

PROPRIEDADES BIOLÓGICAS DAS SEMENTES DA PAPAIA (CARICA PAPAYA L.): VALORIZAÇÃO DE UM RESÍDUO ALIMENTAR

BIOLOGICAL PROPERTIES OF PAPAYA (CARICA PAPAYA L.) SEEDS: VALORIZATION OF
A FOOD WASTE

PROPIEDADES BIOLÓGICAS DE LAS SEMILLAS DE LA PAPAIA (CARICA PAPAYA L.):
VALORIZACIÓN DE UNO RESIDUO ALIMENTARIO

Mariana Maia (29210@ufp.edu.pt)*

Carla Sousa (sousasil@ufp.edu.pt)**

Ana F. Vinha (acvinha@ufp.edu.pt)***

RESUMO

O interesse pelo reaproveitamento das diferentes partes dos frutos e vegetais tem vindo a aumentar, não só com o intuito de promover a sustentabilidade ambiental, como também pelas demais propriedades benéficas, que vários autores já identificaram. A concentração em compostos bioativos das sementes da papaia, que são quase sempre desperdiçadas, levou ao estudo de usos alternativos das mesmas. Neste âmbito, quantificou-se a concentração de compostos não-nutritivos das sementes da *Carica papaya* L., nomeadamente fenólicos e flavonoides totais, avaliando-se também a atividade antioxidante das mesmas.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a concentração em compostos bioativos é influenciada pelo tipo de solvente extrator utilizado (água ou etanol). O extrato aquoso evidenciou maior concentração de flavonoides, enquanto o extrato etanólico mostrou maior quantidade de compostos fenólicos. A atividade antioxidante foi avaliada, usando-se o ácido ascórbico como controlo. Apesar de a atividade antioxidante do ácido ascórbico ter sido superior à observada nos dois extratos, estes últimos poderão ser utilizados como antioxidantes naturais, sendo o extrato etanólico o que permite tirar maior partido da atividade antioxidante dos compostos bioativos das sementes da *Carica papaya* L..

Apesar das evidências de que as sementes da papaia podem ser utilizadas como antioxidantes naturais, nas indústrias alimentar e farmacêutica, torna-se necessário aprofundar a investigação no sentido de avaliar a toxicidade das mesmas.

Palavras-chave: Carica papaya L., sementes, compostos bioativos, atividade antioxidante.

ABSTRACT

The interest for the reuse of the different parts of the fruits and vegetables has come to increase, with intention to not only promote the environmental sustainability, as well as for the beneficial properties that some authors have already identified. The content in bioactive compounds of papaya seeds, that are almost always wasted,

led to the study of alternative uses of this residue. In this context, the total phenolics and flavonoids contents of the *Carica papaya* L. seeds were quantified, evaluating also its antioxidant activity.

The obtained results allowed to conclude that the content in bioactive compounds is influenced by the extractor solvent (water or ethanol). The aqueous extract contained higher concentration of flavonoids while the ethanolic extract evidenced greater amount of phenolics. The antioxidant activity was evaluated, using ascorbic acid as control. Although the antioxidant activity of the ascorbic acid has been superior to the one of the two extracts, these could be used as natural antioxidant, allowing the ethanolic extract take higher benefit of the antioxidant activity of bioactive compounds of the *Carica papaya* L. seeds.

Despite the evidences that the seeds of the papaya can be used as natural antioxidant in alimentary and pharmaceutical industries, it is necessary to deepen the research to evaluate its toxicity.

Keywords: Carica papaya L., seeds, bioactive compounds, antioxidant activity.

RESUMEN

El interés por la reutilización de las diversas partes de las frutas y de los vegetales ha aumentado, con la intención no sólo de promover la sustentabilidad medio ambiental, así como por las propiedades beneficiosas que algunos autores ya habían identificado. El contenido en los compuestos bioactivos de las semillas de la papaya, que se desperdician casi siempre, llevó al estudio de aplicaciones alternativas de las mismas. En este ámbito, el contenido en compuestos fenólicos y flavonoides totales de las semillas de *Carica papaya* L. fue cuantificado, evaluando también la actividad antioxidante de las mismas.

Los resultados obtenidos han permitido concluir que el contenido en compuestos bioactivos es influenciado por el tipo de solvente extractor usado (agua o etanol). El extracto acuoso contuvo mayor cantidad de flavonoides, mientras el extracto etanólico evidenció mayor cantidad de fenólicos. La actividad antioxidante fue evaluada, usando el ácido ascórbico como control. Aunque la actividad antioxidante del ácido ascórbico ha sido superior a los dos extractos, estos se podrían utilizar como antioxidante natural, siendo el extracto etanólico lo que permite sacar mayor provecho de la actividad antioxidante de los compuestos bioactivos de las semillas de *Carica papaya* L.

A pesar de las evidencias de que las semillas de la papaya se pueden utilizar como antioxidantes naturales, en la industria alimentaria y farmacéutica, es necesario profundizar la investigación para evaluar la toxicidad de las mismas.

Palabras-clave: Carica papaya L., semillas, compuestos bioactivos, actividad antioxidante.

*Aluna Finalista da Licenciatura em Ciências da Nutrição, da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal.

** Professora Associada da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal /Investigadora colaboradora do REQUIMTE/ Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Portugal /Investigadora integrada do FP-ENAS CEBIMED

*** Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal /Investigadora colaboradora do REQUIMTE/LAQV, Investigadora integrada do FP-ENAS, CEBIMED

Submitted: 30th December 2017

Accepted: 12th May 2018

INTRODUÇÃO

O mamão ou papaia (*Carica papaya* L.) é um fruto mundialmente conhecido pelas suas propriedades fitoquímicas, biológicas, nutricionais e medicinais (Cruz-Medina et al, 2003; He, 2017).

As polpas da fruta são muito utilizadas pela indústria para a produção de sumos e compotas, mas as sementes e a pele são subprodutos com pouco uso (Morais et al, 2015). Embora todas as partes do mamoeiro tenham valor económico (Yogiraj et al, 2014; Nwofia et al, 2012), as sementes são muitas vezes desperdiçadas (Afolabi et al, 2011). Para o processamento da fruta são retiradas as cascas e as sementes, o que constitui cerca de 50% da mesma. Isso pode acarretar problemas ambientais devido à elevada quantidade de resíduos produzidos, sendo que, segundo Morais et al (2015), um único fruto pode produzir em torno de 1000 sementes ou até mais. A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) estima que anualmente, aproximadamente, um terço dos alimentos produzidos para consumo humano são perdidos ou desperdiçados ao longo de toda a cadeia de abastecimento alimentar, o que tem consequências a nível ambiental (escassez de água por uso excessivo, solos inférteis devido à sobreprodução, comprometimento da biodiversidade), económico e político (FAO, 2013).

Aproximadamente 8,5% do peso da papaia corresponde às numerosas sementes, pequenas, pretas e redondas, reconhecidas como excelentes fontes de ácidos gordos, sendo o ácido oleico o predominante, proteína bruta, fibra bruta, carpaína, benzilisotiocinato, benzilglucosinolato, glucotropacolina, benziltiureia, β -citosterol, caricina e mirosina (Ikram et al, 2015; Afolabi e Ofobrukweta, 2011; Malacrida et al, 2011; Yogiraj et al, 2014).

Diversos estudos relatam propriedades benéficas das sementes da papaia. Foram demonstradas propriedades antimicrobianas, anti-helmíticas, anti-amebianas e anti-inflamatórias, assim como efeitos nefro-protetores, hipoglicémicos e hipolipídicos (Ikram et al, 2015; Kumar e Devi, 2017; Lu et al, 2010; Adeneye e Olagunju, 2009). Outros estudos revelam ainda que as sementes apresentam atividade antifúngica, antivírica e bacteriostática contra organismos gram positivos e gram negativos (Afolabi e Ofobrukweta, 2011; Debnath et al, 2011; Kumar e Devi, 2017).

O efeito citotóxico de extratos de sementes de *Carica papaya* em células de leucemia promielocítica HL-60 foi testado *in vitro*. Os resultados mostraram que o extrato de sementes inibe a formação do anião superóxido e a viabilidade das células, com uma eficiência comparável à do isocianato de benzilo puro, enquanto o extrato da polpa não evidenciou qualquer efeito (Nakamura e Miyoshi, 2006). Muitas células cancerígenas têm uma camada protetora de fibrina, o que faz com que a sua deteção não seja precoce. A papaína (enzima proteolítica), existente nas sementes de papaia, quebra a camada de fibrina, podendo desta forma ajudar a antecipar o diagnóstico de cancro. Por outro lado, o isocianato de benzilo (formado a partir dos glicosinolatos), presente nas sementes deste fruto, tem um efeito anticancerígeno nos cancros do cólon, mama, pulmão, próstata e leucemia, aumentando a ocorrência de apoptoses das células neoplásicas (Kumar e Devi, 2017).

Ezike et al (2009) testaram em ratos os efeitos tóxicos de extratos metanólicos e aquosos de sementes de papaia não madura, não mostrando os animais estudados qualquer sinal de toxicidade, o que está de acordo com o estudo de Lohiya et al (2006). Contudo, há evidências de que as sementes

de papaia têm efeitos tóxicos nos biomarcadores do fígado de peixe bagre africano (*Clarias gariepinus*). De acordo com o estudo de Eyo et al (2013), as sementes contêm substâncias tóxicas, como a carpina e a papaína, que parecem estar relacionadas com a atividade contraceptiva, assim como com propriedades anti-implantação e abortivas (Ikram et al, 2015).

Os compostos fenólicos quantificados neste estudo pertencem a um vasto grupo de fitoquímicos com propriedades antioxidantes, que atuam como agentes redutores, sequestradores de radicais livres e supressores do anião superóxido (Salla et al, 2016; Cardoso et al, 2009; Pereira et al, 2009; Boudet, 2007; Chunlong et al, 2008; Balasundram et al, 2006; Hurtado-Fernández et al, 2010; Ryan et al, 2002; Bianchi e Antunes, 1999), ajudando na prevenção do desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis, como doenças cardiovasculares, a diabetes e neoplasias (Alarcón-Flores et al, 2013; Liu, 2013; McCarty, 2004; Pallauf et al, 2013; Zingg, 2007). Neste sentido, vários foram os estudos *in vitro* que reconheceram as ações anti-carcinogênicas, anti-arterioscleróticas, anti-inflamatórias, anti-trombóticas e anti-osteoporóticas destes compostos (The Brewers of Europe, 2004). Salla et al (2016) comprovaram que os polifenóis também melhoram a atividade dos antioxidantes endógenos, tais como a superóxido dismutase, a catalase, a glutathione peroxidase e a glutathione, que são a primeira linha de defesa endógena contra o stresse oxidativo celular.

Um estudo realizado por Kumar e Devi (2017) mostrou que o extrato aquoso de sementes de *Carica papaya* funciona como um potente sequestrador de radicais livres, providenciando proteção a fibroblastos da pele expostos ao stresse oxidativo, mostrando-se mais eficiente do que a vitamina C, reconhecida como um antioxidante natural.

Embora a polpa da papaia tenha quantidades de fenólicos totais, licopeno e β -caroteno superiores aos dos seus subprodutos, as concentrações destes últimos são ainda muito consideráveis, razão que justifica o seu estudo e possíveis aplicações na área farmacêutica e alimentar para o desenvolvimento de nutracêuticos, contribuindo para a redução dos desperdícios, dos custos e do impacto ambiental.

Porém, o conteúdo dos compostos bioativos presentes nos frutos e vegetais é fortemente influenciado pela variedade, condições edafoclimáticas, propriedades intrínsecas da espécie, índice de maturação, processamento e armazenamento dos mesmos (Ikram et al, 2015; Vinha et al, 2012; Cardoso et al, 2009), o que fundamenta a existência de muitos artigos publicados até à data.

Torna-se então essencial quantificar a concentração de compostos não-nutritivos, nomeadamente, compostos fenólicos e flavonoides totais, das sementes da *Carica papaya*, bem como avaliar a atividade antioxidante das mesmas, uma vez que o conteúdo em compostos bioativos influencia a ação antioxidante, que por sua vez está diretamente relacionada com as estruturas químicas destes compostos e suas concentrações, com a afinidade para com o solvente extrator e com a sua biodisponibilidade (Silva et al, 2010; Ribeiro, 2012).

Este estudo preliminar teve como intuito principal avaliar o teor e as propriedades dos compostos bioativos das sementes de papaia, vulgarmente desprezadas pela indústria alimentar. Recorrendo ao conceito da química verde, foram apenas utilizados solventes inertes e não tóxicos (água e etanol) para a extração dos referidos compostos, ao invés de solventes orgânicos com elevada toxicidade (metanol, butanol, acetato de etilo, hexano, entre outros).

Apesar de serem efetuados ensaios espectrofotométricos (DPPH e FRAP) previamente validados e publicados numa vasta gama de produtos, o recurso ao método FRAP para a avaliação da atividade antioxidante é pouco corrente neste tipo de estudos, o que confere outro aspeto inovador a este trabalho.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

1.1. AMOSTRAS

As sementes de papaia foram obtidas a partir de frutos provenientes do Brasil, adquiridos num hipermercado do Porto. Usaram-se 30 frutos maduros (casca amarelo-esbranquiçada e de fácil remoção), que foram lavados cuidadosamente com água destilada antes da separação das sementes utilizadas para este estudo. Antes de proceder aos ensaios experimentais, as sementes foram liofilizadas (Liotop L101, Brasil), posteriormente trituradas e homogeneizadas, recorrendo a um moinho Grindomix GM 200 (Retsch, Haan, Alemanha), a 2000 rpm. As amostras foram armazenadas a 4 °C em frascos hermeticamente selados.

1.2. PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS

Para a obtenção dos extratos, adicionou-se cerca de 1 g de amostra a 50 mL de solvente, etanol ou água. O método de extração foi baseado no estudo realizado por Costa et al (2014), que decorreu durante 60 min a 50 °C, numa placa de aquecimento (Mirak, Thermolyse, USA), sob agitação constante (600 rpm). Seguidamente, os extratos foram filtrados com papel de filtro (Whatman N° 1) e liofilizados (extrato aquoso) (Telstar, Cryodos, Espanha) ou evaporados num evaporador rotativo (extrato etanólico) (Vaccum Controller V-800, Büchi, Suíça), utilizando uma pressão de 175 mbar e uma temperatura inferior ao ponto de ebulição do solvente. Posteriormente foram redissolvidos em 10 mL de cada solvente para efetuar as análises seguintes.

1.3. COMPOSTOS BIOATIVOS

1.3.1. Fenólicos totais

Os compostos fenólicos totais dos extratos aquosos e etanólicos foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu, segundo metodologia validada por Vinha et al (2015). Resumidamente colocou-se num tubo de ensaio 500 µL de cada extrato, branco ou padrão de ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzoico (solução de ácido gálico, C₇H₆O₅) a 1000 ppm, aos quais se adicionaram 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu diluído em água desionizada (1:10) e 2,0 mL de carbonato de sódio (Na₂CO₃) 7,5 %. Os extratos foram colocados num banho de água, a 45 °C, durante 15 minutos, ao abrigo da luz. Posteriormente, deixaram-se em repouso, à temperatura ambiente, durante 30 minutos. Foram efetuadas leituras das absorvências a 765 nm em leitor de microplacas (BioTek

Synergy HT, GEN55, EUA). Os resultados, obtidos em triplicado, são expressos em mg de equivalentes de ácido gálico (EAG)/100 g de amostra.

1.3.2. Flavonoides totais

A análise para a quantificação dos flavonoides totais seguiu a metodologia previamente descrita por Vinha et al (2016). A absorvência máxima do complexo $AlCl_3$ -flavonoide formado foi lida a 510 nm. Para a elaboração da reta de calibração foi usada a catequina como padrão. Para o ensaio, foram adicionados 1 mL de cada extrato (aquoso e etanólico), 4 mL de água desionizada e 300 μ L de nitrato de sódio a 5%. Após uma homogeneização de 5 min, adicionaram-se 300 μ L de $AlCl_3$ a 10%. Posteriormente, adicionaram-se 2 mL de solução de hidróxido de sódio (1 mol L⁻¹) e 2,4 mL de água desionizada. A mistura resultante foi homogeneizada em vórtex, imediatamente antes de proceder à leitura da absorvência no espectrofotômetro UV/Vis (Thermo, Genesys 10S UV-Vis, China). Os resultados, obtidos em triplicado, são expressos em equivalentes de catequina (EC)/100 g de amostra.

1.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

O potencial antioxidante foi avaliado segundo os métodos espectrofotométricos: efeito bloqueador de radicais livres de DPPH• (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) e poder antioxidante por redução do ião férrico (FRAP), dos extratos aquosos e etanólicos previamente preparados para a quantificação dos compostos bioativos.

1.4.1. Inibição do radical livre DPPH•

O método usado para a determinação da capacidade de neutralização do radical DPPH• mede a captação deste radical através da diminuição da absorvência, medida a 525 nm, que resulta da redução de um oxidante ou de uma reação com radicais livres. A metodologia usada, previamente descrita por Costa et al (2016), consiste em adicionar 20 μ L de cada solução de extrato a 280 μ L de solução etanólica de DPPH• (6,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹), preparada no próprio dia, efetuando-se leituras sequenciais de 2 em 2 min, a 525 nm em leitor de microplacas (BioTek Synergy HT, GEN55, EUA). O decréscimo de DPPH• foi determinado até a reação estabilizar (\square 30 min). Foi usada uma solução etanólica ou aquosa de ácido ascórbico como solução controlo, para comparação com a atividade dos extratos em estudo. Os resultados, obtidos em triplicado, são expressos em EC50 (μ g mL⁻¹), que representa a concentração do composto alvo para o qual é observado 50% do efeito.

1.4.2. Avaliação do poder antioxidante por redução do ião férrico (FRAP)

A 35 μ L de cada um dos diferentes extratos em estudo, adicionaram-se 265 μ L de reagente FRAP, previamente preparado com tampão acetato de sódio 0,3 mol L⁻¹, solução 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) 10 mmol L⁻¹ e cloreto férrico 20 mmol L⁻¹. A solução foi incubada no leitor de microplacas

a 37°C, ao abrigo da luz, durante 30 minutos. A leitura das absorvências foi realizada 595 nm, após o período de incubação (Rodrigues et al, 2014). Para o método de FRAP utilizou-se o sulfato ferroso 1 mmol L⁻¹ como padrão. Foi usada uma solução etanólica ou aquosa de ácido ascórbico como solução controlo, para comparação com a atividade dos extratos em estudo. A correlação entre a absorvência das amostras e a concentração do padrão foi obtida através da curva de calibração e os resultados, obtidos em triplicado, foram expressos em EC50 (□g/mL).

1.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos neste estudo são apresentados como média ± desvio-padrão. Para o tratamento e análise dos dados utilizou-se o software Statiscal Package for Social Science® versão 23.0 (SPSS®, IBM corporation) para Windows. A diferença significativa foi definida quando $p < 0,05$.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizada uma análise do conteúdo em compostos bioativos nas amostras de sementes da espécie *Carica papaya* L., encontrando-se os valores obtidos na Tabela 1.

Tabela 1. Quantificação de compostos bioativos nas sementes de papaia presentes no extrato aquoso e etanólico (mg/100g).

| Compostos bioativos (mg/100 g) | | |
|--------------------------------|-----------|-------------|
| Extratos | Fenólicos | Flavonoides |
| Aquoso | 302±3Bb | 63±4Aa |
| Etanólico | 982±8Aa | 30±6Bb |

A,Bletras diferentes significam diferenças significativas entre o teor de fenólicos e flavonoides totais obtidos no mesmo extrato. a,bletras diferentes significam diferenças significativas entre o teor do mesmo composto mediante a natureza do solvente. Intervalo de confiança de 5%.

Relativamente ao extrato aquoso, obtiveram-se 302 mg/100 g e 63 mg/100 g para a concentração de compostos fenólicos e flavonoides totais, respetivamente, tendo-se observado maiores teores no extrato etanólico (982 mg/100 g e 30 mg/100 g, respetivamente). O teor de fenólicos totais mostrou-se superior aos obtidos nos flavonoides, facto concordante com outros estudos realizados em diferentes subprodutos alimentares, recorrendo aos mesmos solventes extratores (Almeida et al, 2018; Vinha et al, 2016). Verificou-se, igualmente, concordância com os resultados publicados por Asghar et al (2016), num estudo idêntico. Segundo estes autores, o teor de fenólicos totais foi sempre superior aos flavonoides totais, em extratos de folhas, caules, raízes, casca, sementes e polpa utilizando como solventes, água, etanol, metanol, butanol, diclorometano, acetato de etilo e n-hexano. Atendendo à polaridade destes compostos e, conseqüentemente, à afinidade com os diferentes solventes utilizados, Asghar et al (2016) confirmaram que o etanol e o metanol são os melhores solventes extratores para recuperar este tipo de compostos. Estes autores ainda

comprovaram que o etanol foi o melhor solvente extrator de fenólicos totais, para todas as partes da planta estudadas. Zhou et al (2011) também encontraram resultados semelhantes aquando da quantificação dos fenólicos totais, em extratos aquosos (277 mg/100 g) e etanólicos (1132 mg/100 g) de sementes de papaia, confirmando-se a superioridade extratora do etanol. Salla et al (2016) ressaltaram a polaridade do metanol e, conseqüentemente, a sua elevada capacidade extratora de polifenóis quando comparado com o hexano (apolar). Esta fundamentação ajuda a valorizar o uso do etanol como solvente extrator, fundamentado num conceito de química verde e isenção de toxicidade. Atendendo ao referido, neste estudo foram apenas usados solventes inertes para a saúde, tendo em vista a potenciação da matriz como um género alimentício passível de ser ingerido de forma segura (Barbosa et al, 2016).

Tal como foi referido na introdução, fatores como o índice de maturação dos frutos e as condições edafoclimáticas interferem no teor de compostos bioativos presentes nos frutos. Maisarah et al (2013) e Zhou et al (2011) comprovaram este facto, reportando superioridade de compostos fenólicos totais em extratos metanólicos de sementes de papaia maduras quando comparados com os extratos de sementes de frutas verdes.

Relativamente à concentração de flavonoides totais, estes apresentaram maior afinidade com a água (63 mg EC/100 g) comparativamente com o etanol (30 mg EC/100 g), contrariando os resultados publicados por Zhou et al (2011) (2247 mg/100 g e 422mg/100 g, nos extratos etanólico e aquoso, respetivamente). Segundo os mesmos autores, o acetato de etilo foi o solvente extrator ideal para a quantificação de flavonoides (11748 mg/100 g), enquanto a água foi o solvente que obteve menor recuperação destes compostos. Asghar et al (2016) e Zhou et al (2011) comprovaram que o etanol apresenta maior afinidade para os flavonoides do que a água enquanto solvente.

Maisarah et al (2013), o grupo de investigadores que utilizou apenas o metanol, conseguiu extrair maior quantidade de flavonoides totais (60 mg EAG/100 g) nas sementes, comparativamente com os resultados obtidos com o etanol, no presente trabalho. Porém, Asghar et al (2016) ao utilizarem metanol, conseguiram obter muito maior quantidade de flavonoides (862 mg EC/100 g) do que Maisarah et al (2013).

Os compostos bioativos contribuem para a atividade antioxidante das sementes do fruto, no entanto, a afinidade que os compostos apresentam face ao solvente utilizado influencia, não só o seu conteúdo em compostos bioativos extraídos, como também a respetiva atividade biológica.

Na Figura 1 encontram-se representados os resultados obtidos para a avaliação da atividade antioxidante dos extratos estudados, expressos em EC₅₀ ($\mu\text{g mL}^{-1}$), com base nos métodos espectrofotométricos DPPH• e FRAP.

O ácido ascórbico é uma vitamina essencial ao ser humano, na medida que o mesmo não a consegue sintetizar. Encontra-se naturalmente presente na maioria dos alimentos de origem vegetal e apresenta atividade antioxidante por ser capaz de neutralizar radicais livres. Neste trabalho, o ácido ascórbico foi utilizado como controlo. As soluções de ácido ascórbico foram preparadas da mesma forma que os diferentes extratos, ou seja, foram efetuadas duas soluções controlo (aquosa e etanólica), de forma a ser possível efetuar uma comparação entre a atividade dos compostos bioativos extraídos mediante a polaridade dos solventes e, conseqüentemente, um controlo isolado

(antioxidante natural). O seu uso permitiu medir a atividade antioxidante dos compostos bioativos presentes nos dois extratos, comparando-a com a de um antioxidante natural (Spínola, 2011).

Estando os resultados expressos em EC50 (quantidade de extrato necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do substrato), é importante referir que a atividade antioxidante é inversamente proporcional ao valor de EC50 obtido, isto é, quanto menor for o valor de EC50 obtido, maior a atividade antioxidante do composto em análise.

Pela análise da Figura 1, os valores de EC50 obtidos para os extratos aquoso e etanólico, pelo método DPPH, foram 1083 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 417 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respetivamente. Pelo método FRAP, os valores obtidos foram 874 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 284 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para os extratos aquoso e etanólico, respetivamente.

Sendo assim, verificou-se que o extrato etanólico foi o que obteve maior atividade antioxidante em ambos os métodos (DPPH e FRAP). Zhou et al (2011) obtiveram conclusões semelhantes, na medida em que o extrato etanólico, pelo método DPPH, foi o que obteve menor valor de EC50 (249 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Comparativamente com os resultados obtidos no presente estudo, estes autores obtiveram maior atividade antioxidante para o etanol e menor para a água (1628 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Esta variação de resultados está diretamente relacionada com diversos fatores impossíveis de uniformizar, incluindo-se condições analíticas de extração e respetiva quantificação, bem como fatores inerentes à matriz (espécie, variedade, condições edafoclimáticas, manuseamento, entre outras). Curiosamente, Zhou et al (2011) reportaram maior atividade antioxidante das sementes de papaia em extratos de acetato de etilo do que do ácido ascórbico usado como controlo (65 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 67 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respetivamente).

Maisarah et al (2013) obtiveram menor atividade antioxidante dos extratos metanólicos de sementes da papaia (1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) do que os extratos etanólicos do nosso trabalho (417 $\mu\text{g mL}^{-1}$), sendo, no entanto, a atividade superior quando comparada com a obtida nos nossos extratos aquosos (1083 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

Um dos poucos estudos publicados que recorreu ao método FRAP para avaliar a atividade antioxidante das sementes da papaia foi o conduzido por Zhou et al (2011). Estes autores concluíram que os extratos de acetato de etilo apresentaram maior capacidade de reduzir o ião férrico, enquanto os outros extratos, nomeadamente, em éter de petróleo, etanol, água e butanol, revelaram baixa capacidade redutora. Assim, ressalva-se a pertinência do nosso trabalho, uma vez que o método FRAP foi pouco estudado, e como é do conhecimento geral, nunca se deve avaliar a atividade antioxidante *in vitro*, recorrendo apenas a um método analítico. Tendo em conta os resultados obtidos (Figura 1), foi possível efetuar a comparação entre os dois métodos espectrofotométricos, verificando-se que a atividade antioxidante revelou-se superior no extrato etanólico utilizando o método FRAP. Assim, por ordem crescente de atividade antioxidante para a amostra em estudo, obteve-se: extrato aquoso + método DPPH < extrato aquoso + método FRAP < extrato etanólico + método DPPH < extrato etanólico + método FRAP.

Pela análise da Figura 1, verifica-se ainda que, pelo método DPPH, a atividade antioxidante do ácido ascórbico (87 $\mu\text{g mL}^{-1}$) foi superior à do extrato aquoso (1083 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Pelo mesmo método, a atividade antioxidante do ácido ascórbico (52 $\mu\text{g mL}^{-1}$) também foi superior à do extrato etanólico (417 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Sendo assim, pelo método DPPH, o ácido ascórbico tem uma atividade

antioxidante superior, tanto para o extrato aquoso, como para o alcoólico. Pelo método FRAP o comportamento do ácido ascórbico foi semelhante, verificou-se que a atividade antioxidante deste é superior à dos extratos etanólico e aquoso.

O único estudo que comparou a atividade antioxidante dos seus extratos com um antioxidante natural foi o estudo desenvolvido por Zhou et al (2011). Estes autores concluíram que o uso de acetato de etilo como solvente permitiu obter maior atividade antioxidante, seguido do ácido ascórbico (controlo), extrato etanólico (248,63 µg mL⁻¹) e aquoso (1628 µg mL⁻¹). Estes resultados foram concordantes com os obtidos no presente estudo.

Também Morais et al (2015) compararam a atividade antioxidante de extratos metanólicos da polpa, pele e sementes de abacate, ananás, banana, papaia, maracujá, melancia e melão. Embora tenham observado baixa atividade antioxidante das sementes de papaia, pelo método FRAP (apenas superior à obtida no melão), no método DPPH as sementes de papaia apresentaram maior atividade que a polpa de abacate, ananás, banana, papaia, maracujá, melancia e melão e sementes de melão e de melancia.

Face ao supracitado, os nossos resultados preliminares mostraram-se promissores no sentido de recorrer ao uso das sementes de papaia como antioxidantes naturais. Porém ressalva-se que deverão ser realizados mais ensaios, no sentido de fundamentar a afirmação acima referida.

CONCLUSÃO

O etanol mostrou ser um solvente adequado para a extração, obtendo-se maior recuperação de compostos fenólicos e flavonoides totais. Quanto à avaliação da atividade antioxidante, constatou-se que as sementes de papaia poderão ser um recurso válido e sustentável para incorporação na alimentação, uma vez que vários estudos são unânimes em confirmar a riqueza de compostos bioativos e respetiva atividade antioxidante destas sementes, superiores às descritas nas polpas de certos frutos, como o abacate, o ananás, a banana, o maracujá, a melancia ou o melão. De forma a garantir possíveis propriedades biológicas destas sementes, torna-se interessante, numa perspetiva futura, dar continuidade a este estudo com vista a aumentar o potencial recurso a estas sementes por parte da indústria alimentar, farmacêutica e até cosmética. O estudo e otimização da extração com misturas de etanol;água é um dos fatores que pode aumentar significativamente quer a quantidade, quer a qualidade dos extratos obtidos, indicando mais claramente uma aplicação específica para estes compostos.

BIBLIOGRAFIA

ADENEYE, AA, OLAGUNJU, JA. (2009); "PRELIMINARY HYPOGLYCEMIC AND HYPOLIPIDEMIC ACTIVITIES OF THE AQUEOUS SEED EXTRACT OF *CARICA PAPAYA* LINN. IN WISTAR RATS". *BIOLOGY AND MEDICINE*, 1(1): 1–10. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://PDFS.SEMANTICSCHOLAR.ORG/73E4/D5418836CCF0F505BF055B694E4F4DC2DD81F.PDF](https://pdfs.semanticscholar.org/73e4/d5418836ccf0f505bf055b694e4f4dc2dd81f.pdf)

- AFOLABI, IS, MARCUS, GD, OLANREWAJU, TO, CHIZEA, V. (2011); "BIOCHEMICAL EFFECT OF SOME FOOD PROCESSING METHODS ON THE HEALTH PROMOTING PROPERTIES OF UNDER-UTILIZED CARICA PAPAYA SEED". JOURNAL OF NATURAL PRODUCTS, 4: 17–24. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.JOURNALOFNATURALPRODUCTS.COM/VOLUME4.HTML](http://www.journalofnaturalproducts.com/volume4.html)
- AFOLABI, IS, OFOBRUKWETA, K. (2011); "PHYSICO-CHEMICAL AND NUTRITIONAL QUALITIES OF CARICA PAPAYA SEED PRODUCTS". JOURNAL OF MEDICINAL PLANTS RESEARCH, 5(14): 3113–7. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.ACADEMICJOURNALS.ORG/JMPR](http://www.academicjournals.org/JMPR)
- ALARCÓN-FLORES, MI, ROMERO-GONZÁLEZ R, VIDAL JL, FRENICH AG. (2013); "MULTICLASS DETERMINATION OF PHYTOCHEMICALS IN VEGETABLES AND FRUITS BY ULTRA HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY COUPLED TO TANDEM MASS SPECTROMETRY". FOOD CHEMISTRY, 141(2): 1120–9. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.03.100
- ALMEIDA, D, PINTO, D, SANTOS, J, VINHA, AF, PALMEIRA, J, FERREIRA, HN, RODRIGUES, F, OLIVEIRA, MBPP. (2018); "HARDY KIWIFRUIT LEAVES (ACTINIDIA ARGUTA): AN EXTRAORDINARY SOURCE OF VALUE-ADDED COMPOUNDS FOR FOOD INDUSTRY". FOOD CHEMISTRY, 259: 113-21. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.03.113
- ASGHAR, N, NAQVI SA, HUSSAIN Z, RASOOL N, KHAN ZA, SHAHZAD SA, SHERAZI TA, JANJUA MR, NAGRA SA, ZIA-UL-HAQ M, JAAFAR HZ. (2016); "COMPOSITIONAL DIFFERENCE IN ANTIOXIDANT AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF ALL PARTS OF THE CARICA PAPAYA USING DIFFERENT SOLVENTS". CHEMISTRY CENTRAL JOURNAL, 10(5): 1–11. doi: 10.1186/s13065-016-0149-0
- BALASUNDRAM, N, SUNDRAM, K, SAMMAN, S. (2006); "PHENOLIC COMPOUNDS IN PLANTS AND AGRI-INDUSTRIAL BY-PRODUCTS: ANTIOXIDANT ACTIVITY, OCCURRENCE, AND POTENTIAL USES". FOOD CHEMISTRY, 99(1): 191–203. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.07.042
- BARBOSA, NA, PAES, MCD, PEREIRA, J. (2016); "INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO SOLVENTE NA OBTENÇÃO DE EXTRATO DE MILHO DE GRÃOS PRETOS". ANAIS DO XXXI CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO – MILHO E SORGO: INOVAÇÕES, MERCADOS E SEGURANÇA ALIMENTAR., BENTO GONÇALVES – RS, 1841-4 DISPONÍVEL EM: [HTTPS://AINFO.CNPNTIA.EMBRAPA.BR/DIGITAL/BITSTREAM/ITEM/149779/1/INFLUENCIA-TEMPERATURA.PDF](https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/149779/1/INFLUENCIA-TEMPERATURA.PDF)
- BIANCHI, ML, P, ANTUNES, LMG. (1999); "RADICAIS LIVRES E OS PRINCIPAIS ANTIOXIDANTES DA DIETA". REVISTA DE NUTRIÇÃO, 12(2): 123–30. doi: 10.1590/S1415-52731999000200001
- BOUDET, AM. (2007); "EVOLUTION AND CURRENT STATUS OF RESEARCH IN PHENOLIC COMPOUNDS". PHYTOCHEMISTRY, 68(22–24): 2722–35. doi:10.1016/j.phytochem.2007.06.012
- CARDOSO, RM., BARRÈRE, APN, TROVÃO, FCS. (2009); "OS FITOQUÍMICOS E SEUS BENEFÍCIOS NA SAÚDE". EINSTEIN: EDUCAÇÃO CONTINUADA EM SAÚDE, 7(2): 106–9.
- CHUNLONG, C, SONG, L, RONGSU, L, FENGPING, W, JUNQING, L. (2008); "CONCENTRATION OF PHENOLIC COMPOUNDS OF POPULUS EUFRATICA AND SOIL WATER CONTENTS IN EJINA OASIS, INNER MONGOLIA, CHINA". ACTA ECOLOGICA SINICA, 28(1): 69–75. doi: 10.1016/S1872-2032(08)60020-7
- COSTA, ASG, ALVES, RC, VINHA, AF, BARREIRA, SVP, NUNES, MA, CUNHA, LM, OLIVEIRA, MBPP. (2014); "OPTIMIZATION OF ANTIOXIDANTS EXTRACTION FROM COFFEE SILVERSKIN, A ROASTING BY-PRODUCT, HAVING IN VIEW A SUSTAINABLE PROCESS". INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS, 53: 350-7. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.01.006
- COSTA, ASG, BARREIRA, JCM, RUAS, A, VINHA, AF, PIMENTEL, FB, ALVES, RC, FERREIRA, ICFR, OLIVEIRA, MBPP. (2016); "IMPROVING BIOACTIVE COMPOUNDS EXTRACTABILITY OF AMORPHOPHALLUS PAEONIIFOLIUS (DENNST.) NICOLSON". INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS, 79: 180-7. doi: /10.1016/j.indcrop.2015.11.019
- CRUZ-MEDINA, J, GUTIÉRREZ, GV, GARCÍA, HS. (2003). PAPAYA POST-HARVEST OPERATIONS. INPHO - POST-HARVEST COMPENDIUM. EDITED BY AGSI/FAO
- DEBNATH, S, RAHMAN, SMH, DESHMUKH, G, DUGANATH, N, PRANITHA, C, CHIRANJEEVI, A. (2011); "ANTIMICROBIAL SCREENING OF VARIOUS FRUIT SEED EXTRACTS". PHARMACOGNOSY JOURNAL, 3(19): 83-6. doi: 10.5530/pj.2011.19.15
- EYO, JE, NSUKKA, CAL, ASOGWA, CN, ODII, EC, CHUKWUKA, CO, IVOKE, N, ONOJA, US, ONYEKE, CC. (2013); "TOXICITY AND EFFECT OF CARICA PAPAYA SEED AQUEOUS EXTRACT ON LIVER BIOMARKERS OF CLARIAS GARIEPINUS". INTERNATIONAL JOURNAL OF INDIGENOUS MEDICINAL PLANTS, 46 (3): 1301-7. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://WWW.RESEARCHGATE.NET/PROFILE/JOSEPH_EYO/PUBLICATION/255859120_TOXICITY_AND_EFFECT_OF_CARICA_PAPAYA_SEED_AQUEOUS_EXTRACT_ON_LIVER_BIOMARKERS_OF_CLARIAS_GARIEPINUS/LINKS/00463520CB12D924B2000000/TOXICITY-AND-EFFECT-OF-CARICA-PAPAYA-SEED-AQUEOUS-EXTRACT-ON-LIVER-BIOMARKERS-OF-CLARIAS-GARIEPINUS.PDF](https://www.researchgate.net/profile/Joseph_Eyo/publication/255859120_Toxicity_and_Effect_of_Carica_Papaya_Seed_Aqueous_Extract_on_Liver_Biomarkers_of_Clarias_Gariepinus/links/00463520cb12d924b2000000/toxicity-and-effect-of-carica-papaya-seed-aqueous-extract-on-liver-biomarkers-of-clarias-gariepinus.pdf)
- EZIKE AC, AKAH PA, OKOLI CO, EZEUCHENNE NA, EZEUGWU S. (2009); "CARICA PAPAYA (PAW PAW) UNRIPE FRUIT MAY BE BENEFICIAL IN ULCER". JOURNAL OF MEDICINAL FOOD. 12: 1268-73. doi: 10.1089/jmf.2008.0197
- FAO (2013); "FOOD WASTAGE FOOTPRINT: IMPACTS ON NATURAL RESOURCES". DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.FAO.ORG/DOCREP/018/I3347E/I3347E.PDF](http://www.fao.org/docrep/018/i3347e/i3347e.pdf)
- HE, X, MA Y, YI G, WU J, ZHOU L, GUO H. (2017); "CHEMICAL COMPOSITION AND ANTIFUNGAL ACTIVITY OF CARICA PAPAYA LINN. SEED ESSENTIAL OIL AGAINST CANDIDA SPP". LETTERS IN APPLIED MICROBIOLOGY, 64(5): 350–4. doi: 10.1111/LAM.12711