, beta-apo-carotenal, criptoxantina e cantaxantina. Em se tratando de capsorubina e capsantina, e sendo a segunda mais polar, observa-se que houve inversão, ou seja, a capsantina é mais instável à oxidação que a capsorubina, fazendo com que a estabilidade à oxidação não possa, portanto, ser explicada pela polaridade, nesse caso. Além disso, a zeaxantina, menos polar que estas duas xantofilas, também mostrou-se mais estável que as mesmas.

Em relação ao calor, os carotenóides são considerados relativamente estáveis em temperaturas de até 100°C, apresentando apenas um pouco de isomerização de suas moléculas (trans → cis), o que tem um leve efeito batocrômico (BERSET, 1990). BEATUS et al. (1985) observaram que a temperatura acelera a perda de coloração da oleoresina de páprica microencapsulada, pois aumenta a velocidade das reações de oxidação. Para produtos extrusados, em que as temperaturas atingem 155°C, é recomendado o uso de antioxidantes resistentes a altas temperaturas.

MAGA e KIM, (1990) estudaram o efeito da extrusão em duas temperatura (125 e 155°C) na coloração de uma mistura de farinha de arroz com 17% de umidade, à qual foram adicionados diferentes corantes naturais (urucum, beterraba, páprica e cúcuma). A intensidade de coloração foi avaliada através de colorimetria (Hunter), espectrofotometria (320 a 620nm) e cromatografia em camada delgada. No caso específico da oleoresina de páprica, com 40000 CV, esta foi utilizada na forma lipossolúvel. Estes pesquisadores observaram que a páprica apresentou-se relativamente estável a 125°C, uma vez que foram detectados dois produtos de degradação, os quais perfaziam 8% do total. Por outro lado, na temperatura de 155°C, estes mesmos produtos de degradação atingiram 16% do total. Concluem, portanto, que a estabilidade foi de 92% a 125°C e de 84% a 155°C, inferior aos demais corantes avaliados, exceto a beterraba, que se mostrou a mais instável.

Em um estudo sobre a termodegradação dos carotenóides de pimentão em temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100°C na ausência de luz, realizado por PÉREZ GÁLVEZ e GARRIDO FERNÁNDEZ (1997), os autores concluem que em temperaturas na faixa de 30 a 60°C predomina a isomerização (trans-cis), a partir de 70°C ocorre um nítido processo de degradação oxidativa. O comportamento varia para os diferentes pigmentos carotenóides do pimentão. Considerando-se a capsantina, a zeaxantina e a beta-criptoxantina, com seus respectivos isômeros, foi observado que suas respectivas concentrações se mantêm em temperaturas de até 50°C e depois começam a diminuir. Por outro lado, o beta-caroteno e seus isômeros apresentaram diminuição da concentração desde 30°C, bem como o 5,6 epóxido de capsantina e a capsoluteína, em diferentes taxas.

O pH do meio exerce influência na coloração das soluções, provocando modificações estruturais dos pigmentos. De forma geral, os corantes naturais hidrossolúveis são mais estáveis em meios ligeiramente acidificados (3,5 a 5,0). (BERSET, 1994).

Estudos de estabilidade de cor da páprica, cujos pigmentos são compostos de cerca de 35% de capsantina, revelam que esses pigmentos são estáveis em meios ácidos ou fracamente alcalinos; a resistência ao calor é maior em meio ácido e os pigmentos não são influenciados pelo teor de açúcar, amino ácidos, amido ou cloreto de sódio presentes no meio. São relativamente estáveis à luz e a estabilidade pode ser aumentada pela adição de ácido ascórbico. Os pigmentos apresentam, entretanto, susceptibilidade a íons metálicos. (IKAWA, 1972).

GOVINDARAJAN (1986) relata que, apesar das oleoresinas serem constituídas principalmente de lipídios, apresentam alta estabilidade oxidativa, se comparadas à especiaria, provavelmente devido à alta concentração de antioxidantes naturais. Apesar disso, como medida de segurança, geralmente adicionam-se antioxidantes às oleoresinas.

A cinética de reação de degradação de carotenóides tem sido bastante estudada para beta-caroteno (CHOU e BREENE, 1972; PESEK e WARTHESEN, 1989; PESEK e WARTHESEN, 1990; GOLDMAN et al, 1983; PESEK et al, 1990) tendo em vista sua importância, principalmente a atividade pró-vitáminica A, entre outras. Os estudos com outros pigmentos são menos frequentes e não há uniformidade nos resultados, principalmente em relação ao modelo cinético que melhor descreva a reação de degradação de carotenóides. PHILIP e FRANCIS (1971), avaliando a capsantina não observaram um período de indução na reação de degradação, o que indica ausência de autooxidação, sendo o consumo de oxigênio ajustado a um modelo cinético de ordem zero. Por sua vez, KANNER et al (1978), utilizando um modelo de oleoresina em celulose observaram um período de indução, variando de 6,5 a 12 dias na presença de luz, dependendo da atividade de água, após o qual iniciou-se uma rápida oxidação. MINGUEZ-MOSQUERA e JAREN-GALAN (1995), ao avaliarem a cinética de degradação da coloração em beta-caroteno, capsantina diesterificada e capsantina em diferentes temperaturas (15, 25, 35 e 45°C), meios (água, etanol e ciclohexano) e incidência de luz, observaram que as reações em meio anidro seguem a ordem zero e em meio aquoso são de primeira ordem; a velocidade de ambas reações é acelerada pela luz e pela temperatura. Esses pesquisadores relataram ainda que, em meio aquoso a capsantina de esterificada apresenta maior estabilidade que a diesterificada, o contrário ocorre em meio apolar (ciclohexano), porém em etanol as duas formas apresentam a mesma estabilidade.

Embora os carotenóides sejam lipossolúveis, é possível torná-los dispersíveis em água. O uso de agentes emulsificantes permite estabilizar tais pigmentos lipossolúveis em soluções aquosas. BEATUS et al. (1985) testaram diferentes emulsificantes para dispersar oleoresina de páprica, com o objetivo de submetê-la à secagem em "spray dryer" visando obtê-la na forma microencapsulada. Neste estudo indicam a combinação de lecitina com Tween 80, com balanço hidrofílico lipofílico (HBL) de 13,4, como sendo a ideal para a obtenção de oleoresina dispersível em água.

Inúmeras são as aplicações de oleoresina de páprica. Uma oleoresina com coloração de 40.000 CV (unidades de cor) substitui, em 10 vezes, a quantidade do produto “in natura” desidratado (GOVINDARAJAN, 1986).

A oleoresina de páprica é utilizada como corante em inúmeros produtos alimentícios, bebidas não alcoólicas (1,0-25ppm), sorvetes (1,0ppm), doces (0,50ppm), produtos panificados (1,2 ppm), condimentos e molhos (100ppm) e produtos cárneos (96ppm) (FENAROLI, 1971). Emulsões estabilizadas de oleoresina de páprica, submetidas ou não a microencapsulação via secagem em “spray dryer” são comercializadas para uso em sopas, molhos e produtos cárneos (ANDRES, 1981; DZIEZAK, 1988; MANHEIMER, 1989). Utiliza-se ainda oleoresina de páprica em rações para aves, principalmente galinhas poedeiras, pois contribui para a coloração da gema e para estabilidade da gema durante a secagem em “spray dryer”, principalmente em relação à oxidação do colesterol (SHU-MEI-LAI et al., 1996).

2.6.1- Aspectos de legislação

A páprica e a oleoresina de páprica estão incluídas na lista de aditivos isentos de certificação pelo FDA (Food and Drug Administration) nos Estados Unidos para uso em alimentos como corante, porém o uso destes aditivos não é permitido para cosméticos e medicamentos naquele país (HALLAGAN;ALLEN e BORZELLECA, 1995).

Os limites de aplicação de páprica e de oleoresina de páprica, ambas codificadas como EC160(c), segundo o Codex Alimentarius, são de 300 mg/kg em pepinos na forma de picles e sem limite nos demais produtos alimentícios, sendo o uso desses aditivos limitado pelas boas práticas de manufatura (GMP). Não existe IDA (ingestão diária permitida) para oleoresina de páprica (HALLAGAN;ALLEN e BORZELLECA, 1995). Para os extratos de condimentos o teor não deve exceder 2% em peso (FAO/WHO, 1984).

Na legislação brasileira (Resolução nº 04 de 24 /11/1988) considera-se corante orgânico natural, na lista de aditivos intencionais, os carotenóides capsantina e capsorubina, com uso limitado pela boa tecnologia de fabricação, ou seja sem limite específico (BRASIL, 1988). Na lista harmonizada de corantes, apresentada na Resolução nº14 de 1993 do grupo Mercosul (MERCOSUR/GMC, 1993), estão incluídos os mesmos carotenóides acima mencionados, sem limite de aplicação. Na Resolução nº22 de 1976, elaborada pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA, 1976) do Ministério da Saúde , considera-se oleoresina como o produto obtido mediante extração natural ou provocada de determinadas espécies vegetais, o que inclui estes ingredientes na categoria de produto aromatizante natural, sem limite de adição; a Resolução nº46 de 1993 do grupo Mercosul, define da mesma forma as oleoresinas (MERCOSUR/GMC, 1993).

3- MATERIAL E MÉTODOS

3.1- MATÉRIA-PRIMA

Os testes preliminares foram realizados com as matérias-primas primas cultivadas foram realizados com as variedades de pimentão (*Capsicum annuum* L) MAGDA e NORA. A variedade MAGDA foi cultivada em estufa no Instituto Agronômico de Campinas e a NORA foi cultivada em campo, na Seção de Horticultura da FCAV - UNESP - Campus de Jaboticabal e no CPQBA da Unicamp.

Frutos maduros das variedades utilizadas foram colhidos aleatoriamente, de várias plantas, no mesmo dia, oriundos da mesma semeadura, obedecendo-se ao critério de intensidade de coloração durante a colheita.

Além das variedades NORA e MAGDA, utilizou-se também, no presente estudo, a variedade MAJORCA III, fornecida pela FUCHS Gewürze do Brasil, recebida já desidratada, em flocos.

3.2- PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA

Os frutos das variedades MAGDA e NORA foram colhidos quando totalmente maduros, uma vez que a indústria só utiliza frutos completamente vermelhos, sendo as partes verdes, quando existentes, descartadas e consideradas perdas.

Os frutos, ao chegar ao laboratório, foram lavados retirando-se, a seguir, sementes, pedúnculos, placenta e partes escuras e verdes da polpa.

Das amostras da variedade MAJORCA III, foram retirados pedúnculos e separadas as sementes antes da moagem.

3.3- AMOSTRAGEM

Os frutos das variedades NORA e MAGDA, preparados de acordo com o item 3.2, foram picados, misturados e subdivididos em duas amostras.

Uma das amostras foi utilizada para a determinação, no produto fresco, da intensidade de coloração inicial, produtos voláteis (água e óleos voláteis), cujas operações serão descritas adiante .

A segunda amostra foi utilizada para a desidratação do produto e determinações de intensidade de coloração e teor de óleo do produto seco.

3.4- ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA FRESCA

3.4.1- Determinação da coloração inicial

Foram cortadas amostras em fatias de aproximadamente 1 a 2 cm de espessura, perfazendo 10g de material limpo. Triturou-se em homogeneizador durante 3 minutos, utilizando-se 100ml de acetona PA. O extrato obtido foi filtrado em lã de vidro e esta lavada com 20mL de acetona. Tomou-se 20 mL do filtrado e centrifugou-se a 3000rpm por 10 minutos. Diluiu-se 1 ml do sobrenadante em 10 mL de acetona. A absorbância foi lida em 460nm, utilizando-se o solvente como branco.

Os resultados foram comparados, tendo-se em vista que, quanto maior a absorbância, maior a intensidade de coloração.

3.4.2- Determinação de umidade do fruto

Foram utilizadas 3 amostras de 10g de material para cada variedade e o método utilizado foi o de secagem em estufa a 75°C até que a diferença de pesagens fosse inferior a 1%, como descrito por STRINGHETA (1978).

Com o teor de umidade do produto fresco determinado, expressou-se o peso da amostra fresca usada para as determinações de coloração , em base seca, com a

finalidade de relacionar igualmente o peso seco do produto fresco com o peso seco do produto desidratado (cuja umidade também foi determinada), para expressar os efeitos da desidratação na matéria-prima utilizada.

3.5- SECAGEM DA MATÉRIA-PRIMA

O estudo de secagem foi realizado com as variedades NORA e MAGDA.

As amostras destinadas à desidratação foram colocadas em estufa com circulação forçada de ar. As temperaturas de secagem foram de 50°C, 60°C e 70°C.

A secagem foi realizada com o produto cortado em fatias com cerca de 2 cm. O ponto final de secagem foi quando o produto atingiu cerca de 8% de umidade (base úmida), como recomenda a literatura para a páprica destinada à produção de oleoresina (LEASE e LEASE, 1962).

3.5.1-Moagem

Os produtos submetidos a secagem foram submetidos a moagem em moinho de martelos marca TIGRE modelo CV-2 e submetidos a peneiragem em GRANUTEST, utilizou-se o material retido em peneira de 35 “mesh” e fundo.

Para as amostras da variedade MAJORCA III a moagem foi realizada em moinho de rolo, após separação das sementes e pedúculo, sendo utilizado o material retido no fundo, “mesh” 28 e “mesh” 32, a outra peneira utilizada era “mesh” 16.

3.6- ANÁLISE DO PRODUTO SECO

3.6.1- Determinação de umidade

A umidade, como descrito no item 3.4.2, foi previamente determinada para cada variedade; além disso, para o produto desidratado, utilizou-se também o método de destilação com tolueno, como recomenda a AOAC no método nº 30.005 (AOAC, 1984),

uma vez que o método de secagem em estufa considera como umidade a água e os compostos voláteis.

3.6.2- Determinação de cinzas

Foi realizada pelo método nº 30.006 da AOAC (1984).

3.6.3- Determinação do teor de óleo

O teor de óleo do produto seco foi determinado pelo método Soxhlet (A.O.C.S, 1974), com três repetições para cada variedade.

Foram pesados entre 5 e 10g de material, colocado em cartucho de extração, fechado com algodão desengordurado e levado à estufa a 105°C durante uma hora.

O cartucho com amostra foi esfriado em dessecador e, a seguir, acoplado ao Soxhlet, usando como solvente: éter de petróleo (p.f. 40/60°C). O solvente foi colocado em um balão previamente aquecido e esfriado em dessecador, com peso conhecido e acoplado ao conjunto em contato com a fonte de aquecimento, durante 10 horas.

Após, o solvente do balão foi evaporado em banho maria e aquecido em estufa a 105°C, durante 20 minutos, seguido de esfriamento em dessecador, para ser posteriormente pesado.

3.6.4- Determinação da coloração

3.6.4.1- Método A.O.A.C.

O processo foi praticamente o mesmo usado para o produto fresco, descrito no item 3.4.1, diferindo apenas na quantidade utilizada, em função do peso seco, permitindo o estudo do efeito da secagem.

Determinou-se, ainda, a coloração pelo método nºs 30.003/30.004 descrito pela AOAC (1984). Este consiste em se fazer uma solução a 0,1% de páprica moída (40 "mesh")

em acetona. Essa solução é usada para medir a absorvância em 460nm e utilizada para quantificar a intensidade de coloração da páprica em unidades ASTA (American Spice Trade Association). O cálculo do valor da cor é feito segundo a fórmula:

$$\text{Valor de Cor} = \frac{\text{A do extrato em acetona em 460nm} \times 16,4 \times I_f}{\text{Peso da amostra em gramas}}$$

Onde: $I_f = \frac{\text{A do filtro NBS/SRM 2030 em 465 nm}}{\text{A do filtro NBS/SRM 2030 em 455 nm}}$

A do filtro NBS/SRM 2030 em 455 nm

A – Absorvância

3.6.4.2- Método Húngaro para determinação do teor de pigmentos totais expresso em g de capsantina/ kg de matéria seca

Para amostras de páprica em pó das variedades MAGDA, NORA e MAJORCA III, esta última fornecida pela Fuchs Gewürze do Brasil Ltda utilizou-se este método descrito abaixo para a determinação do teor de pigmentos totais, expresso em g de capsantina/kg de matéria seca.

Cerca de 0,1 g de páprica em pó, com granulometria inferior a 0,63 mm, foi transferida para um erlenmeyer com tampa, ao qual adicionou-se 50 mL de benzeno, agitou-se por 30 min em “shaker”, mantendo-se o frasco coberto com papel alumínio. Após decantação do pó, recolhe-se o extrato e procede-se a mais três reextrações com 10 mL de benzeno. Os extratos são transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com benzeno.

Prepara-se uma solução com 1,35g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,0125 g de dicromato de potássio dissolvidos em 20 mL de ácido sulfúrico 5%. A absorvância desta solução é lida em 477 nm utilizando-se ácido sulfúrico 5% como branco. A absorvância desta solução deveria ser 0,315. Assim, o fator de calibração do aparelho é definido por $f=0,35/e$, onde “e” é a absorvância da solução padrão.

A absorvância do extrato é lida em 477 nm, utilizando-se benzeno como branco.

O teor de pigmentos é calculado segundo a fórmula :

$$F = \frac{e \times f}{1826 \times b \times c}$$

Onde:

F = teor de pigmentos totais em g/kg expressos como capsantina

e = absorvância do extrato diluído, em 477 nm

f = fator de calibração do instrumento e da cubeta

b = peso da amostra de páprica em pó

c = peso seco da amostra de páprica em pó

1826 = coeficiente de extinção molar de uma solução 1% de capsantina (E_{1cm}), em 477 nm

10^5 = fator de conversão para calcular o teor de pigmento/ kg de matéria seca

3.6.4.2- Método Húngaro para determinação do teor de pigmentos vermelhos e teor de pigmentos totais

Determinou-se, ainda, em amostras de páprica em pó da variedades NORA e MAJORCA III, o teor de pigmentos vermelhos e o teor de pigmentos totais, segundo BARANYAI e SZABOLCS (1976). O método consiste em pesar 0,500g de páprica em pó, adicionar-se 100 mL de benzeno, em um frasco com tampa e protegido da luz. Procede-se à extração em "shaker" por 30 minutos e espera-se o pó decantar por 5 min. Retiram-se 10 mL e completa-se para 50 mL em balão volumétrico. Deste frasco retiram-se 10 mL e adicionam-se 10 mL de álcool etílico 96%. Esta mistura, após agitação, é dividida em dois tubos com 10 mL cada. Um dos tubos recebe boroidreto de sódio até saturação, deixa-se reagir por 40 min, agitando-se de tempos em tempos. Após, adiciona-se uma pastilha de 0,2g de hidróxido de sódio, a solução torna-se amarela e faz-se a leitura em 455 nm. A densidade óptica da solução sem tratamento é lida em 510 nm. O teor de carotenóides totais e de pigmentos vermelhos é calculado segundo a equação:

$$\text{Carotenóides vermelhos (mg/g)} = \frac{A_{510} \times 1,07 \times 10^3 \times 586 \times D \times 2}{85.000 \times 10} - 1,5 A_{510} \times D$$

Onde:

A_{510} = Absorbância medida em 510 nm, conforme descrição anterior

1,07 = fator de correção para a absorção dos pigmentos em 510 nm

586 = peso molecular médio assumido para uma composição de pigmentos vermelhos com 90% de capsantina e 10% de capsorubina

85.000 = absorção molar do componente principal (capsantina)

D = fator de diluição

$$\text{Carotenóides totais (mg/g)} = \frac{A_{510} \times 10^3 \times 575 \times D \times 2}{110.000 \times 10} - A_{455} \times D$$

Onde:

A_{455} = medida de absorbância de uma solução reduzida em 455 nm

575 = peso molecular médio de uma mistura de carotenóides

110.000 = absorção molar de mistura de carotenóides com 50% de capsantina, 10% de capsorubina, 10% de beta caroteno e 10% zeaxantina e 10% de luteína e criptoxantina

3.7- SOLVENTES

Os solventes utilizados foram grau PA.

3.8- EXTRAÇÃO DA OLEORESINA

Foram realizadas extrações com a variedade MAJORCA III, a quente e em temperatura ambiente com agitação. As extrações a quente foram feitas sob refluxo e utilizando-se o extrator de Soxhlet. Alguns extratos foram submetidos a tentativas de purificação.

Trabalhou-se em laboratório sem incidência direta de luz solar, em ambiente de luz indireta. Os diferentes frascos de manipulação foram protegidos com folhas de papel alumínio.

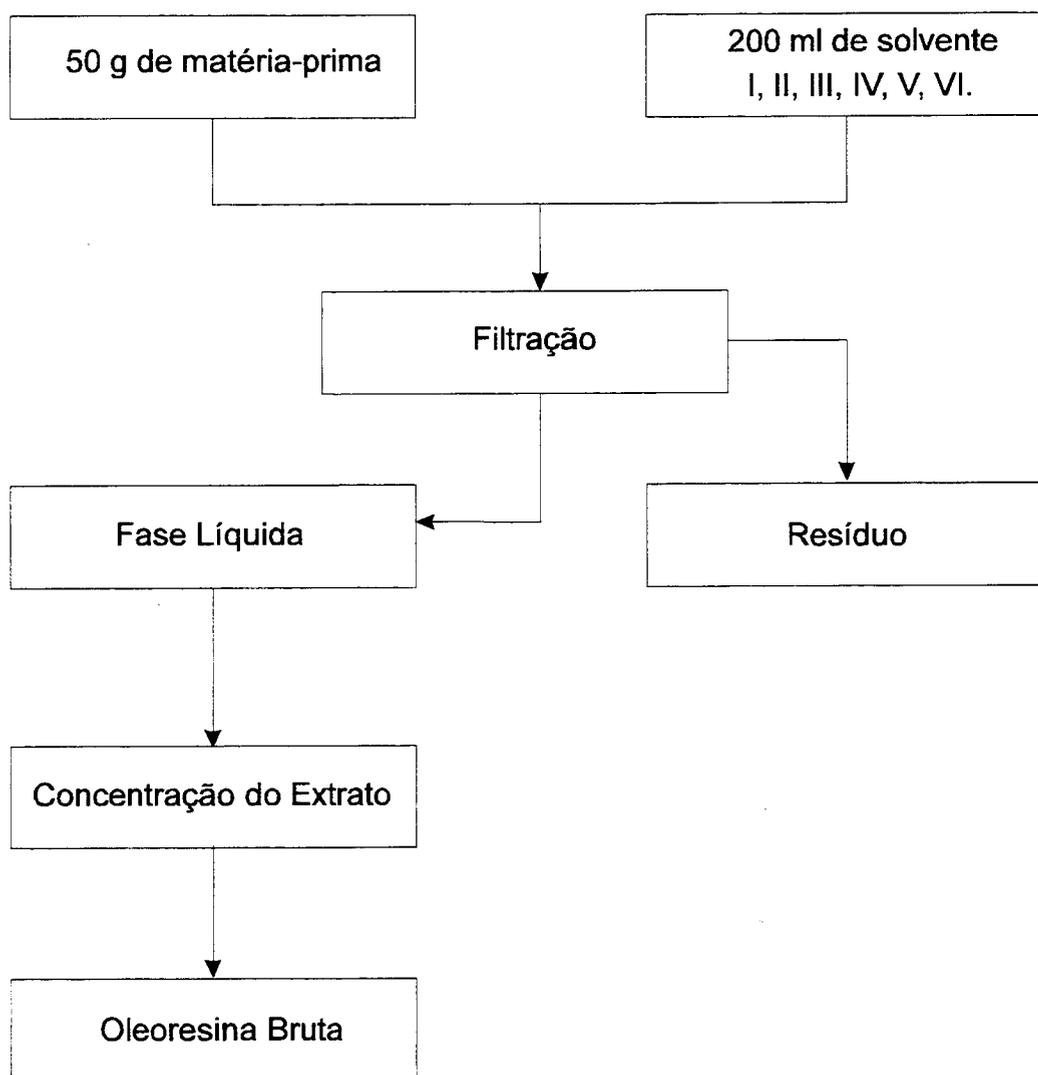
3.8.1- Extração a quente sob refluxo

Nestas extrações utilizaram-se 50g de matéria-prima e 400 mL de solvente (relação pó:solvente de 1:8 p/v). O período de extração foi de duas horas, sendo o solvente adicionado em duas etapas, conforme esquema da Figura 1. Para evaporação dos solventes (ou concentração dos extratos) utilizou-se um evaporador rotativo acoplado a um banho maria, a 40-45°C.

As temperaturas para extração foram aquelas correspondentes às do ponto de ebulição dos solventes e/ou sistemas de solventes utilizados. Os solventes e/ou sistemas de solventes utilizados nas extrações sob refluxo foram: acetona, etanol, etanol/hexano 1:4(21:79), diclorometano, acetato de etila e acetona/hexano 1:1.

3.8.2- Extração a quente em extrator de Soxhlet

Utilizaram-se, neste método de extração, 10g de matéria-prima e cerca de 300 mL de solvente, durante 7 horas. Os solventes utilizados foram acetona e hexano puros, bem como o sistema etanol/hexano 1:4(21:79).



Sistemas de solventes

- I Acetona
- II Etanol
- III Hexano/Etanol 79:21
- IV Diclorometano
- V Acetato de etila
- VI Acetona/hexano 1:1

Figura 1- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica por refluxo

3.8.3- Extração com agitação

3.8.3.1- À temperatura ambiente

Nas extrações com agitação, 100g de matéria-prima foram submetidas à extração com acetona, hexano e etanol, puros e em misturas. O solvente foi adicionado em duas etapas, conforme representação esquemática nas Figuras 2, 3, 4, e 5. O tempo total de extração foi de quatro horas. As misturas de solventes utilizadas foram: acetona/hexano 1:3, acetona/hexano 2:3, hexano/etanol 6:1, hexano/etanol 4:1, hexano/etanol 3:1, hexano/acetona/álcool isopropílico 3:1:1 e hexano/acetona/álcool isopropílico 3:2:1. Extraiu-se, ainda, com acetona, hexano e etanol puros.

3.8.3.2- A 45°C

Selecionaram-se as extrações com hexano e etanol puros, hexano/acetona 3:2, hexano/etanol 4:1, hexano/acetona/álcool isopropílico 3:1:1 e hexano/acetona/álcool isopropílico 3:2:1, para serem realizadas com aquecimento a 45°C, temperatura esta bem inferior ao ponto de ebulição dos solventes e/ou misturas de solventes.

3.9- Processos de purificação

Algumas oleoresinas foram submetidas a tentativas de limpeza, conforme constam dos Figuras (4, 5, 6). Para tanto utilizou-se “winterização” dos extratos submetidos à evaporação parcial dos solventes (Figura 4), lavagem dos extratos com solução de ácido acético 1% (Figura 5) e lavagem com 2 vezes o volume de extrato com uma solução aquosa de NaCl a 10% e filtração em sulfato de sódio (Figura 6). O extrato foi posteriormente submetido à evaporação em evaporador rotativo acoplado a um banho maria a 45°C.

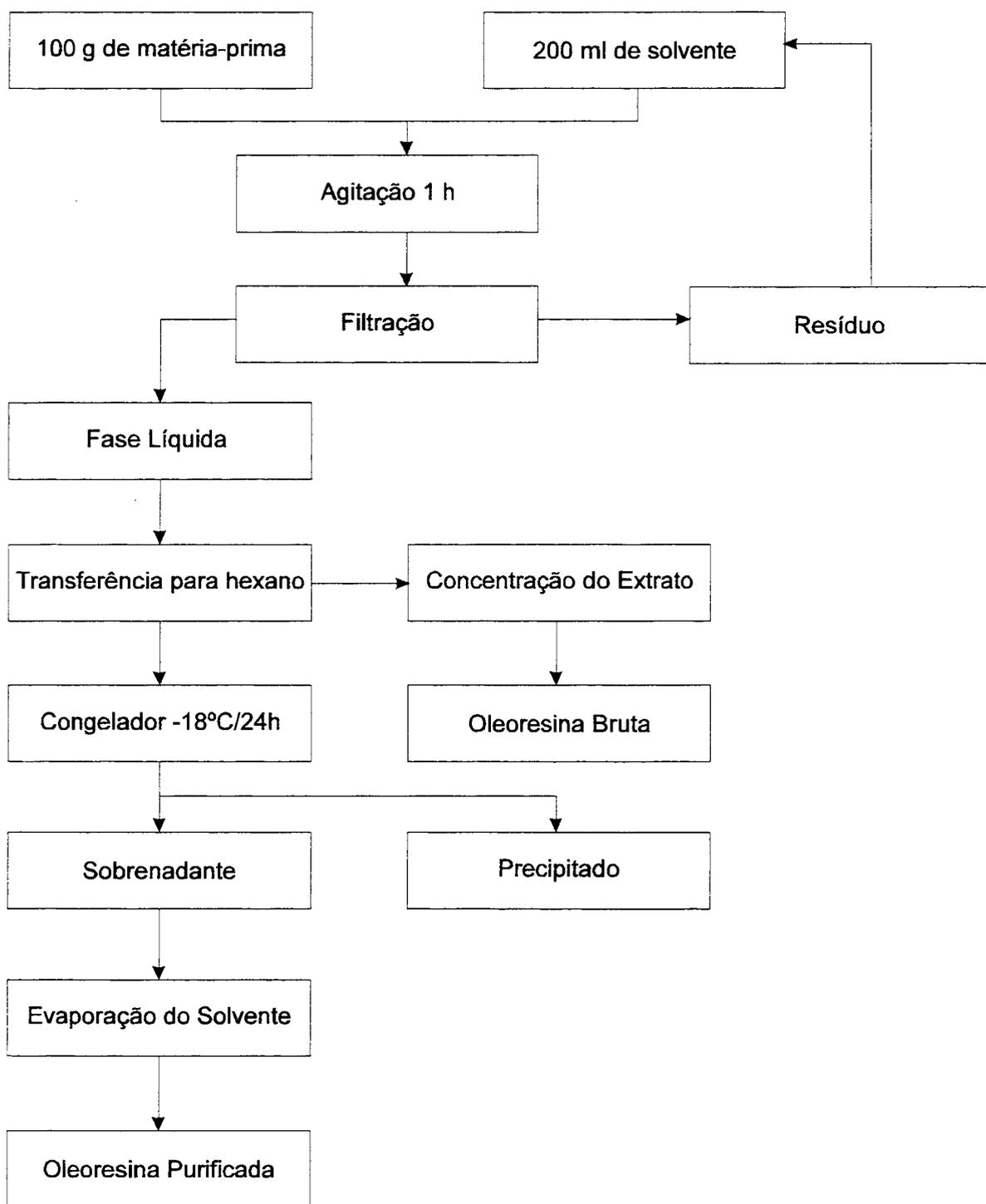


Figura 2- Representação esquemática da extração de oleoresina de paprica em temperatura ambiente com acetona.

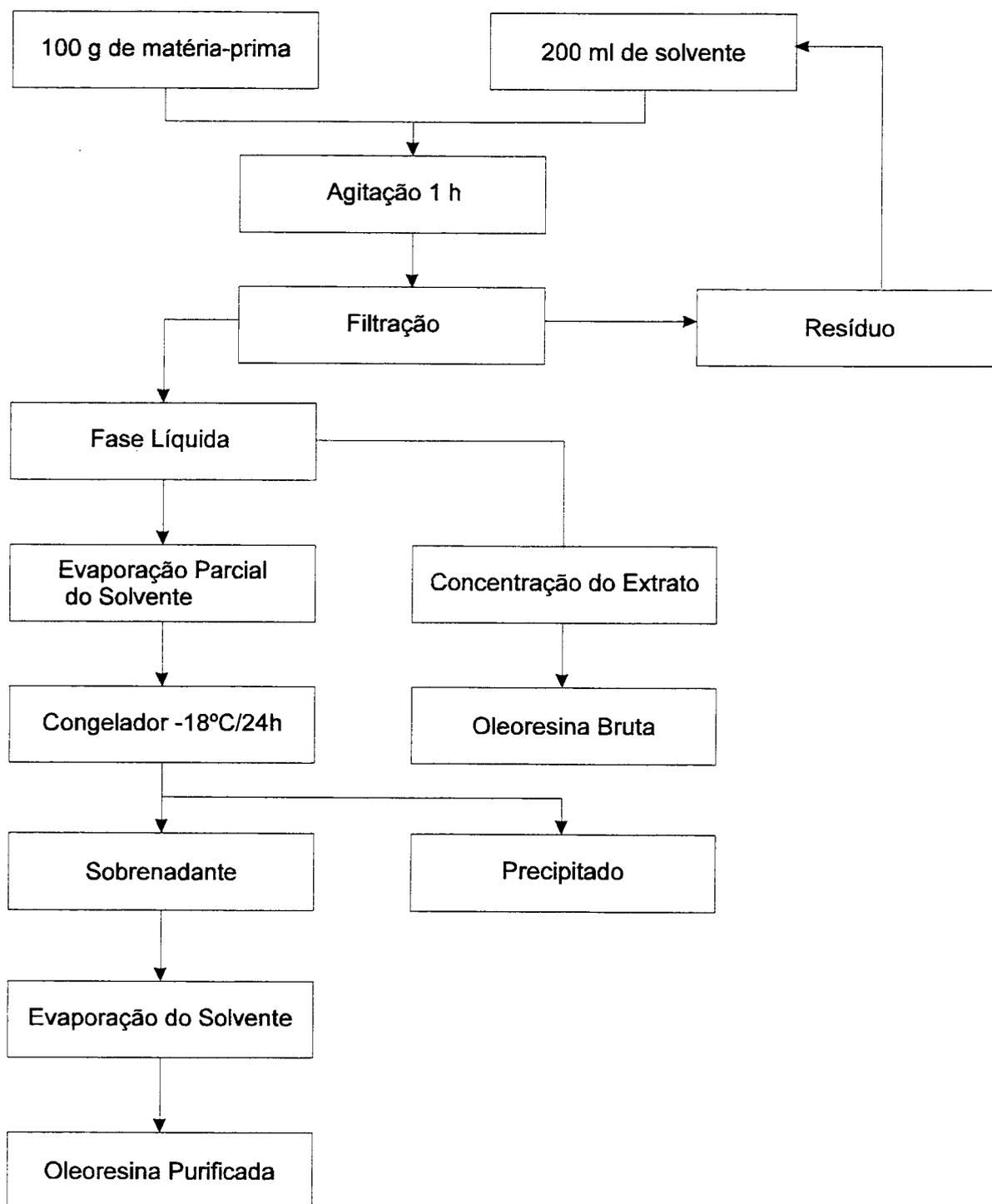


Figura 3- Representação da extração de oleoresina de páprica em temperatura ambiente com hexano.

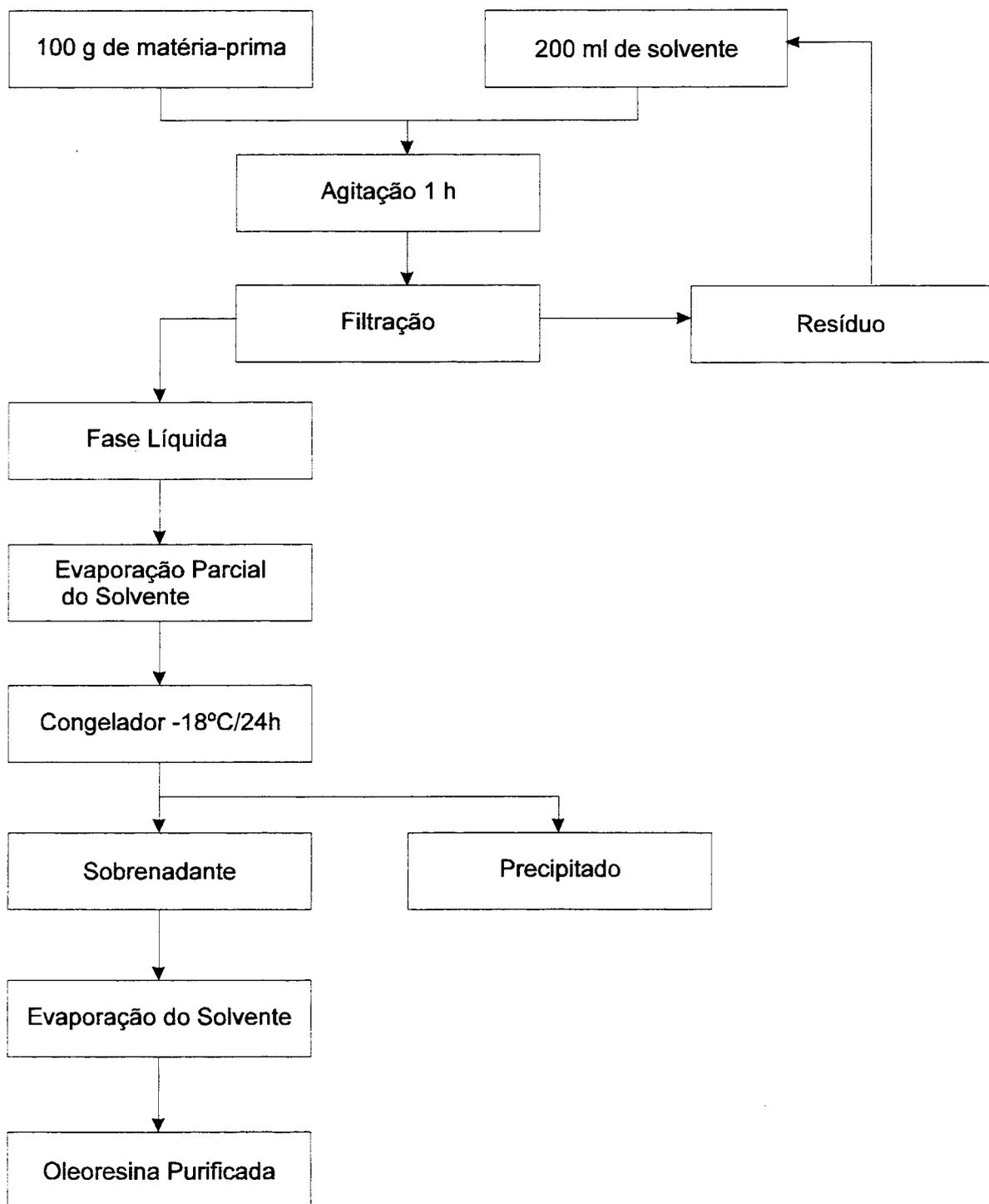


Figura 4- Representação esquemática da extração de oleoresina de paprica em temperatura ambiente com hexano/acetona 3:2.

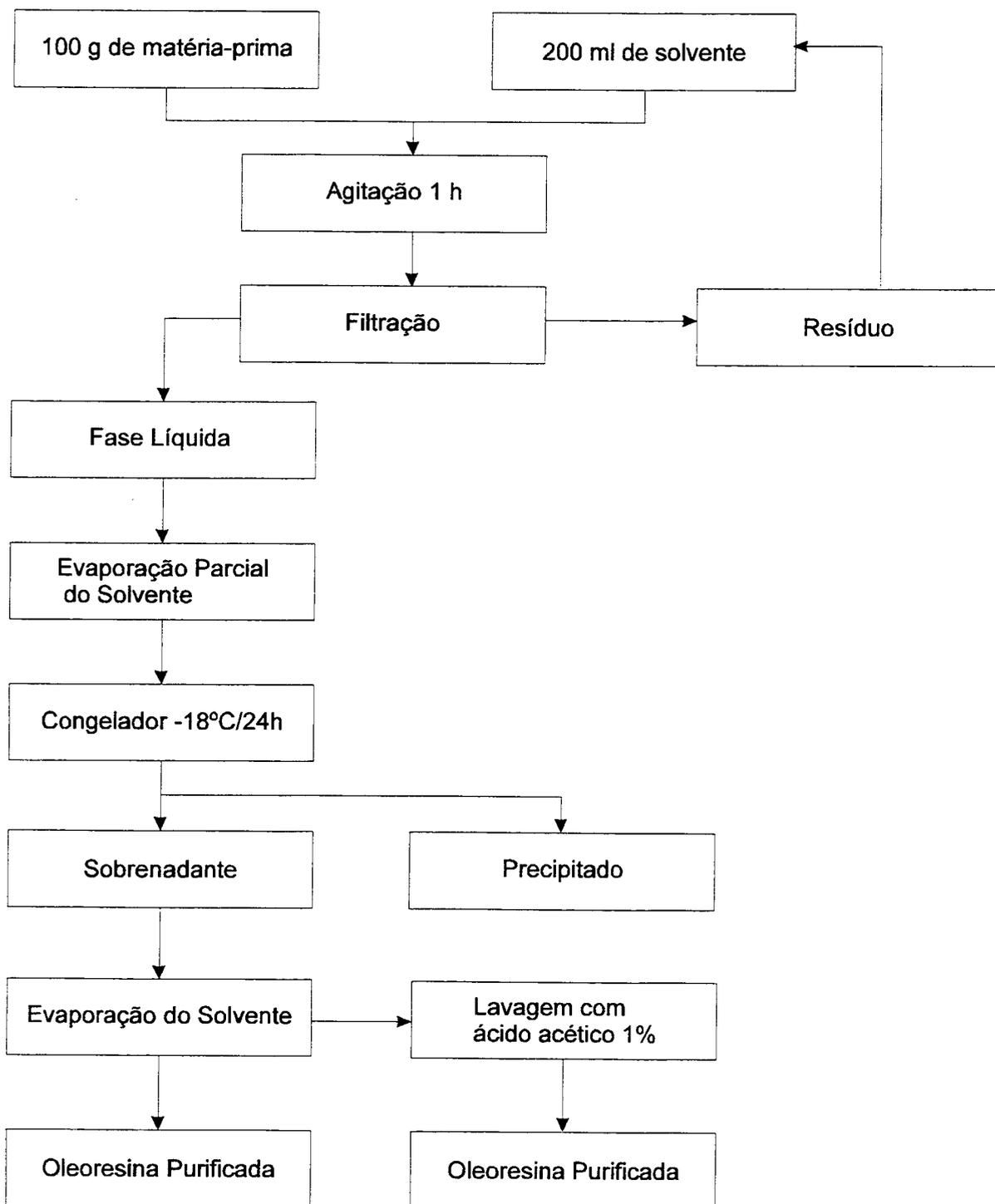
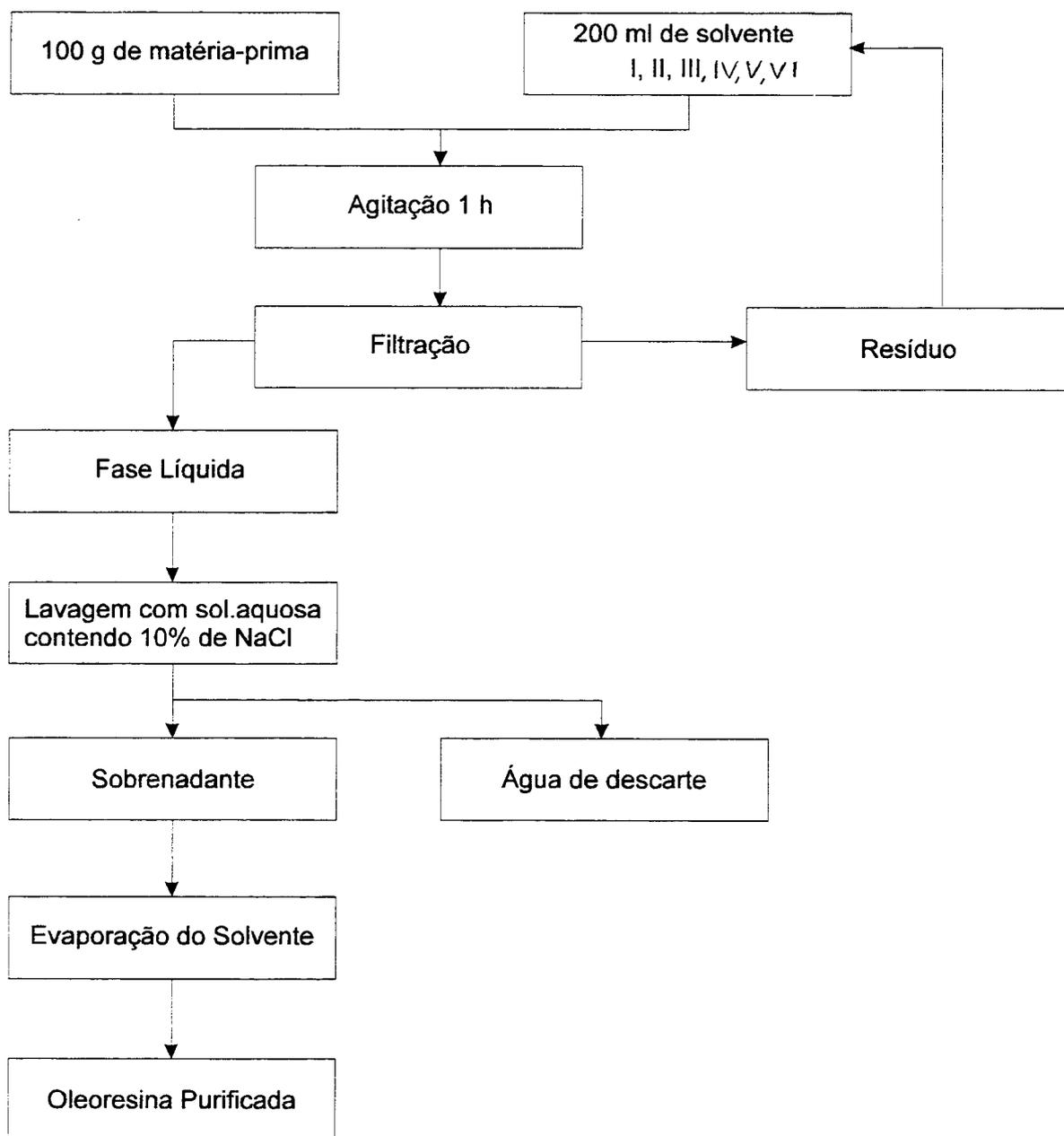


Figura 5- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica em temperatura ambiente com hexano/acetona 3:1 com lavagem com ácido acético 1%.



Sistemas de solventes

- | | | | |
|-----|--|----|--------------------|
| I | Hexano | IV | Etanol |
| II | Hexano/acetona/álcool isopropílico 3:1:1 | V | Hexano/acetona 3:2 |
| III | Hexano/acetona/álcool isopropílico 3:2:1 | VI | Hexano/etano 4:1 |

Figura 6- Representação esquemática da extração de oleoresina de páprica em temperatura ambiente e a quente com solvente, com etapa de lavagem do extrato com soluço aquosa de NaCl 10%.

3.10- AVALIAÇÃO DAS OLEORESINAS

3.10.1- Determinação da coloração

Determinou-se a coloração das oleoresinas obtidas, segundo os métodos 30.003 e 30.004, descritos pela AOAC (1984). O método consiste em fazer a leitura da absorbância em 460nm de uma solução a 0,01% de oleoresina em acetona, utilizando-se acetona como branco. A intensidade de coloração pode ser medida em unidades ASTA (American Spice Trade Association) ou em CV (Colour Value), esta utilizada pela EOA (Fragrance Materials Association). As fórmulas aplicadas nos cálculos para a determinação de cor nas diferentes unidades, estão descritas a seguir.

$$\text{ASTA} = \frac{\text{Abs em 460nm} \times 164 \times I_f}{\text{peso da amostra (g)}}$$

$$\text{CV} = \frac{\text{Abs a 460nm} \times 61000 \times I_f}{\text{peso da amostra (g)}}$$

I_f = fator de correção do aparelho, determinado como descrito no item 3.6.4

3.10.2- Determinação do rendimento em massa

Determinou-se o rendimento bruto das oleoresinas obtidas nos diferentes processos de extração, em relação à quantidade de matéria-prima utilizada na extração. A este valor, expresso em porcentagem, denomina-se rendimento em massa.

$$\text{Rendimento em massa(\%)} = \frac{\text{peso da oleoresina}}{\text{peso de páprica (pó) para extração}} \times 100$$

3.10.3- Determinação do rendimento massa X cor

Refere-se ao rendimento em cor da oleoresina obtida e leva em conta a cor da matéria-prima utilizada e o rendimento em massa do processo. Para determinação da cor da matéria-prima e da oleoresina foi aplicado o método nº 30.004 da AOAC (1984), descrito no item 3.9.1, utilizando-se a unidade ASTA para os cálculos.

$$\text{Rendimento Massa X Cor (\%)} = \frac{\text{cor da oleoresina obtida}}{\text{peso do pó para a extração X cor do pó}} \times 100$$

peso da oleoresina obtida

3.11- AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SEMENTES NA PÁPRICA EM PÓ SUBMETIDA À EXTRAÇÃO DE OLEORESINA

A obtenção da oleoresina para este estudo foi realizada por agitação a 45°C com o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1).

O pericarpo e as sementes foram moídos separadamente com uma granulometria de 32 “mesh”.

Foram realizadas extrações com 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60% de sementes. A páprica moída, com diferentes porcentagens de sementes, teve sua coloração determinada em unidades ASTA, pelo método 30.004, descrito pela AOAC (1984).

3.12- AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PROPORÇÕES PÁPRICA EM PÓ: SOLVENTE

Utilizaram-se 50g de páprica em pó e 200 mL do sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), na proporção 1:4. Avaliaram-se ainda as proporções 1:6 e 1:8.

3.13- AVALIAÇÃO DE EXTRAÇÕES SUCESSIVAS

Dos resíduos das extrações 1:3 e 1:4 por agitação a 45°C com o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) durante 2 horas, foram realizadas novas extrações por mais 2 horas. As extrações sucessivas foram realizadas utilizando-se as mesmas proporções das extrações iniciais.

3.14- AVALIAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO

Utilizando-se o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) na proporção 1:8 (pó/solvente), sob agitação a 45°C, foram realizadas extrações nos tempos de 60, 120, 180 e 240 e 360 minutos.

3.15- AVALIAÇÃO DE PIGMENTOS DE OLEORESINAS POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

Oleoresinas extraídas com hexano puro, hexano/acetona/álcool isopropílico (3:1:1) e hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), na proporção pó/solvente de 1:4, por um período de 4 horas, foram submetidas à cromatografia em camada delgada, segundo o método descrito por VINKLER e KISZEL-RITCHER (1972).

Utilizou-se placa de sílica gel com 0,25mm de espessura, previamente ativada em estufa a 130°C por 4 horas. Como fase móvel utilizou-se a mistura de solventes: éter de petróleo/benzeno/acetona/ácido acético glacial (40:10:2:2,5). As soluções de oleoresina aplicadas apresentavam concentração de 10 mg/mL. Como padrão para comparação do perfil cromatográfico foi utilizada uma oleoresina comercial com 100.000 CV, fornecida pela FUCHS do Brasil S/A.

Foi realizada ainda uma cromatografia da oleoresina comercial junto com a oleoresina extraída com o sistema hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), após saponificação com KOH metanólico a 10%, nas mesmas condições acima descritas.

3.16- AVALIAÇÃO DE PIGMENTOS DE OLEORESINAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

Oleoresinas extraídas com hexano puro, hexano/etanol (6:1), hexano/etanol (3:1), hexano/acetona/álcool isopropílico (3:1:1) e hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), na proporção pó/solvente de 1:4, por um período de 4 horas, foram submetidas a CLAE.

As diferentes oleoresinas foram diluídas em acetona, filtradas e a composição em pigmentos comparada à de uma oleoresina comercial, através de CLAE com um detetor de arranjo de diodos e varredura de 300 a 600 nm.

Utilizou-se um cromatógrafo modelo Varian 5000, equipado com um injetor de Rheodyne 7125, manual, com "loop" de 10 µL. A coluna usada foi Merck-Lichrocart-Lichrosphere RP-C18 com 4mm de diâmetro interno por 125mm de comprimento e partículas de 5µm, protegida por uma pré-coluna com o mesmo recheio. A fase móvel utilizada foi uma mistura de metanol e acetona (80:20), em sistema isocrático, com

fluxo de 0,5 mL/min. O detetor utilizado foi um sistema de arranjo de diodos (diode array) marca Shimadzu, modelo SPD-M6A com varredura de 300 a 600 nm. Os dados foram monitorados em sistema ACER modelo 120v.

3.17- AVALIAÇÃO DE OLEORESINAS EM RELAÇÃO À PROPORÇÃO DE PIGMENTOS VERMELHOS NO TOTAL DE PIGMENTOS

O método utilizado para avaliação da proporção de pigmentos vermelhos em relação ao total de pigmentos presentes na oleoresina de páprica é, basicamente, o mesmo descrito no item 3.6.4.2 para páprica em pó, descrito por BARANYAI e SZABOLCS (1976), exceto que para oleoresinas dilui-se diretamente 0,500 g de oleoresina em 50 mL com benzeno, retira-se uma alíquota de 10 mL e dilui-se com álcool etílico 96%, prosseguindo-se, a partir daí, conforme descrito no item 3.6.4.2. As equações utilizadas para o cálculo são as mesmas descritas no item 3.6.4.2. As oleoresinas submetidas a esta avaliação fora aquelas extraídas por agitação a quente com hexano puro, hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) hexano/acetona/álcool isopropílico 3:1:1, hexano/etanol 4:1 e uma amostra de oleoresina comercial.

3.18- OBTENÇÃO DE OLEORESINA HIDROMISCÍVEL

As oleoresinas extraídas com hexano puro e com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), bem como a oleoresina comercial tiveram seu HLB (Balanço hidrofílico lipofílico) determinados, uma vez que este produto não possui o HLB tabelado. Para tanto utilizou-se o manual técnico da ULTRA (1987) e recomendações de RUSIG (1993).

Basicamente o método consiste em se fazer várias emulsões da oleoresina com água, usando uma combinação de emulsionantes com número de HLB conhecido. Inicialmente preparam-se sete combinações de emulsionantes, variando o HLB de 4,3 a 15, utilizando-se éster de sorbitana (SP-80) e polisorbatos (TW -80); as misturas preparadas foram: 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 25/75, 20/80, 10/90, 5/95 e 0/100, respectivamente. A mistura que apresenta a melhor performance (maior estabilidade) e considerada a que tem o HLB

aproximadamente igual ao “HLB requerido” da oleoresina. Uma vez determinado o HLB da oleoresina, prosseguiu-se o estudo, variando-se os emulsionantes, até determinar-se o ideal, que foi o Tween 80.

Para os estudos de estabilidade utilizou-se 0,1g de oleoresina, à qual foi adicionada 3g de Tween 80, completando-se o volume para 100mL com água destilada aquecida a 50°C. Agita-se a mistura por 5 minutos e aguarda-se para verificar se houve ou não separação. Verificou-se ainda a intensidade de coloração da oleoresina hidromiscível com a intensidade de coloração da oleoresina pura, sendo a diferença foi de 1,25% (maior para a oleoresina pura).

3.19- ESTABILIDADE DA OLEORESINA DE PÁPRICA

As oleoresinas extraídas com hexano puro e com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), além da oleoresina de páprica comercial 100.000CV fornecida pela Fuchs Gewürze do Brasil Ltda., foram submetidas a estudos de estabilidade à temperatura, ao pH e à luz.

A oleoresina comercial é padronizada para 100.000CV com óleo de soja e contém alfa-tocoferol adicionado como antioxidante.

As três oleoresinas na forma hidromiscível foram utilizadas nos estudos de estabilidade, exceto para a avaliação da estabilidade ao calor, onde utilizaram-se as oleoresinas diluídas em óleo de soja.

A variação da absorbância em função do tempo de reação foi o parâmetro para medir a estabilidade das diferentes oleoresinas.

Em todos os experimentos as oleoresinas foram diluídas em acetona e a absorbância lida em 460nm, utilizando-se um espectrofotômetro BECKMAN modelo DU-70. A determinação dos espectros das amostras foi feita no intervalo de 300 a 600nm.

3.19.1- Efeito da temperatura

Os testes foram realizados a 50, 75, 100 e 125°C. As temperaturas de 50, 75 e 100°C foram obtidas em banho de água termostaticado marca UNITEMP-FANEM modelo 112/2. A temperatura de 125°C foi obtida em banho de glicerol IKA HEIZBAD HBR-250.

Tubos de ensaio com 5 ml de capacidade e tampa rosqueada, receberam adição de 2 mL de oleoresina de páprica, com índice de cor conhecido, foram vedados com "teflon", para evitar evaporação e perda de líquido.

Após a leitura da absorbância inicial (tempo 0), os tubos contendo oleoresina de páprica foram colocados em banho-maria a 50°C e protegidos da luz.

Para determinar o tempo necessário para que a temperatura se estabilizasse no interior do tubo, um termômetro foi acoplado ao interior do mesmo. Verificou-se que o tempo de equilíbrio foi de 5 minutos, após o que iniciou-se a contagem dos tempos de reação.

Os tubos, em triplicata, foram retirados do banho, nos tempos de 5, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos e colocados em banho de gelo. Foram feitas as leituras de absorbância e a determinação dos espectros de absorção. O mesmo procedimento foi repetido nas temperaturas de 75, 100 e 125°C.

3.19.2- Efeito do pH

Soluções aquosas de oleoresinas de páprica foram diluídas com solução tampão fosfato dissódico/ácido cítrico em faixa de pH de 2,21 a 8,09.

No preparo das soluções de oleoresina, 5 mL de solução de oleoresina com índice de cor conhecido foram diluídas para 25 mL com as respectivas soluções tampões. Foram obtidas soluções com pH 2,21; 3,14; 4,19; 5,19; 6,19; 7,13 e 8,09. Após repouso de uma hora foram realizadas as leituras de absorbância das soluções (tempo 0). As soluções foram estocadas a 7°C e as determinações do espectro de absorção e as leituras de absorbância foram feitas em triplicatas nos intervalos de 24 e 48h.

3.19.3- Efeito da luz

Soluções aquosas de oleoresina de páprica receberam adição de solução tampão fosfato dissódico/ácido cítrico, até atingirem pH 7.

Após a leitura inicial de absorbância (tempo 0), as soluções foram distribuídas em tubos de ensaio de 20 ml, com tampa rosqueada e vedados com teflon. Metade dos tubos foi submetida, antes do fechamento, a um fluxo de nitrogênio por 20 segundos para tornar a atmosfera inerte. Do total de tubos, metade foi estocada ao abrigo da luz e a outra metade exposta a uma lâmpada fluorescente de 15W, colocada a 30 cm de distância dos tubos. A lâmpada forneceu luminosidade de 1200 lux que, segundo CREDER (1966), corresponde ao nível padrão de iluminação de exposição de destaque em lojas.

Os tubos permaneceram inclinados em relação à fonte de luz, tiveram suas posições trocadas em intervalos de 24 horas e foram protegidos de qualquer outra fonte de luz externa.

Foram retiradas amostras, em triplicata, para determinação do espectro de absorção e leitura de absorbância nos tempos de 1, 2, 4, 10, 15 e 30 dias.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- ESTUDO DE SECAGEM

Os resultados referentes às análises realizadas nos frutos frescos das variedades MAGDA e NORA estão descritos na **Tabela 2**.

Tabela 2- Umidade e coloração inicial de frutos frescos de pimentão (*Capsicum annuum* L.), variedades NORA e MAGDA.

Variedades	Umidade*	Coloração inicial (Abs em 460 nm)
MAGDA	87,2 (0,3)	0,421 (0,001)
NORA	85,8 (0,4)	0,771 (0,003)

*Média e desvio padrão entre parêntesis, de três determinações.

Os dados da **Tabela 2** revelam que, em relação à coloração inicial, os frutos da variedade NORA apresentam intensidade de coloração superior aos da MAGDA, indicando que a variedade NORA poderá apresentar condições para sua utilização como matéria-prima na produção de oleoresina de páprica. Apesar da intensidade de coloração ser superior na variedade NORA, os frutos são pequenos, com cerca de 5 cm de comprimento, diâmetro superior de 4,5 cm e 2,5 cm de diâmetro inferior, o que torna difícil a manipulação durante o preparo para desidratação.

Os resultados referentes ao estudo de secagem realizado com as variedades NORA e MAGDA estão descritos na **Tabela 3**.

A **Tabela 3** nos sugere que temperaturas de até 70°C inclusive, podem ser utilizadas para secagem de pimentão da variedade NORA. Para a variedade MAGDA, a retenção de cor foi superior a 50°C, mas não houve diferença significativa entre a observada nas temperaturas de 60 e 70°C.

Tendo em vista a duração aproximada do processo de secagem, de 12 horas a 50°C, 7 horas a 60°C, 5 horas a 70°C e 4 horas a 80°C, pode-se considerar que com esse processo, temperaturas de até 70°C são adequadas. KIM e CHUN (1975) relatam perda parcial da coloração de pimentões durante a secagem em temperaturas de 55 a 65°C, mas consideram esta faixa como a ideal para secagem destes frutos, devido à elevada retenção de capsantina, principalmente quando realiza-se a desidratação de frutos intactos.

Tabela 3- Retenção de intensidade de coloração de frutos das variedades NORA e MAGDA durante a desidratação, em diferentes temperaturas.

Temperaturas de Secagem (°C)	Retenção de cor (%) ¹	
	MAGDA	NORA
50	65 (2) ^a	72 (3) ^d
60	55 (2) ^b	67 (2) ^d
70	55 (1) ^b	67 (1) ^d
80	43 (1) ^c	42 (1) ^e

¹ Média e desvio padrão entre parêntesis, de três determinações.

² Médias na mesma coluna, seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

CARBONELL et al. (1986), ao estudarem a cinética de degradação da intensidade de coloração em pimentão, bem como a energia de ativação necessária para difusão da água durante o processo de secagem, recomendam a temperatura de 70°C, o que elevaria a taxa de secagem. Como alternativa, esses autores sugerem duas etapas de secagem: temperatura ambiente com circulação forçada de ar e umidade relativa do ar controlada (6h) e, a seguir 1 hora a 70°C, embora concordem que o controle da umidade relativa do ar é uma tarefa difícil.

A estabilidade da coloração de frutos de pimentão durante a secagem depende da variedade, conforme observado por MINGUEZ-MOSQUERA e HORNERO-MENDEZ (1994). No presente estudo também verificou-se que a variedade NORA é mais estável que MAGDA em relação à retenção de intensidade de coloração, quando a

secagem é realizada na faixa de 50 a 70°C . Portanto, para a variedade NORA, cuja estabilidade se mostrou superior, recomenda-se a temperatura de secagem de 70°C para a produção de páprica com objetivo de extração de oleoresina de páprica.

Embora os resultados obtidos nas nossas condições experimentais indiquem a temperatura de 70°C como a mais indicada para o processo de desidratação, MALACHEV et al. (1982) observaram que frutos desidratados em temperaturas superiores a 60°C apresentavam diminuição da estabilidade de seus principais pigmentos carotenóides durante o armazenamento à temperatura ambiente, por 6 meses, sendo as xantofilas mais estáveis. Este estudo detectou redução de 1 a 1,5% na intensidade de coloração, quando a estocagem da páprica desidratada foi feita em flocos (não moído), ao elevar-se a temperatura de secagem de 60°C para 70°C.

Pode-se, portanto, recomendar a temperatura de 70°C para secagem de páprica destinada à obtenção de oleoresina.

4.2- ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA

A **Tabela 4** apresenta os resultados referentes às determinações de umidade, cinzas, teor de óleo e intensidade de coloração de pimentões desidratados das variedades MAGDA, NORA e MAJORCA III.

Observa-se (**Tabela 4**) que a intensidade de coloração dos frutos desidratados da variedade MAJORCA III é superior às demais, tanto intensidade de coloração (ASTA) como em teor de capsantina, de pigmentos totais e pigmentos vermelhos. Esta variedade apresentou-se, portanto, como a mais adequada para extração de oleoresina de páprica com função de corante para alimentos. Por outro lado, se considerarmos que a variedade NORA contém apenas 10% menos pigmentos vermelhos que a MAJORCA III, isto permitiria considerá-la com potencial para a extração de oleoresina de páprica.

Em relação ao teor de óleo, as variedades NORA e MAJORCA III apresentaram quantidades que diferem significativamente entre si. Os pigmentos capsantina e capsorubina são lipossolúveis, ou seja, estão presentes na fração lipídica. Esta, por sua vez, contém antioxidantes alfa tocoferol e capsaicina, que podem atuar sobre os pigmentos, exercendo um efeito protetor contra a degradação dos mesmos (FUJIMOTO et alii, 1974), o que poderia tornar a variedade MAJORCA III mais estável durante a estocagem.

Tabela 4- Umidade, cinzas, teor de óleo, intensidade de coloração, teor de capsantina, teor de pigmentos totais e vermelhos em frutos de pimentão desidratados e moídos.

Determinações ¹	Variedades		
	MAGDA	NORA	MAJORCA III
Umidade (%)	8,5 (0,2)	9,0 (0,5)	11,7 (0,3)
Cinzas (%)	6,8 (0,4)	5,8 (0,4)	7,0 (0,3)
Teor de óleo (%)	2,2 (0,1)	5,0 (0,5)	5,5 (0,5)
Intensidade de coloração (ASTA)	69	167	262
Teor de pigmentos totais (g de capsantina/kg) ³	1,08 (0,02)	2,61 (0,03)	4,08 (0,02)
Teor de pigmentos totais (mg/kg) ²	1,13 (0,02)	2,73 (0,04)	4,19 (0,02)
Teor de pigmentos vermelhos (%) ²	41,6 (0,5)	65,4 (0,7)	77,7 (0,4)

¹ Média e desvio padrão entre parêntesis de três determinações.

² Método descrito por Baranyai e Szabolcs (1976)

³ Método húngaro, descrito por Govindarajan (1985)

Os resultados das análises das diferentes matérias-primas indicaram que a variedade MAJORCA III é a mais adequada para a obtenção de oleoresina de páprica. Deve-se ressaltar que, além das características superiores dessa matéria-prima, as condições industriais de secagem (secadores contínuos em contra corrente) garantiram um

produto com maior uniformidade. Finalmente, o teor de umidade, em torno de 11,5% também pode ter influenciado a coloração do pó e, segundo DIMITROV et al. (1969), recomenda-se que a umidade esteja nesta faixa para que a estabilidade à estocagem seja maior.

4.3- ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DA OLEORESINA DE PÁPRICA

4.3.1- Avaliação de diferentes métodos de extração

Os rendimentos das extrações realizadas sob refluxo e em extrator de Soxhlet estão descritos na **Tabela 5**.

Tabela 5- Cor e rendimentos em massa e massa X cor das oleoresinas extraídas a quente, sob refluxo e em extrator de Soxhlet, com diferentes sistemas de solventes.

Forma de extração / Sistema de solventes ^{1,2}	Cor da páprica em pó (ASTA)	Rendimento		Cor oleoresina (ASTA)
		Massa (%)	Massa X Cor (%)	
Refluxo SS I*	199,4	5,9	53,6	2238
SS II*	199,4	6,9	43,3	1247
SS III*	199,4	3,2	36,6	2278
SS IV*	199,4	4,1	67,1	3233
SS V	192,3	3,3	53,7	2685
SS VI	196,4	3,6	69,7	3485
SS VI /ac.	196,4	2,8	65,0	4062
Acético				
SSVII	203,9	4,3	72,4	3434
Soxhlet SS I*	199,4	8,1	88,2	1885
SS III*	205,9	4,9	88,1	3688
SSVII*	199,4	6,1	66,1	1943

¹ SS I - Acetona

SS II - Etanol

SS III - Hexano/Etanol 79:21

SS IV - Diclorometano

SS V - Acetato de etila

SS VI - Acetona/hexano 1:1

SS VII - Hexano

² Sistemas de solventes marcados (*) refletem valores provenientes de médias de duas determinações

A **Tabela 5** demonstra que os rendimentos para oleoresinas extraídas por extrator de Soxhlet foram superiores aos obtidos sob refluxo, provavelmente devido à elevada proporção matéria-prima/solvente utilizada (1:20), ao tempo de extração (20h) e ao fato do solvente entrar puro em contato com a páprica em pó. Além disso, o fato do extrator de Soxhlet proporcionar o contato do solvente a frio com o material, impediria a extração de ceras e açúcares, as quais diminuem a intensidade de coloração da oleoresina, aumentando, desta forma, o rendimento massa x cor. Por outro lado, o aquecimento excessivo do extrato pode provocar destruição dos pigmentos carotenóides, dependendo do solvente usado na extração, com maior ou menor intensidade. As extrações com acetona, sob refluxo e em extrator de Soxhlet ilustram esta discussão, pois observa-se que os rendimentos, em massa e massa X cor, foram maiores no sistema por Soxhlet, apesar disso a intensidade de coloração da oleoresina obtida foi menor, o que significa a obtenção de uma oleoresina mais “diluída” pela presença de outros compostos. Por outro lado, no caso do sistema de solventes hexano/etanol (79:21), tanto o rendimento em massa X cor como a intensidade de coloração foram maiores na extração por Soxhlet, nesse caso, a provável causa seria o fato do solvente entrar em contato a frio com a matéria-prima e a composição da mistura. O hexano, que extrai preferencialmente os carotenóides apolares e esterificados com ácidos graxos de cadeia longa (mais estáveis à oxidação), aliado ao uso do etanol, tendo em vista a temperatura, não tenha facilitado a extração das ceras e açúcares, seja a causa desta inversão.

Dentre os sistemas utilizados para extração sob refluxo, destacamos o diclorometano, pois proporcionou a oleoresina com elevada intensidade de coloração. Isto provavelmente devido ao seu baixo ponto de ebulição (40,2°C) o que reduz a degradação de pigmentos carotenóides, além de sua alta seletividade para xantofilas, principais pigmentos responsáveis pela coloração da oleoresina de páprica. Foi o solvente não miscível em água inicialmente utilizado industrialmente para a extração de oleoresina de páprica (SZABO, 1970). Complemente-se que a remoção do diclorometano é rápida, tendo em vista seu baixo ponto de ebulição; apesar disso, por

tratar-se de um solvente clorado, são crescentes as restrições ao seu uso. Segundo SALMERON e ROMOJARO (1975), o diclorometano e o tricloroetileno seriam os solventes ideais para a extração de oleoresina de paprica.

O etanol, apesar de ter apresentado o maior rendimento em massa dentre os solventes testados por refluxo, nao produziu uma oleoresina com alta intensidade de coloraao. O alto rendimento em massa (6,9%) pode ser atribuido  extraao de altos teores de ceras e fosfatidios. O etanol  considerado um solvente eficaz quando se deseja extrair altos teores de capsaicinodes (TANDON et al., 1964), mas como observaram MATHEW et al. (1971), nao extrai eficientemente a cor. Vale acrescentar que o etanol poderia apresentar um desempenho diferente caso o processo de extraao permitisse a utilizaçao de pressoes da ordem de 20 a 30psig e temperaturas superiores a 85C, que tornariam o óleo solúvel em álcool, conforme estudado por inumeros autores para extraao de óleo de soja (RITTNER,1992).

O sistema de solventes hexano/etanol na proporao 79:21  uma mistura azeotropica com ponto de ebuliao de 58,7C. Nesse sistema temos o hexano, um solvente de carater lipofilico e o etanol com carater hidrofilico, desta forma buscou-se otimizar a extraao dos pigmentos carotenóides que, como observaram PAVISA et al. (1987), sao extraidos de forma mais eficiente em sistema de solventes com carater relativamente hidrofilicos. Isto porque os carotenóides podem ter diferentes polaridades, dependendo do seu grau de oxigenaao e esterificaao. Apesar de aumentada a polaridade em relaao ao hexano puro, a mistura nao se mostrou adequada no metodo de extraao por refluxo. Ao efetuar-se a extraao por Soxhlet, a intensidade de coloraao da oleoresina obtida com este sistema de solventes foi a maior, se comparada  dos demais solventes testados. A mistura parece nao ter sido seletiva para os pigmentos responsaveis pela coloraao da oleoresina, que sao carotenóides comparativamente mais polares, em sistemas de extraao por refluxo. Provavelmente, outros fatores, alem da polaridade tenham interferido na capacidade de extraao, especificamente a seletividade, que para o etanol talvez seja baixa para os carotenóides da paprica a

altas temperaturas (refluxo), fazendo com que esse solvente extraia outros compostos, os quais se tornarão “interferentes” na intensidade de coloração da oleoresina de páprica extraída.

O acetato de etila foi testado para a extração de oleoresina de páprica por ser de fácil recuperação, baixo custo e elevado teor residual permitido em aromas (250 ppm), apesar de sua aplicação não ser autorizada para a obtenção de oleoresinas. Observou-se que o rendimento obtido com este solvente foi dos menores em sistema por refluxo, quando comparado ao de outros solventes testados, bem como o rendimento massa X cor, apesar da intensidade de coloração ter sido comparável à da acetona, embora inferior.

O hexano puro (P.E 68,7°C), apresentou intensidade de coloração comparável à obtida com acetona em extrator de Soxhlet, porém com rendimento inferior. Em sistema de extração por refluxo, a intensidade de coloração da oleoresina extraída com esse solvente pode ser comparável à do sistema acetona/hexano 1:1 e ao diclorometano. Os resultados obtidos nas extrações por refluxo e em Soxhlet permitiriam sugerir que o hexano é um solvente que pode ser utilizado na extração de oleoresina de páprica por refluxo, porém não é satisfatório para uso puro em extrator de Soxhlet, provavelmente porque o solvente entra em contato a frio com a matéria-prima, diminuindo sua capacidade de dissolver solutos.

A acetona pura proporcionou maior rendimento de extração por Soxhlet do que por refluxo. Sua mistura com hexano no sistema por refluxo modificou a capacidade de extração dos pigmentos responsáveis pela coloração da oleoresina de páprica, aumentando-a.

Nesta etapa do estudo foi realizada uma tentativa de purificação, ou limpeza da oleoresina obtida, observa-se que o uso de uma solução de ácido acético para lavagem do extrato pode aumentar em cerca de 20% a intensidade de coloração da

oleoresina, provavelmente através da alteração da força iônica do meio, permitindo separação de proteínas e outras substâncias que reduzem a intensidade de coloração da oleoresina bruta. O método de lavagem do extrato utilizado no presente estudo, apresentado por SALMERÓN e ROMOJARO (1974), mostrou-se eficiente embora a redução do rendimento em massa tenha sido da ordem de 25%.

Os resultados da **Tabela 5** nos sugerem, finalmente, que, entre os solventes puros testados para extração de oleoresina de páprica por refluxo e por Soxhlet, a acetona apresentou-se adequada para extração por Soxhlet, enquanto o hexano por Soxhlet. A mistura destes solventes (acetona com hexano e hexano com etanol) altera o desempenho destes solventes puros, permitindo que a mistura acetona/hexano (1:1) seja mais adequada para extração por Soxhlet e a mistura hexano/etanol (79:1) seja mais adequada para extração por refluxo. Provavelmente isto seja devido à alteração da seletividade dos solventes pela ação do calor.

Os resultados referentes aos rendimentos das extrações a frio encontram-se na **Tabela 6** e a **Tabela 7** apresenta extrações no mesmo sistema com aquecimento a 45-50°C.

De forma geral, os resultados das **Tabelas 5 e 6** demonstram que os rendimentos em massa obtidos nas extrações em temperatura ambiente são inferiores aos observados a quente (refluxo e Soxhlet).

Os sistemas de solventes que se mostraram mais eficientes foram os que continham misturas de solventes polares e apolares. Destacou-se, dentre os sistemas estudados, o que contém a mistura de hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), com maior capacidade de extração dos pigmentos da páprica em pó. Sendo a páprica um sistema complexo, torna-se difícil concluir as prováveis causas, o que se procurou fazer com a realização de cromatografia líquida de alta eficiência, discutida no item 4.3.5.

Tabela 6-Cor e rendimentos em massa e massa X cor das oleoresinas extraídas em temperatura ambiente, com agitação, com diferentes sistemas de solventes (SS).

Sistemas de solventes / Tratamentos de purificação*	Cor da pprika moída (ASTA)	Rendimento (%)		Cor oleoresina (ASTA)
		Massa	Massa X Cor	
SSI (N)	166,7	3,9	69,3	2954
SSIF (N)	166,7	3,4	51,4	2506
SSIH	199,4	2,9	39,4	2674
SSIHF	199,4	2,8	39,8	2824
SSII	205,9	3,3	59,5	3748
SSII/NaCl10%	205,9	2,9	63,8	4482
SSIIIF (N)	152,3	3,5	65,1	2826
SSIVF (N)	156,9	4,3	76,3	2758
SSIVF-c.acético 1% (N)	156,9	3,6	78,1	3377
SSV	261,5	4,6	66,4	3733
SSVI	232,7	5,6	84,5	3501
SSVII/ac.acético 1%	248,8	3,2	53,3	4105
SSVII/NaCl10%	248,8	3,2	52,0	4085
SSVII	248,8	5,4	61,9	2856
SSVIII	212,3	4,5	74,6	3808
SSVIII/NaCl10%	212,3	4,2	87,3	4121
SSIX	252,3	4,8	80,2	4440
SSIX/NaCl10%	252,3	4,3	85,0	4741
SSX	172,4	5,9	42,9	1247
SSX/NaCl	172,4	5,0	46,6	1616

* Sistemas de solventes representados na página seguinte

***Sistemas de Solventes**

				Variedade
SSI	Acetona			NORA
SSIF	Acetona	Congelador -18°C/24h		NORA
SSIH	Acetona	Transferência p/hexano		MAJORCA III
SSIHF	Acetona	Transferência p/hexano	Congelador 18°C/24h	- MAJORCA III
SSII	Hexano			MAJORCA III
SSIIIF	Hexano/acetona 3:2	Congelador -18°C/24h		NORA
SSIVF	Hexano/acetona 3:1	Congelador -18°C/24h		NORA
SSIVF/ac.acético 1%	Hexano/acetona 3:1	Congelador -18°C/24h	Lavagem com ac.acético 1%	NORA
SSV	Hexano/etanol 6:1			MAJORCA III
SSVI	Hexano/etanol 4:1			MAJORCA III
SSVII	hexano/etanol 3:1			MAJORCA III
SSVIII	hexano/acetona/alc. isopropílico 3:1:1			MAJORCA III
SSVIII/NaCl10%	hexano/acetona/alc. isopropílico 3:1:1	Lavagem com NaCl 10% a 50°C		MAJORCA III
SSIX	hexano/acetona/alc. isopropílico 3:2:1			MAJORCAIII
SSIX/NaCl 10%	hexano/acetona/alc. isopropílico 3:2:1	Lavagem com NaCl 10% a 50°C		MAJORCAIII
SSX	Etanol			MAJORCAIII
SSX/NaCl 10%	Etanol	Lavagem com NaCl 10% a 50°C		MAJORCAIII

Tabela 7-Cor e rendimentos em massa e massa X cor das oleoresinas extraídas a quente (45°C) com agitação, com diferentes sistemas de solventes (SS).

Sistemas de solventes* / Tratamentos de purificação**	Cor da pprika moída (ASTA)	Rendimento (%)		Cor oleoresina (ASTA)	Teor de Pigmentos totais da oleoresina (mg/g)	Teor de pigmentos vermelhos da oleoresina (% do total)
		Massa	Massa X Cor			
SSII	240,7	5,7	90,4	3798	60,3	66,1
SSIII	246,2	4,7	90,4	4717	68,4	71,2
SSVI	251,0	5,4	90,1	4147	63,3	68,2
SSVIII	257,2	5,3	95,9	4690	69,4	73,2
SSIX	262,4	4,9	97,2	5247	74,1	79,5
SSX	256,3	5,3	32,5	2407	52,1	57,4

* A nomenclatura do(s) sistema de solvente(s)  a mesma utilizada na Tabela 5.

** Todos os extratos brutos foram submetidos a lavagem com NaCl 10% a 50°C.

*** Médias de duas determinaes

Os resultados obtidos a partir das extraes, por maceração com agitação mecânica em temperatura ambiente e a quente, com diferentes solventes, nos sugerem que o processo de extração por maceração  o mais indicado, uma vez que o rendimento massa X cor  bastante superior. No processo de maceração há maior difusividade do solvente, o que o torna mais eficaz sob o aspecto econmico, uma vez que obtm-se uma oleoresina, com alto ndice de coloração, em menor tempo que pelos demais processos. O aquecimento em temperaturas na faixa de 45 a 50°C permitiu aumentar o rendimento do processo em até 10%, destacando-se que, com os sistema hexano/acetona/álcool isopropílico conseguiu-se atingir 97% de rendimento massa X cor, que levou a obter-se uma oleoresina comercial com cerca de 5000 ASTA, correspondente a cerca de 185000 CV, graças  qualidade da matéria-prima utilizada na extração. Note-se que o aquecimento promoveu aumento de difusividade do solvente na micela e aumento da capacidade de dissolução dos solutos, fatores estes

que, provavelmente, tenham contribuído para o aumento da capacidade de extração dos pigmentos.

Vale destacar que a acetona, por sua alta seletividade aos principais pigmentos responsáveis pela intensidade de coloração da páprica não requer nenhum tratamento adicional da oleoresina bruta, embora seja um solvente altamente oxidante e possa promover alteração dos pigmentos. Acrescente-se que, a alta seletividade da acetona aos pigmentos carotenóides, tanto carotenos como xantofilas, deve-se principalmente à sua polaridade intermediária.

É importante salientar que o rendimento em massa para as extrações realizadas por maceração com agitação, tanto em temperatura ambiente como a quente, é inferior ao obtido por Soxhlet, mas a qualidade da oleoresina bruta obtida é superior, o que facilita a remoção de compostos indesejáveis (ex: ceras e fosfatídeos), através de lavagens do extrato com soluções de NaCl 10%, conforme realizado no presente estudo.

As tentativas de limpeza da oleoresina, ou melhor, de remoção das substâncias que interferem negativamente na intensidade de coloração, diminuindo-a, foram: “winterização” dos extratos após evaporação parcial do solvente, lavagens dos extratos com solução de ácido acético 1% e lavagem com solução de NaCl 10%. Todos os processos permitiram a limpeza das oleoresinas porém a solução de NaCl 10% a quente foi a mais eficaz, levando a um ganho de intensidade de coloração da ordem de 10 a 15%, com redução da mesma ordem do rendimento em massa. O abaixamento da temperatura do extrato, através de seu congelamento, também é um método aplicável, porém nas nossas condições não se mostrou adequado, tendo em vista a necessidade de uso do frio. A solução de ácido acético 1% apresentou rendimento em massa inferior ao obtido com a solução de NaCl 10%. Provavelmente a alta força iônica da solução de NaCl tenha facilitado a precipitação de proteínas e outras substâncias presentes, separando-as com maior facilidade.

Os estudos específicos sobre a obtenção de oleoresina de páprica são escassos na literatura. RAJARAMAN et al. (1981), ao extrair por percolação a frio, oleoresina de diferentes pigmentos, dentre eles a páprica, obtiveram os seguintes resultados de rendimento em massa para pimenta: 10,5% (diclorometano), 10,8% (acetato de etila) e 10,6% (acetona), porém não apresentaram o tempo de extração nem a proporção de solvente utilizada, o que não permite comparação com nossos resultados. A intensidade de coloração obtida com os diferentes solventes foi de 17873 CV, 17385CV e 22143 CV respectivamente. Tendo em vista que a intensidade de coloração da matéria-prima não foi apresentada, mais uma vez não se pode fazer muitas comparações, apenas se observa que a acetona permitiu a obtenção de uma oleoresina com maior intensidade de coloração.

SZABO (1969), ao extrair oleoresina de páprica com um extrator em " U" , de patente húngara, utilizando acetona (solvente miscível em água) e dicloroetileno (imiscível em água) relata que o rendimento variou de 4 a 8% com acetona e valores inferiores com dicloroetileno. Nossos resultados também demonstram que os solventes miscíveis em água permitem maior rendimento na obtenção de oleoresina, apesar do nosso processo de extração ter sido diferente.

4.3.2- Influência da porcentagem de sementes

A influência da porcentagem de sementes no rendimento e na coloração da oleoresina de páprica extraída com o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico, com a proporção páprica em pó:solvente (1:4) por 4 horas está apresentada na **Tabela 8**.

Observa-se que a páprica em pó apresenta intensidade de coloração decrescente, com o acréscimo da porcentagem de sementes adicionada ao pericarpo, assim como as respectivas oleoresinas obtidas. Não há diferença significativa, ao nível de 5%, no rendimento em massa para as porcentagens de sementes adicionadas, de 20, 30 e 40%. Em relação ao rendimento massa X cor, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) para a faixa de 10 a 40% de sementes adicionadas.

Tabela 8- Intensidade de coloração, rendimentos em massa e massa X cor de oleoresina de páprica extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), com diferentes porcentagens de semente na páprica em pó (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60%).

Porcentagem de sementes (%)	Intensidade de			
	coloração da páprica moída (ASTA)	Rendimento em massa da oleoresina (%) ¹	Rendimento massa X cor da oleoresina (%) ¹	Intensidade de coloração da oleoresina (ASTA) ¹
0	240,7	4,8 (0,1) ^a	91 (2) ^a	4524 (112) ^a
10	234,8	4,7 (0,2) ^a	82 (2) ^b	4065 (223) ^b
20	210,6	5,5 (0,3) ^b	81 (1) ^b	3119 (142) ^b
30	201,8	5,6 (0,1) ^b	79 (1) ^b	2876 (55) ^c
40	177,8	5,7 (0,2) ^b	79 (1) ^b	2461 (74) ^d
50	171,2	6,3 (0,2) ^c	74 (2) ^c	2007 (18) ^e
60	150,6	6,5 (0,2) ^c	71 (1) ^c	1546 (120) ^f

¹ Média e desvio padrão entre parênteses de três determinações

Letras iguais numa mesma coluna indicam que não houve diferença significativa entre as médias ao nível de $p < 0,05$ pelo teste de Tukey

Os resultados obtidos permitem sugerir que, quantidades de sementes adicionadas em torno de 40% poderiam ser mais viáveis para a indústria. Acrescente-se que as sementes adicionadas aumentam a estabilidade da páprica em pó durante o armazenamento, conforme observaram OKOS et al.(1990) e que até 60% de sementes adicionadas não afeta as qualidades organolépticas da páprica moída e, na faixa de 40 a 60% de sementes adicionadas, a retenção de pigmentos mostrou-se superior à observada na faixa de 10 a 30%. Sabe-se ainda que as sementes permitem uma melhor extração dos pigmentos, além do óleo das sementes servir de protetor às partículas de pericarpo, formando uma barreira ao oxigênio (DAOOD e BIACS, 1986).

Tendo em vista que as correlações entre o parâmetro teor de sementes com a cor da oleoresina obtida (-0,9844), rendimento em massa (-0,9563) e rendimento massa X cor (0,9365) foram altamente significativas ($p < 0,05$), sugere-se que a indústria trabalhe

com a quantidade de sementes adicionadas entre 20 e 40%, maximizando o rendimento do produto. A quantidade máxima de sementes (40%) recomendada, ocasionaria um aumento de cerca de 20% no rendimento em massa e uma perda de 13% no rendimento massa X cor, com redução de 40% da intensidade de coloração da oleoresina obtida, se comparado à páprica em pó com 0% de sementes adicionadas.

Finalmente, a intensidade de coloração de 2400 ASTA (aproximadamente 90.000 CV – EOA) para oleoresina, ainda permite considerá-la um produto bastante concentrado, que poderia ser diluído até atingir 50% a 80% da sua intensidade de coloração para comercialização. Desta forma, pode-se recomendar a adição de 40% de sementes para a obtenção de oleoresina comercial.

4.3.3- Influência do tempo de extração, da proporção páprica em pó:solvente e de extrações sucessivas

Os estudos referentes às condições de extração da oleoresina de páprica, com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), em diferentes períodos de tempo, com diferentes proporções páprica em pó:solvente e com extrações sucessivas, estão descritos nas **Tabelas 9, 10 e 11**.

Tabela 9- Influência do tempo de extração na intensidade de coloração do resíduo da extração de oleoresina de páprica (O321), na proporção páprica em pó solvente de 1:8.

Tempo de extração (h)	Intensidade de coloração do resíduo (ASTA)*	Redução da intensidade de coloração do resíduo (%)
0	212,3	-
1	54,1	74,5
2	22,0	89,7
3	17,3	91,8
4	14,3	93,2
6	11,2	94,7
8	9,5	95,5

* Médias de duas determinações

Tabela 10- Influência da proporção páprica em pó:solvente na intensidade de coloração do resíduo de extração de oleoresina de páprica (O321) por 4 horas.

Proporção páprica em pó:solvente	Intensidade de coloração inicial da páprica em pó (ASTA)*	Intensidade de coloração do resíduo da extração (ASTA)*	Redução da intensidade de coloração da páprica em pó (%)
1:4	256,3	36,1	86,0
1:6	252,5	26,7	89,4
1:8	229,7	10,7	95,3

* Médias de duas determinações

A **Tabela 10** nos indica que a proporção páprica em pó:solvente de 1:8 permitiu redução da intensidade de coloração do resíduo em 95%, indicando que esta proporção é a mais adequada entre as estudadas. Por outro lado, a **Tabela 9** sugere que, a partir de 4 horas de extração, mantendo-se a proporção páprica em pó:solvente fixa em 1:8, a redução da intensidade de coloração do resíduo cai a níveis inferiores a 1% para cada hora de extração, o que não tornaria viável o incremento do tempo de extração a partir de 4 horas.

Tabela 11- Influência das extrações sucessivas na intensidade de coloração do resíduo de extração de oleoresina de páprica (O321) por um período de 2 horas, perfazendo 4 horas de extração.

Proporção páprica em pó:solvente	Intensidade de coloração inicial da páprica em pó (ASTA)*	Intensidade de coloração do resíduo da extração (ASTA)*	Redução da intensidade de coloração da páprica em pó (%)
1:3	239,2	13,8	94,2
1:4	246,8	3,1	98,8

* Médias de duas determinações

Finalmente, a **Tabela 11** nos permite observar que a prática de extrações sucessivas pode incrementar a capacidade de extração do solvente, uma vez que extrações sucessivas na proporção 1:4, por 4 horas, reduzem a intensidade de coloração do resíduo em cerca de 99%, valor superior ao observado na proporção 1:8, durante 4 horas (95,5%). Esses resultados sugerem que a capacidade de extração dos pigmentos pelos solventes estaria relacionada à sua pureza. A presença de pigmentos alteraria suas propriedades físicas e químicas, diminuindo sua capacidade de extração.

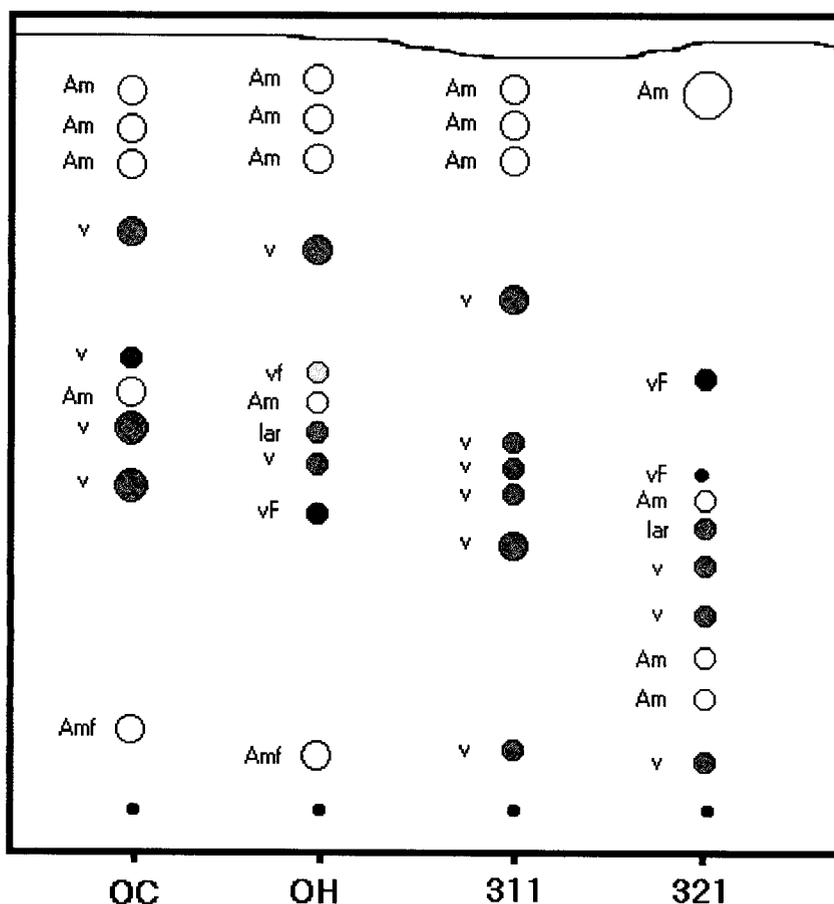
4.3.4- Cromatografia em camada delgada

A cromatografia em camada delgada das oleoresinas extraídas com os sistemas de solventes: a) hexano puro, b) hexano/acetona/álcool isopropílico (3:1:1) e c) hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), além de uma oleoresina comercial, tem seu cromatograma apresentado na **Figura 7**, e nos permitiu uma avaliação qualitativa das diferentes oleoresinas.

Observa-se que o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) extraiu maior quantidade de pigmentos que os demais. A oleoresina extraída com hexano puro apresentou-se restrita em relação à variedade de pigmentos extraídos. O sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:1:1) demonstrou, de forma qualitativa, que esta oleoresina apresenta uma composição em pigmentos intermediária entre a obtida com hexano e aquela obtida com o sistema hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1).

Os resultados obtidos no cromatograma das oleoresinas puras demonstram que a oleoresina extraída com hexano apresenta perfil cromatográfico semelhante à comercial. Por outro lado, a oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) apresenta mais bandas correspondentes aos pigmentos vermelhos no total de pigmentos.

Assim, observa-se que misturas de solventes com maiores polaridades parecem ser as mais adequadas à extração de oleoresina de paprica, para aplicaçao como corante.



Amf – amarelo fraco

lar – alaranjado

v – vermelho

Am – amarelo

vf – vermelho fraco

vF – vermelho forte

Figura 7- Cromatografia em camada delgada das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano), O311 (extraída com hexano/acetona/alcool isopropilico 3:1:1) e O321 (extraída com hexano/acetona / alcool isopropilico 3:2:1). Condioes cromatograficas: placa de silica gel com eter de petroleo/benzeno/acetona/acido acetico glacial (40:10:2:2,5) como fase movel.

4.3.5- Cromatografia líquida de alta eficiência

Avaliando os diferentes sistemas de solventes para extração de oleoresina de páprica, foi realizada a cromatografia líquida de alta eficiência para as oleoresinas extraídas com hexano puro, hexano/etanol (6:1), hexano/etanol (3:1), hexano/acetona/álcool isopropílico (3:1:1) e hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), com objetivo de comparar seus perfis cromatográficos com o de uma oleoresina comercial. Conforme apresentado anteriormente, as misturas compostas de hexano/acetona/álcool isopropílico, apresentaram os melhores rendimentos e o melhor padrão de cor, sendo (3:2:1) a melhor proporção dos solventes.

O cromatograma da oleoresina extraída com o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), comparado ao cromatograma da oleoresina comercial (**Fig. 8**), demonstrou um perfil cromatográfico semelhante.

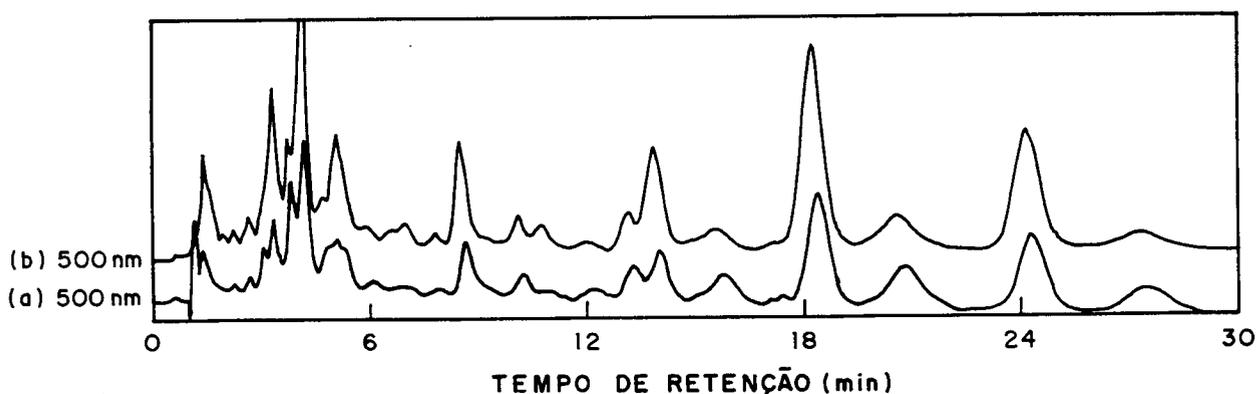


Figura 8- Cromatogramas de oleoresina de páprica comercial (a) e de oleoresina de páprica extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) (b), em 500nm. Condições cromatográficas: fase movel metanol/acetona (80:20), em sistema isocrático.

O uso de uma mistura de solventes, com polaridade intermediária, permite a extração de maiores quantidades de pigmentos. Isso pode ser explicado pela heterogeneidade

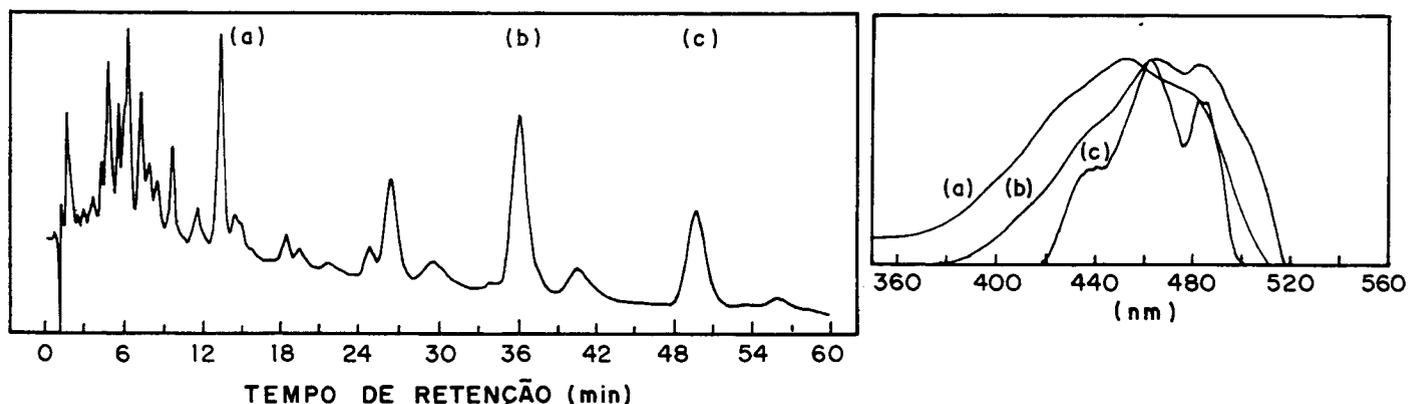
da páprica moída, que apresenta cerca de 10% umidade, e portanto os carotenóides lipofílicos (com polaridade variável, dependendo do grau de esterificação) devem ser extraídos de um meio que, de certa forma, apresenta algum caráter hidrofílico, conforme concluído por DIMITROV et al.(1969) e PAVISA et al. (1987). Assim, o uso de solventes apolares puros diminui a capacidade de extração dos pigmentos, sugerindo o uso de misturas de solventes.

Os resultados encontrados neste estudo são semelhantes aos obtidos por PAVISA et al. (1987). Esses pesquisadores observaram que misturas de solventes, ao invés de solventes apolares puros, eram mais adequados para a extração dos pigmentos da páprica, sendo a mistura clorofórmio/acetona/álcool isopropílico (2:1:1) considerada ideal. No entanto, a legislação internacional (JECFA/FAO, 1984) não permite o uso de clorofórmio na extração de oleoresina de páprica para fins alimentícios. O uso da mistura de solventes, contendo hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), demonstrou ser a mais eficiente, pois a oleoresina apresentou o melhor padrão de cor, além do melhor rendimento, conforme anteriormente discutido e perfil cromatográfico semelhante ao de uma oleoresina comercial.

Para verificar de forma qualitativa, a composição dos extratos obtidos pelas diferentes misturas de solventes, foi realizada uma análise por CLAE, para diferentes oleoresinas e os perfis cromatográficos comparados com o de uma oleoresina comercial. Os cromatogramas e seus respectivos espectros são apresentados nas **Figuras 9, 10, 11 e 12**. A diferença entre os tempos de retenção, observados nos diferentes cromatogramas, para o mesmo pigmento, são devidas  utilização de colunas diferentes ou  alteração natural da eficiência da coluna utilizada.

Baseando-se nos estudos realizados por FISHER e KOCIS (1987), BIACS et al. (1989) e MATUS et al. (1981), que realizaram separação dos pigmentos de um extrato não saponificado de páprica em um sistema isocrático em fase reversa, podera sugerir que, os pigmentos eluídos após o beta-caroteno, cujos picos correspondem aos

pigmentos com maior quantidade no extrato, que estes seriam diésteres de capsantina ou capsorubina, os principais pigmentos da páprica. Aqueles autores indicam que os ésteres de carotenóides que eluem antes do beta-caroteno são mono ésteres e os que eluem depois são diésteres. Não se pode no presente estudo concluir a respeito da composição em pigmentos das oleoresinas, uma vez que não havia padrões, por outro lado o processo de extração poderia provocar alterações na estrutura dos diferentes pigmentos presentes na páprica. Os pigmentos eluídos após o beta-caroteno, presentes em maior quantidade a 470nm foram denominados pigmento (a) e pigmento(b).



(a) Beta caroteno

(b) Pigmento A

(c) Pigmento B

Figura 9- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com hexano puro, em 470nm e espectros de absorção de 350 a 560 nm. Condições cromatográficas: fase movel metanol/acetona (80:20), em sistema isocrático.

Observa-se que as oleoresinas extraídas com maiores proporções de hexano (**Fig. 9 e 11**) teriam apresentado maiores quantidades de pigmentos reduzidos, caracterizados pela melhor definição dos máximos de absorção (BARANYAI e SZABOLCS, 1976). Os pigmentos com tempos de retenção (t_r) = 36,10 min e (t_r) = 49,70 min, descritos na **Figura 9**, apresentaram espectros característicos de pigmentos provavelmente na forma reduzida, assim como os pigmentos com (t_r) = 21,10 min e (t_r) = 28,10 min,

descritos na **Figura 11**. As demais oleoresinas apresentaram os principais pigmentos provavelmente na forma oxidada, o que pode ser observado através dos espectros que não apresentam picos definidos e estão deslocados, apresentando máximo de absorção em comprimentos de onda menores que os pigmentos reduzidos.

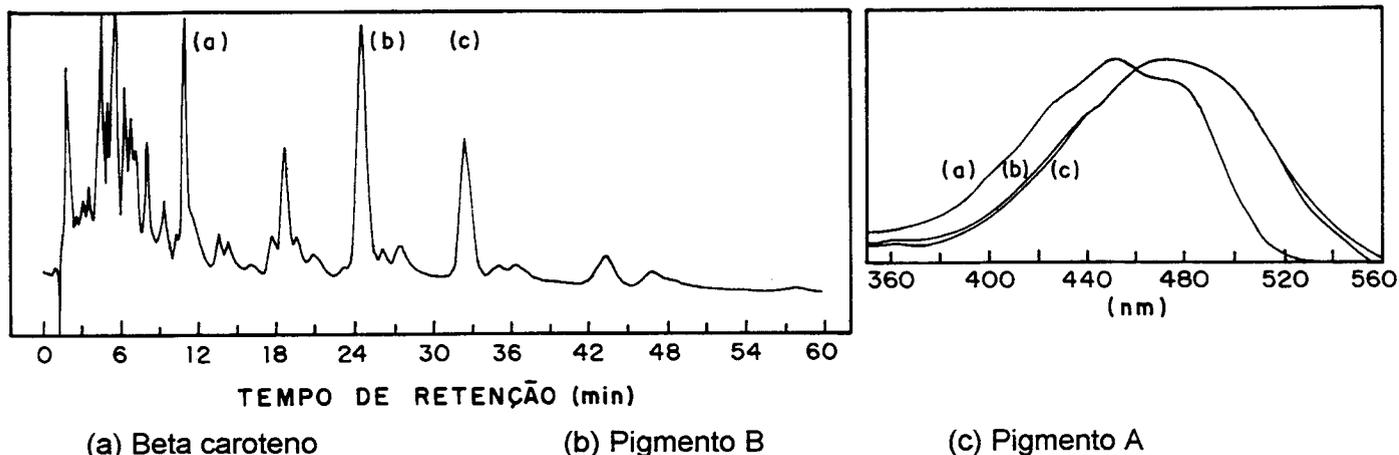


Figura 10- Cromatograma de oleoresina de paprica extraıda com hexano/etanol (3:1), em 470 nm e espectros de absorção de 350 a 560nm. Condições cromatográficas: fase móvel metanol/acetona (80:20), em sistema isocrático.

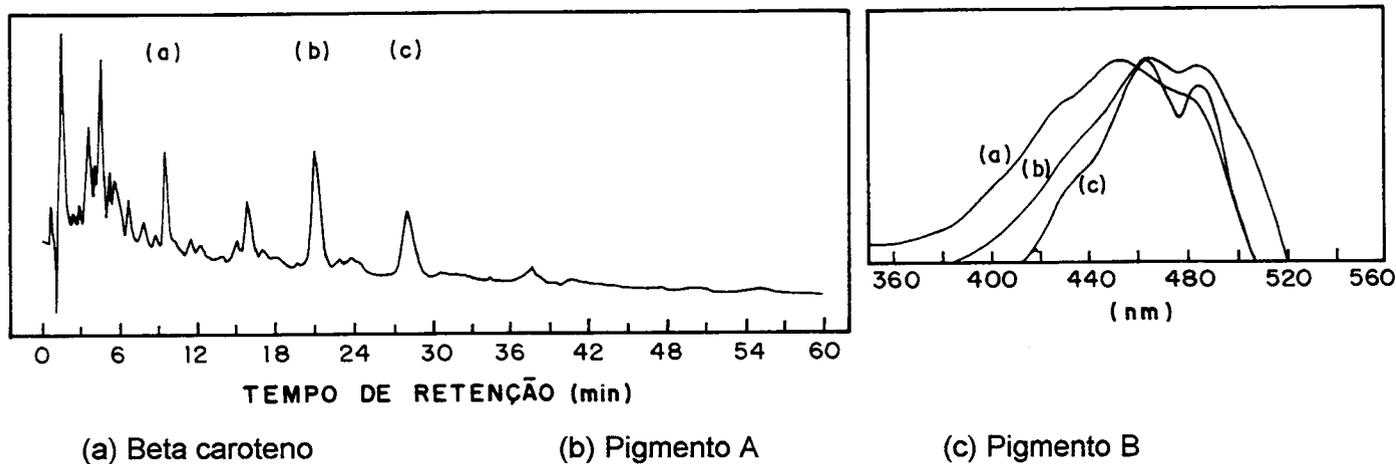
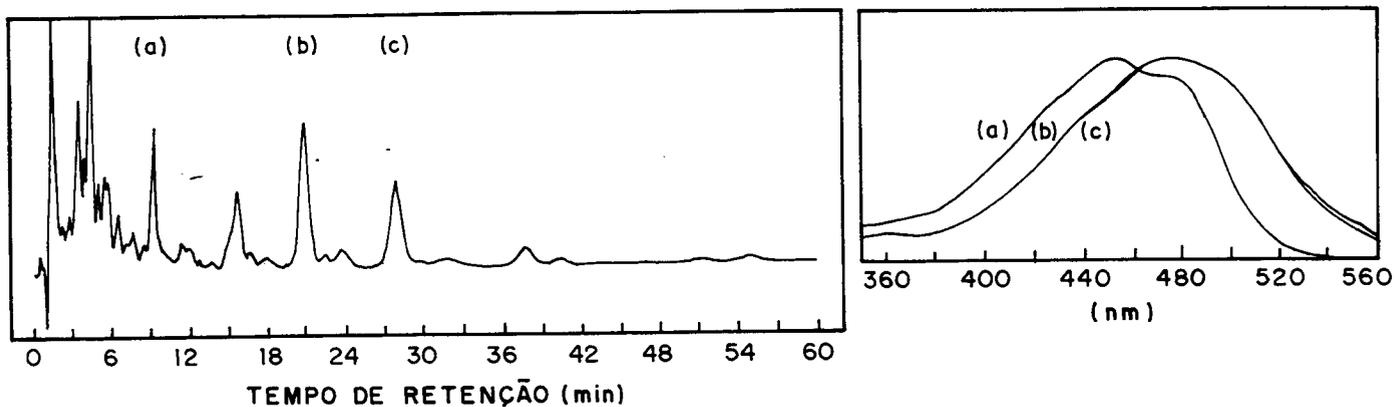


Figura 11- Cromatograma de oleoresina de paprica extraıda com o sistema de solventes hexano/etanol (6:1) em 470nm e espectros de absorção de 350 a 560nm. Condições cromatográficas: fase móvel metanol/acetona (80:20), em sistema isocrático.



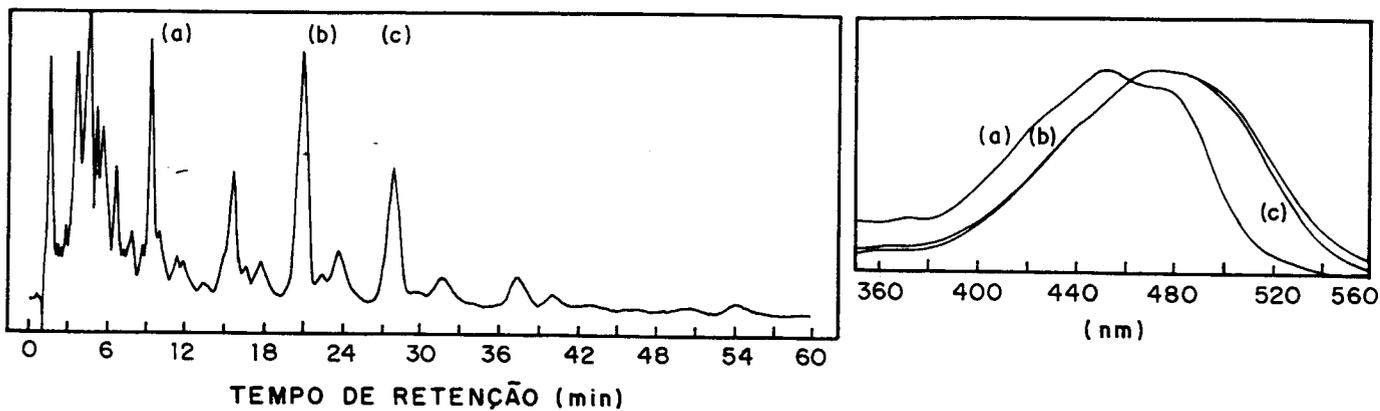
(a) Beta caroteno

(b) Pigmento A

(c) Pigmento B

Figura 12- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com o hexano/acetona/álcool isopropílico (3:1:1) em 470nm e espectros de absorção de 350 a 560 nm. Condições cromatográficas: fase móvel metanol/acetona (80:20), em sistema isocrático.

A reação de redução com NaBH_4 , realizada com a oleoresina extraída com a mistura de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), cujo cromatograma é apresentado na **Figura 14**, o qual ao ser comparado ao da mesma oleoresina não submetida à redução (**Figura 13**), demonstra que, a redução parece provocar diminuição no tempo de retenção e efeito hipsocrômico ocasionado pela redução dos oxo-carotenóides (Pigmento A e Pigmento B), além de apresentar os espectros com máximos de absorção bem mais definidos e com máximos em comprimento de onda menor que os observados nos pigmentos não reduzidos, conforme observado por BARANYAI e SZABOLCS (1976).

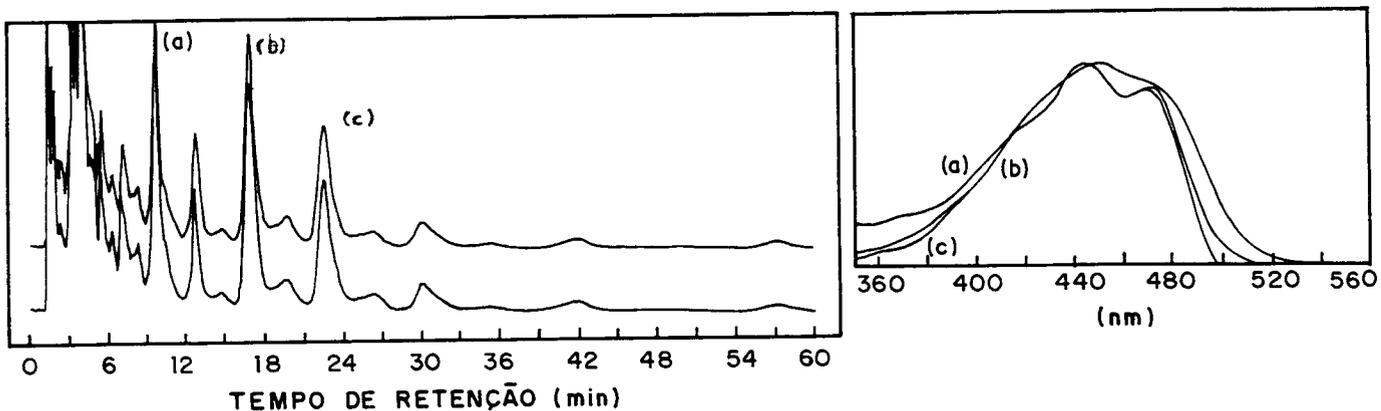


(a) Beta caroteno

(b) Pigmento (a)

(c) Pigmento (b)

Figura 13- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) em 470nm e espectros de absoro de 350 a 560 nm. Condioes cromatográficas: fase movel metanol/acetona (80:20), em sistema isocrático.



(a) Beta caroteno

(b) Pigmento (a)

(c) Pigmento (b)

Figura 14- Cromatograma de oleoresina de páprica extraída com o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) reduzida com NaBH₄, em 450nm e 470nm e espectros de absoro de 350 a 560nm. Condioes cromatográficas: fase movel metanol/acetona (80:20), em sistema isocrático.

Conclui-se, portanto, que o uso de misturas de solventes polares parece contribuir para a obtenção oleoresinas com maiores quantidades de oxo carotenóides. A mistura de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) demonstrou ser a melhor para a extração de oleoresina de páprica , tendo apresentado o melhor rendimento e o melhor padrão de cor, além do perfil cromatográfico semelhante ao da oleoresina comercial.

4.4- ESTABILIDADE DA OLEORESINA DE PÁPRICA AO CALOR, AO pH, À LUZ E AO OXIGÊNIO

O estudo realizado para a obtenção da oleoresina hidromiscível, demonstrou que o HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) está ao redor de 15. Assim , o agente emulsificante que apresentou o melhor desempenho foi o polisorbato 80 (TW-80) puro para obtenção da emulsão, tendo sido utilizado em alguns estudos de estabilidade.

4.4.1- Estudo da estabilidade térmica da oleoresina de páprica

Os resultados referentes à estabilidade térmica das oleoresinas extraídas com hexano puro, hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) e da oleoresina comercial estão descritos nas **Tabelas 12, 13, 14 e 15** e nas **Figuras 15,16, 17 e 18** .

Tabela 12- Intensidade de coloração da oleoresinas extraídas com diferentes sistemas de solventes, durante o aquecimento a 50°C.

Tempo de aquecimento (min)	OC [*] Média (Desvio padrão)	OH ^{**} Média (Desvio padrão)	O321 ^{***} Média (Desvio padrão)
0	2436 (3) ^a	2559 (6) ^a	3136 (2) ^a
5	2413 (14) ^a	2579 (6) ^a	3147 (4) ^a
15	2476,1 (4) ^a	2577 (2) ^a	3166 (3) ^a
30	2434 (20) ^a	2549 (18) ^a	3148 (16) ^a
60	2457 (27) ^a	2551 (6) ^a	3121 (1) ^a
120	2433 (14) ^a	2433 (14) ^a	3136 (7) ^a
180	2421 (16) ^a	2563 (5) ^a	3125 (7) ^a

^{*} Oleoresina Comercial

^{**} Oleoresina extraída com hexano puro

^{***} Oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1)

Médias de três determinações

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

Tabela13- Intensidade de coloração da oleoresinas extraídas com diferentes sistemas de solventes, durante o aquecimento a 75°C.

Tempo de aquecimento (min)	OC [*] Média (Desvio padrão)	OH ^{**} Média (Desvio padrão)	O321 ^{***} Média (Desvio padrão)
0	2232 (1) ^a	2464 (51) ^a	2657 (1) ^a
5	2128 (2) ^a	2604 (36) ^b	2544 (28) ^a
15	2179 (24) ^a	2556 (2) ^a	2541 (47) ^a
30	2108 (21) ^a	2454 (42) ^a	2390 (66) ^b
60	2230 (14) ^a	2710 (24) ^a	2711 (81) ^a
120	2251 (42) ^a	2688 (4) ^a	2592 (7) ^a
180	2297 (27) ^a	2570 (11) ^a	2596 (48) ^a

^{*} Oleoresina Comercial

^{**} Oleoresina extraída com hexano puro

^{***} Oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1)

Médias de três determinações Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey (p<0,05)

Tabela 14- Intensidade de coloração da oleoresinas extraídas com diferentes sistemas de solventes, durante o aquecimento a 100°C.

Tempo de aquecimento (min)	OC [*] Média (Desvio padrão)	OH ^{**} Média (Desvio padrão)	O321 ^{***} Média (Desvio padrão)
0	2331 (3) ^a	3694 (1) ^a	3894 (2) ^a
5	2185 (21) ^b	3734 (36) ^a	3726 (102) ^b
15	2241 (3) ^a	3584 (96) ^a	3434 (65) ^c
30	2271 (12) ^a	3677 (5) ^a	3593 (9) ^d
60	2282 (155) ^a	3688 (11) ^a	3615 (121) ^d
120	2168 (21) ^b	3498 (19) ^b	3575 (54) ^d
180	2166 (3) ^b	3524 (8) ^b	3481 (46) ^d

^{*}Oleoresina Comercial

^{**}Oleoresina extraída com hexano puro

^{***}Oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1)

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

Tabela 15- Intensidade de coloração da oleoresinas extraídas com diferentes sistemas de solventes, durante o aquecimento a 125°C.

Tempo de aquecimento (min)	OC* Média (Desvio padrão)	OH** Média (Desvio padrão)	O321*** Média (Desvio padrão)
0	2547 (19) ^a	3151(4,2) ^a	3006 (1) ^a
5	2525 (1) ^a	2998 (2) ^b	2929 (2) ^a
15	2379 (8) ^b	2832 (59) ^c	2768 (3) ^b
30	2384 (6) ^b	2877 (68) ^c	2651 (93) ^b
60	2300 (1) ^b	2780 (35) ^c	2643 (83) ^b
120	2269 (41) ^c	2575 (2) ^d	2517 (47) ^c
180	1983 (48) ^d	2282 (62) ^e	2279 (9) ^d

* Oleoresina Comercial ** Oleoresina extraída com hexano puro
 *** Oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1)
 Médias de três determinações. Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey (p<0,05)

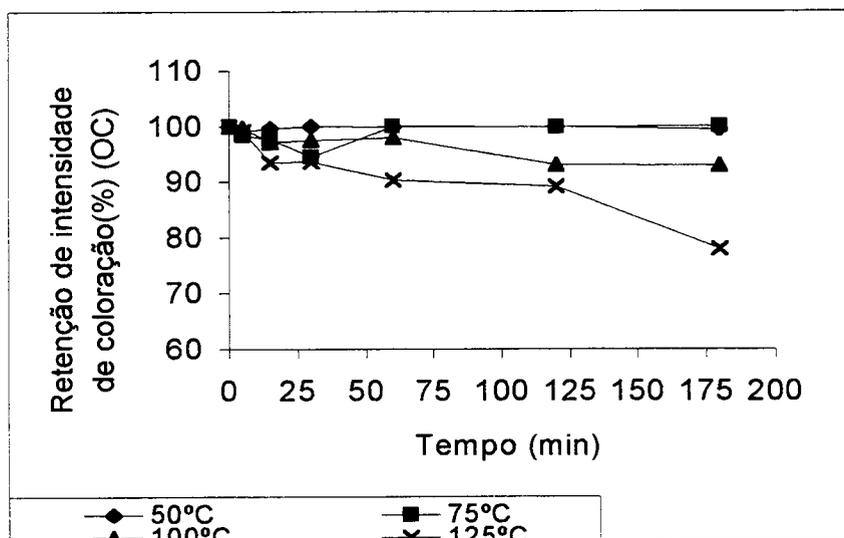


Figura 15-Variação da retenção de intensidade de coloração da oleoresina comercial (OC) em diferentes temperaturas.

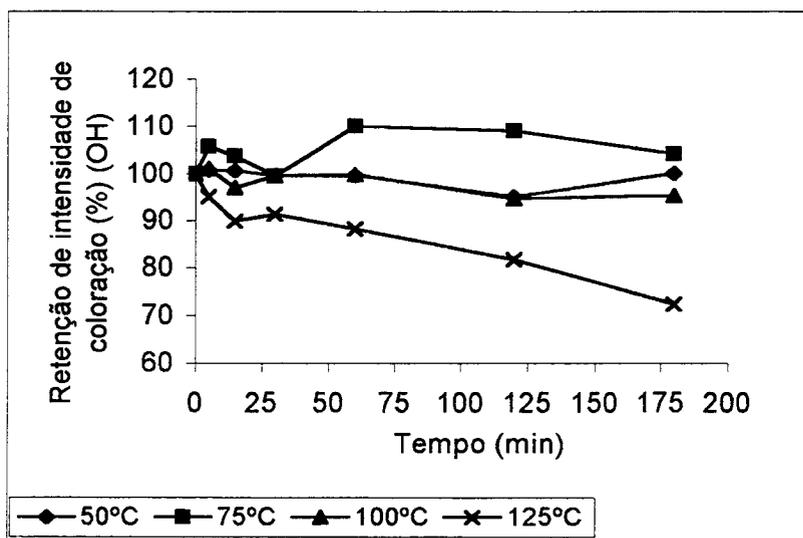


Figura 16- Variação da retenção de intensidade de coloração da oleoresina extraída com hexano em diferentes temperaturas.

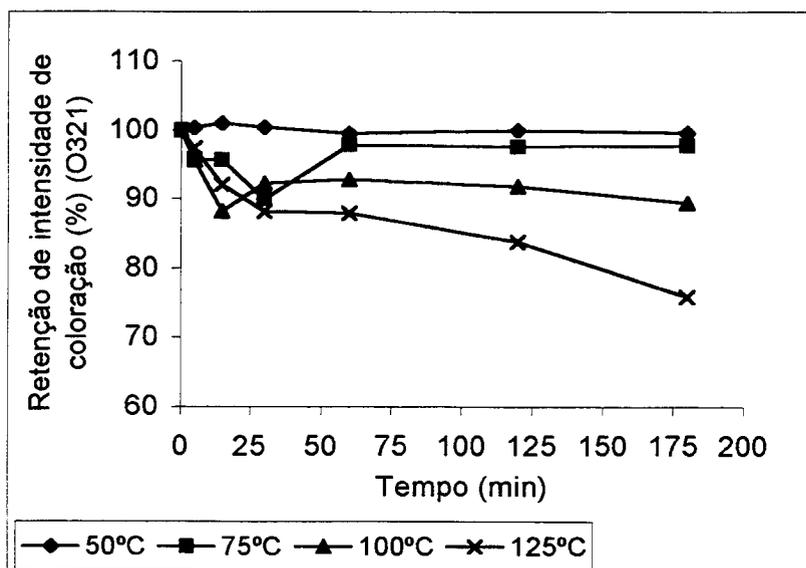


Figura 17- Variação da retenção de intensidade de coloração da oleoresina extraída com o hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) em diferentes temperaturas.

O estudo sobre a estabilidade térmica das oleoresinas sugere que temperaturas de até 75°C, no intervalo de tempo estudado, não provocaram nenhuma diminuição na intensidade de coloração das mesmas. Por outro lado, a 100°C há uma queda de 7% no índice de coloração da oleoresina comercial e de 4,5% na oleoresina extraída com hexano puro, queda esta só observada após 60 minutos de aquecimento. A oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) (O321) apresentou uma diminuição de 11% no índice de coloração a partir de 60 min de aquecimento, sugerindo que a mesma seja menos estável ao calor que as demais oleoresinas.

Esses resultados sugerem que não há diferença de estabilidade ao calor entre a oleoresina comercial (OC) e a extraída com hexano (OH), indicando que os pigmentos seriam termorresistentes, provavelmente xantofilas diesterificadas com ácidos graxos saturados, os quais foram menos oxidados durante a extração. A oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) (O321), cuja redução de intensidade de coloração foi mais acentuada, sugere que sua composição em pigmentos seja diferente e estes são mais sensíveis à degradação oxidativa que é acelerada pelo calor, provavelmente carotenóides em estados avançados de oxidação. BIACS et al. (1989) observaram que a maioria dos pigmentos da páprica são carotenóides diesterificados com ácidos graxos saturados (C_{12} , C_{14} e C_{16}), o que aumentaria a estabilidade dos mesmos. Os autores relatam ainda que, apenas os monoésteres de capsantina conteriam ácidos graxos insaturados, principalmente $C_{18:2}$, tornando-os mais instáveis à degradação oxidativa, que é acelerada pelo calor. Por outro lado, MINGUEZ-MOSQUERA e JAREN-GALAN (1995) não observaram diferença de estabilidade entre capsantina e capsantina diesterificada submetidas a aquecimento a 45°C, em diferentes meios (ciclohexano, etanol absoluto e água), na presença de luz e no escuro, embora tenham observado que a de-esterificação da capsantina aumenta sua estabilidade em meio aquoso e diminui em apolares, enquanto em meios de polaridade intermediária, tanto a capsantina livre quanto a diesterificada apresentem a mesma estabilidade.

À temperatura de 100°C, a cinética de degradação dos pigmentos não pode ser explicada completamente como uma reação de primeira ordem, nem de ordem zero. O avanço da reação de degradação da intensidade de coloração não foi suficiente para permitir estabelecimento da ordem de reação, conforme observado através dos resultados obtidos a partir do ajuste às cinéticas de zero e primeira ordem (**ANEXO 3**).

A temperatura de 125°C correspondeu a uma queda na faixa de 22 a 28% após 180 minutos de aquecimento no índice de coloração das três oleoresinas do estudo. Esta temperatura acelerou a degradação dos pigmentos, quando comparada à degradação nas demais temperaturas. A **Figura 18** e o **ANEXO 1** apresentam o perfil do processo de degradação, através do declínio da retenção de intensidade de coloração, observado nas três oleoresinas estudadas, a 125°C. O **ANEXO 2** apresenta as curvas de degradação térmica das diferentes oleoresinas ao longo do tempo e a **Tabela 16** os parâmetros cinéticos para a degradação da intensidade de coloração a 125°C.

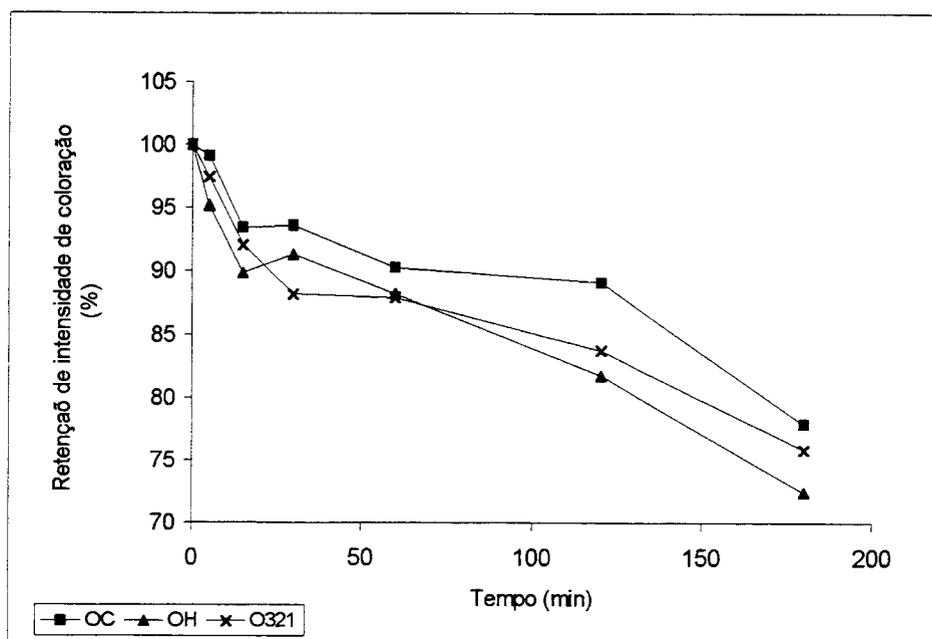


Figura 18- Efeito do aquecimento a 125°C na retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC, OH e O321.

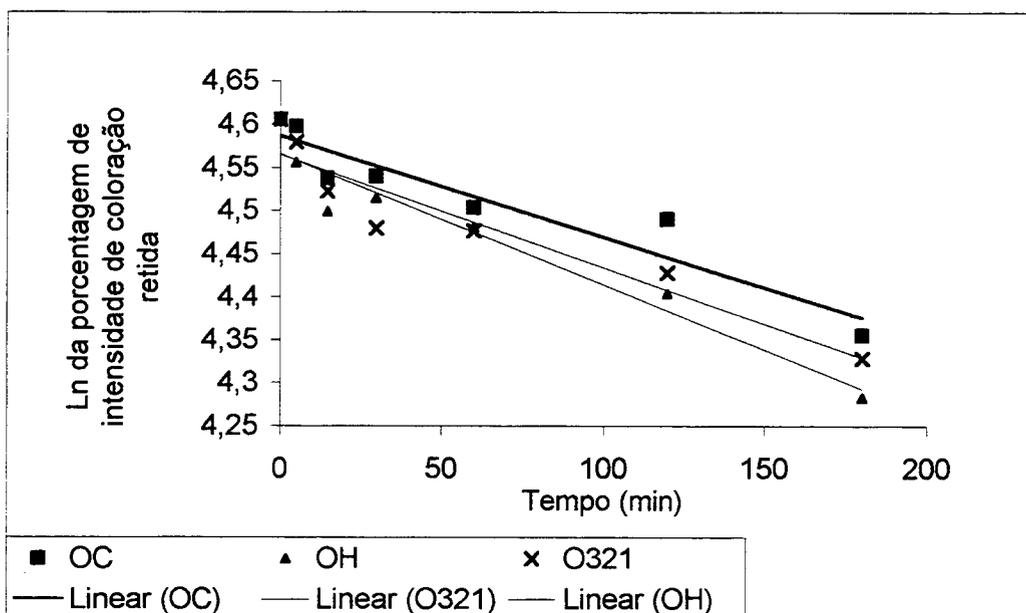


Figura-19 Cinética de reação de primeira ordem para retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC, OH e O321 a 125°C.

Tabela 16- Parâmetros da cinética de degradação de intensidade de coloração das oleoresinas aquecidas a 125°C, obtidos através de regressão linear*.

Oleoresina	Intervalo de tempo	Ordem de reação	125°C			
			Constante de reação K (min ⁻¹)	Ordenad a	Meia vida (min)	r ²
OC	0-180	1	0,0012	4,587	578,31	0,941
OH	0-180	1	0,0015	4,566	462,65	0,960
O321	0-180	1	0,0013	4,565	533,83	0,933

Primeira ordem: $\text{Ln \% retenção} = 4,606 - K \times t(\text{min})$.

O perfil de degradação da intensidade de coloração das diferentes oleoresinas pode ser ajustado a um polinômio de quarta ordem, na temperatura de 125°C, cuja cinética (Tabela 16 e ANEXO 2) poderia ser descrita como uma reação de primeira ordem (Figura 19), à qual houve melhor ajuste dos dados, conforme coeficientes de correlação obtidos, cuja significância foi de 0,1% ($p < 0,001$) pelo teste de *t*. Não se

pode considerar os resultados conclusivos, uma vez que a reação não finalizou, portanto os cálculos dos parâmetros cinéticos são tentativos.

PÉREZ- GÁLVEZ e GARRIDO- FERNÁNDEZ (1997), ao estudarem a termodegradação de carotenóides no pimentão observaram que, a partir de 70°C, ocorre destruição generalizada de pigmentos em amostras de páprica moída, sendo os mais sensíveis a capsorubina, mutaxantina e violaxantina (carotenóides em estados avançados de oxigenação). Apesar da composição da oleoresina diferir da páprica em pó, pode-se sugerir que a oleoresina O321, extraída com um sistema de solventes com maior polaridade, possa apresentar em sua composição maiores teores desses pigmentos, que seriam mais facilmente extraídos nesse sistema de solventes e, portanto, sua estabilidade ao calor é inferior à das demais oleoresinas. Além disso, solventes polares provocam maior oxidação dos pigmentos, conforme observado por MINGUEZ MOSQUERA e JÁREN GALAN (1995). A oleoresina comercial apresentou a maior estabilidade, isto poderá ser explicado pelo fato da mesma conter antioxidantes adicionados, retardando o processo oxidativo de seus pigmentos e conferindo-lhe maior estabilidade.

Inúmeros estudos relatam ainda a influência do meio na estabilidade dos carotenóides (RAMAKRISHNAN e FRANCIS, 1979; KANASAWUD e CROUZET, 1990; MINGUEZ-MOSQUERA e JAREN-GALAN, 1995) o que poderia explicar a termorresistência das oleoresinas ao calor. As oleoresinas extraídas com sistemas de solventes com maior polaridade, conteriam carotenóides já parcialmente oxidados, estes por sua vez ao serem submetidos ao aquecimento apresentariam maior susceptibilidade à degradação, explicando assim a menor estabilidade da O321.

Kanner et alii (1978) ao estudarem alguns fatores responsáveis pela oxidação de frutos de pimentão, utilizando um sistema modelo de oleoresina em celulose, observaram que a velocidade de perda de intensidade de coloração está relacionada diretamente com a concentração inicial da oleoresina, ou seja, menores concentrações apresentaram

menor perda de intensidade de coloração, após 30 dias. Em nosso estudo, a oleoresina O321 apresentou a maior concentração inicial e, conseqüentemente, a menor retenção de intensidade de coloração no final do aquecimento a 125°C.

Maga e Kim (1990), ao avaliarem a estabilidade da oleoresina de páprica ao processo de extrusão, a 125°C e 155°C, detectaram perda de estabilidade de 8% a 125°C e 16% a 155°C. A queda na intensidade de coloração, observada no nosso estudo, atingiu 10 a 12% após 60 minutos a 125°C, sendo os resultados comparáveis aos dos referidos autores ao considerar-se que o processo de extrusão ocorre em um intervalo de tempo bem menor.

Vale salientar que o presente experimento foi realizado com as oleoresinas em óleo, o que torna o meio com baixa atividade de água, o que poderia acelerar a oxidação dos pigmentos responsáveis pela intensidade de coloração destas oleoresinas, conforme relatado por KANNER et alii (1978), que estudaram o efeito da atividade de água na estabilidade de oleoresina de páprica em sistema modelo. RAMAKRISHNAN e FRANCIS (1979), ao avaliarem a estabilidade de alguns carotenóides (beta-caroteno, beta-apo-carotenal e cantaxantina) em sistemas modelo em água, consideram o efeito protetor da água devido à formação de pontes de hidrogênio entre esta e os hidroperóxidos, o que aumentaria o período de indução.

Finalmente, vale considerar que os trabalhos encontrados na literatura avaliam a estabilidade de carotenóides isolados, o que não pode ser extrapolado facilmente para os resultados obtidos para a variação da intensidade de coloração das oleoresinas, onde a intensidade de coloração é devida ao conjunto de carotenóides, os quais, dependendo do estágio de oxidação, ainda conservam seu poder cromóforo.

4.4.2- Estudo de estabilidade ao pH

Os resultados referentes ao efeito do pH sobre o índice de coloração das soluções de oleoresina de páprica estão apresentados na **Tabela 17**.

Não foi observada perda de intensidade de coloração para a OC (oleoresina comercial), durante 24 horas, nos diferentes pHs, uma vez que não existe diferença significativa entre as médias em tempo zero e as após 24 horas. Após 48 horas as perdas de intensidade de coloração variaram de 13% (pH 6) a 23% (H₂O), estando na faixa de 15 a 20% nos pHs 3, 4, 5, 6, 7 e 8. Desta forma, o pH parece não influenciar na intensidade de coloração da oleoresina comercial. A perda de intensidade de coloração, relativamente uniforme após 48 horas, indicaria que a influência do oxigênio poderia ter interferido na coloração.

A oleoresina extraída com hexano (OH) não apresentou modificação na intensidade de coloração nos diferentes pHs, uma vez que não houve diferença significativa entre as médias em tempo zero. Por outro lado, foram observadas perdas de intensidade de coloração nos diferentes intervalos de tempo estudados (0 a 24h) e (24 a 48h). Houve perda de intensidade de coloração de 5 a 12% após 24h, em todos os pHs estudados, porém após 48 horas não houve alteração.

A oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) (O321) só apresentou alteração de intensidade de coloração nos pHs 3 e 4 após 24 horas, pois houve diferença significativa entre as médias nos tempos de 24 e 48 horas nestes pHs. Nos pHs 5, 6, 7 e 8 não houve diferença significativa entre as médias observadas nos tempos zero, 24 e 48 horas; nos demais pHs a perda de intensidade de coloração esteve na faixa de 1,5 a 6%. Assim, esta oleoresina parece ser a mais estável nos diferentes pHs.

Tabela 17. Intensidade de coloração (ASTA) das oleosinas OC, OH e O321 em diferentes pHs ao longo de 48 horas.

Tempo	OC							
	PH							
	H ₂ O	2	3	4	5	6	7	8
Zero	1913 (5) ^a	1963(4) ^a	1965 (21) ^a	1954 (2) ^a	1968 (7) ^a	1980 (14) ^a	1973 (5) ^a	1970 (4) ^a
24	1910 (7) ^a	1845 (28) ^b	1851(15) ^b	1910 (10) ^b	1886 (4) ^b	1914 (7) ^b	1911(10) ^b	1914 (1) ^b
48	1875 (10) ^a	1868 (19) ^{b,c}	1841 (6) ^{b,c}	1879 (5) ^{b,c}	1821(9) ^c	1896 (12) ^{b,c}	1858 (6) ^c	1874 (12) ^c

Tempo	OH							
	PH							
	H ₂ O	2	3	4	5	6	7	8
Zero	2853 (3) ^a	2857 (15) ^a	2884 (23) ^a	2854 (22) ^a	2881(10) ^a	2836 (10) ^a	2874 (24) ^a	2919 (11) ^a
24	2733 (7) ^b	2735 (10) ^b	2762 (4) ^b	2733 (16) ^b	2752 (16) ^b	2722 (16) ^b	2707 (19) ^b	2890 (9) ^a
48	2734 (7) ^c	2728 (16) ^{b,c}	2758 (22) ^{b,c}	2736(43) ^{b,c}	2694 (3) ^c	2670 (14) ^{b,c}	2690 (9) ^{b,c}	2811 (21) ^b

Tempo	O321							
	PH							
	H ₂ O	2	3	4	5	6	7	8
Zero	3088(15) ^a	3061 (23) ^a	3167 (16) ^a	3397 (35) ^a	3192 (11) ^a	3116 (8) ^a	3268 (6) ^a	3257 (3) ^a
24	3001(11) ^b	3009 (18) ^a	3178 (15) ^a	3349 (20) ^a	3185 (31) ^a	3108 (22) ^a	3243 (20) ^a	3257 (17) ^a
48	2927(17) ^c	2940 (6) ^b	3006 (14) ^b	3197 (28) ^b	3200 (25) ^a	3157 (31) ^a	3243 (16) ^a	3209 (9) ^a

Médias de três determinações

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey (p<0,05).

Observa-se que, em pHs alcalinos, os pigmentos se apresentaram estáveis para as três oleoresinas, resultados estes de acordo com os descritos por MINGUEZ-MOSQUERA e GARRIDO-FERNANDEZ (1984).

Os pHs ácidos não provocaram alteração na intensidade de coloração da oleoresina comercial e da extraída com hexano puro. Por outro lado, a oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) apresentou diminuição da intensidade de coloração na faixa de 8 a 16%, provavelmente devido à sua composição em pigmentos, onde estariam presentes xantofilas não esterificadas, portanto mais susceptíveis à degradação oxidativa. O pH, provavelmente, não foi determinante das pequenas variações observadas na intensidade de coloração. Acrescente-se que pode ter havido mudança da faixa de absorção máxima com a adição dos tampões, o que teria provocado as variações observadas, isto porque, sabe-se, o pH não tem influência na estabilidade dos pigmentos carotenóides (BERSET, 1994) no que se refere ao seu poder corante, embora pHs ácidos provoquem isomerização trans→cis, a qual não pode ser observada através da medida de intensidade de coloração.

4.4.3- Estudo da estabilidade da oleoresina de páprica à luz e ao oxigênio

Os resultados referentes aos efeitos da luz e do oxigênio do ar sobre, o índice de coloração das soluções aquosas de oleoresina de páprica, são apresentados nas **Tabelas 18, 19 e 20**, bem como no **ANEXO 4**. As **Figuras 20, 22, 24 e 27** apresentam os gráficos com a variação da intensidade de coloração das oleoresinas em diferentes ambientes. Nas **Figuras 21, 23, 25 e 28** encontra-se a porcentagem de retenção da intensidade de coloração das oleoresinas ao longo de tempo em diferentes ambientes. Os gráficos representativos da cinética de degradação da intensidade de coloração das oleoresinas são apresentados na **Figura 26 (ar/escuro)** e **ANEXOS 5 (ar/luz)** e **6 (ausência de ar/luz)**. A **Tabela 21** apresenta os parâmetros cinéticos nas diferentes condições estudadas.

Tabela 18- Intensidade de coloração da oleoresina de páprica comercial (OC) em diferentes condições, ao longo de 30 dias.

Tempo (dias)	Coloração da OC (ASTA) ¹			
	Ar/Luz	N ₂ /Luz	Ar/Escuro	N ₂ /Escuro
Zero	1753(1) ^a	1753(1) ^a	1753(1) ^a	1753(1) ^a
1	1675(1) ^b	1724(0) ^b	1743(3) ^b	1758(2) ^a
2	1568(2) ^c	1701(2) ^c	1754(2) ^a	1745(1) ^a
5	1078(0) ^d	1413(6) ^d	1589(1) ^c	1691(1) ^b
7	705(0) ^e	1149(0) ^e	1379(1) ^d	1658(6) ^c
10	454(2) ^f	580(1) ^f	1152(2) ^e	1595(1) ^d
15	15(0) ^g	21(0) ^g	856(1) ^f	1341(0) ^e
30	0(0) ^h	0(0) ^h	845(0) ^g	1137(7) ^f

¹Média de três determinações

²Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey (p<0,05)

Tabela 19- Intensidade de coloração da oleoresina de páprica extraída com hexano (OH) em diferentes condições, ao longo de 30 dias.

Tempo (dias)	Coloração da OH (ASTA) ¹			
	Ar/Luz	N ₂ /Luz	Ar/Escuro	N ₂ /Escuro
Zero	1327(1) ^a	1327(1) ^a	1327(0) ^a	1327(1) ^a
1	1202(4) ^b	1250(0) ^b	1280(0) ^b	1288(0) ^a
2	1105(1) ^c	1222(1) ^b	1283(1) ^b	1296(2) ^a
5	755(1) ^d	976(0) ^c	1180(0) ^c	1265(10) ^a
7	521(1) ^e	779(1) ^d	1117(1) ^d	1188(0) ^b
10	311(1) ^f	646(0) ^e	1113(2) ^d	1157(7) ^b
15	0(0) ^g	0(0) ^f	747(0) ^e	996(1) ^c
30	0(0) ^g	0(0) ^f	605(1) ^f	944(1) ^d

¹Média de três determinações

²Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey (p<0,05)

Tabela 20- Intensidade de coloração da oleoresina de páprica extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) (O321) em diferentes condições, ao longo de 30 dias.

Tempo (dias)	Coloração da O321 (ASTA)			
	Ar/Luz	N ₂ /Luz	Ar/Escuro	N ₂ /Escuro
Zero	3280(2) ^a	3280(2) ^a	3280(2) ^a	3280(2) ^a
1	2824(2) ^a	3100(2) ^a	3260(3) ^a	3237(3) ^{a,b}
2	2380(2) ^b	2723(0) ^a	3109(3) ^{a,b}	3244(2) ^{a,b}
5	880(3) ^c	2333(0) ^b	2621(0) ^b	2960(1) ^{a,b}
7	402(1) ^{c,d}	889(0) ^{c,d}	2475(1) ^b	2846(1) ^{a,b}
10	230(0) ^{d,e}	679(5) ^d	2042(13) ^b	2843(4) ^{a,b}
15	0(0) ^e	0(0) ^e	1584(2) ^c	2745(0) ^{a,b}
30	0(0) ^e	0(0) ^e	1240(2) ^c	2622(1) ^b

¹ Média de três determinações

² Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$)

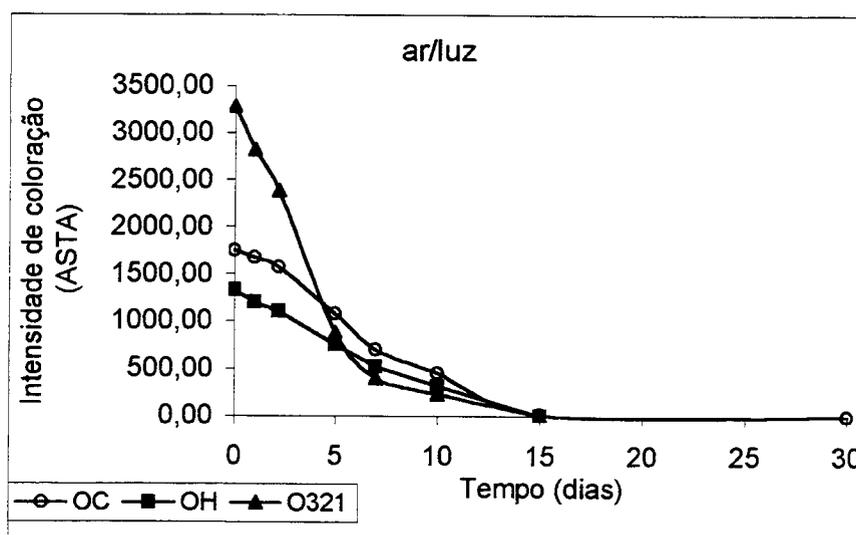


Figura 20- Variação da intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em presença de luz e de ar

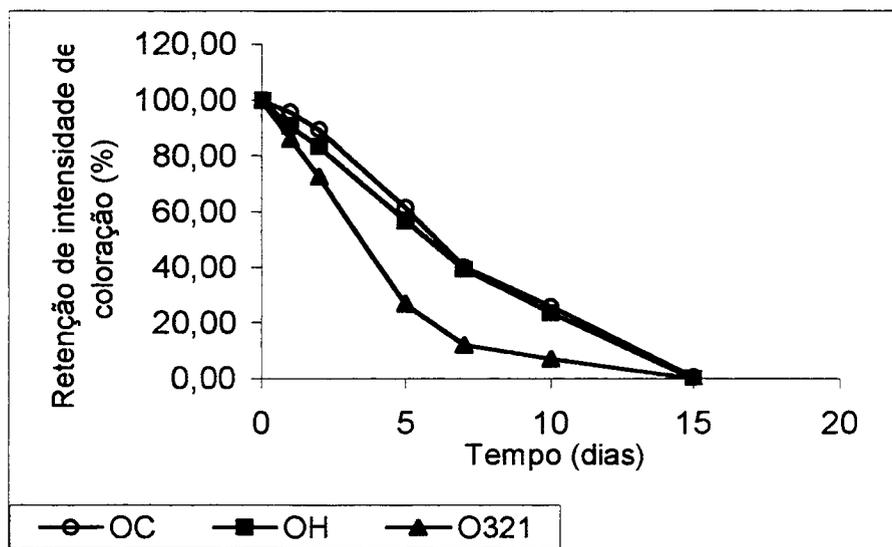


Figura 21- Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em presença de luz e de ar.

Observa-se, através das **Figuras 20 e 21**, que a degradação da intensidade de coloração em presença de ar e luz não evidenciou a presença do período de indução para nenhuma das oleoresinas estudadas, resultado este que também foi observado por MINGUEZ-MOSQUERA e JAREN-GALAN (1995), embora estes pesquisadores tenham considerado a reação de primeira ordem, ao contrário do presente estudo. Apesar da cinética ser de ordem zero, observou-se que a velocidade de degradação para O321 até 7 dias neste ambiente (ar e luz), é 1,8 vezes superior à das demais oleoresinas, que apresentam seus parâmetros cinéticos com a mesma ordem de grandeza (**Tabela 21**). A retenção de coloração para O321 após 7 dias é de apenas 10% da intensidade de coloração inicial, indicando maior susceptibilidade da O321 à oxidação em presença de ar e luz, sugerindo que, provavelmente, contenha pigmentos já oxidados durante o processo de extração, portanto mais lábeis.

As oleoresinas em ambiente em ausência de ar mas presença de luz (**Figuras 22 e 23**) adquiriram comportamento ligeiramente diferente ao observado na presença de ar. Notou-se um período de indução para a oleoresina comercial (2 dias) e, de forma menos evidente, pode-se sugerir a presença do mesmo, provavelmente mais curto, para a oleoresina extraída com hexano. A oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) não apresentou, nos intervalos estudados, período de indução e a velocidade de degradação da intensidade de coloração é comparável à das demais oleoresinas. A adição de antioxidante à oleoresina comercial provavelmente tenha permitido o retardamento do processo oxidativo naquela oleoresina. Apesar da presença de um período de indução, a cinética de degradação dos pigmentos ajusta-se a uma equação de ordem zero, não tendo sido observado período de terminação no processo oxidativo. MINGUEZ-MOSQUERA e JARENGALAN (1995) relatam a cinética em presença de luz e ar como de primeira ordem em meio aquoso, porém os parâmetros cinéticos por eles obtidos são da mesma ordem que os do presente estudo. CARNAVALE et al (1980) relatam a existência de um período de indução, dependente da intensidade de iluminação para a páprica em pó. As meias-vidas ($t_{1/2}$) para as três oleoresinas foram 6,8 (O321), 7,5 (OC) e 8,1 (OH), embora a oleoresina comercial tenha apresentado período de indução, caracterizando maior estabilidade desta oleoresina. Ao comparar-se as constantes obtidas em presença de luz com e sem ar, observa-se que estão na mesma ordem de grandeza para a oleoresina comercial e a extraída com hexano, o que nos sugere ser a luz a principal determinante da oxidação dos pigmentos dessas oleoresinas. Por sua vez, a oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) apresentou redução de 46% na sua velocidade de degradação da intensidade de coloração na presença de luz sem ar.

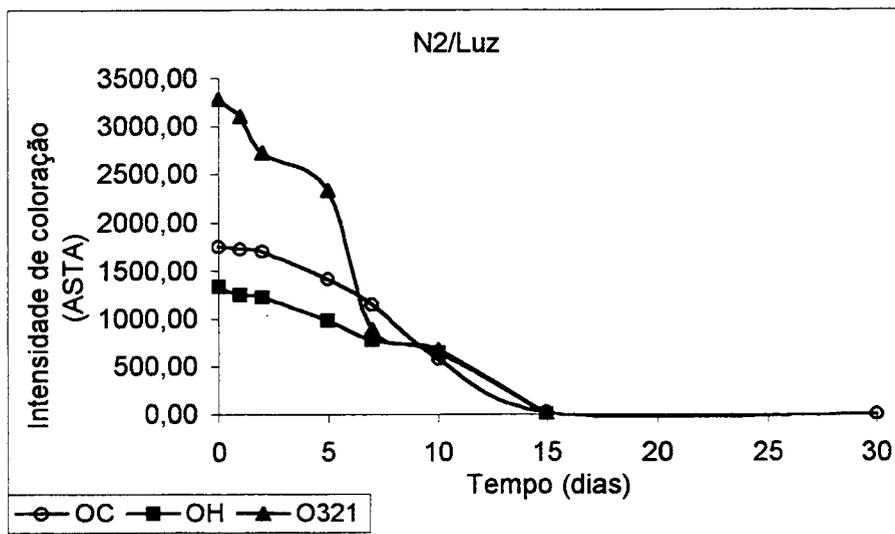


Figura 22- Variação de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em presença de luz e ausência de ar.

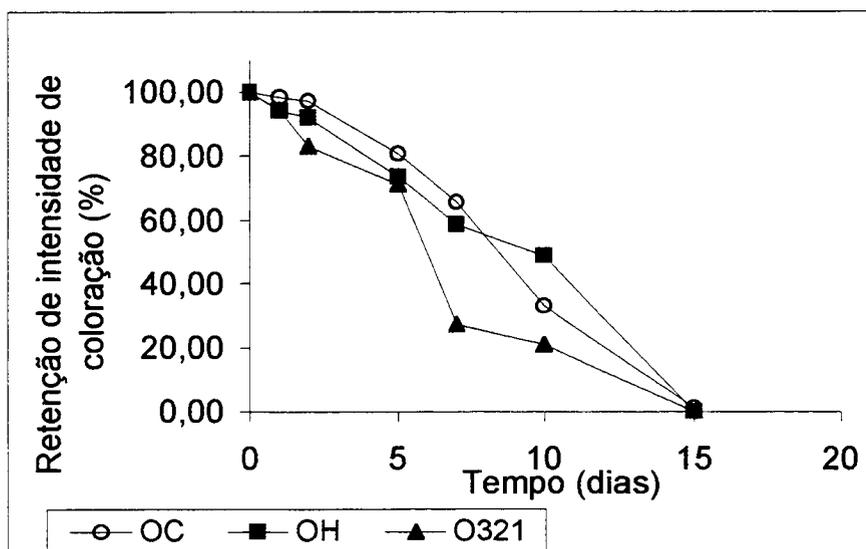


Figura 23- Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em presença de luz e ausência de ar.

As curvas de variação e de retenção de intensidade de coloração na ausência de luz em presença de ar, apresentadas nas **Figuras 24 e 25**, respectivamente, apresentam formato sigmoidal, característico de reações de radicais livres, com período de indução, propagação e terminação. Após o período de indução, a perda de intensidade de coloração seguiu a cinética de reação de primeira ordem, apresentada na **Figura 26**, sendo as constantes da mesma ordem para as oleoresinas, comercial e extraída com hexano (**Tabela 21**). A oleoresina extraída com hexano/acetona e álcool isopropílico apresentou estabilidade 20% inferior às demais, indicando que seus pigmentos são mais susceptíveis à oxidação e seu período de indução foi de um dia, ao contrário do observado para as demais oleoresinas, de dois dias. MINGUEZ-MOSQUERA e JAREN-GALAN (1995) também apresentam a cinética como de primeira ordem nessas condições, sendo as constantes obtidas em meio aquoso a 15°C, para capsantina, semelhantes à do presente estudo. Esses pesquisadores não destacam o período de indução, apenas apresentam o ajuste dos dados.

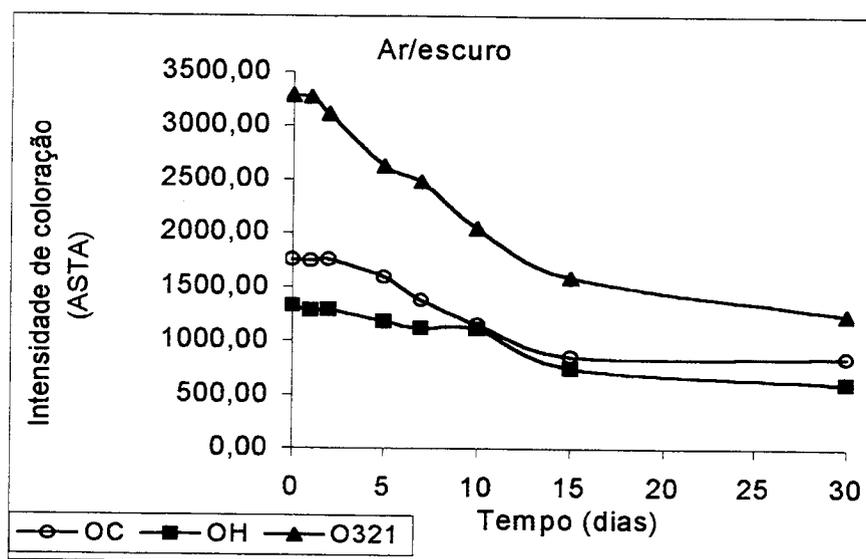


Figura 24- Variação de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em ausência de luz e presença de ar

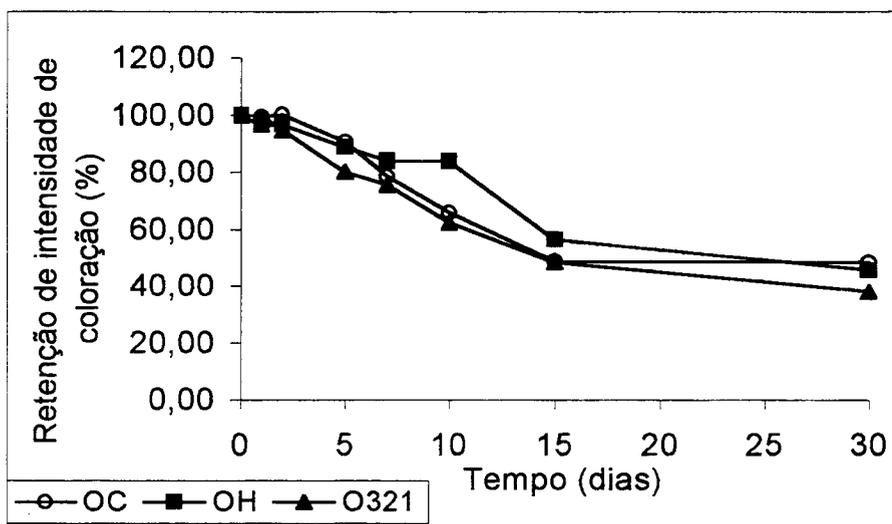


Figura 25- Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em ausência de luz e presença de ar.

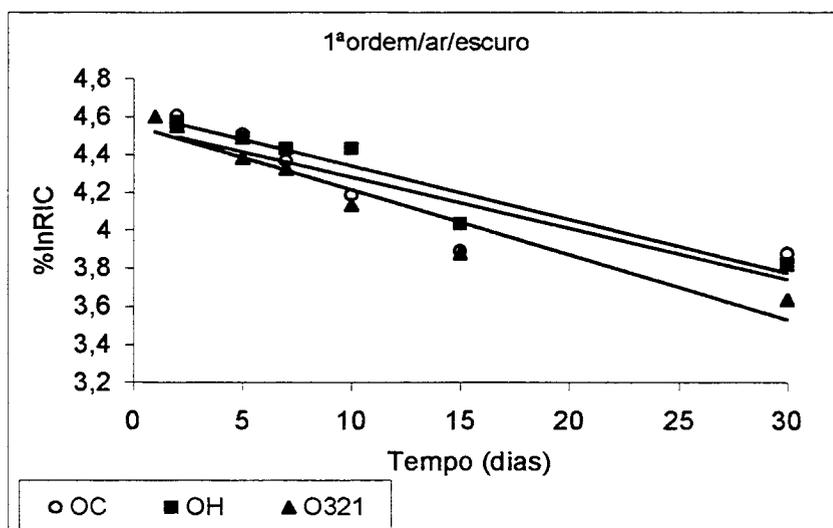


Figura 26- Cinética de primeira ordem para retenção de intensidade de coloração das oleoresinas na ausência de luz em presença de ar.

Embora tenha ocorrido variação na intensidade de coloração das oleoresinas em ausência de ar e luz, a extensão do processo de degradação, não atingiu nem a meia vida, o que torna não recomendável a definição de uma cinética para o mesmo. As alterações podem ter ocorrido devido ao sistema utilizado, onde havia residual de oxigênio no meio. Embora de forma tentativa a cinética define-se como de primeira ordem, tendo sido de 10 dias o período de indução. Verifica-se que a estabilidade da oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) foi superior à das demais nessas condições (**Figuras 27, 28 e Tabela 21**).

Tabela 21- Parâmetros da cinética de degradação de intensidade de coloração das oleoresinas, em diferentes ambientes, obtidos através de regressão linear^{*}.

Ambiente	Oleoresina	Intervalo de tempo (dias)	Ordem de reação	Constante de reação K (dia ⁻¹)	Ordenada	Meia vida (min)	r ²
Ar/Luz	OC	0-15	0	6,997	99,06	7,08	0,978
	OH	0-15	0	6,826	95,20	6,97	0,978
	O321	0-7	0	13,004	98,56	3,79	0,988
		7-15	0	1,517	22,60	7,48	0,996
N ₂ /Luz	OC	2-15	0	7,689	115,47	7,51	0,988
	OH	0-15	0	6,416	103,40	8,06	0,977
	O321	0-15	0	7,140	97,44	6,82	0,932
Ar/Esc	OC	2-15	1	0,027	4,547	25,86	0,963
	OH	2-15	1	0,028	4,611	24,84	0,932
	O321	1-15	1	0,035	4,567	19,92	0,936
N ₂ /Esc	OC	5-30	1	0,017	4,649	41,76	0,974
	OH	5-30	1	0,011	4,587	60,27	0,814
	O321	2-30	1	0,006	4,543	101,72	0,737

*Ordem zero: %retenção = 100 - K x t(min).

Primeira ordem: ln % retenção = 4,606 - K x t(min).

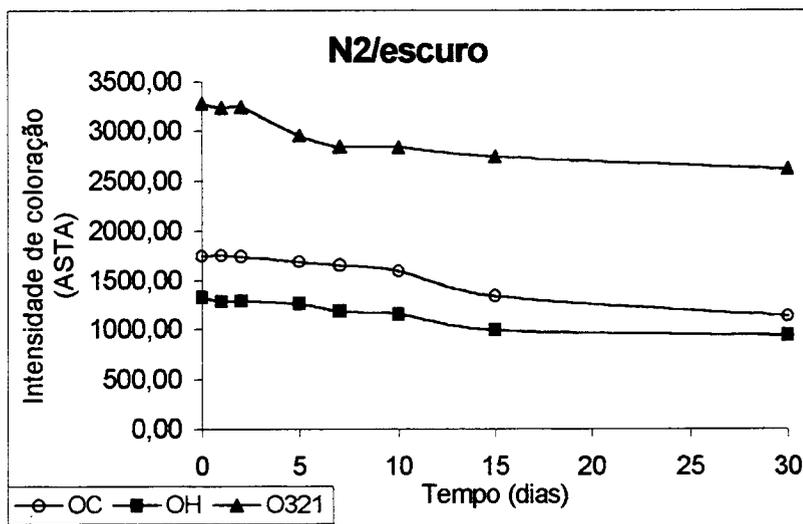


Figura 27- Variação de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em ausência de luz e de ar.

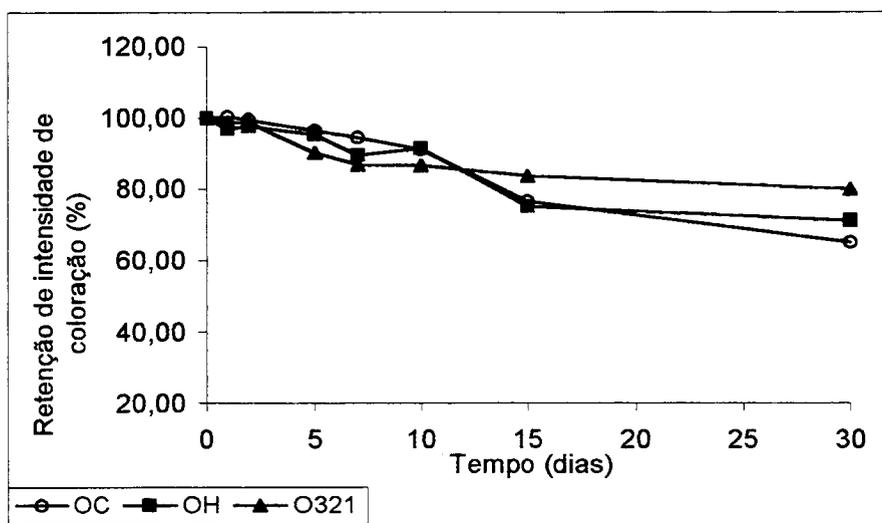


Figura 28- Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas OC (comercial), OH (extraída com hexano) e O321 (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico- 3:2:1) em ausência de luz e de ar.

É interessante discutir que capsantina e capsorubina, principais pigmentos responsáveis pela coloração da páprica e, conseqüentemente, da oleoresina, são relativamente resistentes  oxidação. MINGUEZ-MOSQUERA e JAREN-GALAN (1995) observaram que a estabilidade da capsantina  superior  da capsantina diesterificada em meio aquoso.

A oxidação da capsantina, principal responsável pela coloração da páprica, ocorre inicialmente através da conversão do grupo hidroxila do pentanel em grupo cetona, sendo este estágio lento, porém após esta conversão a degradação oxidativa de d rapidamente (PHILLIP e FRANCIS, 1979; RAMAKRISHNAN e FRANCIS, 1971), sendo a capsorubina mais susceptível que a capsantina, e esta, inclusive, mais susceptível  oxidação que a zeaxantina que tem um grupo hidroxila no anel beta-ionona, o que a torna mais resistente  oxidação que a capsantina, que tem os grupamentos hidroxila no pentanel, assim como a capsorubina.

Isto poderia explicar parcialmente o comportamento da O321, que apresentou alta velocidade de degradação de intensidade de coloração, em todos os ambientes com luz e ar, sendo esta sempre superior  das demais oleoresinas. A O321 já teria seus pigmentos parcialmente oxidados durante o processo de extração e, portanto, nos diferentes estudos, estaria no estágio de rápida oxidação. A alta estabilidade observada para esta oleoresina na ausência de luz e ar indica que, o baixo residual de oxigênio do meio não consegue degradar seus pigmentos, predominantemente xantofilas, que encontram-se presentes em alta concentração.

Ainda em relação  estabilidade da O321, sua concentração maior em pigmentos também pode ter sido causadora de sua rápida oxidação; conforme observaram KANNER et al (1980), em sistemas modelo com diferentes concentrações de oleoresina de páprica, em diferentes atividades de água, a degradação foi diretamente proporcional  concentração de oleoresina no suporte..

A oleoresina extraída com hexano apresentou estabilidade ligeiramente inferior à observada na oleoresina comercial, sua intensidade de coloração inicial era superior e a mesma não continha antioxidantes adicionados, explicando seu comportamento.

Na oleoresina comercial observou-se a menor degradação de intensidade de coloração, com período de indução evidente, sua maior estabilidade poderia, portanto, ser atribuída à adição de agentes antioxidantes.

Em relação à ordem de reação os resultados são controvertidos na literatura, acrescenta-se, ainda, que os trabalhos, em sua grande maioria, concentram-se em estudar a cinética de um único pigmento e as condições experimentais variam muito de trabalho para trabalho. Um sistema complexo, como a oleoresina de páprica, onde os estão presentes vários pigmentos, dificulta as avaliações.

De forma geral pode-se concluir que, a degradação da intensidade de coloração na oleoresina é menos intensa do que a observada na páprica em pó e a luz é determinante do processo.

5- CONCLUSÕES

1. A variedade da páprica determina a qualidade da oleoresina obtida e, neste sentido, a variedade MAJORCA III mostrou-se a mais adequada para obtenção de oleoresina de páprica, embora a variedade NORA tenha apresentado alta intensidade de coloração, podendo também ser utilizada para efeito de obtenção de oleoresina de páprica para uso como corante em alimentos. A variedade MAGDA não se presta à obtenção de páprica em pó.
2. A temperatura de secagem mais adequada foi de 70°C para efeito de obtenção de páprica com fins de obtenção de oleoresina, quando o processo de secagem for realizado em estufa com circulação de ar.
3. O hexano pode ser utilizado para extração de oleoresina de páprica para uso como corante de alimentos. Porém, o sistema de solventes hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) permitiu um aumento do rendimento massa X cor da ordem de 10%, levando a obtenção de oleoresina com até 200.000 CV a partir de uma matéria-prima com cerca de 260ASTA.
4. O uso de um processo em que o solvente entre em contato com a matéria-prima a 45°C foi o mais adequado para obtenção de oleoresina de páprica com alta intensidade de coloração.
5. No sistema de extração testado (agitação a 45°C) a proporção 1:4 (páprica em pó:solvente), com renovação do solvente após 2h de extração apresentou o melhor desempenho, pois conseguiu extrair 99% da intensidade de coloração da páprica em pó em 4h.
6. A limpeza da oleoresina de páprica bruta deve ser feita a partir do extrato em solvente parcialmente evaporado utilizando-se uma solução de NaCl 10% aquecida

a 45°C, sendo o volume desta solução duas vezes o volume do extrato. Após separação deve-se realizar a filtração em Na₂SO₄ e a seguir evaporar-se o extrato.

7. A páprica em pó para efeito de extração de oleoresina de páprica poderá conter até 40% de sementes adicionadas, desde que a extração seja realizada imediatamente após moagem.
8. O aquecimento durante 180 min em temperaturas inferiores a 100°C não provocou alteração na intensidade de coloração das oleoresinas.
9. O aquecimento a 100°C da oleoresina comercial e da extraída com hexano, durante 60 minutos, não provocou redução da intensidade de coloração. Após 180min ocorre diminuição de 5% da intensidade de coloração dessas oleoresinas. A oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) apresentou redução de intensidade de coloração de 11% aos 60 minutos de aquecimento a 100°C, e manteve-se estável até 180 minutos.
10. O aquecimento a 125°C, durante 120 minutos, provocou redução de intensidade de coloração nas três oleoresinas, 10% (comercial), 18% (extraída com hexano) e 16% (extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico), atingindo 22%, 27,5% e 24%, respectivamente, após 180 minutos.
11. A cinética de degradação da intensidade de coloração das oleoresinas a 125°C foi de primeira ordem.
12. O pH não provocou alteração na intensidade de coloração das oleoresinas.
13. A luz foi considerada o principal agente da redução de intensidade de coloração das oleoresinas, sendo a cinética de degradação da coloração de ordem zero. Na presença de luz e ausência de ar evidenciou-se um período de indução (2 dias)

somente para a oleoresina comercial. A oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico foi a menos estável, principalmente na presença de ar.

14. No escuro, em presença de ar, o período de indução atingiu 2 dias para todas as oleoresinas, exceto a extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1), que foi de um dia; a cinética de degradação da coloração foi de primeira ordem. Na ausência de ar e luz, a oleoresina extraída com hexano/acetona/álcool isopropílico (3:2:1) apresentou-se como a mais estável dentre as oleoresinas estudadas, porém, na presença de ar sua velocidade de degradação mostrou-se 1,8 vezes superior à das demais.

6- RECOMENDAÇÕES

Um amplo estudo sobre a secagem da páprica, definindo todos os parâmetros que influenciam a sua intensidade de coloração e sua estabilidade durante a estocagem, será de grande valia para a variedade NORA.

O conhecimento da composição em pigmentos das diferentes variedades de páprica e suas respectivas oleoresinas será de grande importância.

A otimização do processo de extração de oleoresina de páprica com misturas solventes e o estudo posterior do processo em escala piloto se fazem necessários para a viabilização do processo industrialmente.

Estudo da estabilidade da oleoresina de páprica em alimentos, principalmente aqueles submetidos a esterilização comercial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARENGA, E.M.; SILVA, R.F. Produção de sementes de pimentão e pimenta. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.10, n.113, p.68-71, 1984.
- ALVÁREZ, V. M.D. A participação da indústria de insumos na dinâmica de produção da indústria de alimentos: o setor de massas e biscoitos. Campinas, UNICAMP (Núcleo de Política Científica e Tecnológica), 1989, 56p.
- ANDRES, C. Natural colors/blends in expanded range of hues. **Food Processing**, Town Bridge, v.42, n.11, p. 46-52.1981.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Colour Extractable in Spices - Spectrophotometric method for Capsicum and oleoresin paprika, Method 30.002. 14th ed., Va., 1984.
- BARANYAI, M.; MATUS, Z.; SZABOLCS, J. Determination, by HPLC, of carotenoids in paprika products. **Acta Alimentaria**, Budapest, v.11, n.3, p. 309-323.1982.
- BARANYAI, M.; SZABOLCS, J. Determination by reduction of the red and total pigment content in paprika products. **Acta Alimentaria**, Budapest, v.5,n.11, p.87-105, 1976.
- BEATUS, Y.; RAZIEL, A.; ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J. Spray drying microencapsulation of paprika oleoresin. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, Zurich, v.18, n.1, p. 28-34. 1985.
- BENEDECK, L. Carotenoid synthesis in seasoning paprika. **Acta Alimentaria**, Budapest, v.1, n.2, p. 187-202. 1972.
- BERSET, C. État des recherches sur les colorants alimentaires naturels. **Industries Alimentaires et Agricoles**, Paris, v.107, n.11, p. 1163-1166. 1990.
- BERSET, C. Propriétés fonctionnelles des colorants alimentaires naturels. **Industries Alimentaires et Agricoles**, Paris, v.111, n.1, p. 5-11, 1994.
- BIACS, P.A.; DAOOD, H.G.; PAVISA, A.; HADJU, F. Studies on carotenoid pigments of paprika (*Capsicum annuum* L. var SZ-20). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington D.C., v.37, n.2, p. 350-353. 1989.

- BIACS, P.; CZINKOTAI, B.; HOSCHKE, A. Factors affecting stability of color substances in paprika powders. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.40, n.3, p.363-367. 1992.
- BRASIL, Ministério da Saúde-CNS. Resolução nº 04, de 24 de novembro de 1988. Revisão das Tabelas I, III, IV e V sobre aditivos intencionais e Anexos I, II, III, IV e V do Decreto-lei nº 55.871.
- BUNNELL, R.H.; BAUERNFEIND, J.C. Chemistry, uses and properties of carotenoids in foods. **Food Technology**, Chicago, v.16, n.6, p. 36-43. 1962.
- CAMARA, B.; MONEGER, R. Free and esterified carotenoids in green and red fruits of *Capsicum*. **Phytochemistry**, Reading, v.17, n.1, p. 91-93. 1978.
- CARBONELL, J.V. PIÑAGA, F. YUSÁ, V.; PEÑA, J.L. The dehydration of paprika with ambient and heated air and the kinetics of colour degradation during storage. **Journal of Food Engineering**, Barking, v.5, n.3, p. 179-193.1986.
- CARNAVALE, J.; COLE, E.R.; CRANK, G. Photocatalyzed oxidation of paprika pigments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington D.C., v.28, n.5, p. 953-956, 1980.
- CARVAJAL, M.; MARTINEZ, M.R.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, F.; ALCARAZ, C.F. Effect of ascorbic acid addition to peppers on paprika quality. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v.75, n.6, p.442-446. 1997.
- CASALLI, V.W.D.; STRINGHETTA, P.C. Melhoramento de pimenta e pimentão para fins industriais. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.10, n.110, p. 23-25, 1984.
- CHEN, S.L.; GUTMANIS, F. Auto-oxidation of extractable color pigments in chili pepper with special reference to ethoxyquin treatment. **Journal Food Science**, Chicago, v.33, n.2, p.274-280, 1968.
- CHOU, H.; BREENE, W.M. Oxidative decoloration of beta-carotene in low moisture model systems. **Journal of Food Science**, Chicago, v.37, p.66-68, 1972.
- COENEN, H & HAGEN, R. Natural coloring substances from paprika by gas extraction. **Gordian**, Hamburg, v.83, n.9, p. 164-170. 1983.

- COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS. Aprova normas técnicas especiais. Res. Nº4 de 34 de ago. de 1988. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO**. Compêndio da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos. 5 ver. São Paulo, 1992. VII.
- COULSON, J. Naturally occurring colouring materials for food. Ch. 7. In: "Developments in Food Colours - I". ed. John Walford, Applied Science Publ., England, p. 212, 1980.
- CREDER, H. Instalações elétricas. Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., São Paulo, 1966.328p.
- CRUESS, W.V. Produtos industriais de frutas e hortaliças. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973, 863p.
- CURL, A.L. The carotenoides of red bell peppers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washigton D.C., v.12, n.6, p. 504 - 507. 1962.
- DAVID, I. Up to date methods for red pepper processing. **Konzerv-es Paprikaipar**, Budapest, v.1: 34-39. 1982. In: FSTA (15): 5T288. 1983.
- DAVIES, B.H.; MATHEWS, S.; KIRK, J.T.O. The nature and biosynthesis of carotenoids of different colour varieties of *Capsicum annum*. **Phytochemistry**, Reading, v.9, n.8, p. 797-805. 1970.
- DIMITROV, D.; TENOV, R.; STANCHEV, Iv. Effect of artificial moistening and oil content on the color stability of ground red pepper. **Plodiv**, Bulgaria, v.6, p. 79-100. 1969. In: Chemical Abstracts, 72, 88985v. 1970.
- DUFOR, M. Extraction of oleoresins from spices. Fr. Demande 2.239.478 (Cl.CO7G), 28, feb, 1975, Appl. 73 27.928, 31 jul 1973; 6p. In: Chemical Abstracts 83:111.341v, 1975.
- DZIEZK, J.D. Spices. **Food Technology**, Chicago, v.43, n.1, p.102-116. 1989.
- FAO/WHO. Specifications for identity and purity of food colours (28th session of the Joint FAO/WHO of Expert Committee on Food Additives). FAO Food and Nutrition Paper 31/1; FAO: Rome, 1984, p. 105-109.

- FEKETE ET.; KOZMA, L.; HUSZA, T. Determination of the total red and yellow pigment content of seasoning paprika without chromatography. **Acta Alimentaria**, Budapest, v.5, n.2, p. 119-128. 1976.
- FENAROLI, G. Handbook of Flavor Ingredients. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971.
- FISCHER, C.; KOCIS, J.A. Separation of paprika pigments by HPLC. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, Washington D.C., v.35, n.1, p. 55-57. 1987.
- FRANCIS, F.J. Pigment content and color in fruit vegetables. **Food Technology**, Chicago, v.23, n.1, p. 32-36. 1969.
- FREUND, P.R.; WASHAM, C.J.; MAGGION, M. Natural color for use in foods. **Cereal Foods World**, Saint Paul, v.33, n.7, p.553-559. 1988.
- FRISINA, J.L. Natural pigment containing coloring emulsions and methods of making. U.S. patent 3,336,141. 1967.
- GALAN, M.J. & SCHWARTZ, S.J. Supercritical CO₂ extraction of paprika carotenoids produces enriched and concentrated oleoresins. Abstract 23D-38. IFT Annual Meeting & Food Expo Abstract CD-ROM. June 14-18 Orlando, Florida. 1997.
- GIMÉNEZ, J.L.; LLORENTE, S.; ROMOJARO, F. Degradación del color durante el almacenamiento del pimiento (*Capsicum annuum* L.) deshidratado y de diversas calidades de pimentón. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, Valencia, v.24, n.1, p. 105-113. 1984.
- GOLDMAN, M.; HOREV, B.; SAGUY, I. I. Decolorization of beta-carotene in model systems simulating dehydrated foods. Mechanism and kinetic principles. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.38, n.1, p.237-243. 1983.
- GOMEZ-LADRON-DE-GUEVARA, R.; PARDO-GONZALEZ, J.E.; VARON-CASTELLANOS, R.; NAVARRO-ALBALADEJO, F. Evolution of colour during the ripening of selected varieties of paprika pepper. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.44, n.8, p.2049-2052, 1996.
- GOVINDARAJAN, V.S. Capsicum; production, technology, chemistry and quality. I. Botany, cultivation and primary processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.22, n.2, p. 109-176. 1985

- GOVINDARAJAN, V.S. Capsicum, production, tecnologia, chemistry and quality. Part II. Processed products, standards, world production and trade. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.23, n.3, p. 207-288. 1986.
- GUENTHER, E. The Essential Oils. vol 1. D. Van Nostrand Reinhold Co., Inc., 1952, 507 p.
- GUZMAN, G.; GIMENEZ, J.L.; CANO, J.; LAECINA, J. Influencia de bajas temperaturas de almacenamiento en la conservación de pimentones murcianos. **Anales de Bromatologia**, Madrid, v.25, p. 71-84. 1973.
- HALLAGAN; J.B.; ALLEN; D.C.; BORZELLECA, J.F. The safety and regulatory status of food, drug and cosmetics colour additives exempt from certification. **Food Chemistry and Toxicology**, Exeter, v.33, n.6, p.515-528. 1995.
- HOUSER, T.J.; BIFTU, T.; HSIEH, P. Extraction rate equations for paprika and turmeric with certain organic solvents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington D.C., v.23, n.2, p. 353-355. 1975.
- IBGE. SIDRA - Base de dados da produção agrícola. Disponível na Internet: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. 17 de maio 1999.
- IBRAHIM, H.M.A.; RAGAB, G.H. ; MOHARRAM, H.A . Paprika color quality: Effect of air and natural drying treatments. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.48, n.4, p.200-206. 1997.
- IKAWA, F. Natural food color. VII- properties of paprika pigment. **Aichi-Ken Shokukin Kogyo Shikensho Nempo** (Japan), 13:1-7. 1972. In: Chemical Abstracts 84: 29307a. 1976.
- KANASAWUD, P.; CROUZET, J.C. Mechanism of formation of volatile compounds by thermal degradation of carotenoids in aqueous medium. 1. Beta-carotene degradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.38, n.1, p.237-243, 1990.
- KANNER, J.; HAREL, S.; MENDEL, H. Content and stability of alpha tocopherol in fresh dehydrated pepper fruits (*Capsicum annum* L.). **Journal Agricultural Food Chemistry**, Washington D.C., v.27, n.5, p. 1316-1319. 1979.

- KANNER, J.; HAREL, S.; PALEVITCH, D.; BEN-GERA, I. Colour retention in sweet red paprika (*Capsicum annum* L.) powder as affected by moisture contents and ripening stage. **Journal of Food Technology**, London, v.12, n.1, p. 59-64, 1977.
- KANNER, J.; MENDEL, H.; BUDOWSKI, P. Carotene oxidizing factors in red pepper fruits (*Capsicum annum* L.): oleoresin-cellulose solid model. **Journal of Food Science**, Chicago, v.43, n.3, p. 709-712, 1978.
- KINSELLA, J.E. Composition of the lipids of cucumber and peppers. **Journal of Food Science**, Chicago, v.36, n.6, p. 865-866. 1971.
- LEASE, J.G.; LEASE, E.J. Factors affecting the retention of red color in peppers. **Food Technology**, Chicago, v.10, n.8, p. 368-373, 1956a.
- LEASE, J.G.; LEASE, E.J. Effect of fat soluble antioxidants on the stability of the red color of peppers. **Food Technology**, v.10, n.8, p. 403-405, 1956b.
- LEASE, J.G.; LEASE, E.J. Effect of drying conditions on initial color, color retention and pungency of red peppers. **Food Technology**, Chicago, v.16, n.2, p. 104-106, 1962.
- MAGA, J. A. ; KIM, C. H. Stability of natural colourants (annatto, beet, paprika, turmeric) during extrusion cooking. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 23, p.427-432.1990.
- MALCHEV, E.; IONCHEVA, N. TANCHEV, S.; KALPAKCHIEVA, K. Quantitative changes in carotenoids during storage of dried red pepper and red pepper powder. **Die Nahrung**, Munique, v.26, n.5, p. 415-420. 1982.
- MANHEIMER, J. Oleoresins: consistent returns on flavor options. **Processed Prepared Foods**, Chicago, sept., p.113. 1989.
- MAR, R.R. de la & FRANCIS, f.J. Carotenoid degradation in bleached paprika. **Journal of Food Science**, Chicago, v.34, n.3, p. 287-299. 1969.
- MATHEW, A.G.; LEWIS, R.; JAGADISHAN, R.; NAMBUDIRI, E.S.; KRISHNAMURTHI, N. Oleoresin Capsicum. **The Flavour Industry**, Misore, v.2, n.1, p. 23-26, 1971.
- MATUS, Z.; BARANYAI, M.; TOTH, G.; SZABOLCS, J. Identification of oxo, epoxy and some *cis*-carotenoids in high performance liquid chromatography. Wiesbaden, v.14, n.6, p.337-340. 1981.

- MC NUTT, K.W.; POWERS, M.E.; SLOAN, A.E. Food colors, flavors, and safety: a consumer viewpoint. **Food Technology**, Chicago, v.40, n.1, p. 72-78. 1986.
- MERCOSUR/GMC. Resolução nº14, de 1993. Lista geral harmonizada de corantes. In: FOOD base: legislação sobre alimentos. São Paulo: Vox/Food Staff, 1996. CD-ROM
- MERCOSUR/GMC. Ministério da Saúde-Grupo Mercosul. Resolução nº46, de 1993. Regulamento Técnico Mercosul de Aditivos/Aromatizantes/Saborizantes. In: FOOD base: legislação sobre alimentos. São Paulo: Vox/Food Staff, 1996. CD-ROM
- MERCOSUR/GMC. Ministério da Saúde-Grupo Mercosul. Resolução nº55, de 1994. Modificações da lista geral harmonizada de aditivos (Res nº 19 de 1993). In: FOOD base: legislação sobre alimentos. São Paulo: Vox/Food Staff, 1996. CD-ROM
- MERORY, J. Food Flavorings: composition manufacture and use. Westport AVI Publishing, 1960, 381p.
- MEYER, L.H. Food Chemistry. New York, Reinhold, 1968, 385p.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I.; GARRIDO FERNANDEZ, J. Pepper for páprika (*Capsicum annum* L.). Ratio between the red and yellow carotenoid pigments. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.35, n.1, p. 4-10. 1984.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. & HORNERO MENDEZ, D. Comparative study of the effect of parika processing on the carotenoid in peppers (*Capsicum annum*) of the *Bola* and *Agridulce* varieties. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington D.C., v.42, n.7, p. 1555-1560. 1994.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. & HORNERO MENDEZ, D. Changes in provitamin A during paprika processing. **Journal of Food Protection**, Reading, v.60, n.7, p.853-857. 1997.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I.; JARÉN-GALAN, M. Kinetics of the decolouring of carotenoid pigments. **Journal Science of Food and Agriculture**, London, v.67, n.1, p.153-161. 1995.

- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I.; JARÉN-GALAN, M. & GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Color quality in paprika. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington D.C., v.40, n.12, p. 2384-2386. 1992.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I.; JARÉN-GALAN, M.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Influence of industrial drying processes of pepper fruits (*Capsicum annuum* Cv. *Bola*) for paprika on the carotenoid content. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, Washington D.C., v.42, n.5, p. 1190-1193. 1994.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I.; PÉREZ-GÁLVEZ, A. Study of lability and kinetics of main carotenoid pigments of red pepper in the de-esterification reaction. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, Washington, v.46, n.4, p.566-569.1998.
- MOSS, G.P.; WEEDON, B.C.L. Chemistry of carotenoids. In: Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, v.1, 2nd ed., Goodwin, T.W., Ed.: Academic Press, London, 1976, Ch. 3, p.149-224.
- MOSTER, J.B.& PRATER, A.N. Color evaluation of *Capsicum* spices. I. Extraction of color. **Food Technology**, Chicago, v.6, n.2, p. 146-148. 1952.
- NAGAI, H. Produção de tomate, pimentão e pimentas no Brasil. **O Agrônomo**, Campinas, SP, v.40, n.1, p. 44-60. 1988.
- NAGLE, B.N.; VILLALON, B.; BURNS, E.E. Colour evaluation of selected *Capsicum*. **Journal of Food Science**, Chicago, v.44, n.2, p. 416-418. 1979.
- NIPPON SHINYAKU CO. LTD. Procédé de traitement des composants d'épices de capsicum et nouveaux produits ainsi obtenus. Brevet d'invention n°1.523.903. Classification international A2311/00. 1967.
- OKOS, M.; CSORBA, T.; SZABAD, J. The effect of paprika seed on the stability of the red colour of ground paprika. **Acta Alimentaria**, Budapest, v.10, n.1, p. 79-86. 1990.
- PÁDUA, J.G. de. Aspectos climáticos na cultura do pimentão (*Capsicum annum* L.). In: Mueller, J.J.V. & CASALLI, V.W.D. Seminários de Olericultura, 2^a ed. Viçosa, v.2, p.387-413, 1982.

- PAVISA, A.C.S.; HADJU, F.; HOSCHKE, Á; BODNÁR; BIACS, P. High performance liquid-chromatographic control of the standard specification of the ground paprika. **Acta Alimentaria**, Budapest, v.16, n.2, p. 129-142. 1987.
- PEARSON, D. The chemical analysis of foods. 7th ed., Churchill Livingstone, London, 1976.
- PÉREZ-GÁLVEZ, A.; GARRIDO FERNÁNDEZ, J. Termodegradación de carotenoides en el pimentón. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 48, n.5. p. 290-296. 1997.
- PESEK, C.^a; WARTHESEN, J.J. Characterization of photodegradation of beta-carotene in aqueous model systems. **Journal of Food Science**; Chicago, v.53, n.5, p.1517-1520, 1990.
- PESEK, C.A.; WARTHESEN, J.J. Kinetic model for photoisomerization and concomitant photodegradation of beta-carotenes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.38, n.6, p.1313-1315, 1990
- PESEK, C.A.; WARTHESEN, J.J.; TAOUKIS, P.S. A kinetic model for equilibration of isomeric beta-carotenes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.38, n.1, p.41-45, 1990.
- PHILIP, T.; FRANCIS, F.J. Oxidation of capsanthin. **Journal of Food Science**, Chicago, v.36, n.1, p. 96-97. 1971.
- PHILLIP, T.; NAWAR, W.W.; FRANCIS, F.J. The nature of fatty acids and capsanthin esters in paprika. **Journal of Food Science**, Chicago, v.36. n.1, p. 98-100. 1971.
- PINTO, C.M.F.; PÁDUA, J.G.; CASALLI, V.W.D. Produção de mudas, plantio e espaçamento em pimentão e pimenta. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.10, n.: 31-34, 1984.
- PLANTEX Ltda. Preparation of a coloring concentrate from Capsicum. Israeli Patent 31.522. 1971. In: Food Sci. Technol. Abstr., 4, 5T 294, 1972.
- RAJAMARAN, K.; NARAYANAN, C.S.; SUMATHY KUTTY, M.A. SANKARIKUTTY, B.; MATHEW, A.G. Ethyl acetate as solvent for extraction of spice oleoresins. **Journal of Food Science Technology**, India, v.18, n.3, p. 101-103. 1981.
- RAMAKRISHNAN, T.V.; FRANCIS, F.J. Autoxidation of carotenoids and their relative polarity. **Journal of Food Quality**, Athens, v.3, n.1, p. 25-34. 1980.

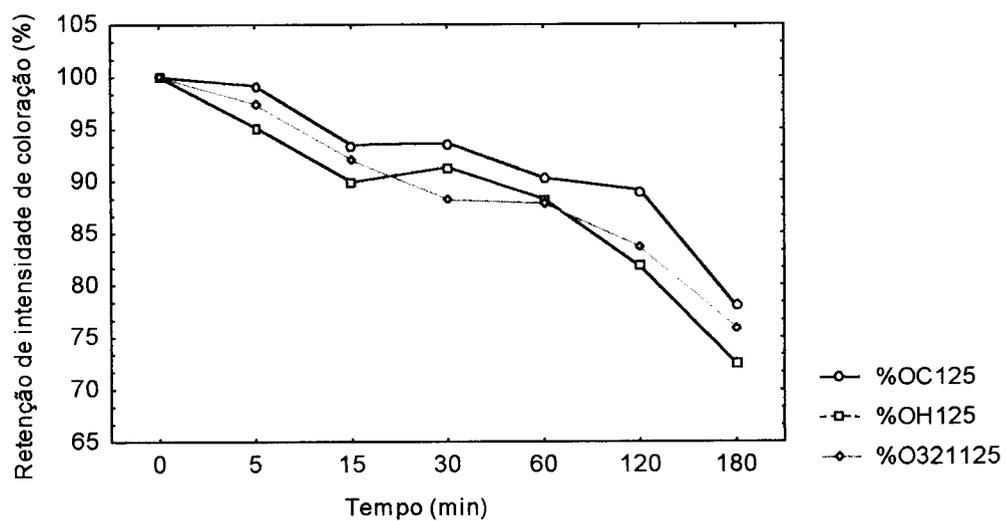
- ROSEBROOK, D.D.; BOLZE, C.C.; BARNEY II, J.E. Improved method for determination of extractable color in capsicum spices. **Journal of the A.O.A.C.**, Champaign, v.51, n.3, p. 637-643.1968.
- SALMERON, P.; MARTINEZ GARRIDO, J.M. Standards criteria and values in processing paprika. **Ion**, Madrid, v.36, p. 531-540. 1976. In: Food Sci. Technol. Abstr. 9, 6T 370.1977.
- SALMERÓN SALMERÓN, P.El color en los procesos de elaboración del pimentón. Instituto de Orientación y Asistencia tecnica del Segura, CEBAS: Murcia, Soain 1973. In: MINGUEZ-MOSQUERA, M.I.; JARÉN-GALAN, M. & GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Color quality in paprika. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, Washington D.C., v.40, n.12, p. 2384-2386. 1992.
- SALMERON, P.; ROMOJARO, F. Estudio sobre obtención de oleorresina del pimentón (*Capsicum*). **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, Valencia, v.15, n.4, p. 560-572. 1975.
- SASS, N.L.; ROUNSAVILL, M.; COMBS, H. A high yield method for the extraction and purification of capsaicin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington D.C., v.25, n.6, p. 1419-1420.1977.
- SATO,G.; CHABARIBERY, D.; MAIA, M.L.; CARVALHO, F.C.; NEGRI NETO, A. & MARQUES, S.A. Tendência de mercado para corantes na indústria de alimentos. **Agricultura em São Paulo**, SP, v.39, Supl. 1, p.1-50, 1992.
- SHU-MEI-LAI; GRAY, J. I.; FLEGAL, C.J.; COOPER, T. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.72, n.2, p.166-170.1996
- SMITH, A. Selected markets for chillies and paprika,. **Tropical Products Institute**, London, report G155, 1982, 23p.
- SOARES, V. Estudo da produção e rendimento industrial de oito cultivares de pimentão (*Capsicum annum* L.). Viçosa, UFV, Imprensa Universitária, 1972, 29p. (Tese de M.S.). In: STRINGHETTA, P.C. Comportamento da coloração e da vitamina C durante a obtenção e o armazenamento de pimentão (*Capsicum annum* L.) em pó. Viçosa, UFV, Imprensa Universitária,. 1978, 68p.
- SOMOS, A. The Paprika. Akadémiai Kiadó, Budapest.1994, 365p.

- STRINGHETTA, P.C. Comportamento da coloração e da vitamina C durante a obtenção e o armazenamento de pimentão (*Capsicum annuum* L.) em pó. içosa, UFV, Imprensa Universitária, 1978. 68p.
- SZABO, P. Production of paprika oleoresin. **American Perfumer and Cosmetics**, Oak Park, v.85, n.12, p. 39-42. 1969.
- TANDON, G.L.; DRAVID, S.V.; SIDDAPPA, G.S. Oleoresin of Capsicum (red chillies) - some technological and chemical aspects. **Journal of Food Science**, Chicago, v.29, n.1, p. 1-5. 1964.
- VINKLER, M. Changes in pigment content and pigment composition during the storage of intact peppers. **Kongzerv-es Paprikaipar**, Bulgaria, v.3, p. 99-102.1971. In: FSTA (5): 3J425, 1973.
- VINKLER,M.; KIESZEL-RICHTER, M. A thin layer chromatographic method to determine the pigment content (components) in the pericarp of paprika. **Acta Alimentaria**, Budapest, v.1, n.1, p. 41-58.1972.

ANEXOS

ANEXO 1

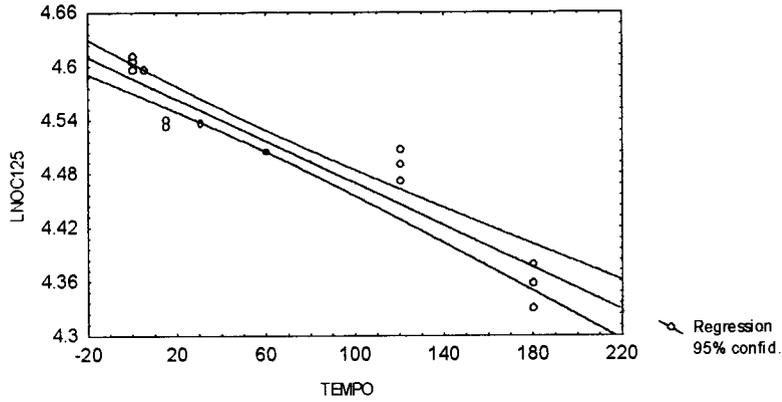
Retenção de intensidade de coloração das oleoresinas
125°C



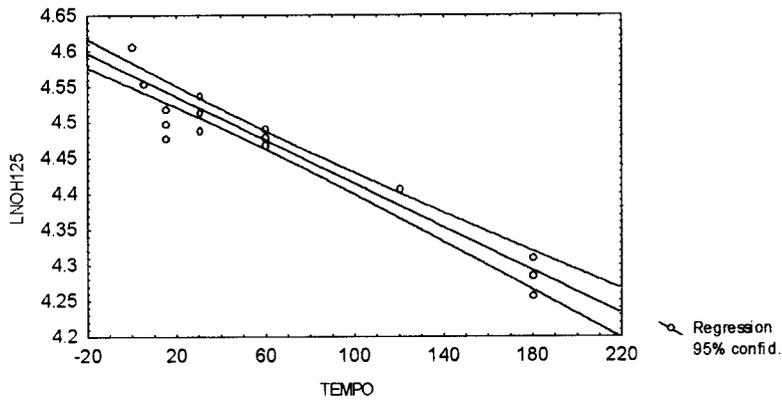
ANEXO 2

Ajuste para cinética de reação de primeira ordem para aquecimento das oleoresinas a 125°C durante 180 minutos

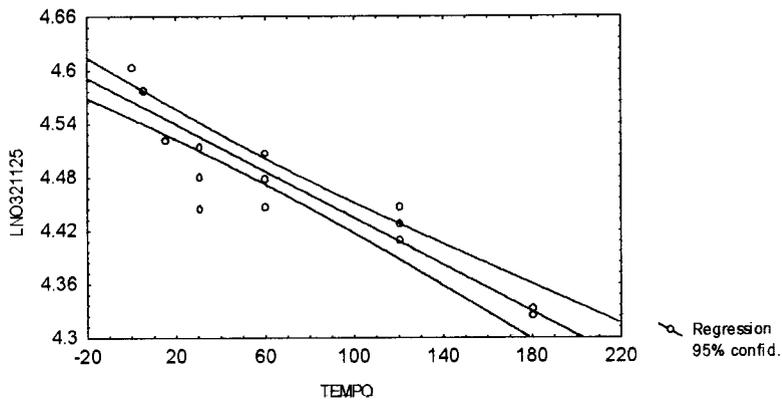
Cinética de 1ª ordem para OC a 125°C
 $\text{LNOC125} = 4.5867 - .0012 * \text{TEMPO}$
Correlation: $r = -.9408$



Cinética de 1ª ordem para OH a 125°
 $\text{LNOH125} = 4.5660 - .0015 * \text{TEMPO}$
Correlation: $r = -.9601$



Cinética de primeira ordem para O321 a 125°C
 $\text{LNO321125} = 4.5651 - .0013 * \text{TEMPO}$
Correlation: $r = -.9334$



ANEXO 3

Parâmetros da cinética de degradação de intensidade de coloração das oleoresinas aquecidas a 100°C, obtidos através de regressão linear*, ajustados para ordem zero e primeira ordem.

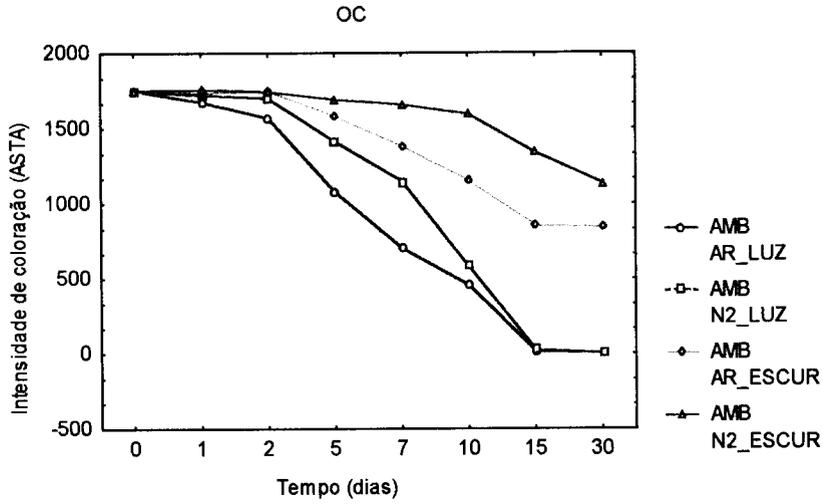
Oleoresina	Intervalo de tempo	Ordem de reação	100°C			r ²
			Constante de reação K (min ⁻¹)	Ordenada	Meia vida	
OC	60-180	0	0,1035	98,17	483,09	0,887
OH	60-180	0	0,0417	99,60	1199,04	0,519
O321	60-180	0	0,0370	101,09	1351,35	0,789
OC	60-180	1	0,0012	4,597	578,31	0,884
OH	60-180	1	0,0004	4,560	1734,94	0,517
O321	60-180	1	0,0004	4,616	1734,94	0,787

*Ordem zero: %retenção = 100 - K x t(min).

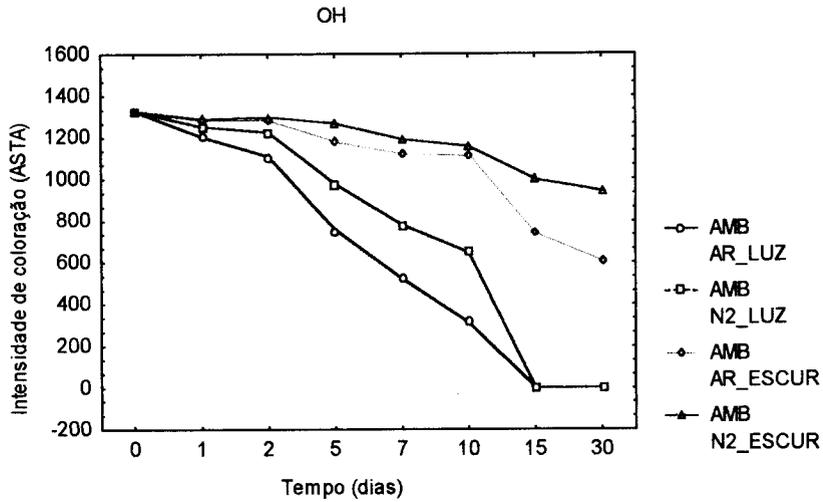
Primeira ordem: ln % retenção = 4,606 - K x t(min).

ANEXO 4

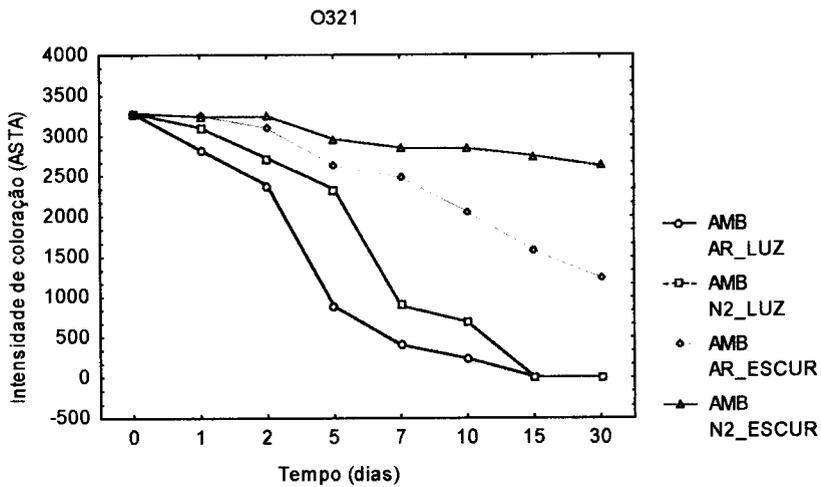
Influência de diferentes ambientes na intensidade de coloração



Influência de diferentes ambientes na intensidade de coloração

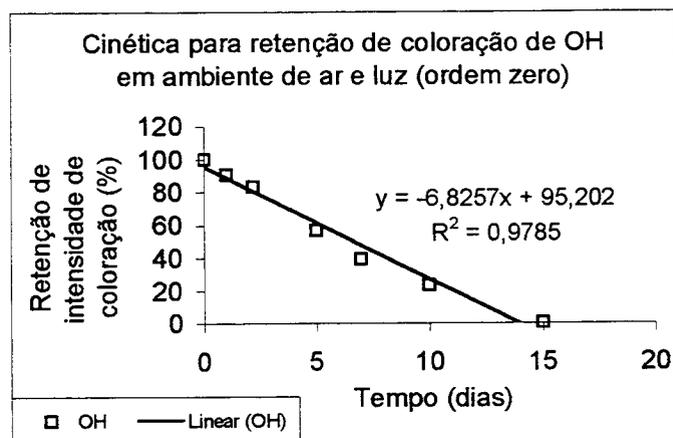
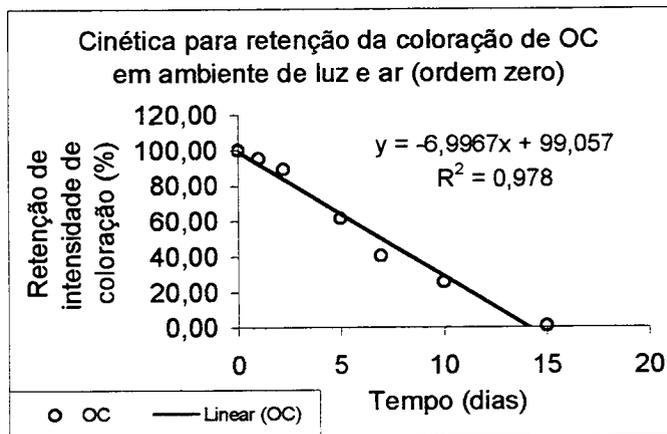


Influência de diferentes ambientes na intensidade de coloração

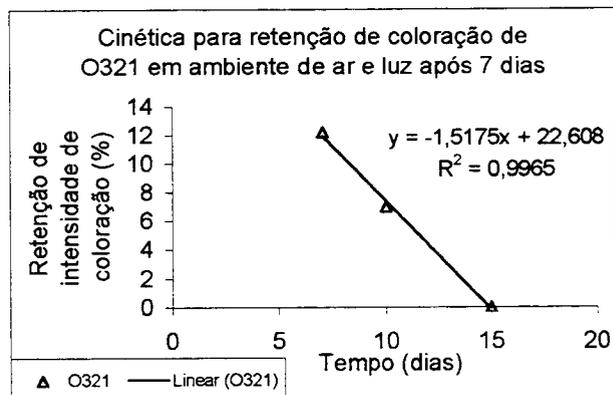
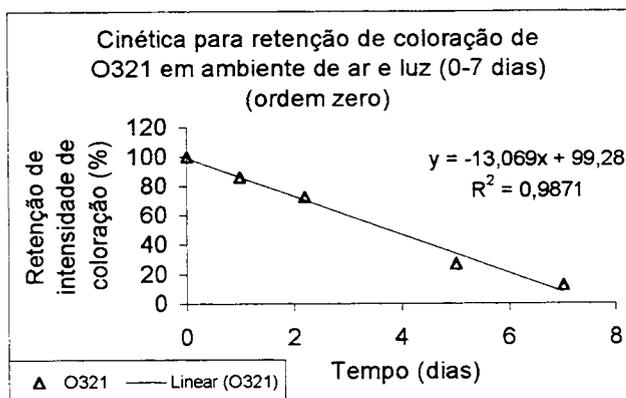


ANEXO 5

Cinética para retenção de intensidade de coloração em presença de ar e luz



(ordem zero).



ANEXO 6

Cinética para retenção da intensidade de coloração em presença de luz e ausência de ar (ordem zero).

