

ANDERSON DO NASCIMENTO OLIVEIRA

**PECTINAS DE CASCA DE MANGA (*Mangífera indica* L.) cv. UBÁ:
OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESPESSANTES E GELIFICANTES**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

O48p
2013
Oliveira, Anderson do Nascimento, 1984-
Pectinas de casca de manga (*Mangifera indica* L.) cv. Ubá :
otimização da extração, caracterização físico-química e avaliação das
propriedades espessantes e gelificantes / Anderson do Nascimento Oliveira.
- Viçosa, MG, 2013.
xxi, 151 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Afonso Mota Ramos.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Manga. 2. Cascas. 3. Pectina. 4. Reologia. I. Universidade Federal
de Viçosa. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22. ed. 664.80444

ANDERSON DO NASCIMENTO OLIVEIRA

**PECTINAS DE CASCA DE MANGA (*Mangífera indica* L.) cv. UBÁ:
OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESPESSANTES E GELIFICANTES**

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

APROVADA: 21 de outubro de 2013.

Eduardo Basílio de Oliveira
(Coorientador)

Paulo Roberto Cecon
(Coorientador)

Javier Telis Romero

Rita de Cássia Superbi de Souza

Afonso Mota Ramos
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por permitir a realização deste sonho e por ter estado sempre ao meu lado durante toda a minha caminhada!

À minha amada e querida esposa, Henife, por todo apoio, carinho, companheirismo e paciência dedicados durante o tempo. Essa vitória também é sua!

Aos meus pais, Hudson e Aldeci, pelo amor, dedicação e suporte dedicados ao longo da minha vida, e à minha irmã Andreza, pelo incentivo, carinho e amizade.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização do curso.

Ao professor Afonso, pela orientação e ensinamentos transmitidos durante todos esses anos.

Aos professores Eduardo Basílio e Paulo Roberto Cecon, pelos importantes conselhos e colaboração.

Aos professores Javier Telis Romero e Rita de Cássia Superbi de Souza, pela participação na banca examinadora.

A todos os professores do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFV pelos ensinamentos transmitidos.

Aos amigos do Laboratório de Ciências de Produtos de Frutas e Hortaliças, pela boa convivência e amizade: Ana Paula, Aline, Daniele, Érick, Juliana, Lígia, Manoela, Marcela, Marcos, Mirella, Rafael, Roberta, Túlio e Wellington.

Aos funcionários do DTA, em especial à Geralda, José Geraldo, José Raimundo, José Tomaz (Perereca), Simeão e Seu Manoel.

A todos os meus familiares, que sempre torcem por mim e vibram com as minhas conquistas, principalmente as minhas tias Zenilde, Nova, Jailde, Deilde, minha avó Beatriz, meu avô Antônio e a todos meus primos e primas.

Aos meus sogros, Ronaldo e Lenita, pelo carinho e apoio, e aos meus cunhados Helison, Graziela, Heleno e Dayse, assim como às minhas sobrinhas Anne e Hellen, por sempre torcerem por mim e pelas constantes orações.

Aos colegas de trabalho da Universidade Federal do Espírito Santo, pelo apoio e compreensão.

À professora Joana, da Universidade Federal do Paraná, à técnica Elisângela e ao estudante Roberto, pelas colaborações nas análises de cromatografia de exclusão molecular.

Ao professor Hilário Mantovani, pelas colaborações nas análises cromatográficas.

A CAPES, pela bolsa de estudos concedida, ao CNPq e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro durante a execução do projeto.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para essa importante realização, meus sinceros agradecimentos.

BIOGRAFIA

Anderson do Nascimento Oliveira, filho de José Hudson Azevedo Oliveira e Aldeci Alves do Nascimento, nasceu em Aracaju – SE, em 21 de março de 1984.

Iniciou seus estudos na Escola de 1º Grau Coração de Jesus, em Aracaju, onde cursou até a quinta série do ensino fundamental, transferindo-se para o Colégio Estadual Dom Luciano José Cabral Duarte, onde concluiu o ensino médio.

Em março de 2003, ingressou no curso de Engenharia de Alimentos na Universidade Federal de Sergipe, graduando-se em fevereiro de 2008.

No mesmo ano, iniciou o curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em fevereiro de 2010.

Iniciou o curso de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos em março de 2010, na Universidade Federal de Viçosa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xx
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.2 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS – O POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA MANGA	5
1.3 PECTINAS – CONSTITUIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA	7
1.4 PECTINAS – OCORRÊNCIA E MÉTODOS DE EXTRAÇÃO	12
1.5 REOLOGIA DE ALIMENTOS	15
1.5.1 REOLOGIA ESTACIONÁRIA APLICADA A FLUIDOS	16
1.5.2 REOLOGIA DINÂMICA APLICADA A GÉIS	18
1.5.3 ESTIMAÇÃO DA MASSA MOLAR A PARTIR DE DADOS REOLÓGICOS DE SUSPENSÕES DILUÍDAS	20
1.6 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS PECTINAS	22
1.6.1 PROPRIEDADES ESPESSANTES	23
1.6.2 PROPRIEDADES GELIFICANTES	29
1.7 METODOLOGIA GERAL	39
1.7.1 PROCESSAMENTO DAS FRUTAS	39
1.7.2 ANÁLISES PRELIMINARES DA FARINHA DA CASCA DE MANGA E DO RESÍDUO INSOLÚVEL EM ÁLCOOL	40
1.7.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A EXTRAÇÃO DAS PECTINAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA	40
1.7.4 EXTRAÇÃO DAS PECTINAS	44
1.7.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES OBTIDAS NA ETAPA DE OTIMIZAÇÃO	45
1.7.5.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO	45
1.7.5.2 GRAU DE ESTERIFICAÇÃO	46

1.7.5.3 ÍNDICE DE ESCURECIMENTO	46
1.7.5.4 VISCOSIDADE EM MEIO AQUOSO.....	47
1.7.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PECTINAS EXTRAÍDAS NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS	47
1.7.6.1 TEOR DE ÁGUA, RESÍDUO MINERAL FIXO, PROTEÍNA E LIPÍDIOS.....	48
1.7.6.2 AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL DA COR	48
1.7.6.3 TEOR DE ÁCIDO GALACTURÔNICO	49
1.7.6.4 GRAU DE METOXILAÇÃO E ACETILAÇÃO	50
1.7.6.5 COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA E PERFIL DE HOMOGENEIDADE	50
1.7.6.5.1 COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA	51
1.7.6.5.2 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR	51
1.7.6.6 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA	52
1.7.7 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESPESSANTE E GELIFICANTE DAS PECTINAS	53
1.7.7.1 COMPORTAMENTO AO ESCOAMENTO	53
1.7.7.2 COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO E ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA DE GÉIS DE PECTINA	54
1.7.7.2.1 PREPARO DOS GÉIS	54
1.7.7.2.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS GÉIS	54
1.7.7.2.3 AVALIAÇÃO DO PERFIL DE TEXTURA DOS GÉIS	55
1.7.8 ESTUDO DAS CORRELAÇÕES	56
1.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
2. ARTIGOS	73
2.1 ARTIGO 1 - Otimização da extração de pectina a partir da casca da manga (<i>Mangífera Índica</i> L.) var. Ubá, por da aplicação da metodologia de superfície de respostas	73
Resumo	73
1. Introdução	74
2. Material e métodos	77
2.1 Obtenção do resíduo insolúvel em álcool a partir da casca da manga.	77
2.2 Análises preliminares da farinha da casca de manga e do RIA	77
2.3 Planejamento experimental para a extração das pectinas e análise estatística	78
2.4 Extração das pectinas	80

2.5 Caracterização das pectinas	80
2.6 Estudo das correlações	82
3. Resultados e discussão	83
3.1 Análises preliminares da farinha da casca de manga e do RIA	83
3.2 Otimização da extração de pectina	84
3.2.1 Rendimento de extração	88
3.2.2 Grau de esterificação	93
3.2.3 Viscosidade	97
3.2.4 Índice de escurecimento	100
3.2.5 Correlações de Pearson entre as variáveis respostas	102
3.2.6 Condições ótimas de extração	104
4 Conclusão	106
5 Referências bibliográficas	107
2.2 ARTIGO 2 - Propriedades químicas, físicas e reológicas de pectinas extraídas da casca de manga Ubá (<i>Mangífera índica</i> L.)	114
Resumo	114
1. Introdução	115
2. Material e métodos	117
2.1 Obtenção do resíduo insolúvel em álcool a partir das cascas da manga	117
2.2 Extração das pectinas	118
2.3 Caracterização das pectinas	119
2.3.1 Propriedades físicas e químicas	119
2.3.2 Avaliação das propriedades reológicas	122
2.3.3 Análise estatística	123
3. Resultados e discussão	124
3.1 Caracterização das pectinas	124
3.2 Avaliação das propriedades reológicas e de textura	131
3.3 Análise das correlações	139
4 Conclusão	142
5 Referências bibliográficas	143
3 CONCLUSÃO GERAL	151

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO GERAL

Tabela 1: Conteúdos de pectina determinados em diferentes tecidos vegetais.....	13
Tabela 2: Comportamento ao escoamento e parâmetros reológicos de sistemas aquosos adicionados de pectinas extraídas de diferentes fontes e por métodos distintos de extração.....	25
Tabela 3: Comportamento viscoelástico e parâmetros reológicos de géis pécticos obtidos com pectinas extraídas de diversas fontes e por métodos de extração distintos.....	35
Tabela 4: Níveis codificados das três variáveis independentes empregados para a extração de pectina no delineamento composto central.....	41
Tabela 5: Níveis codificados e valores reais para as variáveis empregadas para a extração de pectina da casca da manga Ubá no delineamento DCC.....	42
Tabela 6: Definição e significado físico dos parâmetros fraturabilidade, dureza, elasticidade, índice de elasticidade, coesividade, gomosidade e mastigabilidade, obtidos do ensaio de perfil de textura.....	56

ARTIGO 1

Tabela 1: Níveis codificados e valores reais para as variáveis empregadas para a extração de pectina da casca da manga Ubá no delineamento DCC.....	79
Tabela 2: Valores médios e desvios padrão para teor de água, lipídios, proteínas, cinzas, fibra solúvel, fibra insolúvel e carboidratos (exceto fibras) para a farinha da casca da manga Ubá eo resíduo insolúvel em álcool (RIA) ($\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$), base seca, exceto para umidade.....	83
Tabela 3: Dados experimentais obtidos de rendimento, índice de escurecimento (IE), grau de esterificação (DE) e viscosidade (η) a 100 s^{-1} para pectina extraída da casca da manga Ubá utilizando ácido clorídrico em função do tempo, temperatura e pH.....	85

Tabela 4: Dados experimentais obtidos de rendimento, índice de escurecimento (IE), grau de esterificação (DE) e viscosidade (η) a 100 s^{-1} para pectina extraída da casca da manga Ubá utilizando ácido cítrico em função do tempo, temperatura e concentração.....	86
Tabela 5: Dados experimentais obtidos de rendimento, índice de escurecimento (IE), grau de esterificação (DE) e viscosidade (η) a 100 s^{-1} para pectina extraída da casca da manga Ubá utilizando ácido oxálico-oxalato de amônio em função do tempo, temperatura e pH.....	87
Tabela 6: Modelos ajustados para rendimento (\hat{y}) de pectina ($\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$), em função do tempo (t), temperatura (T) e pH ou concentração (C), para os diferentes agentes extratores, e os respectivos coeficientes de determinação (R^2).....	88
Tabela 7: Modelos ajustados para grau de esterificação (\hat{y}), em função do tempo (t), temperatura (T) e pH ou concentração (C), para os diferentes agentes extratores, e os respectivos coeficientes de determinação (R^2).....	94
Tabela 8: Modelos ajustados para a viscosidade a 100 s^{-1} (\hat{y}) de soluções de pectina na concentração de 1,0 % (m/v) e pH 3,0, em função do tempo (t), temperatura (T) e pH ou concentração (C), para os diferentes agentes extratores, e os respectivos coeficientes de determinação (R^2).....	98
Tabela 9: Modelos ajustados para o índice de escurecimento (\hat{y}) das pectinas em função do tempo (t), temperatura (T) e pH ou concentração (C), para os diferentes agentes extratores, e os respectivos coeficientes de determinação (R^2).....	100
Tabela 10: Estimativas dos coeficientes de correlação de Pearson entre as variáveis respostas rendimento, grau de esterificação (DE), viscosidade e índice de escurecimento (I.E) das pectinas.....	102
Tabela 11: Condições escolhidas para as extrações de pectina com ácido clorídrico, ácido cítrico e AOOA, e valores de rendimento, grau de esterificação e viscosidade estimados nestas condições.....	105

ARTIGO 2

Tabela 1: Valores médios (base seca) para os teores de ácido galacturônico, proteína, cinzas, lipídios, açúcares totais, ramnose, fucose, arabinose, xilose, manose, galactose e glicose das pectinas da casca da manga Ubá e da amostra comercial.....124

Tabela 2: Graus de metoxilação (DM) e acetilação (DA), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar média (\bar{M}_W) e massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_V), diferença total de cor (ΔE^*), croma (C^*) e ângulo *hue* (h^*) das pectinas extraídas da casca da manga e da amostra comercial.....127

Tabela 3: Parâmetros do modelo da Lei da Potência ($\tau = K\dot{\gamma}^n$) para as soluções preparadas com as pectinas da casca da manga Ubá e com a pectina comercial, nas concentrações de 1,0 e 1,5 % (m/v) a 25 °C e pH 3,0, e os respectivos coeficientes de determinação (r^2).....133

Tabela 4: Valores médios de dureza, adesividade, elasticidade, mastigabilidade, gomosidade e coesividade para os géis elaborados com as pectinas da casca da manga Ubá e com a amostra comercial nas concentrações de 1,0 e 1,5% (m/m).....138

Tabela 5: Estimativas dos coeficientes de correlação de Pearson entre as características físicas e químicas das pectinas das pectinas da casca da manga Ubá e comercial, bem como entre estas e as características reológicas e de textura dos respectivos sistemas pécticos obtidos.....140

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO GERAL

- Figura 1:** Modelos propostos para a macroestrutura das pectinas. a) Modelo contínuo linear, com regiões de HG interceptadas com RG-I e RG-II. b) Estrutura alternativa, na qual a HG é considerada uma cadeia lateral da RG-I. Fonte: Autoria própria.....9
- Figura 2:** Estrutura da cadeia de homogalacturonana. São mostrados os grupos carboxílicos livres de metoxilação e metoxilados em C-6, bem como éster acetílico em O-2 nos resíduos de ácido galacturônico. Fonte: Autoria própria.....10
- Figura 3:** Curvas típicas de escoamento de fluidos independentes do tempo. Fonte: adaptado de Ramos (1997).....17
- Figura 4:** Perfis viscoelásticos típicos de três sistemas pécticos distintos: gel forte, gel fraco e solução concentrada. Fonte: autoria própria.....20
- Figura 5:** Representação esquemática do volume hidrodinâmico ocupado por dois homopolímeros de mesma massa molar (mesmo número de esferas). A: Polímero linear (maior volume hidrodinâmico); B: Polímero ramificado (menor volume hidrodinâmico). Fonte: autoria própria.....26
- Figura 6:** Representação esquemática do modelo “egg-box” para a formação de zonas de junção em géis de pectina de baixo grau de metoxilação. Fonte: autoria própria.....32
- Figura 7:** Fluxograma de extração de pectina a partir do resíduo insolúvel em álcool (RIA).....44
- Figura 8:** Espaço de cor CIEL*a*b*. Fonte: Pathare et al. (2013).....49
- Figura 9:** Curva típica de um ensaio de perfil de textura com os parâmetros mais representativos. Fonte: Adaptado de Steffe (1996).....55

ARTIGO 1

Figura 1: Variação de rendimento de pectina a partir do Resíduo Insolúvel em Álcool, utilizando ácido clorídrico, em função das diferentes condições de extração. A – pH 2,5; B – Tempo de 45 min e C – Temperatura de 85 °C.....89

Figura 2: Variação de rendimento de pectina a partir do Resíduo Insolúvel em Álcool, utilizando ácido cítrico, em função das diferentes condições de extração. A – Concentração de 0,6 % (m/v); B – Tempo de 60 min e C – Temperatura de 80 °C.....91

Figura 3: Variação de rendimento de pectina a partir do Resíduo Insolúvel em Álcool, utilizando ácido oxálico-oxalato de amônio AOOA, em função das diferentes condições de extração. A – pH de 4,6; B – Tempo de 60 min e C – Temperatura de 80 °C.....92

Figura 4: Variação do grau de esterificação das pectinas em função das diferentes condições de extração utilizando-se ácido clorídrico. A – pH 2,5; B – Tempo de 45 min e C – Temperatura de 85 °C.....95

Figura 5: Variação do grau de esterificação das pectinas em função das diferentes condições de extração utilizando-se ácido cítrico. A – Concentração de 0,6 % (m/v); B – Tempo de 60 min e C – Temperatura de 80 °C.....96

Figura 6: Variação do índice de escurecimento das pectinas em função das diferentes condições de extração utilizando-se ácido clorídrico. A – pH 2,5; B – Tempo de 45 min e C – Temperatura de 85 °C.....101

ARTIGO 2

Figura 1: Perfis de eluição obtidos por HPSEC-MALLS das amostras de pectina extraídas da casca da manga Ubá utilizando ácido clorídrico (A), ácido cítrico (B), AOOA(C) e da pectina comercial (D).....129

Figura 2: Comportamento ao escoamento das soluções de pectinas extraídas da casca da manga Ubá e da pectina comercial nas concentrações de 1,0 % (m/v) (A) e 1,5 % (m/v) (B) a 25 °C e pH 3,0.....132

Figura 3: Perfis viscoelásticos dos géis elaborados com as pectinas extraídas da casca da manga Ubá e com a pectina comercial nas concentrações de 0,5 % (A), 1,0 % (B) e 1,5 % (m/m) (C), com um teor de sacarose de 65 % (m/m), pH 3,0.....135

Figura 4: Efeito da concentração de pectina no valor de G' dos géis, a uma frequência de 1 Hz.....137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a* - Atributo de cor CIE vermelho(+)/verde(-).
AC – Ácido cítrico.
AGPs – Arabinogalactanas-proteínas.
AOOA – Ácido oxálico – oxalato de amônio.
b* - Atributo de cor CIE amarelo(+)/azul(-).
C – Concentração.
CIE – Commission Internationale de l'Eclairage.
CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência.
COM – Pectina comercial.
DA – Grau de acetilação (%).
DCC – Delineamento Composto Central.
DE – Grau de esterificação (%).
DHA – Ácido 3-deoxi-lixo-2-heptulosárico.
DM – Grau de metoxilação (%).
dn/dc – Índice de refração diferencial.
f – Frequência.
FAO – Food and Agriculture Organization.
FID – Detector de ionização de chama.
GalA – Ácido α -D-galacturônico.
GLC – Cromatografia líquido-gasosa.
h* - ângulo de tonalidade (graus).
HCl – Ácido clorídrico.
HG – Homogalacturonana.
HM – Pectina de alto grau de metoxilação.
HPSEC – Cromatografia de exclusão estérica de alta pressão.
IAL – Instituto Adolfo Lutz.
IE – Índice de escurecimento.
KDO – Ácido 3-deoxi-mano-2-octulosônico.
L* - Coordenada de luminosidade CIE.
 ΔE^* - Diferença total de cor.
LM – Pectina de baixo grau de metoxilação.
M – Massa molar (g mol^{-1}).

\bar{M}_V – Massa molar viscosimétrica (g mol⁻¹).
 \bar{M}_W – Massa molar média (g mol⁻¹).
MAE – Extração por micro-ondas.
MALLS – Detector de espalhamento de luz em multiângulos.
p – Nível de significância.
PG – Poligalacturonase.
pH – Potencial hidrogeniônico.
PL – Pectato liase.
PME – Pectinametilesterase.
R – Razão estequiométrica.
RG-I – Ramnogalacturonana tipo I.
RG-II – Ramnogalacturonana tipo II.
Rha – Ramnose.
RI – Detector de índice de refração.
RIA – Resíduo insolúvel em álcool.
TFA – Ácido trifluoracético.
THE – Extração por aquecimento tradicional.
TPA – Análise de perfil de textura.
UHPE – Ultra-alta pressão.
XGA – Xilogalacturonana.

LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{\gamma}$ – Taxa de deformação (s^{-1}).

γ_0 - Amplitude da onda de deformação no ensaio oscilatório (adimensional).

η_a – Viscosidade aparente (Pa s).

η_{red} – Viscosidade reduzida ($g\ dL^{-1}$).

η_{sp} - Viscosidade específica (adimensional).

σ_0 – Tensão de fluência (Pa)

τ_0 – Amplitude da onda de tensão no ensaio oscilatório (Pa).

$[\eta]$ – Viscosidade intrínseca ($dL\ g^{-1}$).

C^* - Cromaticidade ou saturação.

G^* - Módulo complexo (Pa).

G' – Módulo de armazenamento (Pa).

G'' – Módulo de perda (Pa).

K – Índice de consistência (mPa s).

n – Índice de comportamento ao escoamento.

δ – Ângulo de defasagem (rad, graus).

Δ – Variação no atributo medido.

η – Viscosidade (Pa s).

τ – Tensão de cisalhamento (Pa).

RESUMO

OLIVEIRA, Anderson do Nascimento, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Outubro, 2013. **Pectinas de casca de manga (*Mangífera índica* L.) cv. Ubá: Otimização da extração, caracterização físico-química e avaliação das propriedades espessantes e gelificantes.** Orientador: Afonso Mota Ramos. Coorientadores: Eduardo Basílio de Oliveira e Paulo Roberto Cecon.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a extração de pectina a partir da casca da manga cv. Ubá, utilizando diferentes agentes extratores, assim como caracterizar as pectinas extraídas quanto às suas características físicas, químicas e estruturais, e avaliar suas aplicações tecnológicas. Para o estudo de extração, três agentes extratores foram avaliados (ácido clorídrico, ácido cítrico e ácido oxálico-oxalato de amônio, AOOA). Utilizou-se um Delineamento Composto Central (DCC) com três variáveis independentes (temperatura, tempo e pH ou concentração), tendo como respostas o rendimento, grau de esterificação (DE), viscosidade e índice de escurecimento (IE). Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão para a obtenção dos modelos ajustados. As pectinas extraídas nas condições escolhidas, para cada agente extrator, foram caracterizadas e avaliadas quanto às suas propriedades espessantes e gelificantes. Para fins de comparação, avaliou-se também a pectina cítrica comercial de alto metoxil. Observou-se que o método de extração teve grande influência no rendimento, no DE e na capacidade espessante das pectinas. Dependendo do extrator e das condições empregadas, obteve-se um rendimento na faixa de 7,79-20,61 g.(100g)⁻¹ de farinha da casca (base seca) e DE na faixa 32,3 a 94,8 %. Verificou-se que nas condições de maior rendimento, as pectinas mostram-se mais degradadas e com menor capacidade espessante, devido às condições mais severas de extração, indicando que o rendimento não deve ser levado em consideração isoladamente. A partir dos modelos ajustados, foram determinadas as condições adequadas de extração, considerando o rendimento, grau de esterificação e capacidade espessante das pectinas: ácido clorídrico (85 °C, pH 2,5, 45 min), ácido cítrico (80 °C, 0,6%, 60 min) e AOOA (0,25 % de oxalato de amônio, 80 °C, pH 4,6, 60 min). As pectinas extraídas nestas condições apresentaram teor de ácido galacturônico entre 63,5 e 70,9% (m/m), grau de metoxilação entre 64,2 e 69,8% e baixo grau de acetilação (0,9 a 1,1%).

Arabinose (6,8 a 12,6%, m/m), galactose (9,9 a 13,5%, m/m) e glicose (3,7 a 10,5%, m/m) foram os açúcares preponderantes. Os valores de viscosidade intrínseca das pectinas da manga variaram de 4,1 dL g⁻¹ (HCl) a 4,6 dL g⁻¹ (AOOA), sendo de 3,0 dL g⁻¹ para a pectina comercial. A partir dos ensaios reológicos, observou-se que as pectinas da manga, apresentaram maior poder espessante que a amostra comercial, sendo que esta característica foi maior para pectina extraída com AOOA. Por outro lado, verificou-se que as pectinas da manga apresentaram menor poder gelificante, quando comparadas à amostra comercial. Portanto, verificou-se que a pectina da casca da manga Ubá apresenta boa aplicabilidade tecnológica para a indústria alimentícia, especialmente como agente gelificante. Assim, o aproveitamento da casca da manga Ubá para a extração de pectina mostrou ser uma boa alternativa de aproveitamento para este resíduo.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Anderson do Nascimento, D. Sc, Universidade Federal de Viçosa, October, 2013. **Pectins from Ubá mango (*Mangifera indica* L.) peels: optimization of extraction, physico-chemical characterization and evaluation of thickeners and gelling properties.** Adviser: Afonso Mota Ramos. Co-advisers: Eduardo Basílio de Oliveira and Paulo Roberto Cecon.

This work aimed to study the extraction of pectin from Ubá mango peels by applying different extraction methods, and using different extractors agents, as well as to characterize the obtained pectins regarding their physical, chemical and structural properties. To study the extraction, three extractors were evaluated (hydrochloric acid, citric acid and oxalic acid-ammonium oxalate, OAAO). A Central Composite Design (CCD) with three independent variables (temperature, time and pH or concentration) was used for the experiments design. Response variables were extraction yield, degree of esterification (DE), viscosity and browning index (BI). The data were subjected to regression analysis to obtain the adjusted models. The pectins extracted under the conditions chosen for each extracting agent were characterized and evaluated for their gelling and thickening properties. The commercial citrus pectin of high methoxyl was also evaluated for comparison. It was found that the extraction method strongly influenced the variables extraction yield, degree of methoxylation and thickening capacity of pectins. According to the extracting agent used and the conditions employed, there was obtained extraction yields ranging from 7.79 to 20.61% of peel flour (dry basis) and DE ranging 32.3 to 94.8%. However, when adopting the conditions leading to of highest extraction yields, pectins were more degraded (hydrolysis of the polymer chain) and showed less thickening capacity, due to the more harsh conditions of extraction. This indicates that extraction yield must not be assessed alone. From the adjusted models, suitable conditions for extraction were determined taking into account the extraction yield, degree of esterification and thickening capacity of pectins: hydrochloric acid (85 °C, pH 2.5, 45 min), citric acid (80 °C, 0.6%, 60 min) and OAAO (0.25% ammonium oxalate, 80 °C, pH 4.6, 60 min). Under these conditions, the mango pectins showed galacturonic acid content ranging from 63.5 to 70.9% (w/w), degree of methoxylation between 64.2 to 69.8% and low degree of acetylation, which ranged from 0.9 to 1.1%. The

monosaccharides arabinose (6,8 to 12,6%, w/w), galactose (9.9 to 13.5% w/w) and glucose (3.7 to 10.5%, w/w) were the most abundant ones. Intrinsic viscosity values solution of mango pectins ranged from 4.1 dL g⁻¹ (HCl) to 4.6 dL g⁻¹ (OAAO), whereas for commercial pectin it was about 3 dL g⁻¹. This indicated that mango pectins obtained in this work, especially those extracted with ammonium oxalate, showed more pronounced thickening capacity compared to the commercial sample. It was also found that mango pectins had lower gelling capacity, compared to the commercial sample. The whole results pointed out that the studied mango peel pectins has good technological applicability in food industry, especially as thickener agents, contributing to valorize this material, which is often discarded as a waste during mango processing.

1.INTRODUÇÃO GERAL

Com o aumento da renda da população, questões de conveniência e praticidade, bem como da preocupação com a saúde, tem-se observado o aumento no consumo de derivados de frutas, tais como polpas e sucos prontos para beber. Como consequência da industrialização de frutas, tem-se a geração de resíduos, principalmente cascas e caroços, muitos dos quais apresentam potencial de aproveitamento e cuja destinação inadequada representa um sério problema ambiental.

As cascas de certas frutas são fontes importantes de ingredientes com importância tecnológica, tais como pectinas, que são polissacarídeos amplamente utilizados pela indústria de alimentos como agentes gelificantes, estabilizantes e espessantes em produtos como doces, geleias, produtos lácteos, cárneos, etc.(PANCHEV et al., 2010; EINHORN-STOLL et al., 2012).Em escala industrial, as pectinas são extraídas principalmente a partir da casca de frutas cítricas e do bagaço de maçã, subprodutos das indústrias processadoras de sucos (FUNAMI et al., 2011; KULKARNI e VIJAYANAND, 2010).

Entretanto, nos últimos anos, têm-se estudado mais intensamente a utilização de outros resíduos agroindustriais para a extração de pectinas com boas propriedades tecnológicas como uma alternativa de aproveitamento dos mesmos. Como exemplos destes materiais podem-se citar cascas de manga (*M. indica*) e cajá-manga (*Spondias cytherea*) (KOUBALA et al., 2008a; KOUBALA et al., 2008b; KOUBALA et al., 2009),resíduo de sisal (*Agave sisalana* Perrine) (SANTOS et al., 2013), casca de banana (*Musa AAA*) (EMAGA et al., 2008), (*Musa sapientum*) (QIU et al., 2010); toranja (*Citrus paradisi*) (BAGHERIAN et al., 2011); casca de maracujá (*Passiflora edulis* flavicarpa) (PINHEIRO et al., 2008; KULKARNI e VIJAYANAND, 2010) e casca dos frutos do cacau (*Theobroma cacao* L.) (VRIESMANN et al., 2011).

No processamento da manga, por exemplo, são geradas quantidades expressivas de cascas, representando aproximadamente 15 a 23 % (m/m) do peso total das frutas, que são geralmente descartadas na natureza ou utilizadas na alimentação animal (AJILA et al., 2007; KOUBALA et al., 2008;

SILVA et al., 2009). A produção brasileira de manga em 2011 foi estimada em 1.188.911 toneladas, fazendo do país o sétimo maior produtor mundial, atrás da Índia (maior produtor), China, Tailândia, Indonésia, Paquistão e México (FAOSTAT, 2013; ANUÁRIO, 2012). O Estado de Minas Gerais encontra-se entre os principais produtores do País, sendo a variedade Ubá uma das preferidas pelas indústrias por apresentar características adequadas ao processamento, tais como fibras curtas, finas e macias, além de excelente rendimento de polpa (FARAONI et al., 2009; VIEIRA et al., 2009; NEVES, 2010).

Portanto, considerando a importância das pectinas em diversos segmentos industriais, a expressiva quantidade de cascas geradas no processamento da manga e a necessidade de uma melhor valorização para subprodutos da indústria de processamento destas frutas, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de utilização da casca da manga cv. Ubá como fonte de pectinas.

A presente tese está estruturada em três partes principais. Na primeira, introdução geral, é apresentada uma revisão do estado da arte sobre os temas envolvidos no estudo, com ênfase nas propriedades tecnológicas das pectinas e no aproveitamento de resíduos agroindustriais para sua extração. Nesta parte também é descrita a metodologia geral utilizada no desenvolvimento do trabalho. A segunda parte consta de um artigo inédito que trata da avaliação do potencial de aproveitamento da casca da manga Ubá como fonte de pectina. Finalmente, a última parte da tese consiste de um artigo que aborda a avaliação das características intrínsecas e tecnológicas (capacidade espessante e gelificante) de pectinas extraídas da casca de manga Ubá sob diferentes condições de extração.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de utilização da casca da manga Ubá como fonte de pectinas, bem como caracterizá-las quanto às suas características físicas, químicas e estruturais, e analisar suas capacidades espessantes e gelificantes.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter uma farinha da casca da manga Ubá e caracterizar seu resíduo insolúvel em álcool quanto aos teores de água, lipídios, proteína, resíduo mineral fixo (cinzas), fibras solúveis e insolúveis e outros carboidratos (que não sejam fibras).
- Avaliar a utilização de diferentes agentes extratores (ácido cítrico, ácido clorídrico e ácido oxálico-oxalato de amônio) e das condições de extração como tempo (9,7 a 110 min), temperatura (63 a 97 °C), pH (1,2 a 5,0) ou concentração (0,018 a 3,4%), aplicando a metodologia de superfície de respostas visando à determinação de condições de extração, que otimizem simultaneamente o rendimento, o grau de esterificação e a capacidade espessante das pectinas.
- Caracterizar as pectinas da manga Ubá, obtidas sob diferentes condições de extração, quanto às características químicas: teor de água, ácido galacturônico, proteína, resíduo mineral fixo, lipídios, açúcares totais e composição monossacarídica.
- Caracterizar as pectinas da manga Ubá, obtidas sob diferentes condições de extração, quanto às características físicas e estruturais: grau de metoxilação, grau de acetilação, viscosidade intrínseca, coordenadas instrumentais de cor e perfil de homogeneidade de distribuição molar.

- Avaliar as capacidades espessante e gelificante das pectinas da casca da manga Ubá, realizando análises reológicas de soluções e géis elaborados com as mesmas, em diferentes concentrações.
- Avaliar o efeito da adição de pectina sobre as características reológicas das soluções e géis obtidos, nas concentrações de 1,0 e 1,5% (m/v) e 0,5 a 1,5% (m/m), respectivamente.
- Analisar e discutir as possíveis correlações entre as características químicas, físicas, estruturais das pectinas com as propriedades reológicas das soluções e géis obtidos.
- Comparar as características químicas, físicas, estruturais e reológicas das pectinas da manga Ubá com aquelas da pectina cítrica comercial de alto metoxil (67 a 73%).

1.2 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS – O POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA MANGA

No processamento industrial de produtos como polpas, sucos e néctares, após as etapas de seleção, lavagem e sanitização, algumas frutas que apresentam casca firme e grossa necessitam passar por uma etapa de descascamento ou corte antes da obtenção da polpa. Como exemplos, podem-se citar frutas como manga, laranja, abacaxi e maracujá. Nestes casos, há expressiva quantidade de cascas geradas como coprodutos do processamento. Infelizmente, na maioria dos casos, estes coprodutos são descartados sem qualquer tratamento ou destinados à alimentação animal.

A maioria das cascas de frutas apresenta em sua composição quantidades expressivas de compostos com importantes aplicabilidades tecnológicas, como as pectinas. Sendo assim, estes resíduos podem ser aproveitados como matérias-primas para a produção de compostos industrialmente relevantes. Além disso, devido a fatores econômicos, ambientais e de legislação, as indústrias estão cada vez mais forçadas a encontrar uma alternativa de reaproveitamento dos resíduos biológicos gerados.

Diante disso, vários estudos têm sido realizados visando à utilização de resíduos para a extração de pectinas, um polissacarídeo amplamente utilizado como gelificante, espessante e estabilizante em diversos produtos alimentícios. Como exemplos, podem-se citar: resíduo de sisal (SANTOS et al., 2013), casca de maracujá (PINHEIRO et al., 2008; KLIEMANN et al., 2009; CANTERI, 2010; KULKARNI e VIJAYANAND, 2010), casca de banana (EMAGA et al., 2008; QIU et al., 2010), casca de manga (BERARDINI et al., 2005; KOUBALA et al., 2008a), sementes de figo (LIANG et al., 2012) e casca de cacau (VRIESMANN et al., 2011; VRIESMANN et al., 2012).

A manga é um importante fruto tropical, sendo muito apreciada devido às suas características sensoriais e nutricionais. Por se tratar de uma fruta sazonal, é frequentemente processada para vários tipos de produtos, como polpas, sucos e compotas. A casca é considerada o principal coproduto gerado

do processamento, correspondendo a aproximadamente 15 a 23 % (m/m) da fruta fresca (KOUBALA et al., 2008a; AJILA et al., 2010). O aproveitamento destecoproduto é de grande importância pelo fato de a manga estar entre as frutas tropicais mais importantes do mundo, sendo o Brasil o sétimo maior produtor mundial, com uma produção de 1.188.911 toneladas em 2011 (FAOSTAT, 2013; ANUÁRIO, 2012). Além disso, segundo Negro et al. (2003), a casca da manga deve receber um tratamento especial devido aos altos níveis de compostos fenólicos que ela apresenta em sua composição, o que pode ter um efeito ambiental adverso devido à propriedade dos polifenóis de inibir a germinação. Sendo assim, a indústria teria um custo adicional para o tratamento adequado destes resíduos.

Estudos realizados com cascas de manga demonstraram que elas são excelentes fontes de fibra solúvel, principalmente pectina (MAY, 1990; KRATCHNOVA et al., 1991; LARRAURI et al., 1996; BERARDINI et al., 2005; KOUBALA et al., 2008; AJILA et al., 2013), além de apresentar concentrações elevadas de compostos fenólicos (KIM et al., 2010; AJILA et al., 2013). Tendo em vista que as pectinas são ingredientes alimentares de alto valor comercial e com importantes aplicações tecnológicas, torna-se importante avaliar o potencial de exploração da casca da manga para sua obtenção. Isso foi verificado por Berardini et al. (2005) e Koubala et al. (2008a), como descrito a seguir.

Berardini et al. (2005) estudaram a extração de pectina das cascas de 14 variedades de manga originárias de oito países, sendo duas delas brasileiras (Tommy Atkins e Kent), e observaram um rendimento médio de 12,2 a 21,2% e graus de esterificação de 56,3 a 65,6% em relação às cascas liofilizadas, sugerindo as cascas de manga como uma promissora fonte de pectinas de alta qualidade. Koubala et al. (2008) estudaram a extração de pectina a partir das cascas de mangas de duas variedades (*Améliorée* e *Mango*) cultivadas nos Camarões, utilizando três diferentes condições de extração: HCl (pH 1,5) a 85 °C por 1 h; água deionizada a 75 °C por 1 h e ácido oxálico-oxalato de amônio (0,25%), pH 4,6, a 85 °C por 1 h. Os autores verificaram uma influência significativa do método de extração empregado sobre o rendimento da extração, sendo que a utilização do ácido oxálico-oxalato de amônio promoveu o maior rendimento (18,5 e 11,6 g.(100g)⁻¹ de

casca seca) para as variedades *Mango* e *Améliorée*, respectivamente. O teor de ácidos urônicos das pectinas variou de 37,9 a 70,9 % (m/m), as quais se mostraram de alto grau de metoxilação (DM), na faixa de 52 a 86%. Por outro lado, o grau de acetilação foi consideravelmente alto (3 a 8%).

A manga variedade Ubá é amplamente cultivada na Zona da Mata e leste do Estado de Minas Gerais (RUFINI et al., 2011). Seus frutos são pequenos, pesando em média 126 g, e possuem polpa com fibras curtas, finas e macias, com teor de sólidos solúveis em torno de 14 °Brix, apresentando um excelente rendimento industrial, sendo indicada tanto para o consumo “in natura” como para a industrialização (BENEVIDES et al., 2007; FARAONI et al., 2009). Uma das vantagens de sua industrialização é a manutenção da coloração e do aroma da polpa após o processamento (FARAONI et al., 2008). A manga Ubá tem sido processada quase que exclusivamente para a obtenção de suco e polpa, gerando expressiva quantidade de resíduo (VIEIRA et al., 2009; SILVA, 2009; NEVES, 2010).

Em estudo realizado com 15 variedades de mangas, Silva et al. (2009) demonstraram que a cultivar Ubá apresentou o maior percentual de cascas, equivalente a 23,3% do peso total da fruta. Em outro trabalho, Vieira (2007) verificou um teor médio de 16,11% de cascas na manga Ubá, correspondendo a 48% da quantidade total de resíduos. Portanto, o aproveitamento da casca da manga Ubá para a produção de pectina, agregando valor aos subprodutos gerados e abrandando a geração de resíduos, mostra ser uma alternativa interessante, necessitando de estudos que permitam avaliar a viabilidade dessa utilização.

1.3 PECTINAS – CONSTITUIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA

As pectinas são uma família de oligossacarídeos e polissacarídeos de constituição complexa e diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de elucidar sua exata estrutura macromolecular (YAPO et al., 2007a; SILA et al., 2008; RALET et al., 2009; YANG et al., 2009; ROUND et al., 2010; CHRISTIAENS et al., 2011a,b). Não se trata de uma única molécula de

estrutura simples, mas de uma família de biomacromoléculas muito diversas em sua composição, podendo conter até 17 monossacarídeos diferentes, alguns deles esterificados com grupos metil e acetil (WILLATS et al., 2006; RALET et al., 2009; FRAEYE et al., 2010). Para o melhor entendimento da relação estrutura-propriedade técnico-funcional das pectinas é essencial uma compreensão precisa de sua estrutura macromolecular.

As pectinas são biopolímeros multiblocos, por apresentar em sua estrutura diferentes unidades de polissacarídeos, sendo a homogalacturonana (HG), a ramnogalacturonana tipo I (RG-I) e a ramnogalacturonana tipo II (RG-II) as três principais (FRAEYE et al., 2010; JOLIE et al., 2012), conforme esquematizado na Figura 1. Além destes, galacturonanas substituídas também têm sido descritas, como a xilogalacturonana e apiogalacturonana (FRAEYE et al., 2010; WESTERENG et al., 2008; FISSORE et al., 2009; BASANTA et al., 2012). A HG é o polissacarídeo péctico mais abundante, compreendendo em torno de 50 a 90% do total da pectina (YAPO, 2011; SANTOS et al., 2013). A HG consiste de uma cadeia linear de resíduos de ácido α -D-galacturônico (GalA) (até aprox. 200 unidades), unidos por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4), parte dos quais podem estar metil-esterificados no grupo carboxílico (C-6). Em menor grau, os resíduos de GalA também podem apresentar grupos acetil nas posições O-2 e O-3 (Figura 2) (PINHEIRO et al., 2008; WESTERENG et al., 2008; FISSORE et al., 2009; VRIESMANN et al., 2011; FISSORE et al., 2013). As pectinas também podem apresentar grupos amida ((R-CO)NH₂) ligados em C-6, quando desmetoxiladas em presença de amônia e em meio alcoólico (Figura 2). Neste último caso, as pectinas são ditas amidadas (FRAEYE et al., 2010; EINHORN-STOLL et al., 2012). As proporções de grupos metílicos, acetílicos e amídicos influenciam nas propriedades funcionais das pectinas.

O grau de metoxilação (DM) é considerado um fator determinante para a funcionalidade tecnológica das pectinas. As pectinas de alto grau de metoxilação (HM) são aquelas que apresentam mais de 50 % dos resíduos de GalA metoxilados e só gelificam em meio ácido e na presença de altas concentrações de açúcar (maior que 55 %, m/m). Quando o DM é menor que 50 %, as pectinas são ditas de baixo grau de metoxilação (LM), gelificando na presença de cátions divalentes, geralmente Ca²⁺, e a adição de açúcar não é obrigatória (YAPO et al., 2007b; FRAEYE et al., 2010; LIANG et al., 2012;

VRIESMANN et al., 2012; NAGHSHINEH et al., 2013). É importante ressaltar a diferença entre os termos grau de metoxilação (DM) e grau de esterificação (DE). O DM, como descrito anteriormente, consiste no percentual de resíduos de GalA metoxilados, enquanto o DE é o percentual total de GalA esterificados, incluindo as esterificações com grupos acetílicos. Assim, pectinas que apresentam grande percentual de grupos acetílicos na cadeia podem apresentar DE maior que 50%, mas ser de baixo metoxil (DM < 50%).

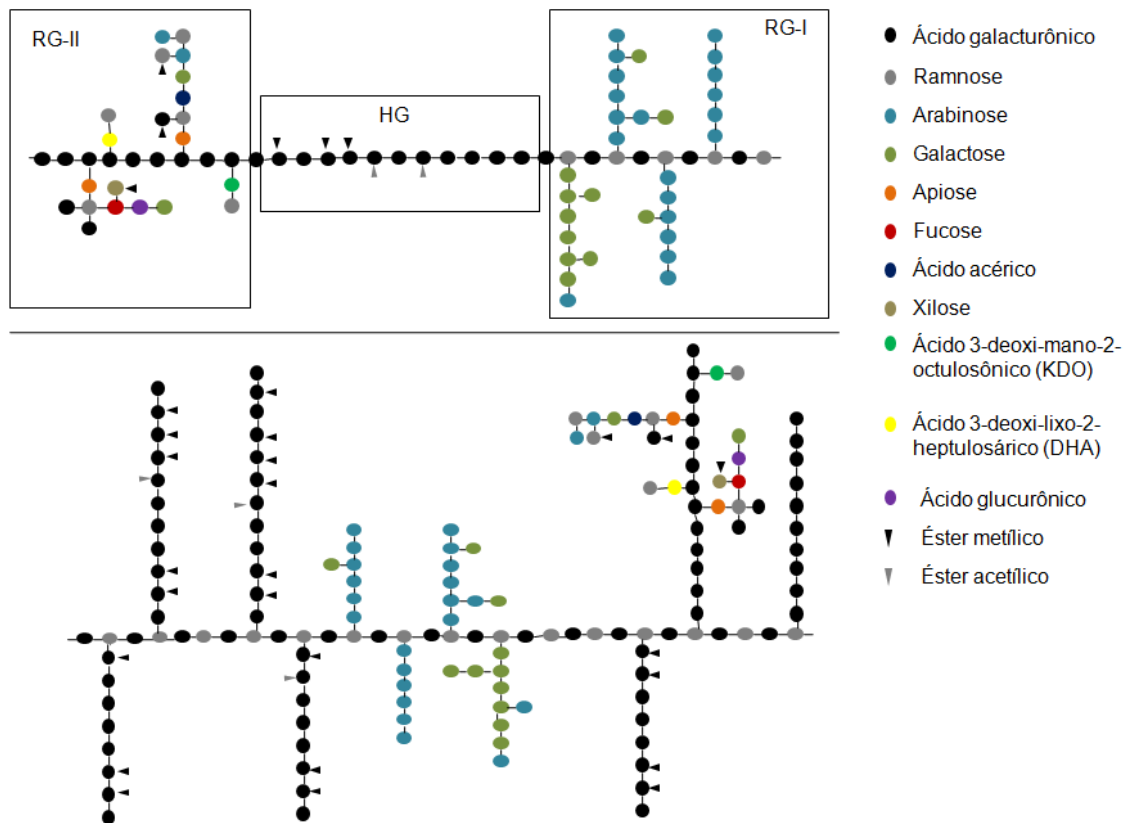


Figura 1: Modelos propostos para a macroestrutura das pectinas. a) Modelo contínuo linear, com regiões de HG interceptadas por RG-I e RG-II. b) Estrutura alternativa, na qual a HG é considerada uma cadeia lateral da RG-I. Fonte: Autoria própria.

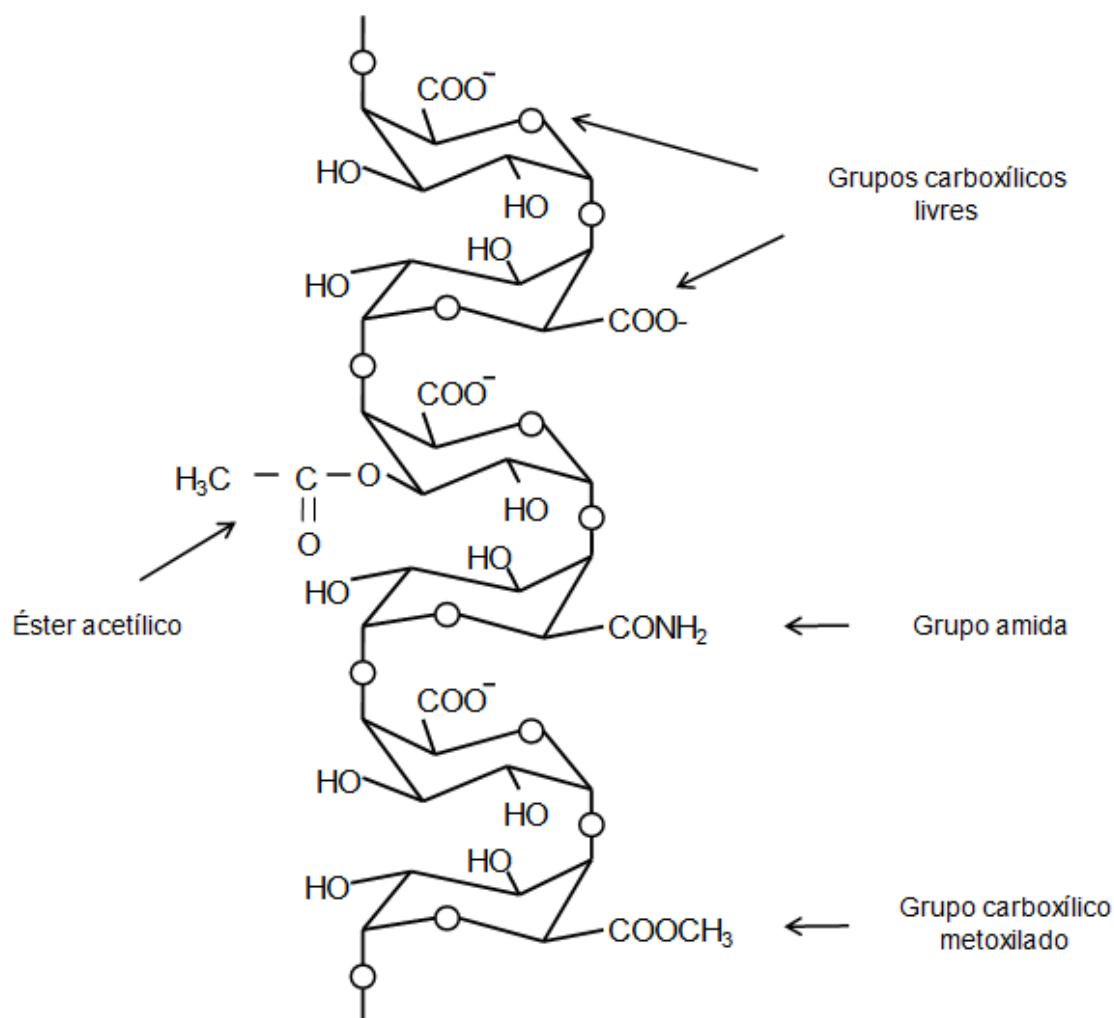


Figura 2: Estrutura da cadeia de homogalacturonana. São mostrados os grupos carboxílicos livres de metoxilação e metoxilados em C-6, bem como éster acetílico em O-2 nos resíduos de ácido galacturônico. Fonte: Autoria própria.

Ao contrário da HG, a RG-I é um polissacarídeo altamente ramificado, sendo freqüentemente referido como região de “cabeleira”, e o domínio HG como região “lisa”. A cadeia da RG-I consiste de repetições do dissacarídeo $[\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-GalA-(1}\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-L-Rha-(1}\rightarrow]$, cujos resíduos de ramnose (Rha) podem estar ligadas em O-4 a cadeias laterais de açúcares neutros, principalmente galactose a arabinose (YAPO et al. 2007a; YAPO, 2009; WESTERENG et al., 2008; FISSORE et al., 2010; FISSORE et al., 2013; SANTOS et al., 2013). A RG-II é uma molécula altamente complexa de baixa massa molar ($5\text{-}10\text{ kg mol}^{-1}$), composta por aproximadamente nove unidades de ácido $\alpha\text{-D-galacturônico}$ (1 \rightarrow 4). Os resíduos de GalA encontram-se ligados a quatro cadeias laterais de

açúcares neutros, contendo até 12 diferentes monossacarídeos, alguns bastante raros, como apiose, ácido acérico, 2-O-metil-xilose e 2-O-metil-fucose. Apesar desta complexidade, a estrutura da RG-II é conservada, independentemente do vegetal de origem (YAPO et al., 2007a; WESTERENG et al., 2008; CHRISTIAENS et al., 2011a,b; CANTERI et al., 2012). A xilogalacturonana (XGA) é uma homogalacturonana substituída com xilose em C-3, com grau de xilosidação variável de acordo com a origem botânica (VORAGEN et al., 2009; CANTERI et al., 2012).

O comprimento da cadeia de homogalacturonana e as proporções de HG, RG-I e RG-II, assim como a distribuição das cadeias de HG na molécula podem influenciar as propriedades funcionais da pectina (BASANTA et al., 2012). Pectinas cítricas possuem maiores proporções de HG, seguidas por RG-I e RG-II, sendo, portanto, ricas em ácido galacturônico (PINHEIRO et al., 2008; CANTERI et al., 2012). Isso foi verificado por Yapo et al. (2007a), que estimaram as proporções destes polissacarídeos em pectinas cítricas em 88/11/1, respectivamente. De modo geral, quanto maior o teor de ácido galacturônico na pectina, melhores são suas propriedades gelificantes e espessantes, pois favorece as interações entre as diferentes cadeias pécticas e a formação de zonas de junção nos processos de gelificação. Por isso, a FAO considera que a pectina deve apresentar um teor mínimo de ácido galacturônico de 65 %, em massa (WILLATS et al., 2006).

A forma com que os diferentes domínios da pectina estão arranjados na estrutura macromolecular ainda não está claramente compreendida. Até o momento, duas macroestruturas têm sido propostas (WILLATS et al., 2006; ROUND et al., 2010; CANTERI et al., 2012). A primeira e mais aceita é a de que a HG, a RG-I e a RG-II formam uma cadeia contínua. No entanto, uma estrutura alternativa considera a HG como uma cadeia lateral da RG-I, similarmente ao que ocorre com as arabinanas e galactanas (WILLATS et al., 2006; FRAEYE et al., 2010). Independentemente da estrutura, é amplamente aceito que os diversos polissacarídeos que compõe a molécula encontram-se ligados covalentemente, conforme ilustrado na Figura 1.

Com exceção da RG-II, as características estruturais das pectinas, incluindo grau de metoxilação, grau de acetilação, massa molar, composição de açúcares neutros do polissacarídeo RG-I, bem como o padrão de

distribuição das cadeias laterais, são altamente variáveis de acordo com a matéria-prima, grau de amadurecimento, método de extração utilizado e até mesmo regiões distintas de um mesmo tecido vegetal (KOUBALA et al., 2008a; FISSORE et al., 2009; ROUND et al., 2010).

1.4 PECTINAS – OCORRÊNCIA E MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

As pectinas encontram-se presentes na parede celular primária, associadas à celulose e hemicelulose, formando a protopectina, e em regiões intercelulares, conhecidas como lamela média, na forma de ácido pectínico e pectato de cálcio, promovendo consistência ao tecido vegetal e resistência mecânica (WILLATS et al., 2006; YEOH et al., 2008; LIMA et al., 2010; CHRISTIAENS et al., 2011a,b). Elas estão diretamente relacionadas com as características de textura de frutas frescas e processadas (YANG et al., 2009). Além disso, as pectinas estão envolvidas em processos fisiológicos complexos da célula, tais como crescimento e diferenciação celular, além de influenciar na porosidade, carga superficial, pH e balanço iônico da parede celular (CAFFALL e MOHNEN, 2009; JARVIS, 2011; JOLIE et al, 2012).

A pectina é considerada um componente vegetal ubiqüitário, pois está presente na parede celular de todas as plantas terrestres. No entanto, existem poucas fontes que contêm pectina em quantidade e com características estruturais que as tornem adequadas para serem utilizadas como aditivo nos alimentos, principalmente como agente gelificante. Por isso, até o momento, apenas as cascas de frutas cítricas e o bagaço de maçã têm sido explorados comercialmente para este fim (WILLATS et al., 2006; EMAGA et al., 2008; FISSORE et al., 2009; VRIESMANN et al., 2011). O conteúdo de pectina na casca de laranja e limão, por exemplo, encontra-se na faixa de 25-30 % (m/m), em base seca (BAGHERIAN et al., 2011). Fontes alternativas, principalmente resíduos agroindustriais, como resíduo de sisal, cascas de banana, manga, maracujá e toranja, repolho branco, mesocarpo de abóbora e polpa de beterraba, dentre outros, têm sido amplamente investigadas para a obtenção de pectinas com habilidades diferenciadas para atuar como agente gelificante,

espessante ou mesmo como estabilizante (YAPO et al., 2007b; EMAGA et al., 2008; KOUBALA et al., 2008a,b; PTICHKINA et al., 2008; WESTERENG et al., 2008; KULKARNI e VIJAYANAND, 2010; MUNHOZ et al., 2010; QIU et al., 2010; BAGHERIAN et al., 2011; LIANG et al., 2012; SANTOS et al., 2013). O teor de pectina em diferentes tecidos vegetais está resumido na Tabela 1.

Tabela 1: Conteúdos de pectina determinados em diferentes tecidos vegetais.

Fonte	Rendimento (g.(100g)⁻¹)	Autores
Casca de banana (RIA)*	2,4-21,7**	Emaga et al. (2008)
Polpa de beterraba (RIA)*	12,5**	Fissore et al. (2010)
Polpa de abóbora	9,8-14	Ptichkina et al. (2008)
Casca de manga	4,6-18,5**	Koubala et al. (2008a,b)
Casca de limão	6,7-22,6**	
Casca de maracujá	4,1-14,80**	Kulkarni e Vijayanand (2010) Yapo (2009)
Casca dos frutos do cacau	6,6-9,2	Vriesmann et al. (2011)
		Vriesmann et al. (2012)
Polpa de beterraba	4,1-16,2**	Yapo et al. (2007b)
Casca de laranja	15,5-20,4	Guo et al. (2012)
Bagaço de yuza	7,3-8	LIM et al. (2012)
Bagaço de maçã	4,6-7,7	Min et al. (2011)
Semente de figo	5,2-6,1**	Liang et al. (2012)
Polpa de goiaba	7,8-13,7**	Munhoz et al. (2010)
Resíduo de sisal	4,61-19,2	SANTOS et al., 2013

*Rendimento determinado a partir do resíduo insolúvel em álcool (RIA). **Rendimentos expressos em base seca.

Para extrair a pectina a partir do tecido vegetal, é necessário o emprego de agentes químicos, tais como ácidos, bases, compostos quelantes (p. ex.: oxalato de amônio e EDTA), ou por meio da utilização de enzimas (KOUBALA et al., 2008a,b; FISSORE et al., 2010; LIANG et al., 2012). No entanto, em escala industrial, realiza-se a chamada extração ácida convencional, na qual são utilizadas soluções de ácidos fortes, tais como ácido nítrico, clorídrico, sulfúrico e fosfórico, sob aquecimento. Alguns países proíbem a utilização de destes ácidos. Neste caso, eles são substituídos por ácidos orgânicos como o

cítrico, láctico ou tartárico (PINHEIRO et al., 2008; CANTERI et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012). As condições de extração variam amplamente, dependendo do fabricante, do tipo de pectina desejada e da origem botânica. De modo geral, são empregados os valores de pH entre 1,3 a 3, temperatura de 60 a 100 °C e tempo de 20 a 360 min (KOUBALA et al., 2008a,b; YAPO., 2009; QIU et al., 2010; BAGHERIAN et al., 2011). A razão sólido/líquido pode variar de 1/15-17 para bagaço de maçã e 1/35 para cascas de frutas cítricas, ambos desidratados (KOUBALA et al., 2008a,b; CANTERI et al., 2012). Todas estas variáveis necessitam ser cuidadosamente controladas, visto que influenciam tanto nas características da pectina quanto no rendimento da extração.

De modo geral, as principais etapas envolvidas no processo de obtenção de pectinas compreendem a extração, purificação do extrato líquido, isolamento da pectina por precipitação e secagem (YEOH et al., 2008). A purificação do extrato líquido contendo as pectinas solúveis é normalmente realizada por filtração e/ou centrifugação. A pectina pode ser precipitada pela adição de dois a quatro volumes de etanol, sendo posteriormente lavada sucessivas vezes com etanol, para a remoção de compostos solúveis em álcool, tais como sais, açúcares livres e pigmentos (EMAGA et al., 2008; PINHEIRO et al., 2008; MUNHOZ et al., 2010). A secagem, preferencialmente a vácuo, é realizada em temperaturas não superiores a 50 °C (VRIESMANN et al., 2012).

Independentemente do método de extração, degradações na estrutura da pectina sempre irão ocorrer, em maior ou menor grau. No entanto, as extrações em meio ácido, principalmente quando se utilizam ácidos fortes, são as que mais afetam a estrutura original. Por exemplo, pectinas extraídas nestas condições apresentam o domínio RG mais degradado, com perdas de cadeias laterais de açúcares neutros e, portanto, menor massa molar, como observado por KOUBALA et al. (2008a) para pectinas extraídas das cascas de limão e manga. Por outro lado, elas tornam-se mais enriquecidas em ácido galacturônico (domínio HG). Isso ocorre devido à maior estabilidade à hidrólise das ligações glicosídicas entre resíduos de GalA, quando comparadas as ligações entre açúcares neutros (YAPO et al., 2007b; YAPO, 2009). Portanto, o

método de extração utilizado tem influência direta nas características estruturais da pectina e, por consequência, em suas propriedades funcionais.

Além de afetar a estrutura da pectina, o uso de ácidos fortes também é prejudicial ao meio ambiente e os resíduos gerados são nocivos à saúde e difíceis de serem tratados. Por isso, métodos alternativos de extração, denominados de “ecológicos”, ou que promovem maiores rendimentos e menores tempos e custos de produção têm sido investigados. Estes métodos incluem a utilização de ácidos orgânicos como o cítrico (PINHEIRO et al., 2008; KURITA et al., 2008; YAPO, 2009; FISSORE et al., 2010; VRIESMANN et al., 2012), preparações enzimáticas (p. ex.: hemicelulases, celulases, xilanases, arabanases) (PTICHKINA et al., 2008; ZYKWINSKA et al., 2008; MIN et al., 2011), bem como extrações assistidas por microondas (LIU et al., 2006; YEOH et al., 2008; BAGHERIAN et al., 2011) e por ultra-som (BAGHERIAN et al., 2011). Recentemente, Naghshineh et al. (2013) avaliaram a aplicação de alta pressão hidrostática para a extração enzimática de pectina da casca de limão desidratada, comparando com a extração aquosa e ácida convencional. Foi verificado que o nível de pressão (0 a 200 Mpa), o tipo de enzima (celulase e xilanase) e sua concentração (0 a 50 U/g de casca seca) influenciaram o rendimento e o grau de esterificação das pectinas. Além disso, as extrações com enzima e alta pressão possibilitaram rendimentos maiores que os obtidos pelos processos convencionais sem, no entanto, afetar a massa molar e a capacidade espessante das pectinas. Entretanto, cabe ressaltar que estes estudos são de natureza exploratória e ainda estão longe de aplicações em escala industrial.

1.5 REOLOGIA DE ALIMENTOS

As pectinas apresentam a habilidade de alterar a textura dos alimentos em que são adicionadas, em virtude de suas características estruturais, atuando principalmente como agentes espessantes e gelificantes. No entanto, antes de descrever sobre estas propriedades tecnológicas, convém discutir alguns aspectos relacionados ao comportamento reológico dos alimentos.

Entende-se como reologia a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais sob a influência de forças externas (tensões) (STEFFE, 1996). Os alimentos, assim como todos os materiais, apresentam importantes propriedades reológicas e o estudo da reologia de alimentos tem grande importância em diversas áreas, tais como: i) cálculos de engenharia de processos em equipamentos como agitadores, extrusoras, bombas, trocadores de calor, homogeneizadores e tubulações; ii) determinação das propriedades funcionais de ingredientes; iii) avaliação da textura dos alimentos por correlação com dados sensoriais; iv) controle de qualidade de produtos finais e intermediários; v) estudo da vida de prateleira e vi) análise de equações reológicas de estado ou equações constitutivas (STEFFE, 1996; RAMOS, 1997; SANTOS et al., 2010).

1.5.1 REOLOGIA ESTACIONÁRIA APLICADA A FLUIDOS

O primeiro a descrever matematicamente o comportamento ao escoamento de um fluido ideal foi Isaac Newton, o qual demonstrou que a viscosidade (η) está relacionada com a tensão de cisalhamento aplicada (τ) e à taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), de acordo com a Equação 1:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

Em que τ representa a força tangencial aplicada por unidade de área, cuja unidade é o Pa (N m^{-2}). A taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) representa o gradiente de velocidade (dv/dx) entre as camadas intermediárias do fluido, movendo-se uma em relação às outras, quando se aplica uma tensão, sendo medida em s^{-1} . A viscosidade, portanto, tem como unidade $\text{N m}^{-2}\text{s}$, ou seja, Pa s (STEFFE, 1996). A viscosidade pode ser definida como sendo a propriedade física de um fluido de resistir ao escoamento quando a este é aplicada uma força externa (tensão de cisalhamento). Ela representa a medida da fricção interna de um fluido, ou seja, a resistência que as moléculas exercem para se moverem no

interior do mesmo, devido a forças intermoleculares (SHARMA et al., 2000; DINIZ, 2009).

De acordo com a relação existente entre a taxa de deformação aplicada e a tensão de cisalhamento, os fluidos podem ser classificados em dois grandes grupos, os Newtonianos e os não-Newtonianos (Figura 3).

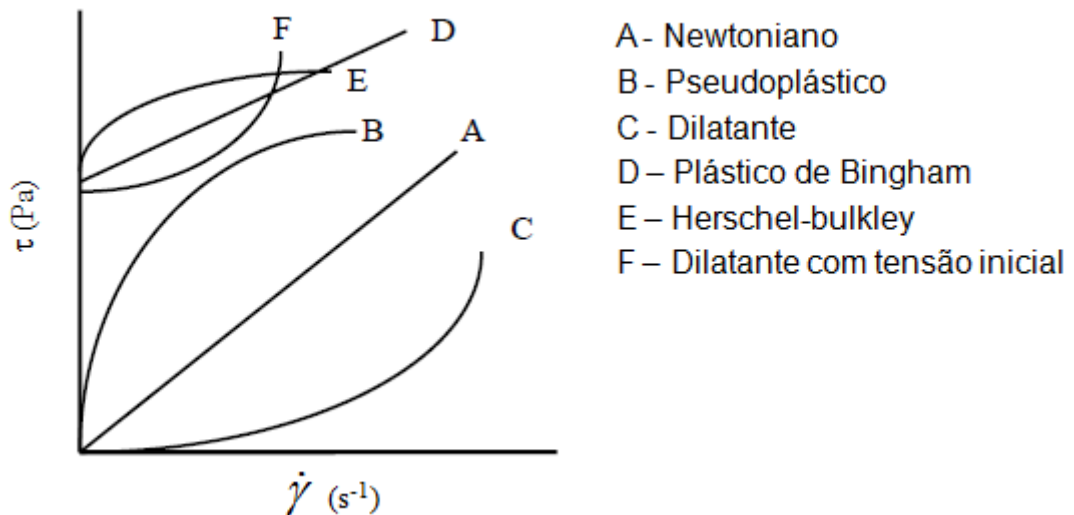


Figura 3: Curvas típicas de escoamento de fluidos independentes do tempo. Fonte: adaptado de Ramos (1997).

Para fluidos Newtonianos, a viscosidade não varia com a taxa de deformação aplicada, ou seja, ela é uma constante proporcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, sendo observada uma relação linear entre ambas. Neste caso, a viscosidade varia apenas com a temperatura e a composição do fluido (RAMOS, 1997). Comportam-se como fluidos Newtonianos, a água, os gases e os sistemas monofásicos e homogêneos, tais como soluções diluídas de pectina (CANTERI, 2010).

Nos fluidos não-newtonianos, entretanto, não se observa uma relação linear entre a tensão e a taxa de deformação aplicada, devido às interações entre seus componentes. Neste caso, a relação entre τ e $\dot{\gamma}$ deixa de ser constante e a propriedade passa a ser denominada de viscosidade aparente (η_a) (PELEGRINE et al., 2000). Soluções moderadamente concentradas de pectinas, emulsões, suspensões e a maioria dos fluidos alimentícios, tais como polpas de frutas e sucos concentrados apresentam comportamento não-

Newtoniano (VIDAL et al., 2000; FERREIRA et al., 2002; DA SILVA et al., 2005; DINIZ, 2009;).

Os fluidos não-Newtonianos independentes do tempo são classificados em:

- i) Pseudoplástico: viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação;
- ii) Dilatantes: viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de deformação
- iii) Fluidos que necessitam de uma tensão de fluência (σ_0) para que o escoamento ocorra, tais como plástico de Bingham, Herschel-bulkley e dilatante com tensão de fluência.

Os fluidos também podem ser classificados quanto à dependência em relação ao tempo de aplicação de uma taxa de deformação, os quais são classificados como tixotrópicos e reopéticos (STEFFE, 1996; RAMOS, 1997; SHARMA et al., 2000). Nos fluidos tixotrópicos, há redução na viscosidade com o tempo de deformação, enquanto que nos reopéticos, observa-se uma elevação na viscosidade.

1.5.2 REOLOGIA DINÂMICA APLICADA A GÉIS

Muitos materiais apresentam em sua composição uma matriz sólida, mais ou menos elástica, e outra líquida, que confere uma característica viscosa à estrutura total. Estes materiais apresentam comportamento reológico que combina características próprias de sólidos elásticos e de líquidos, os quais são denominados de viscoelásticos (STEFFE, 1996; LÖFGREN et al., 2002; RAMOS e IBARZ, 2006). Suspensões e géis de pectinas são exemplos de produtos alimentícios que apresentam tais características, tal como observado em trabalhos anteriores (RAMOS e IBARZ, 2006; YAPO e KOFFI, 2006; FISSORE et al., 2009; HOLM et al., 2009; KOUBALA et al., 2009; KASTNER et al., 2012; LIANG et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012).

O componente elástico e o viscoso de um material são representados, respectivamente, pelas propriedades reológicas denominadas de módulo de armazenamento (G') e módulo viscoso (G''), as quais são expressas matematicamente por meio das Equações 2 e 3 (RAMOS e IBARZ, 2006):

$$G' = G^* \cos \delta = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \cos \delta \quad (2)$$

$$G'' = G^* \sin \delta = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \sin \delta \quad (3)$$

Em que τ_0 e γ_0 são, respectivamente, as amplitudes das ondas de tensão e deformação no ensaio oscilatório e δ é o ângulo de defasagem entre essas amplitudes, sendo $\tan \delta = G''/G'$. Para um sólido elástico ideal, as ondas estão em fase ($\delta = 0$). Por outro lado, para um fluido newtoniano, a tensão e a deformação estão 90° fora de fase e δ é igual a $\pi/2$.

O espectro característico de um gel é aquele em que G' é maior que G'' em toda a faixa de frequência analisada, sendo que quanto maior a razão G'/G'' e menor a dependência de G' com a frequência, maior é a força do gel formado (SRIAMORNSAK e WATTANAKORN, 2008; KOUBALA et al., 2009). A Figura 4 apresenta os perfis viscoelásticos típicos de três sistemas pécticos distintos (gel forte, gel fraco e solução concentrada).

Quando o gel é forte, os valores de G' são muito maiores que os de G'' ($\sim 10x$) e ambos os módulos são essencialmente independentes da frequência. No gel fraco, G' é maior que G'' , mas o perfil é dependente da frequência. No outro extremo, solução concentrada, não se observa a formação do gel, G'' é maior que G' em toda a faixa de frequência. Além disso, o ponto de gelificação é geralmente considerado como sendo o momento em que os valores de G' e G'' tornam-se iguais, em uma dada frequência, ou ainda quando δ é igual 45° (HOLM et al., 2009; SANTOS et al., 2010).

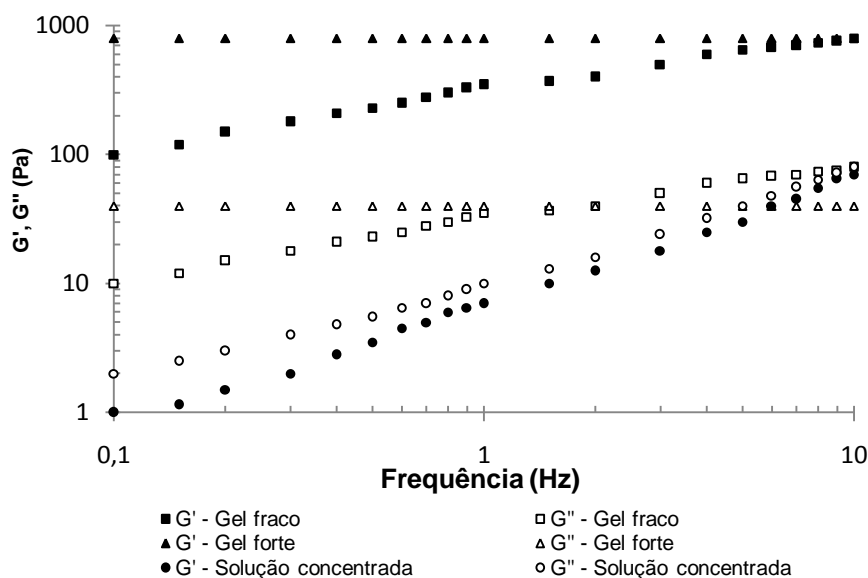


Figura 4: Perfis viscoelásticos típicos de três sistemas pécticos distintos: gel forte, gel fraco e solução concentrada. Fonte: autoria própria.

No entanto, visto que os valores de G' e G'' dependem da frequência, a igualdade destes parâmetros reológicos não pode ser considerada o ponto real de formação do gel, mas sim uma aproximação, sendo na verdade um ponto de gelificação aparente (STANG-HOLST et al., 2006; KASTNER et al., 2012).

1.5.3 ESTIMAÇÃO DA MASSA MOLAR A PARTIR DE DADOS REOLÓGICOS DE SUSPENSÕES DILUÍDAS

A reologia também tem sido muito utilizada na estimativa da massa molar de polissacarídeos, uma vez que para um polímero de massa molar fixa, a viscosidade é diretamente proporcional à concentração até que esta última alcance um valor crítico (GLASS et al., 1991). O primeiro a relacionar a viscosidade com a massa molar (M) de polímeros foi Einstein por meio da Lei da Viscosidade (MOREIRA et al., 2004):

$$[\eta] = K \left(\frac{V}{M} \right) \quad (4)$$

Em que $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca (dL g^{-1}); V é o volume hidrodinâmico das partículas (dL) e K é uma constante (mol^{-1}).

A relação entre a massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_V) e a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) de um polímero é descrita pela equação de Mark-Houwink (MOREIRA et al., 2004):

$$[\eta] = K \bar{M}_V^\alpha \quad (5)$$

Em que K e α são constantes e dependem da natureza do polímero, do solvente e da temperatura do sistema.

Para se determinar o valor da viscosidade intrínseca de uma solução polimérica diluída, o procedimento consiste basicamente em preparar soluções em diferentes concentrações do polímero, por exemplo, 0,01 a 0,20 g/100mL, determinando-se para cada concentração a viscosidade específica (η_{sp}), conforme a Equação 6:

$$\eta_{sp} = \frac{t_s - t_0}{t_0} (6)$$

Em que t_s e t_0 são os tempos de escoamento da solução, em uma dada concentração, e do solvente puro, respectivamente, os quais podem ser determinados utilizando-se um viscosímetro capilar. A temperatura necessita ser adequadamente controlada, pois afeta diretamente a viscosidade da solução. Esta variação pode ser controlada utilizando-se um banho termostaticado, no qual o viscosímetro pode ser imerso.

A partir dos valores de η_{sp} são determinados os valores de viscosidade reduzida (η_{red}), dividindo-se o valor de η_{sp} pela concentração (C) em g dL^{-1} (Equação 7):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} (7)$$

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) de uma solução diluída de um polímero é o valor da viscosidade reduzida à diluição infinita ($C \rightarrow 0$), ou seja:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (8)$$

Portanto, para se determinar $[\eta]$, pode-se plotar os valores de η_{red} para cada solução do polímero, nas diferentes concentrações, em função da concentração (C), extrapolando-se a concentração do polímero a zero (coeficiente linear da equação) (STEFFE, 1996; YAPO e KOFFI, 2006).

A partir do valor de $[\eta]$ pode-se, portanto, estimar a massa molar do polímero em questão utilizando-se a equação de Mark-Houwink (Equação 5). Por exemplo, para pectinas em solução aquosa, os valores de K e a são iguais a $9,55 \times 10^{-2} \text{ dL g}^{-1}$ e $0,73$, respectivamente (ANGER e BERTH, 1986). Esta relação entre a viscosidade intrínseca e a massa molar pode ser utilizada independentemente do grau de esterificação e da fonte da pectina, desde que sua massa molar seja inferior a 10^5 g mol^{-1} (ANGER e BERTH, 1986; YAPO e KOFFI, 2006).

No entanto, apesar de a determinação da massa molar a partir da viscosidade intrínseca ser um método relativamente simples e de baixo custo, tem-se observado algumas discrepâncias entre a massa molar média e a viscosidade de soluções poliméricas, devido principalmente à tendência que os polímeros apresentam de formar agregados (VORAGEN et al., 1995; CANTERI, 2010). Assim, fatores como pH do meio, grau de esterificação, presença de eletrólitos e a concentração podem influenciar nos resultados. Para minimizar tais efeitos adversos, são utilizados sais como cloreto de sódio e Na_2EDTA no preparo das soluções (ANGER e BERTH, 1986; YAPO e KOFFI, 2006; PINHEIRO, 2007).

1.6 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS PECTINAS

As pectinas são ingredientes alimentícios funcionais de elevado valor comercial em virtude de suas excelentes propriedades tecnológicas. Estes polissacarídeos têm sido utilizados na indústria de alimentos com diversas finalidades, principalmente como agentes espessantes, gelificantes e

estabilizantes (PINHEIRO et al., 2008; QIU et al., 2010; CANTERI et al., 2012). Nos tópicos seguintes são discutidas as propriedades espessantes e gelificantes das pectinas e como estas são afetadas por fatores intrínsecos, relacionados à estrutura do polissacarídeo, e extrínsecos, como efeitos da concentração, presença de co-solutos (açúcar, Ca^{2+}), temperatura, pH, dentre outros.

1.6.1 PROPRIEDADES ESPESSANTES

Os agentes espessantes, também denominados hidrocolóides, são aditivos alimentares que têm como objetivo melhorar a textura de produtos alimentícios como suspensões, soluções e emulsões, por meio do aumento de sua viscosidade, conferindo maior consistência ou corpo aos mesmos. Consistem principalmente de polissacarídeos hidrossolúveis, podendo ser naturais, tais como carragena, gomas guar, arábica, xantana e dextrana; ou obtidos a partir de modificações químicas dos polissacarídeos naturais, tais como pectinas, amidos, gelatinas e carboximetilcelulose.

Uma das principais aplicações das pectinas na indústria de alimentos é como agente espessante, principalmente na formulação de alguns produtos lácteos concentrados, iogurtes, bem como preparados de frutas. As pectinas atuam como colóides hidrofílicos, aumentando o volume e a viscosidade das soluções em que se encontram, em virtude de sua elevada massa molar e interações com as moléculas de água e outras macromoléculas (FISSORE et al., 2009; PANCHEV et al., 2010; CANTERI et al., 2012; EINHORN-STOLL et al., 2012; LIM et al., 2012).

As propriedades reológicas das pectinas em solução são essenciais para diversas aplicações práticas destes polissacarídeos, incluindo a utilização como espessantes ou agentes de suspensão, especialmente naqueles alimentos modificados para satisfazer hábitos saudáveis, com teores reduzidos de açúcar, lipídeos e NaCl (SATO et al., 2008; FISSORE et al., 2012). Por isso, a reologia tem sido uma importante ferramenta para avaliar o potencial de utilização das pectinas e diversos pesquisadores têm estudado o comportamento ao escoamento de soluções de pectinas extraídas de diferentes fontes e por técnicas de extração distintas (KOUBALA et al., 2009;

MIN et al., 2012; FISSORE et al., 2012; GUO et al., 2012; LIM et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012). Tais estudos demonstram que tanto o método de extração quanto a matéria-prima utilizada são determinantes nas propriedades reológicas das pectinas.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades reológicas de sistemas pécticos aquosos adicionados de pectinas extraídas de diferentes fontes, utilizando-se diferentes agentes extratores. As propriedades reológicas, como, por exemplo, viscosidade aparente, índice de consistência e índice de comportamento ao escoamento, podem ser utilizadas como parâmetros de qualidade para posterior utilização do polissacarídeo como agente modificador de textura nos alimentos.

Tabela 2: Comportamento ao escoamento e parâmetros reológicos de sistemas aquosos adicionados de pectinas extraídas de diferentes fontes e por métodos distintos de extração.

Fonte de pectina	Concentrações de pectina / temperatura do sistema	Agente extrator/método de extração	Dados reológicos*	Referência
Polpa de beterraba e abóbora butternut	2 % (m/v) / 25 °C	Ácido cítrico	Pseudoplástico: $K = 0,04-0,16 \text{ Pa s}^n$; $n = 0,69-0,85$	Fissore et al. (2010)
Abora butternut	Pectina: 1% (m/m), Açúcar: 65 % (m/m), 25 °C e pH 3,5	Celulase	Pseudoplástico: $K = 2,11 \text{ Pa s}^n$; $n = 0,68$	Fissore et al. (2013)
Polpa de beterraba	2 % (m/v) / 25 °C	Enzimas celulase e hemicelulase	Newtoniano ou pseudoplástico* $K = 0,005-0,12 \text{ Pa s}^n$ e $n = 0,42-1,00$	Fissore et al. (2012)
Comercial original e desesterificada enzimaticamente	2 % (m/v) / 20 °C	-	Pseudoplástico $K = 0,03-0,14 \text{ Pa s}^n$; $n = 0,91-0,96$	Kim e Wicker (2009)
Cascas de manga, cajá-manga e limão e pectina comercial	0,6 e 1 % (m/v) / 20 °C	Ácido clorídrico; Oxalato de amônio	Newtoniano ou pseudoplástico η (10 s^{-1}) = 11-17 mPa s	Koubala et al. (2009)
Bagaço de Yuza	3, 5 e 7 % (m/m) / 25 °C	Oxalato de amônio; Método físico-enzimático	Pseudoplástico $K = 1,23-92,13 \text{ Pa s}^n$; $n = 0,47-0,75$	Lim et al. (2012)
Bagaço de maçã	5, 6, 7 e 8 % (m/m) / 25 °C	Oxalato de amônio; Método físico-enzimático	Pseudoplástico	Min et al. (2011)
Abóbora butternut	20 g L ⁻¹ / 25 °C	Enzimas celulase e hemicelulase	Pseudoplástico	Fissore et al. (2009)
Casca de ramo de amoreira	3 % (m/v) / 20 °C	Ácido clorídrico	Pseudoplástico	Liu et al. (2010)
Quiabo	0,1 % (m/v) / 20 °C	Tampão acetato de sódio; Solução de EDTA, acetato de sódio e oxalato de sódio	Pseudoplástico $K = 0,11-3,00 \text{ Pa s}^n$; $n = 0,30-0,53$	Sengkhampan et al. (2010)
Casca dos frutos do cacau	5 % (m/v) / 25 °C	Ácido cítrico	Pseudoplástico	Vriesman et al. (2012)
Casca dos frutos do cacau	5 % (m/v) / 25 °C	Água	Pseudoplástico $K = 4,27-27,37 \text{ Pa s}^n$; $n = 0,376-0,570$	Vriesman et al. (2011)

*Propriedades reológicas obtidas a partir do ajuste ao modelo de Ostwald de Waele (Lei da Potência).

A viscosidade de uma solução de pectina depende de uma série de fatores intrínsecos, ou seja, inerentes à estrutura do polímero, como a conformação da molécula, massa molar, fenômenos de agregação, grau de esterificação e padrão de esterificação (distribuição das esterificações ao longo da cadeia), bem como de fatores extrínsecos como pH, temperatura e força iônica da solução (KOUBALA et al., 2008a,b; KIM e WICKER, 2009; GUO et al., 2012). Por sua vez, a capacidade espessante das pectinas está diretamente relacionada com o volume hidrodinâmico das partículas, o qual é função do tamanho e da conformação da cadeia macromolecular, em um dado solvente (PANCHEV et al., 2010; CANTERI et al., 2012; GUO et al., 2012). Quanto maior o número de interações entre as cadeias do polímero e as moléculas do solvente, maior é o volume hidrodinâmico. Pectinas altamente ramificadas formam emaranhamentos mais densos e ocupam menor volume em solução do que aquelas mais lineares e de mesma massa molar, apresentando, portanto, menor viscosidade intrínseca (CANTERI et al., 2012). Este fenômeno é ilustrado na Figura 5 para dois homopolímeros de mesma massa molar, porém com graus diferentes de ramificação.

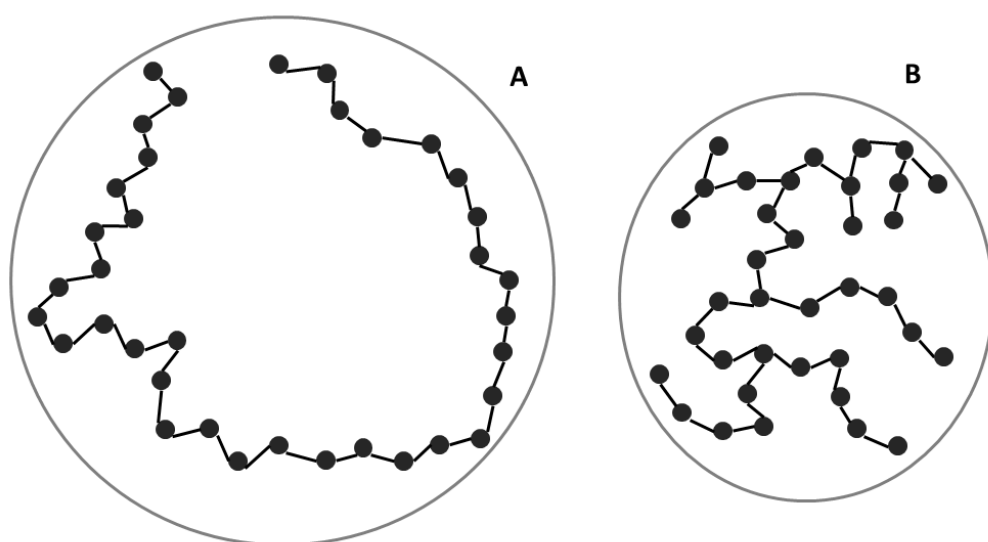


Figura 5: Representação esquemática do volume hidrodinâmico ocupado por dois homopolímeros de mesma massa molar (mesmo número de esferas). A: Polímero linear (maior volume hidrodinâmico); B: Polímero ramificado (menor volume hidrodinâmico). Fonte: autoria própria.

A conformação das moléculas de pectina, portanto, tem grande influência nas propriedades reológicas dos sistemas pécticos obtidos. O efeito da massa molar das pectinas sobre a viscosidade foi demonstrada por Koubala et al. (2009). Em estudo com pectinas extraídas de diferentes fontes, eles verificaram correlação significativa ($p < 0,05$) entre a viscosidade da solução e a massa molar de pectinas extraídas, a uma taxa de deformação de 100 s^{-1} . De fato, a massa molar de polissacarídeos pode ser estimada a partir da viscosidade intrínseca, a qual é uma medida do volume hidrodinâmico ocupado pela macromolécula (YAPO e KOFFI, 2006; KOUBALA et al., 2009; PANCHEV et al., 2010; SENGKHAMPARN et al., 2010; EINHORN-STOLL et al., 2012).

O grau de metoxilação também pode influenciar a capacidade espessante das pectinas. A presença de ésteres metílicos na cadeia de ácido galacturônico ($-\text{COOCH}_3$) pode dificultar a associação entre as cadeias adjacentes, limitando as interações intermoleculares. Com isso, a formação de zonas de junção entre as cadeias é retardada, ocasionando menor resistência ao fluxo (MIN et al., 2011). Além disso, nas pectinas de baixo grau de metoxilação, os grupos carboxílicos livres podem interagir por meio de ligações cruzadas com cátions divalentes, tais como o cálcio, levando a um incremento da viscosidade (CHRISTIAENS et al., 2012a). Por outro lado, a presença de grupos esterificados também pode favorecer o aumento da viscosidade. Sengkhamparn et al. (2010) demonstraram a importância da presença de grupos acetílicos esterificados na cadeia de pectina, especificamente nos resíduos de ramnose, no domínio RG-I. Eles compararam o comportamento ao escoamento de duas amostras de pectina HM e LM com graus de acetilação de 18 e 58 %, respectivamente, extraídas de quiabo, antes e após a desesterificação química por saponificação. Após verificarem que as pectinas saponificadas apresentaram uma viscosidade bem inferior às originais, os autores concluíram que a acetilação no domínio RG-I tem grande contribuição no aumento da viscosidade, por meio da promoção de associações hidrofóbicas. Outro parâmetro importante nas propriedades reológicas é o teor de ácido galacturônico, o qual pode resultar em aumento da capacidade espessante das pectinas (LIU et al., 2010). Estas informações demonstram que não existe uma simples relação entre as propriedades químicas e funcionais

destes polissacarídeos, pois são biomoléculas de estrutura altamente complexa e diversas interações acontecem concomitantemente.

O comportamento ao escoamento de soluções de pectinas é influenciado pela concentração do polissacarídeo. Em baixas concentrações, o comportamento reológico se aproxima do newtoniano, tendendo a pseudoplástico em concentrações mais elevadas. Isso foi observado para pectinas extraídas de diversas fontes, tais como casca de manga e cajá-manga (KOUBALA et al., 2009), casca dos frutos do cacau (VRIESMANN et al. 2011; VRISEMANN et al., 2012); mesocarpo de abóbora butternut (FISSORE et al., 2009; FISSORE et al., 2010), quiabo (SENGKHAMPARN et al., 2010), bagaço de maçã (MIN et al., 2011); bagaço de yuza (LIM et al., 2012), mesocarpo de beterraba (FISSORE et al., 2010) e casca de amoreira (LIU et al., 2010). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de o cisalhamento promover a ruptura do emaranhamento das cadeias de pectina, quando presentes em concentração suficientemente alta, ocasionando a redução da viscosidade da solução (KOUBALA et al., 2009; SENGKHAMPARN et al., 2010). Além disso, tal comportamento é mais pronunciado em taxas de deformação mais elevadas, após um primeiro patamar newtoniano. Isso ocorre porque em baixas taxas de deformação existe tempo suficiente para o desenvolvimento de novas interações entre os emaranhamentos intermoleculares inicialmente rompidos. Por outro lado, para taxas de deformação mais elevadas, a taxa de movimento imposta externamente torna-se maior que a de formação de novos emaranhamentos. Assim, tem-se a redução do número de ligações cruzadas no sistema e a viscosidade diminui (FISSORE et al., 2009).

Dependendo do método de extração empregado, pectinas obtidas de uma mesma fonte e a uma mesma concentração podem originar soluções com grandes diferenças na viscosidade e no comportamento reológico. De modo geral, os agentes extratores mais agressivos, tais como os ácidos clorídrico, nítrico e fosfórico, causam mais danos à estrutura das pectinas, principalmente a despolimerização, resultando em uma menor capacidade espessante. Isso foi demonstrado por Koubala et al. (2009), para pectinas extraídas da casca de manga, cajá-manga e limão, utilizando ácido clorídrico (pH 1,5 a 85 °C por 1 h) e oxalato de amônio a 0,25 % (m/v) (pH 4,6, utilizando ácido oxálico, a 85 °C por 1 h) nas concentrações de 0,6 % e 1 % (m/v) de pectina. A 0,6 %, apenas

as soluções de pectinas extraídas com oxalato apresentaram comportamento pseudoplástico, o que foi atribuído à maior massa molar das pectinas extraídas com este extrator. Min et al. (2011) e Lim et al. (2012) avaliaram a capacidade espessante de pectinas extraídas com oxalato e por um método físico/enzimático combinado, a partir do bagaço de maçã e yuza, respectivamente. Em ambos os casos, as pectinas extraídas enzimaticamente originaram soluções menos viscosas, devido ao maior grau de esterificação e menor massa molar das pectinas extraídas por este método (MIN et al., 2011). O efeito do método de extração sobre a capacidade espessante das pectinas também foi observado por Guo et al. (2012). Utilizando casca de laranja, eles avaliaram as propriedades reológicas das pectinas extraídas por ultra-alta pressão, aquecimento tradicional, extração assistida por micro-ondas, comparando-se com a pectina comercial, e verificaram que a pectina extraída por alta pressão apresentou maior poder espessante.

Os resultados descritos acima, tais como os apresentados na Tabela 2, demonstram que a capacidade espessante das pectinas é muito influenciada tanto pela origem botânica como pelo agente extrator e condições de extração utilizadas. Em outras palavras, é possível obter pectinas com melhores propriedades espessantes, a partir de um mesmo material vegetal, variando-se as condições de extração. As condições ideais de tempo, temperatura e pH ou concentração do agente extrator podem variar consideravelmente de acordo com a fonte vegetal e extrator utilizado. Assim, estas devem ser cuidadosamente investigadas, pois influenciam fortemente as características estruturais do polissacarídeo, tais como grau de metoxilação, teor de ácido galacturônico e massa molar, afetando sua funcionalidade tecnológica.

1.6.2 PROPRIEDADES GELIFICANTES

Os agentes gelificantes são compostos que têm a capacidade de conferir aos alimentos textura mais firme, com característica de gel, estabilizadas por meio de interações hidrofílicas e hidrofóbicas entre as cadeias poliméricas, denominadas zonas de junção (FISHMAN e COOKE, 2009;

AGODA-TANDJAWA et al., 2012; NGOUÉMAZONG et al., 2012). Dentre os principais gelificantes utilizados em alimentos podem-se citar as pectinas, gelatinas, ágar e carragena. A habilidade das pectinas em formar géis talvez seja a principal propriedade funcional destes polissacarídeos na tecnologia de alimentos, sendo tradicionalmente aplicadas para este fim em produtos como doces, geléias e gelatinas, bem como outros sistemas alimentícios.

O processo de gelificação das pectinas é bastante complexo e depende de fatores relacionados ao polissacarídeo (intrínsecos) e ao ambiente (extrínsecos) (KASTNER et al., 2012). Dentre os fatores intrínsecos, encontram-se a massa molar da pectina, o grau e o padrão de grupos carboxílicos metoxilados no domínio HG, a distribuição ao longo da cadeia de unidades de repetição como resíduos de ácido galacturônico e ramnose, além das cadeias laterais, e a presença de grupos acetílicos. Por outro lado, os fatores extrínsecos incluem a concentração de co-solutos como açúcar (sacarose) e cálcio, o pH do meio, a força iônica e a temperatura (GIGLI et al., 2009; HOLM et al., 2009; KOUBALA et al., 2009).

No entanto, o grau de metoxilação tem sido considerado um parâmetro chave e crucial para a formação do gel, visto que ele influencia diretamente o mecanismo de gelificação (AGODA-TANDJAWA et al., 2012; NGOUÉMAZONG et al., 2012). Pectinas de alto grau de metoxilação formam géis em meio ácido (pH < 3,5) e na presença de altas concentrações de açúcar (> 55% de sólidos solúveis – usualmente 65%). A função do açúcar é reduzir a atividade de água do meio, proporcionando maior interação entre as cadeias de pectina adjacentes, enquanto que o pH contribui para reduzir a dissociação iônica dos grupos carboxílicos, permitindo a formação de zonas de junção que estabilizam o gel. Para pectinas de alto grau de metoxilação, as zonas de junção são estabilizadas por ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos não dissociados e por interações hidrofóbicas entre os grupos metílicos (MONGE et al., 2008; FISHMAN e COOKE, 2009; HOLM et al., 2009; YOO et al., 2009a,b; LIANG et al., 2012). Essas interações são influenciadas pela temperatura do sistema. As baixas temperaturas favorecem as ligações de hidrogênio, enquanto que as interações hidrofóbicas são mais dominantes em temperaturas mais elevadas (KASTNER et al., 2012).

As pectinas de baixo grau de metoxilação, por outro lado, gelificam na presença de cátions divalentes (usualmente Ca^{2+}), com ou sem a adição de açúcar, em uma ampla faixa de pH (HOLM et al., 2009; KIM et al., 2010). Neste caso, as zonas de junção são estabilizadas principalmente por ligações cruzadas entre os grupos carboxílicos livres, mediante complexação com íons Ca^{2+} , mas as interações hidrofóbicas e hidrofílicas, presentes nas pectinas HM, também podem contribuir para a formação do gel (GIGLI et al., 2009; KIM et al., 2010; AGODA-TANDJAWA et al., 2012; KASTNER et al., 2012). Ao contrário das pectinas HM, a gelificação das pectinas LM é favorecida em pH acima de 3,5 (pKa do ácido galacturônico), visto que as interações eletrostáticas com íons Ca^{2+} requerem uma certa quantidade de grupos carboxílicos dissociados ($-\text{COO}^-$) (FRAEYE et al., 2009; FRAEYE et al., 2010; NGOUÉMAZONG et al., 2012).

A gelificação das pectinas de baixo grau de metoxilação com íons de cálcio ocorre pela formação de zonas de junção, segundo o modelo conhecido como “egg-box” (GRANT et al., 1973), o qual foi originalmente descrito para alginatos, mas que é largamente aceito para a gelificação de pectinas LM (CAFFAL e MOHNEN, 2009; FRAEYE et al., 2009; VICENT e WILLIAMS, 2009; KASTNER et al., 2012; LIANG et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012). Segundo este modelo, as zonas de junção são formadas pela ligação cooperativa entre duas cadeias de ácidos galacturônicos não metoxilados por íons de cálcio, que se encontram localizados nos interstícios das cadeias, semelhante a uma caixa de ovo corrugada (Figura 6).

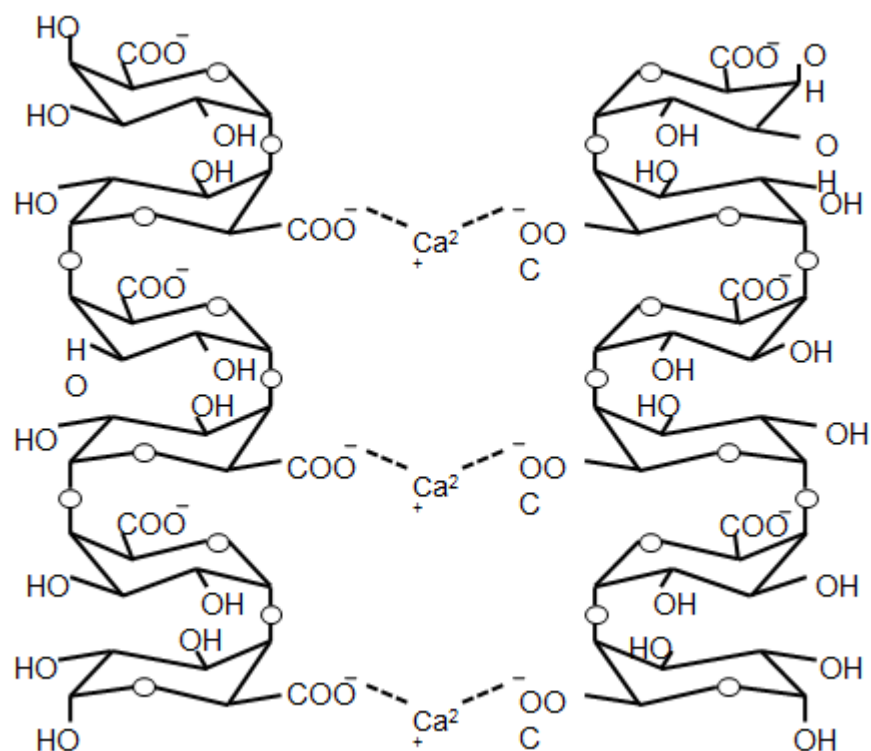


Figura 6: Representação esquemática do modelo “egg-box” para a formação de zonas de junção em géis de pectina de baixo grau de metoxilação. Fonte: autoria própria.

Para que haja a formação de uma zona de junção do tipo “egg-box” estável, é necessário que os resíduos de ácido galacturônico dissociados estejam organizados em blocos, devendo haver um número mínimo de grupos carboxílicos livres consecutivos. Embora este número não seja um consenso entre os pesquisadores, estimasse que ele esteja compreendido entre 6 e 20 unidades (CAFFAL e MOHNEN, 2009; FRAEYE et al., 2010; VICENT e WILLIAMS, 2009; KASTNER et al., 2012; NGOUÉMAZONG et al., 2012). Essa necessidade de que os resíduos de GalA dissociados estejam organizados em blocos demonstra que não somente o grau de desmetoxilação das pectinas deve ser considerado na gelificação, mas também o padrão desta desmetoxilação é crucial para as propriedades gelificantes do polímero.

A presença de grupos acetílicos na cadeia da pectina e a massa molar do polímero também são parâmetros que influenciam na capacidade de gelificação. Em geral, grau elevado de acetilação prejudica o processo de formação do gel, pois os grupos acetil promovem impedimento estérico, diminuindo consideravelmente a força de ligação da pectina com os íons de

cálcio e a capacidade de realizar interações hidrofílicas e hidrofóbicas (FRAEYE et al., 2010). Por outro lado, quanto maior a massa molar do polímero, sobretudo em termos de domínio homogalacturonana, maior é a capacidade da pectina em realizar interações intermoleculares, favorecendo a gelificação. A baixa capacidade gelificante da pectina da polpa de beterraba, por exemplo, é atribuída ao elevado grau de acetilação e à curta cadeia da homogalacturonana na molécula (ZAIDEL et al., 2012; ZAIDEL et al., 2013). Vriesmann et al. (2012) também relacionaram o alto grau de acetilação (15,9%) com a fraca capacidade gelificante de pectina extraída da casca dos frutos do cacau. A presença de ramificações na cadeia (RG-I) também pode prejudicar a formação do gel, por limitar as interações intermoleculares entre as cadeias de HG (FRAEYE et al., 2010; VRIESMANN et al., 2012).

Os géis de pectina são sistemas alimentícios viscoelásticos, por apresentar comportamento reológico que combina características de sólidos e líquidos (RAMOS e IBARZ, 2006; YAPO e KOFFI, 2006; FISSORE et al., 2009; HOLM et al., 2009; KOUBALA et al., 2009; KASTNER et al., 2012; LIANG et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012). Por isso, os métodos reológicos, principalmente os ensaios oscilatórios, são frequentemente aplicados para avaliar as propriedades gelificantes das pectinas. Nestes testes, as amostras são submetidas a uma variação harmônica na tensão ou na deformação, sendo que os resultados são muito sensíveis à composição química e à estrutura física do gel, o que possibilita, por exemplo, avaliar a força do gel e o monitoramento do processo de gelificação. (DAY et al., 2010; KASTNER et al., 2012; NGOUÉMAZONG et al., 2012). Isso é conseguido por meio da avaliação do espectro mecânico dos géis, ou seja, mediante o monitoramento da variação de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) com a frequência (usualmente 0,1-10 Hz). O espectro característico de um gel está ilustrado na Figura 4 (item 1.4).

Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de avaliar a capacidade gelificante de pectinas extraídas de diferentes fontes e sob a influência de vários fatores como a concentração de cálcio (FRAEYE et al., 2009; GIGLI et al., 2009; KASTNER et al., 2012; NGOUÉMAZONG et al., 2012), pectina (FRAEYE et al., 2009; GUO et al., 2012) e açúcar (KOUBALA et al., 2009), grau e padrão de metoxilação (FRAEYE et al., 2009;

NGOUÉMAZONG et al., 2012) tempo (ZAILDEL et al., 2012; ZAILDEL et al., 2013) e efeitos sinérgicos com outros polímeros, tais como celulose, proteínas e diferentes tipos de pectina (HOLM et al., 2009; AGODATANDJAWA et al., 2012). Na Tabela 3 encontram-se as características viscoelásticas de alguns sistemas pécticos encontrados na literatura, obtidos com pectinas extraídas de diferentes fontes e por métodos distintos de extração.

Tabela 3: Comportamento viscoelástico e parâmetros reológicos de géis pécticos obtidos com pectinas extraídas de diversas fontes e por métodos de extração distintos.

Fonte de Pectina/Amostra estudada	Características do sistema	Característica do sistema péctico formado*	Referência
Raiz de beterraba	Pectina: 1 % (m/m); Ca ²⁺ : 0-50 mgCa ²⁺ / g de pectina; 0,1- 500 rad s ⁻¹ ; 25 °C	Sol – gel forte, dependendo da concentração de Ca ²⁺	Fissore et al. (2013)
Casca de laranja e pectina comercial	Pectina: 0,33, 0,50 e 0,67% (m/m); sacarose: 0,60% (m/m); 0,1-10 Hz; pH = 2,85 e 25 °C.	Sol – gel forte, dependendo do tipo e concentração de pectina.	Guo et al. (2012)
Pectina comercial de baixo metoxil	Pectina: 0,5% (m/m); CaCl ₂ (3 mM); 0,01-100 rad s ⁻¹ ; água (a) ou NaCl 0,1M (b); pH 6,8 e 20 °C	Gel fraco (a) – G' (1,5-13 Pa)** Gel forte (b) – G' (40-60 Pa)**	Agoda-Tandjawa et al. (2012)
Casca dos frutos do cacau	Ácido galacturônico: 0,99% (m/m); sacarose: 60 % (m/m); 0,01-10 Hz; pH 2,5-3,0 e 25 °C.	Gel fraco.	Vriesmann et al. (2012)
Pectina de maçã com grau e padrão variável de metoxilação	Ácido galacturônico: 43 mM; Ca ²⁺ : 1,65-4,00 mM (R = 0,2); 0,1-100 rad s ⁻¹ ; 25 °C.	Sol - gel forte, dependendo do grau ou padrão de metoxilação.	Fraeye et al. (2009)
Pectina comercial de baixo metoxil	Pectina: 1% (m/v) em NaCl 0,1 M ou água deionizada; Ca ²⁺ : 1-5 mM; 0,01-100 rad s ⁻¹ ; pH neutro e 20 °C	Sol – gel forte, dependendo da presença de sódio e da concentração de Ca ²⁺ .	Gigli et al. (2009)
Casca de manga, cajá-manga, limão e pectina comercial de alto metoxil	Pectina: 0,6 e 1% (m/m); sacarose: 60% (m/m); 0,01-10 Hz; pH 3,0 e 20 °C.	Sol - gel forte, dependendo do tipo de pectina e do agente extrator utilizado.	Koubala et al. (2009)
Pectinas cítricas com grau e padrão variável de metoxilação	Ácido galacturônico: 1,53% (m/v); CaCl ₂ : R = 0,0-5,7; 0,1-10 rad s ⁻¹ ; pH 6,0 e 20 °C	Líquido estruturado – gel forte, dependo do grau e padrão de metoxilação, bem como do teor de Ca ²⁺ .	Ngouémazong et al. (2012)
Complexos coacervados de isolado protéico do soro (WPI) – pectina de beterraba, em presença ou ausência de lacase	6 g 100 mL ⁻¹ de WPI + 1 g 100 mL ⁻¹ de pectina de beterraba; lacase: 0-300 U; pH 3,5 e 25 °C.	Gel fraco: G' (2250 – 9970 Pa), em ausência e presença de lacase (300 U), respectivamente.	Chen et al. (2012)
Gel de pectina de beterraba, com gelificação catalisada enzimaticamente	Pectina: 2,5 % (m/v); enzimas peroxidase de rábano e lacase a 0,5 e 2,0 U mL ⁻¹ ; 0,1-100 Hz; pH 5,0 e 25 °C	Gel forte	Zaidel et al. (2012)

*Sol – não se caracteriza a formação do gel, em que G'' > G' em toda a faixa de frequência. Gel forte – G' é muito maior que G'', sendo que G' varia muito pouco com a frequência. Gel fraco – G' é maior que G'', mas G' varia muito com a frequência. **Valores aproximados.

Observa-se que as características do sistema péctico formado (sol, gel fraco ou gel forte) são influenciadas por uma série de fatores inerentes à estrutura do polissacarídeo, mas também de fatores extrínsecos, sendo os principais as concentrações de pectina e dos co-solutos açúcar e cálcio, dependendo do grau de metoxilação. Estes fatores são discutidos mais detalhadamente a seguir.

A força do gel aumenta com a elevação da concentração de açúcar, tendendo a ficar constante quando o teor de sólidos solúveis se aproxima de 65 %. Por exemplo, isso foi verificado por Koubala et al. (2009), os quais observaram que os valores de G' de géis elaborados com pectina de casca de manga tiveram grande aumento entre as concentrações de açúcar de 45 e 55 % (m/m), mas manteve-se constante quando ela passou de 55 para 60 % (m/m).

Wang et al. (2013) demonstraram que é possível reduzir fortemente a demanda de açúcar em processos de gelificação utilizando pectinas de alto metoxil tratadas com a enzima pectina metil esterase (PME). Eles verificaram que a enzima promove reações de transacilação entre as moléculas de pectina cítrica HM. O gel preparado com 1 % (m/v) de pectina tratada com PME e 35 % (m/v) de açúcar apresentou maior dureza, gomosidade e mastigabilidade quando comparado com aquele produzido com 1 % (m/v) de pectina não tratada e 35 % (m/v) de açúcar ou ainda com geleia de morando contendo 1 % (m/v) de pectina e 65 % (m/v) de açúcar. Além da concentração, o tipo de açúcar também influencia na força do gel, sendo observada a seguinte ordem: sacarose > glicose > frutose (FRAEYE et al., 2010).

A concentração de pectina também influencia as características reológicas do gel. Em concentrações baixas, as ligações iônicas intramoleculares são dominantes, porém, tais interações não favorecem a gelificação. Com o aumento da concentração do polissacarídeo, as interações intermoleculares passam a ocorrer, favorecendo a formação de zonas de junção entre as cadeias de pectina (CAPEL et al., 2006; FRAEYE et al., 2009; FRAEYE et al., 2010). Em estudo realizado com pectinas extraídas da casca de laranja por ultra-alta pressão (UHPE), aquecimento tradicional (THE) e por microondas (MAE), Guo et al. (2012) observaram que o aumento da concentração de pectina (0,33-0,67 %, m/m), a uma concentração fixa de

sacarose (60%, m/m), ocasionou aumento na força do gel (maiores valores de G') nos três casos. No entanto, quando o experimento foi realizado com pectina comercial a gelificação não ocorreu, independentemente da concentração. Isso demonstra que a concentração de pectina necessária para a formação do gel depende do tipo de pectina, cujas características são influenciadas pelo método de extração e pela origem botânica.

Quando se trata de pectinas de baixo metoxil, deve-se considerar a concentração de Ca^{2+} , sem o qual a formação de zonas de junção não ocorre. O efeito dos íons de cálcio na gelificação é mais bem descrito em termos de razão estequiométrica ($R = 2[Ca^{2+}]/[COO^-]$), a qual relaciona a concentração de Ca^{2+} com a quantidade de resíduos de ácido galacturônico não metoxilados (CAPEL et al., 2006; CARDENAS et al., 2008; FRAEYE et al., 2009; FRAEYE et al., 2010). A força de géis de pectina LM aumenta com R, até que esta razão seja de 0,5, valor teórico necessário para que todos os grupos ($-COO^-$) formem ligações cruzadas, de acordo com o modelo *egg-box* (CAFFAL e MOHNEN, 2009; FRAEYE et al., 2010; VICENT e WILLIAMS, 2009; KASTNER et al., 2012; NGOUÉMAZONG et al., 2012). A adição posterior de Ca^{2+} (para $R > 0,5$), no entanto, pode resultar num leve aumento na força do gel, visto que o Ca^{2+} em excesso pode participar de outras interações eletrostáticas com a pectina, mais fracas e menos específicas, tal como verificado por Fraeye et al. (2009), para pectinas com diferentes graus e padrões de metoxilação. Concentrações de cálcio muito elevadas podem ser prejudiciais, levando à separação das fases (efeito *salting-out*), em baixas concentrações de pectina, ou a sinérese (exsudação), quando a pectina está presente em concentrações elevadas (FRAEYE et al., 2009; FRAEYE et al., 2010).

Gigli et al. (2009) avaliaram o efeito da concentração de íons de cálcio (1 a 5 mmol L⁻¹) sobre o comportamento reológico de géis de pectina LM comerciais. Na concentração de 1 mmol L⁻¹, eles observaram o comportamento típico de solução concentrada, enquanto que para 3 e 5 mmol L⁻¹ foram verificados comportamentos característicos de gel forte, com G' praticamente independente da frequência. Tal resultado demonstra que maiores concentrações de cálcio proporcionam maior número de zonas de junção, levando a uma rede de gel mais densa e elástica.

Apesar de o grau de metoxilação (DM) ser um parâmetro crucial para a gelificação, o padrão de metoxilação das pectinas também tem grande influência na formação de géis. Em estudo com pectinas de diferentes graus e padrões de metoxilação, Fraeye et al. (2009) observaram que pectinas com grupos carboxílicos livres distribuídos em blocos apresentaram melhores capacidades gelificantes, quando comparadas com aquelas cujos grupos desmetoxilados são distribuídos de forma mais aleatória, de modo que a força do gel (G') foi mais influenciado pelo padrão do que pelo grau de metoxilação. Resultados semelhantes também foram verificados por outros autores (STROM et al., 2007; LUZIO e CAMERON, 2008; NGOUÉMAZONG et al., 2012). Isso ocorre porque o padrão de metoxilação em bloco é necessário para que as zonas de junção *egg-box* sejam formadas. Além disso, quando os grupos desmetoxilados são distribuídos ao acaso, as interações existentes são mais dispersas, menos específicas e energeticamente desfavoráveis, o que resulta num gel mais fraco (FANG et al., 2008).

As propriedades reológicas de géis de pectinas podem ser afetadas pela presença de outros polímeros no meio, tais como celulose, pectinas de diferentes graus de metoxilação e proteínas, incluindo efeitos sinérgicos (SRIAMORNSAK e WATTANAKORN, 2008; HOLM et al., 2009; AGODA-TANDJAWA et al., 2012). Por exemplo, Agoda-Tandjawa et al. (2012) avaliaram a influência da presença de pectinas LM sobre as propriedades reológicas de suspensões de celulose microfibriladas. Observou-se que na ausência de sódio, mesmo com a presença de Ca^{2+} , as propriedades reológicas da mistura foram governadas pela concentração de celulose. No entanto, quando sódio e Ca^{2+} estavam presentes ao mesmo tempo, as propriedades viscoelásticas passaram a ser mais influenciadas pela concentração de pectina, demonstrando também que o sal contribui para reforçar a rigidez da rede pectina- Ca^{2+} . Em estudo semelhante, Holm et al. (2009) avaliaram o efeito de misturas de pectina LM e HM sobre as propriedades reológicas de géis contendo 30% de açúcar (m/m) e 0,1% de $CaCl_2$ (m/m). Verificou-se que géis com concentrações semelhantes de pectina, mas com proporções distintas de pectinas LM e HM, apresentaram perfis viscoelásticos distintos, sendo que aqueles com maiores proporções de pectina LM apresentaram os maiores valores de G' .

1.7 METODOLOGIA GERAL

A fonte de pectina para o desenvolvimento deste trabalho foi a casca de manga cultivar Ubá, que é uma cultivar amplamente difundida na região da Zona da Mata de Minas Gerais e preferida pelas indústrias da região para o processamento de sucos e polpas. As frutas (aproximadamente 800 kg) foram adquiridas em uma fazenda localizada no município de Visconde do Rio Branco (latitude 21°00'37"S e longitude 42°50'26"W), Minas Gerais, no estágio final de maturação (grau de maturação comercial), no mês de janeiro de 2011. As frutas foram então transportadas em caixas plásticas até a Universidade Federal de Viçosa para serem processadas na planta piloto do Departamento de Tecnologia de Alimentos, conforme descrito a seguir.

1.7.1 PROCESSAMENTO DAS FRUTAS

As frutas foram inicialmente lavadas por aspersão, para a remoção de sujidades superficiais, e posteriormente selecionadas, removendo-se aquelas com características impróprias ao processamento (estádio de maturação inadequado, danos mecânicos excessivos, crescimento aparente de fungos, etc.). As frutas verdes eram separadas e armazenadas a temperatura ambiente (27 ± 2 °C) até grau de maturação adequado ao processamento. Em seguida, as frutas foram sanitizadas com solução de cloro ativo a 50 mg L⁻¹ por 15 minutos, para redução da carga microbiana superficial. Após a sanitização, as cascas foram removidas manualmente, branqueadas a 95 °C durante 5 minutos em tacho encamisado (Groen MGF Co., EUA), modelo TODA 20, para a inativação de enzimas endógenas, e submetidas à secagem a 60 °C em secador de bandejas com circulação forçada de ar até massa constante. Após a secagem, as cascas foram trituradas em moinho de facas da Brabender (Duisburg, Alemanha), modelo WI, para a obtenção da farinha.

A farinha obtida foi tratada quatro vezes com solução de etanol a 85% (soluto/solvente 1:3, m/v) a 70 °C por 20 minutos para a remoção de compostos solúveis em álcool, tais como açúcares, pigmentos e lipídeos,

conforme descrito por Koubala et al. (2008a). Este procedimento permitiu concentrar a pectina, que é insolúvel em álcool, além de reduzir a concentração de impurezas. O material obtido foi denominado de Resíduo Insolúvel em Álcool (RIA), o qual foi submetido a secagem em estufa (DE LEO, Bento Gonçalves, Brasil) a 50 °C até massa constante. Em seguida, o RIA foi congelado a - 18 °C em freezer (Consul, modelo 260, São Paulo, Brasil), até posterior utilização para as extrações de pectina.

1.7.2 ANÁLISES PRELIMINARES DA FARINHA DA CASCA DE MANGA E DO RESÍDUO INSOLÚVEL EM ÁLCOOL

Foram realizadas análises para a determinação dos teores de umidade, lipídios, proteína, resíduo mineral fixo e fibra (solúvel e insolúvel) nas amostras de farinha da casca de manga e resíduo insolúvel em álcool. O teor de umidade foi determinado por gravimetria após secagem da amostra em estufa (DE LEO, Bento Gonçalves, Brasil) a 105 °C (IAL, 2004). A determinação do resíduo mineral fixo foi realizada por gravimetria após incineração completa em mufla a 550 °C (IAL, 2004). O teor de lipídios foi determinado em extrator intermitente de Soxhlet, utilizando éter etílico como solvente (IAL, 2004). O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl, utilizando um sistema digestor da BÜCHI (Flawil, Suíça), modelo K-437, e destilador de nitrogênio BÜCHI, modelo B-324, e fator de multiplicação de 6,25 para a determinação de proteína (IAL, 2004). As concentrações de fibras solúveis e insolúveis foram determinadas pelo método enzimático-gravimétrico (IAL, 2004). O teor de carboidratos, excluindo-se as fibras alimentares, foi quantificado por diferença em relação aos demais constituintes.

1.7.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A EXTRAÇÃO DAS PECTINAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Utilizou-se a metodologia de superfície de respostas para a determinação das condições ótimas de extração em termos de rendimento, grau de esterificação das pectinas extraídas, capacidade espessante e índice

de escurecimento. O Delineamento Composto Central (DCC) com três variáveis independentes foi realizado conforme descrito por Teófilo e Ferreira (2006). Este delineamento possibilitou reduzir o número de pontos experimentais a serem testados e, ainda assim, permitir o ajustamento e testes de modelos de regressão. Foram estudados três agentes extratores: ácido clorídrico, ácido oxálico-oxalato de amônio e ácido cítrico. Para cada um dos agentes extratores, as variáveis independentes foram: pH ou concentração, dependendo do agente extrator, tempo e temperatura de extração. O planejamento completo para cada agente extrator foi realizado com 18 pontos experimentais, sendo oito fatoriais (níveis +1 e -1), seis axiais (níveis $+\alpha$ e $-\alpha$) e quatro repetições no ponto central, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Níveis codificados das três variáveis independentes empregados para a extração de pectina no delineamento composto central.

Delineamento DCC - 2^3			
Tempo	Temperatura	pH ou concentração	
-1	-1	-1	
1	-1	-1	
-1	1	-1	
1	1	-1	
-1	-1	1	
1	-1	1	
-1	1	1	
1	1	1	
-1,682*	0	0	
1,682*	0	0	
0	-1,682*	0	
0	1,682*	0	
0	0	-1,682*	
0	0	1,682*	
0	0	0	
0	0	0	
0	0	0	
0	0	0	

*Para três variáveis independentes: $\alpha = \pm 1,682$ (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Na Tabela 5 são apresentados os valores reais para os níveis codificados das três variáveis estudadas.

Tabela 5: Níveis codificados e valores reais para as variáveis empregadas para a extração de pectina da casca da manga Ubá no delineamento DCC.

Agente extrator	Variáveis	Níveis				
		- α^*	-1	0	+1	α^*
Ácido clorídrico	Tempo (min)	34,77	45	60	75	85,23
	Temperatura (°C)	63,18	70	80	90	96,82
	pH	1,16	1,5	2,0	2,5	2,84
Oxalato de amônio	Tempo (min)	34,77	45	60	75	85,23
	Temperatura (°C)	63,18	70	80	90	96,82
	pH	3,66	4,0	4,5	5,0	5,34
Ácido cítrico	Tempo (min)	9,68	30	60	90	110,46
	Temperatura (°C)	63,18	70	80	90	96,82
	Concentração (%)	0,018	0,7	1,7	2,7	3,382

*Para três variáveis independentes: $\alpha = \pm 1,682$ (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

Estas condições de extração foram utilizadas com base em trabalhos prévios, como as utilizadas por Koubala et al. (2008a) e Koubala et al. (2009) para a extração de pectina a partir da casca de manga das variedades *Améliorée* e *Mango*, utilizando ácido clorídrico e oxalato de amônio. Nas extrações com ácido cítrico, foram utilizadas diferentes concentrações, conforme descrito por Pinheiro et al. (2008) para extração de pectina da casca de maracujá. A decisão de se incluir o ácido cítrico no presente estudo se justifica pela crescente preocupação com a utilização de ácidos minerais fortes, os quais ocasionam desvantagens como poluição ambiental, corrosão de equipamentos e degradação da pectina extraída (PINHEIRO et al., 2008; KLIEMANN, 2006).

Para cada ponto experimental do delineamento DCC foram determinadas as seguintes variáveis respostas: rendimento de extração, grau de esterificação, viscosidade e índice de escurecimento. Os dados obtidos foram então submetidos à análise de regressão para a obtenção dos modelos ajustados. Foi testado o modelo de segunda ordem completo (Equação 9) (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

$$y = \beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 T + K\beta_3 pH + \beta_4 t^2 + \beta_5 T^2 + \beta_6 pH^2 + \beta_7 tT + \beta_8 tpH + \beta_9 TpH + e \quad (9)$$

Em que: y é a resposta de interesse e os β_i 's ($i = 0, 1, 2, \dots, 9$) são parâmetros; t e T são, respectivamente, o tempo de extração e a temperatura do meio; e é o erro aleatório associado ao modelo. Nas extrações com ácido cítrico, utilizou-se a concentração do ácido (C) ao invés do pH.

Foram considerados somente os coeficientes significativos ($p < 0,22$) na análise de regressão, obtendo-se os modelos ajustados. Quando os coeficientes quadráticos e/ou de interação eram significativos, os correspondentes lineares foram mantidos no modelo, mesmo não sendo significativos ($p > 0,22$).

Após a determinação das condições ótimas de extração foi montado um experimento no delineamento inteiramente casualizado (DIC) com quatro tratamentos (extrações com ácido clorídrico, ácido cítrico e ácido oxálico - oxalato de amônio, além de um controle comercial) e quatro repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas por meio do teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Para a realização das análises estatísticas utilizou-se o programa estatístico SAS Institute[®], versão 9.2, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

1.7.4 EXTRAÇÃO DAS PECTINAS

As extrações foram realizadas conforme descrito por Koubala et al. (2008a) com pequenas modificações (Figura 7).

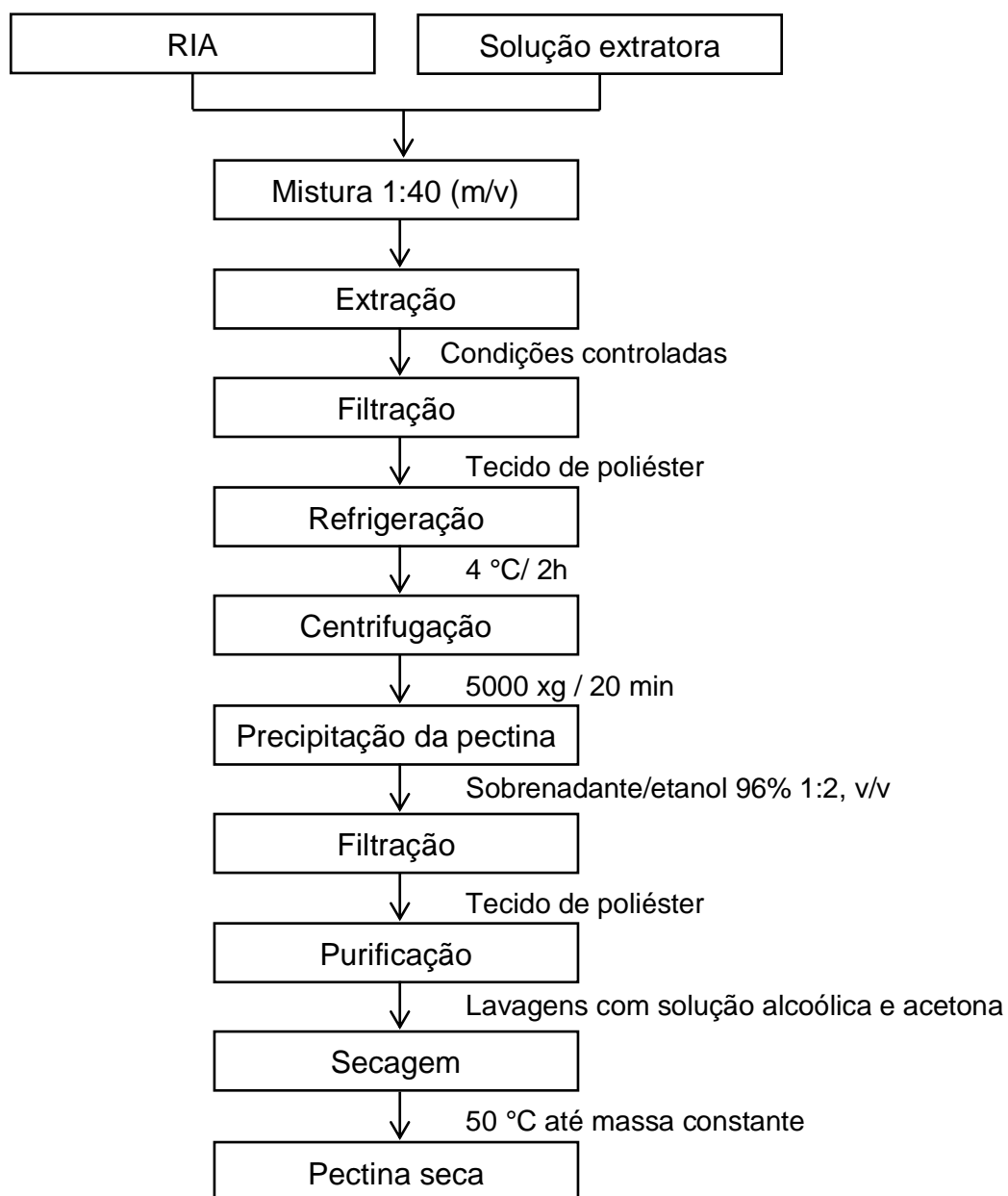


Figura 7: Fluxograma de extração de pectina a partir do resíduo insolúvel em álcool (RIA).

A pectina foi extraída pela mistura do resíduo insolúvel em álcool com a solução extratora (soluto/solvente 1:40, m/v) de ácido clorídrico, cítrico ou ácido oxálico-oxalato de amônio (AOOA) em diferentes condições de pH ou concentração (dependendo do agente extrator), temperatura e tempo de extração, conforme mostrado na Tabela 5, sob agitação constante (Fisatom, modelo 752A/6, São Paulo, Brasil). A mistura quente foi filtrada através de tecido fino de poliéster e o filtrado refrigerado a 4 °C por 2 h. Em seguida, o extrato refrigerado foi centrifugado (Combi-514R, Hanil, Coreia do Sul) a 5000 xg durante 20 min e o sobrenadante foi então adicionado de dois volumes de etanol (96 %) e mantido em repouso por uma hora, para permitir a precipitação das pectinas. As pectinas foram então lavadas duas a três vezes com etanol 70 % e, em seguida, com etanol 96 % e acetona. O material obtido foi submetido à secagem em estufa (DE LEO, Bento Gonçalves, Brasil) a 50 °C até peso constante e armazenado em dessecador contendo pentóxido de fósforo a temperatura ambiente até posterior utilização.

1.7.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES OBTIDAS NA ETAPA DE OTIMIZAÇÃO

1.7.5.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO

O rendimento de cada extração de pectina foi expresso em relação ao resíduo insolúvel em álcool, calculado conforme a seguir:

$$R (\%) = \frac{m_p}{m_{RIA}} \times 100(10)$$

Em que R é o rendimento da extração (%), m_p é a massa de pectina extraída (g) e m_{RIA} é a massa de resíduo insolúvel em álcool utilizada na extração (g).

1.7.5.2 GRAU DE ESTERIFICAÇÃO

Foi aplicada a metodologia descrita por Pinheiro et al. (2008). Pesou-se aproximadamente 0,2 g de pectina em béquer, umedecendo-a com etanol (95%). Em seguida, foram adicionados 20 mL de água purificada (Millipore - Elix 35, Bedford, MA, EUA) aquecida a 40 °C, mantendo a agitação por 2 horas, sendo posteriormente realizada a titulação com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, na presença de fenolftaleína, e o resultado foi anotado como titulação inicial (T_i). Em seguida, foram adicionados 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ à amostra neutralizada, mantendo sob agitação por 2 horas para a saponificação dos grupos carboxílicos esterificados do polímero. Após a saponificação, foram adicionados 10 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e o excesso foi titulado com NaOH 0,1 mol L⁻¹. O volume gasto nesta titulação final foi anotado como T_f e o grau de esterificação foi determinado utilizando-se a Equação 11:

$$DE (\%) = \frac{T_f}{T_i + T_f} \times 100(11)$$

Em que DE é o grau de esterificação (%), T_i é o volume de NaOH usado na titulação inicial e T_f o volume gasto na titulação final.

1.7.5.3 ÍNDICE DE ESCURECIMENTO

Com o objetivo de avaliar o efeito das diferentes condições de extração na coloração das pectinas extraídas, as coordenadas de cor foram determinadas diretamente em colorímetro Minolta Color Reader CR-10 (Minolta, Japão), sistema CIEL*a*b*. Esse é um sistema de coordenadas retangulares que define a cor em termos de L*, que numa escala de 0 a 100 representa a luminosidade, variando desde o preto (0) ao branco (100); a*, que representa a variação entre o verde, valores negativos, ao vermelho, valores

positivos; e por fim o eixo b^* , que representa a variação de azul, valores negativos, a amarelo, valores positivos.

A partir dos dados de a^* , b^* e L^* foram determinados os valores de índice de escurecimento por meio das Equações 12 e 13 (PATHARE et al., 2013).

$$IE = \frac{[100(X - 0,31)]}{0,172} \quad (12)$$

Em que:

$$X = \frac{(a^* + 1,75.L)}{5,645.L + a^* - 3,021.b^*} \quad (13)$$

1.7.5.4 VISCOSIDADE EM MEIO AQUOSO

Considerando a importância da propriedade espessante das pectinas, as frações obtidas também foram avaliadas quanto à viscosidade em solução aquosa. Para isso, as pectinas foram dissolvidas na concentração de 1% (m/v) em água purificada sob agitação magnética (overnight), à temperatura ambiente. O pH da solução foi então ajustado para 3,0 com gotas de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. As viscosidades foram determinadas em reômetro de cilindros coaxiais tipo Searle, marca Brookfield, modelo R/S plus SST 2000 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, EUA), utilizando o sensor DG-DIN e à taxa de deformação de 100 s⁻¹. As análises foram realizadas à temperatura de 25 ± 0,2 °C, controlada por banho termostático (Brookfield, modelo TC-502).

1.7.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PECTINAS EXTRAÍDAS NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

As pectinas extraídas nas condições otimizadas foram analisadas quanto às características físicas e químicas, bem como quanto a algumas de

suas propriedades tecnológicas (capacidade espessante e gelificante), conforme os procedimentos descritos a seguir:

1.7.6.1 TEOR DE ÁGUA, RESÍDUO MINERAL FIXO, PROTEÍNA E LIPÍDIOS

As análises para a determinação do teor de água (umidade), resíduo mineral fixo, proteína e lipídios foram realizadas conforme as metodologias descritas no item 1.6.2.

1.7.6.2 AVALIAÇÃO INSTRUMENTAL DA COR

Com o objetivo de avaliar o efeito das diferentes condições de extração na coloração das pectinas extraídas, as coordenadas de cor foram determinadas diretamente em colorímetro Minolta Color Reader CR-10 (Minolta, Japão), sistema CIE L*a*b*.

A partir dos valores de a*, b* e L* foram calculados os valores dos parâmetros diferença total de cor (ΔE^*), croma ou saturação (C*) e ângulo de tonalidade (h*) (PATHARE et al., 2013), conforme as equações 14, 15 e 16, respectivamente.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (14)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (15)$$

$$h^* = \arctan g \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (16)$$

Na Equação 14, Δ é a variação entre cada coordenada de cor para cada pectina extraída e a pectina comercial. A diferença total de cor expressa a magnitude da diferença entre a cor da pectina extraída da casca da manga Ubá e a pectina comercial. O grau de tonalidade, ou o tom da cor, expresso pelo

ângulo *hue* (h^*) está correlacionado qualitativamente à cor do material. Já a coordenada cromática fornece, para uma mesma tonalidade, uma avaliação de sua intensidade de cor. Geometricamente, h^* percorre a circunferência central da esfera que representa o sistema CIE $L^*a^*b^*$, enquanto que C^* é a distância ao centro da esfera; quanto mais distante, mais “forte” é a cor (Figura 8).

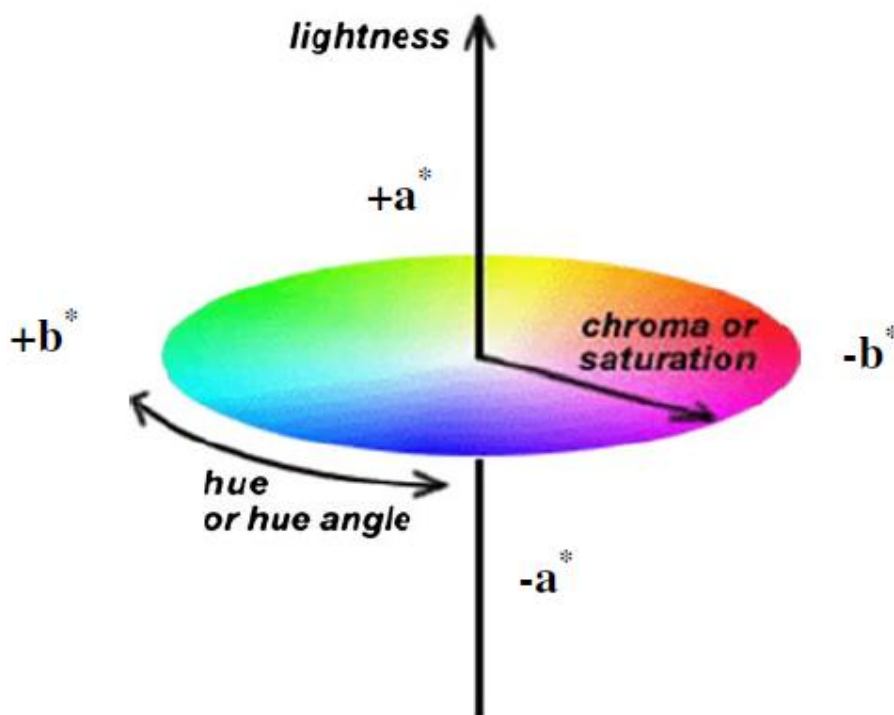


Figura 8: Espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$. Fonte: Pathare et al. (2013).

1.7.6.3 TEOR DE ÁCIDO GALACTURÔNICO

O teor de ácido galacturônico foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Filisetti-Cozzi e Carpita (1991). As amostras foram solubilizadas em água destilada, na concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, com agitação magnética. Desta solução, foi transferida uma alíquota de $400 \mu\text{L}$ para um tubo de ensaio, a qual foi adicionada de $40 \mu\text{L}$ de uma solução de ácido sulfâmico/sulfamato de potássio $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,6), sob agitação. A esta mistura foram adicionados $2,4 \text{ mL}$ de uma solução de ácido sulfúrico de grau analítico (96,4%) contendo tetraborato de sódio a 75 mmol L^{-1} . Em seguida, o conteúdo foi vigorosamente agitado em vortex e a mistura aquecida em banho-

maria por 20 min. A mistura foi então resfriada e adicionada de 40 µL de solução de *m*-hidroxidifenil 0,15 % (m/v) em NaOH 0,5 % (m/v) para formação do complexo colorido, que tem máxima absorbância em comprimento de onda de 525 nm. Uma curva analítica foi preparada empregando solução padrão de ácido galacturônico (GalA) nas concentrações de 20-100 µg mL⁻¹. Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro marca Biospectro (São Paulo, Brasil), modelo SP-220.

1.7.6.4 GRAU DE METOXILAÇÃO E ACETILAÇÃO

Os graus de metoxilação e acetilação foram determinados simultaneamente, conforme o método desenvolvido por Voragen et al. (1986). Os grupos metoxil e acetil foram liberados das frações pécicas por saponificação com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ a 4 °C por 2 horas, separados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 (Dionex, EUA), coluna Phenomenex Rezex ROA – Organic Acid H⁺ (8%) e detector de índice de refração RI 101 (Shodex, Japão). A eluição foi realizada com solução de H₂SO₄ 5 mmol L⁻¹, temperatura de 30 °C e vazão de 0,6 mL min⁻¹. Os graus de metoxilação e acetilação foram expressos como a razão percentual molar de metanol ou ácido acético, respectivamente, para o conteúdo de ácido galacturônico, determinado conforme Filisetti-Cozzi e Carpita (1991).

1.7.6.5 COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA E PERFIL DE HOMOGENEIDADE

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Química e Biotecnologia de Carboidratos, no Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Paraná.

1.7.6.5.1 COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA

A identificação e determinação dos teores relativos de açúcares neutros das amostras de pectina foram determinadas após hidrólise com ácido trifluoroacético (TFA) 2 mol L^{-1} , em tubo hermeticamente fechado, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 horas (ADAMS, 1965; BIERMANN, 1989). Os monossacarídeos resultantes da hidrólise foram então reduzidos com boroidreto de sódio (NaBH_4) a temperatura ambiente por 16 horas em meio aquoso (WOLFROM; THOMPSON, 1963b). Em seguida, os alditóis obtidos foram acetilados com piridina (agente catalisador) – anidrido acético (agente acetilante) (1:1, v/v) em tubo de hidrólise hermeticamente fechado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas (WOLFROM; THOMPSON, 1963a).

As amostras contendo os acetatos de alditóis resultantes foram analisadas por cromatografia líquido-gasosa (GLC) em cromatógrafo HewlettPackard modelo 5890 A Série II, com detector de ionização de chama (FID) e injetora a temperatura de 250°C , coluna capilar DB-210 (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno), com espessura de filme de $0,25\mu\text{m}$ a 220°C , e nitrogênio como gás de arraste em fluxo de $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (SLONEKER, 1972).

1.7.6.5.2 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

Os perfis de homogeneidade das amostras foram avaliados por cromatografia de exclusão estérica de alta pressão (HPSEC-MALLS). Para isso, foi utilizado um cromatógrafo de exclusão estérica modelo 150 C ALC/GPC (Waters, Massachusetts, EUA), acoplado a um detector de índice de refração (RI) modelo Waters 2410 e detector de espalhamento de luz em multiângulos modelo Dawn-F (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA, EUA). Quatro colunas de permeação em gel Waters Ultrahydrogel (2000, 500, 250 e 120) foram conectadas em série e acopladas ao equipamento de

multidetecção. Uma solução de NaNO_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo 0,02% de NaN_3 (m/v), foi utilizada como solvente de eluição, a um fluxo de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$.

1.7.6.6 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA

As viscosidades intrínsecas das amostras de pectina foram determinadas utilizando-se um viscosímetro capilar Cannon-Fenske, tipo 513-10 e diâmetro interno de 0,63 mm (Schott-Geräte GmbH, Hofheim, Alemanha), acoplado a banho termostático (modelo CT-52, Schott-Geräte GmbH Hofheim, Alemanha) mantido a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foram preparadas soluções com diferentes concentrações de pectina (0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10, 0,15 e 0,20 g/100 mL), dissolvendo o hidrocolóide em solução aquosa contendo 90 mmol L^{-1} de cloreto de sódio, 10 mmol L^{-1} de fluoreto de sódio e 1 mmol L^{-1} de Na_2EDTA , com pH ajustado a 6,5, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções pécticas (10 mL) foram transferidas para o reservatório do viscosímetro capilar e os tempos de escoamento monitorados utilizando um cronômetro digital com precisão de $\pm 0,1 \text{ s}$. Para cada concentração, as medidas de tempo de escoamento foram realizadas cinco vezes.

As viscosidades específicas (η_{sp}) foram inicialmente determinadas a partir do tempo de escoamento de cada amostra solubilizada (t_s) e da solução salina pura (t_0), conforme a Equação 17.

$$\eta_{sp} = \frac{t_s - t_0}{t_0} (17)$$

A partir da viscosidade específica foram calculados os valores de viscosidade reduzida (η_{red}), dividindo-se o valor de η_{sp} pela concentração (C) em g dL^{-1} :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} (18)$$

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) de um polímero é definida como o valor da viscosidade reduzida à diluição infinita ($C \rightarrow 0$), ou seja:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (19)$$

Assim, a viscosidade intrínseca foi determinada plotando-se os valores de viscosidade reduzida (η_{red}) em função da concentração (C), extrapolando-se a concentração de pectina a zero (coeficiente linear) (STEFFE, 1996).

1.7.7 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESPESSANTE E GELIFICANTE DAS PECTINAS

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade tecnológica das pectinas extraídas da casca da manga, foram estudadas suas capacidades espessantes e gelificantes em sistemas modelo, e os resultados foram comparados com os de uma pectina cítrica comercial de alto grau de metoxilação, HM (GENU[®], CP Kelco, EUA). Para isso, analisou-se o comportamento ao escoamento de soluções pécticas em diferentes concentrações, bem como o comportamento viscoelásticos de géis elaborados com as diferentes amostras de pectinas, conforme os procedimentos descritos nas seções subsequentes:

1.7.7.1 COMPORTAMENTO AO ESCOAMENTO

As análises foram realizadas com soluções de pectinas nas concentrações de 0,5 e 1,5% (m/v), as quais foram preparadas conforme metodologia descrita por Koubala et al. (2009), com pequenas modificações: as pectinas foram solubilizadas em água purificada sob agitação magnética (overnight), à temperatura ambiente. O pH da solução foi então ajustado para 3,0, gotejando-se solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹.

Os ensaios reológicos foram realizados em reômetro de cilindros coaxiais tipo Searle, marca Brookfield, modelo R/S plus SST 2000 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, EUA), utilizando o sensor CC45-DIN. O tempo de corrida para cada ensaio foi de 4 minutos, completando um

total de 40 pontos, sendo 2 minutos para velocidade de rotação crescente (com $\dot{\gamma}$ variando de 0 a 300 s^{-1}) e, em seguida, 2 minutos para velocidade decrescente (com $\dot{\gamma}$ variando de 300 a 0 s^{-1}). As análises foram realizadas à temperatura de $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, controlada por banho termostático (Brookfield, modelo TC-502).

1.7.7.2 COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO E ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA DE GÉIS DE PECTINA

1.7.7.2.1 PREPARO DOS GÉIS

Foram preparados géis com diferentes concentrações de pectina (0,5, 1,0 e 1,5 %, m/m), para uma concentração de sacarose de 65 % (m/m), conforme metodologia descrita por Koubala et al. (2009). Esta concentração de sacarose foi selecionada para estudo por ser aquela normalmente utilizada na produção de geleias convencionais (MAIA et al., 2009). As pectinas foram primeiramente solubilizadas em água purificada (overnight) sob agitação magnética a temperatura ambiente. Em seguida, a sacarose foi adicionada e a mistura aquecida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ até que o teor de sólidos solúveis alcançasse o valor de 65 °Brix. Após o resfriamento da solução, ácido cítrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado lentamente à mistura para o ajuste do pH a 3,0. Os géis foram mantidos em refrigeração a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 16 horas, para a realização das análises reológicas e de textura.

1.7.7.2.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS GÉIS

Os ensaios dinâmicos oscilatórios foram realizados em reômetro de tensão controlada (Haake Mars, Thermo Electrom Corp., Alemanha) na temperatura de $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando sensores de placas paralelas serrilhadas de 20 mm de diâmetro e espaçamento (gap) de 1 mm. Primeiramente, foi realizada a varredura de tensão na faixa de 1 a 25 Pa, na frequência de 0,1 Hz,

para a determinação da faixa de viscoelasticidade linear. Posteriormente, foram realizados os ensaios oscilatórios com varredura de frequência de 0,1 a 10 Hz, dentro da região de viscoelasticidade linear. As grandezas módulo de elasticidade (G') e módulo viscoso (G'') foram monitoradas durante as análises e os ângulos de defasagem (δ) correspondentes foram calculados.

1.7.7.2.3 AVALIAÇÃO DO PERFIL DE TEXTURA DOS GÉIS

As análises de perfil de textura (TPA) dos géis foram realizadas utilizando-se um texturômetro modelo TA.XT Express Enhanced (Stable Micro Systems, Inglaterra, UK). As análises foram realizadas conforme metodologia descrita por Dias et al. (2011), com algumas modificações: as amostras foram colocadas em béqueres de 100 mL, com altura 7,6 cm e diâmetro interno de 4,7 cm. Os parâmetros para a realização das medições foram os seguintes: velocidade pré-teste: 5 mm s^{-1} ; velocidade de teste: 2 mm s^{-1} ; velocidade pós-teste: 5 mm s^{-1} ; distância de penetração da sonda na amostra: 10 mm; força: $5 \times g$ e tempo de 5 s. Uma sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi utilizada para a obtenção dos dados. No perfil de textura, os parâmetros estudados foram dureza, adesividade, gomosidade, elasticidade, mastigabilidade e coesividade. A curva típica de um ensaio de perfil de textura (TPA) é apresentada na Figura 9:

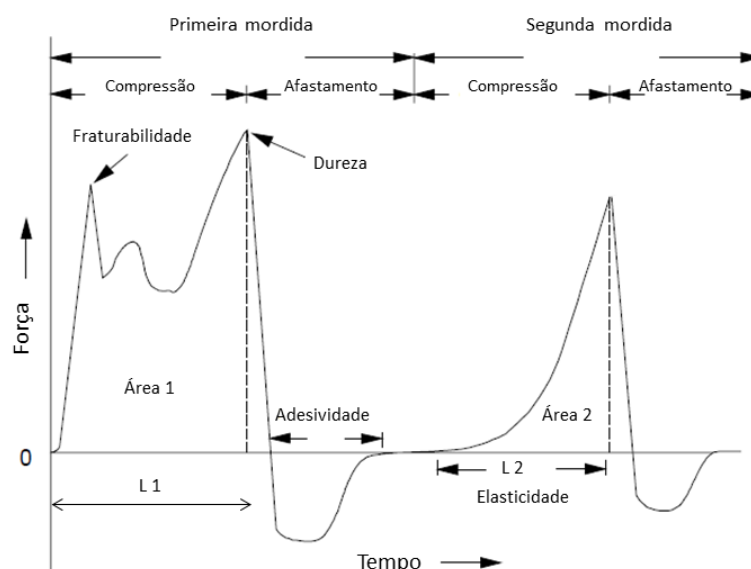


Figura 9: Curva típica de um ensaio de perfil de textura com os parâmetros mais representativos. Fonte: Adaptado de Steffe (1996).

As definições e significados físicos dos parâmetros da análise de perfil de textura são apresentados na Tabela 6:

Tabela 6: Definição e significado físico dos parâmetros fraturabilidade, dureza, elasticidade, índice de elasticidade, coesividade, gomosidade e mastigabilidade, obtidos do ensaio de perfil de textura. Fonte: Steffe (1996).

Parâmetro	Unidade	Definição
Fraturabilidade	N	Força no primeiro pico na curva de força. Sinônimos: quebradiço, frágil.
Dureza	N	Força máxima na compressão durante a primeira mordida. Sinônimos: forte, duro, rígido.
Elasticidade	mm	Distância ou comprimento do ciclo de compressão durante a segunda mordida (L2). Sinônimo: plástico, elástico.
Índice de elasticidade	-	Razão entre os comprimentos L2 e L1 (L2/L1). Sinônimo: plástico, elástico.
Coesividade	-	Energia mecânica necessária para destruir a estrutura interna da amostra. Razão entre as áreas A2 e A1 (A2/A1).
Gomosidade	N	Energia requerida para desintegrar uma amostra semissólida a um estado adequado para deglutição (Dureza x coesividade). Sinônimos: farináceo, pastoso, gomoso.
Mastigabilidade	N mm	Energia requerida para mastigar a amostra (Gomosidade x Elasticidade). Sinônimos: tenro, duro, forte, firme.

1.7.8 ESTUDO DAS CORRELAÇÕES

Os coeficientes de correlação de Pearson foram determinados utilizando-se o programa estatístico SAS Institute[®], versão 9.2. Os mesmos foram determinados para avaliar a significância das correlações entre as

variáveis-resposta (rendimento de extração, grau de esterificação, viscosidade e índice de escurecimento das pectinas) durante a etapa de extração. Também foram analisadas as correlações entre as características físicas e químicas das pectinas extraídas nas condições otimizadas, tais como grau de metoxilação, grau de acetilação, teor de ácido galacturônico e viscosidade intrínseca, com as propriedades reológicas e de textura.

1.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, G. A. Complete acid hydrolysis. **Methods in Carbohydrates Chemistry**, v. 5, p. 269-276, 1965.

AGODA-TANDJAWA, G.; DURAND, S.; GAILLARD, C.; GARNIER, C.; DOUBLIER, J.-L. Rheological behaviour and microstructure of microfibrillated cellulose suspensions/low-methoxyl pectin mixed systems. Effect of calcium ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1045-1057, 2012.

AJILA, C. M.; NAIDU, K. A.; BHAT, S. G.; RAO, U. J. S. P. Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract. **Food Chemistry**, v. 105, p. 982-988, 2007.

ANGER, H.; BERTH, G. Gel permeation chromatography and the Mark-Houwink relation for pectins with different degrees of esterification. **Carbohydrate Polymers**, v. 6, p. 193-202, 1986.

Anuário Brasileiro da Fruticultura 2012 / Benno Bernardo Kist ... [et al.]. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2012. 128p.

ARGANDOÑA, E. J. S. **Goiabas desidratadas osmoticamente e secas: Avaliação de um sistema osmótico semicontínuo, da secagem e da qualidade**. Campinas, 2005, 157p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 2005.

BAGHERIAN, H.; ASHTIANI, F. Z.; FOULADITAJAR, A.; MOHTASHAMY, M. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, n. 11-12, p. 1237-1243, 2011.

BASANTA, M. F.; PONCE, N. M. A.; ROJAS, A. M.; STORTZ, C. A. Effect of extraction time and temperature on the characteristics of loosely bound pectins from Japanese plum. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 230-235, 2012.

BENEVIDES, S. D.; RAMOS, A. M.; PEREZ, R. Necessidade da implementação da rastreabilidade como ferramenta de qualidade para a industrialização da manga na Zona da Mata Mineira. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 13, n. 1, p. 19-24, 2007.

BERARDINI, N.; FEZER, R.; CONRAD, J.; BEIFUS, U.; CARLE, R.; SCHIEBER, A. Screening of Mango (*Mangifera indica* L.) Cultivars for Their Contents of Flavonol O- and Xanthone C-Glycosides, Anthocyanins, and Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1563-1570, 2005.

BIERMANN, C. J. Hydrolysis and the other cleavage of glycosidic linkages. In: BIERMANN, C. J.; MCGINNIS, G. D. **Analysis of Carbohydrates by GLC and MS**. Florida: CRC Press, 1989. p. 27-41.

CAFFALL, K. H.; MOHNEN, D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 14, p. 879-1900, 2009.

CANTERI, M. H. G. **Caracterização comparativa entre pectinas extraídas do pericarpo de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*)**. Curitiba, 2010, 162p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná. 2010.

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.

CAPEL, F.; NICOLAI, T.; DURAND, D.; BOULENGUER, P.; LANGENDORFF, V. Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxyl pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 6, p. 901-907, 2006.

CARDENAS, A.; GOYCOOLEA, F. M.; RINAUDO, M. On the gelling behaviour of 'nopal' (*Opuntia ficus indica*) low methoxyl pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 2, p. 212-222, 2008.

CHEN, B.; LI, H.; DING, Y.; SUO, H. Formation and microstructural characterization of whey protein isolate/beet pectin coacervations by laccase catalyzed cross-linking. **Food Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 31-38, 2012.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; CHAULA, D.; MOELANTS, K.; DAVID, C. C.; HOFKENS, J.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. In situ pectin engineering as a tool to tailor the consistency and syneresis of carrot purée. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 146-155, 2012a.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; HOUBEN, K.; CHAULA, D.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Unravelling process-induced pectin changes in the tomato cell wall: An integrated approach. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1534-1543, 2012b.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; HOUBEN, K.; FRAEYE, I.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Towards a better understanding of the pectin structure–function relationship in broccoli during processing: Part I - macroscopic and molecular analyses. **Food Research International**, v. 44, p. 1604-1612, 2011a.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; VANDEVENNE, E.; JOLIE, R. VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Towards a better understanding of the pectin structure–function relationship in broccoli during processing: Part II - Analyses with anti-pectin antibodies. **Food Research International**, v. 44, p. 2896-2906, 2011b.

DA SILVA, F. C.; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C. A. Reologia de suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 121-126, 2005.

DAY, L.; ØISETH, S. K.; LUNDIN, L.; HEMAR, Y. Dynamic rheological properties of plant cell-wall particle dispersions. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, n. 2, p. 461-467, 2010.

DIAS, C. S.; BORGES, S. V.; QUEIROZ, F.; PEREIRA, P. A. P. Influência da temperatura sobre as alterações físicas, físico-químicas de geleia de casca de banana (*Musa spp.*) Prata durante o armazenamento. **Revestia do Instituto Adolfo Lutz**, v. 70, n. 1, p. 28-34, 2011.

DINIZ, M. D. M. S. **Caracterização do comportamento reológico e determinação de propriedades termofísicas de polpa de manga Ubá**. Viçosa, 2009, 87p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, 2009.

EINHORN-STOLL, U.; HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Influence of pectin modification on water binding properties. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 494-502, 2012.

EMAGA, T. H.; RONKART, S. N.; ROBERT, C.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Characterisation of pectins extracted from banana peels (*Musa AAA*) under different conditions using an experimental design. **Food Chemistry**, v. 108, p. 463-471, 2008.

FANG, Y.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O.; NISHINARI, K.; FUNAMI, T.; WILLIAMS, P. A. Binding behaviour of calcium to polyuronates: comparison of pectin with alginate. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 334-341, 2008.

FAOSTAT. *FAO Statistical Database*. Agriculture Data. 2011. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 30 mai. 2013.

FARAONI, A. S.; RAMOS, A. M.; STRINGHETA, P. C. Caracterização da manga orgânica cultivar Ubá. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.11, n.1, p. 9-14, 2009.

FARAONI, A. S.; RAMOS, A. M.; STRINGHETA, P. C.; LAUREANO, J. Efeito dos métodos de conservação, tipos de embalagem e tempo de estocagem na coloração de polpa de manga “Ubá” produzida em sistema orgânico. **Revista Ceres**, v. 55, n. 6, p. 504-511, 2008.

FERREIRA, G. M.; QUEIROZ, A. J. M.; CONCEIÇÃO, R. S.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 4, n. 2, p. 175-184, 2002.

FILISSETTI-COZZI, T.M.C.C.; CARPITA, N.C. Measurement of uronic acid without interference for neutral sugars. **Analytical Biochemistry**, v. 197, n. 1, p. 157-162, 1991.

FISHMAN, M. L.; COOKE, P. H. The structure of high-methoxyl sugar acid gels of citrus pectin as determined by AFM. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 14, p. 1792-1797, 2009.

FISSORE, E. N.; PONCE, N. M. A.; PLA, M. E.; STORTZ, C. A.; ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N. Characterization of Acid-Extracted Pectin-Enriched Products Obtained from Red Beet (*Beta vulgaris* L. var. *conditiva*) and Butternut (*Cucurbita moschata* Duch ex Poiret). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 3793-3800, 2010.

FISSORE, E. N.; PONCE, N. M.; WIDER, E. A.; STORTZ, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; ROJAS, A. M. Commercial cell wall hydrolytic enzymes for producing pectin-enriched products from butternut (*Cucurbita moschata*, Duchesne ex Poiret). **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 3, p. 293-301, 2009.

FISSORE, E. N.; ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N.; WILLIAMS, P. A. Butternut and beetroot pectins: Characterization and functional properties. **Food Hydrocolloids**, v. 31, p. 172-182, 2013.

FISSORE, E.; ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N. Rheological performance of pectin-enriched products isolated from red beet (*Beta vulgaris* L. var. *conditiva*) through alkaline and enzymatic treatments. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 249-260, 2012.

FRAEYE, I.; DOUNGLA, E.; DUVETTER, T.; MOLDENAERS, P.; LOEY, A. V.; HENDRICKX, M. Influence of intrinsic and extrinsic factors on rheology of pectin–calcium gels. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2069-2077, 2009.

FRAEYE, I.; DUVETTER, T.; DOUNGLA, E.; VAN LOEY, A.; HENDRICKX, M. Fine-tuning the properties of pectinecalcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 5, p. 219-228, 2010.

FUNAMI, T.; NAKAUMA, M.; ISHIHARA, S.; TANAKA, R.; INOUE, T.; PHILLIPS, G. O. Structural modifications of sugar beet pectin and the relationship of structure to functionality. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 221-229, 2011.

GIGLI, J.; GARNIER, C.; PIAZZA, L. Rheological behaviour of low-methoxyl pectin gels over an extended frequency window. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1406-1412, 2009.

GLASS, J.E.; SCHULZ, D. N.; ZULOSKI, C. F. Polymers as Rheology Modifiers: an overview. In: SCHULZ, D. N.; GLASS, J. E. **Polymers as Rheology Modifiers**. Washington: ACS, 1991. p. 2-17.

GUO, X.; HAN, D.; XI, H.; RAO, L.; LIAO, X.; HU, X.; WU, J. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 441-448, 2012.

HOLM, K.; WENDIN, K.; HERMANSSON, A-M. Sweetness and texture perception in mixed pectin gels with 30% sugar and a designed rheology. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 788-795, 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ – IAL. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1. Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4ª ed., São Paulo, 2004. 1004p.

JARVIS, M. C. Plant cell walls: supramolecular assemblies. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 2, p. 257-262, 2011.

JAWAD, A. H.; ALKARKHI, A. F. M.; JASON, O. C.; EASA, A. M.; NORULAINI, N. A. N. Production of the lactic acid from mango peel waste – Factorial experiment. **Journal of King Saud University - Science**, v. 25, n. 1, p. 39-45, 2013.

JOLIE, R. P.; CHRISTIAENS, S.; DE ROECK, A.; FRAEYE, I.; HOUBEN, K.; VAN BUGGENHOUT, S.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Pectin conversions under high pressure: Implications for the structure-related quality characteristics of plant-based foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 24, n. 2, p. 103-118, 2012.

KASTNER, H.; EINHORN-STOLL, U.; SENGE, B. Structure formation in sugar containing pectin gels - Influence of Ca^{2+} on the gelation of low-methoxylated pectin at acidic pH. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 42-49, 2012.

KIM, H.; MOON, J. Y.; KIM, H.; LEE, D.-S.; CHO, M.; CHOI, H.-K.; KIM, Y. S.; MOSADDIK, A.; CHO, S. K. Antioxidant and antiproliferative activities of mango (*Mangifera indica* L.) flesh and peel. **Food Chemistry**, v. 121, p. 429-436, 2010.

KIM, Y.; WICKER, L. Valencia PME isozymes create charge modified pectins with distinct calcium sensitivity and rheological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 957-963, 2009.

KLIEMANN, E. **Extração e caracterização da pectina da casca do maracujá amarelo (*passiflora edulis flavicarpa*)**. Florianópolis-SC, 2006, 74p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.

KLIEMANN, E.; SIMAS, K. N.; AMANTE, E. R.; PRUDÊNCIO, E. S.; TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; AMBONI, R. D. M. C. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 476-483, 2009.

KOUBALA, B. B.; KANSCI, G.; GARNIER, C.; MBOME, I. L.; DURAND, S.; THIBAUT, J-F.; RALET, M-C. Rheological and high gelling properties of mango (*Mangifera indica*) and ambarella (*Spondias cytherea*) peel pectins. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 1809-1817, 2009.

KOUBALA, B. B.; KANSCI, G.; MBOME, L. I.; CRÉPEAU, M. J.; THIBAUT, J. F.; RALET, M. C. Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1345-1351, 2008a.

KOUBALA, B. B.; MBOME, L. I.; KANSCI, G.; MBIAPO, F. T.; CREPEAU, M.-J.; THIBAUT, J.-F.; RALET, M.-C. Physicochemical properties of pectins from ambarella peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions. **Food Chemistry**, v. 106, p. 1202-1207, 2008b.

KRATCHANOVA, M.; BÉNÉMOU, C.; KRATCHANOVA, C. On the pectic substances of Mango fruits. **Carbohydrate Polymers**, v. 15, p. 271-282, 1991.

KULKARNI, S. G.; VIJAYANAND, P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa* L.). **Food Science and Technology**, v. 43, p. 1026-1031, 2010.

KURITA, O.; FUJIWARA, T.; YAMAZAKI, E. Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 725-730, 2008.

LARRAURI, J. A.; GOÑI, I.; MARTÍN-CARRÓN, N.; RUPÉREZ, P.; SAURACALIXTO, F. Measurement of health-promoting properties in fruit dietary fibres: Antioxidant capacity, fermentability and glucose retardation index. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 71, p. 515–519, 1996.

LIANG, R-H.; CHEN, J.; LIU, W.; LIU, C-M.; YU, W.; YUAN, M.; ZHOU, W-Q. Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn.) seeds. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 76-83, 2012.

LIM, J.; YOO, J.; KO, S.; LEE, S. Extraction and characterization of pectin from Yuza (*Citrus junos*) pomace: A comparison of conventional-chemical and combined physicoenzymatic extractions. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 1, p. 160-165, 2012.

LIMA, M. S.; PAIVA, E. P.; ANDRADE, S. A. C.; PAIXÃO, J. A. Fruit pectins - A suitable tool for screening gelling properties using infrared spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 1, p. 1-7, 2010.

LIU, L.; CAO, J.; HUANG, J.; CAI, Y.; YAO, J. Extraction of pectins with different degrees of esterification from mulberry branch bark. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3268-3273, 2010.

LIU, Y.; SHI, J.; LANGRISH, T. A. G. Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels, **Chemical Engineering Journal**, v. 120, n. 3, p. 203-206, 2006.

LÖFGREN, C.; WALKENSTRÖM, P.; HERMANSSON, A.-M. Microstructure and Rheological Behavior of Pure and Mixed Pectin Gels. **Biomacromolecules**, n. 3, p. 1144-1153, 2002.

LOPES, A. S. **Pitanga e acerola: estudo de processamento, estabilidade e formulação de néctar misto**. 2005. 193p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LUZIO, G. A.; CAMERON, R. G. Demethylation of a model homogalacturonan with the salt-independent pectin methylesterase from citrus: Part II. Structure-function analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 2, p. 300-309, 2008.

MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M.; LIMA, A. S.; CARVALHO, J. M.; FIGUEIREDO, R. W. **Processamento de frutas tropicais – Nutrição, produtos e controle de qualidade**. 2009. Fortaleza: Editora UFC.

MAY, C. D. Industrial pectins: Sources, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, p. 79-99, 1990.

MIN, B.; LIM, J.; KO, S.; LEE, K-G.; LEE, S. H.; LEE, S. Environmentally friendly preparation of pectins from agricultural byproducts and their structural/rheological characterization. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3855-3860, 2011.

MONGE, M. E.; NEGRI, R. M.; GIACOMAZZA, D.; BULONE, D. Correlation between rheological properties and limonene release in pectin gels using an electronic nose. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 916-924, 2008.

MOREIRA, J. C.; SILVA, I. F.; WANG, S. H. Determinação das Constantes K e α da Equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 80-82, 2004.

MUNHOZ, C. L.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; SOARES-JÚNIOR, M. S. Extração de pectina de goiaba desidratada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 119-125, 2010.

NAGHSHINEH, M.; OLSEN, K.; GEORGIOU, C. A. Sustainable production of pectin from lime peel by high hydrostatic pressure treatment. **Food Chemistry**, v. 136, n. 2, p. 472-478, 2013.

NEGRO, C.; TOMMASI, L.; MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape mare extract. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 41-44, 2003.

NEVES, E. G. F. **Caracterização da produção e qualidade da manga “Ubá” e goiaba e validação de um sistema de um sistema de rastreabilidade para a fruticultura da Zona da Mata Mineira**. 2010. 189f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

NGOUÉMAZONG, D. E.; TENGWEH, F. F.; FRAEYE, I.; DUVETTER, T.; CARDINAELES, R.; LOEY, A. V.; MOLDENAERS, P.; HENDRICKX, M. Effect of de-methylesterification on network development and nature of Ca²⁺-pectin gels: Towards understanding structure-function relations of pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 89-98, 2012.

PANCHEV, I. N.; SLAVOV, A.; NIKOLOVA, Kr.; KOVACHEVA, D. On the water-sorption properties of pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 763-769, 2010.

PELEGRINE, D. H.; VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. Estudo das viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 1, 2000.

PINHEIRO, E.R. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*): otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química**. Florianópolis-SC, 2007, 79p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

PINHEIRO, E.R.; SILVA, I.M.D.A.; GONZAGA, L.V. AMANTE, E.R.; TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C.; AMBONI, R.D.M.C. Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 5561-5566, 2008.

PTICHKINA, N. M.; MARKINA, O. A.; RUMYANTSEVA, G. N. Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 1, p. 192-195, 2008.

QIU, L.; ZHAO, G.; WU, H.; JIANG, L.; LI, X.; LIU, J. Investigation of combined effects of independent variables on extraction of pectin from banana peel using response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 326-331, 2010.

RALET, M.-C.; LEROUGE, P.; QUÉMÉNER, B. Mass spectrometry for pectin structure analysis. **Carbohydrate Research**, v. 344, p. 1798-1807, 2009.

RAMOS, A. M. **Caracterización reológica y transmisión de calor em derivados de frutas en el interior de tanques agitados**. Universitat de Lleida. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària de Lleida. Tesis Doctoral, 1997.

RAMOS, A. M.; IBARZ, A. Comportamiento viscoelástico de pulpa de membrillo en función de la concentración de sólidos solubles. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 214-219, 2006.

ROUND, A. N.; RIGBY, N. M.; MacDOUGALL, A. J.; MORRIS, V. J. A new view of pectin structure revealed by acid hydrolysis and atomic force microscopy. **Carbohydrate Research**, v. 345, p. 487-497, 2010.

RUFINI, J. C. M.; GALVÃO, E. R.; PREZOTTI, L.; SILVA, M. B.; PARRELLA, R. A. C. **Caracterização biométrica e físico-química dos frutos de acessos de manga 'UBÁ'**. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n.2, p. 456-464, 2011.

SANTOS, J. D. G.; ESPELETA, A. F.; BRANCO, A.; ASSIS, S. A. Aqueous extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1997-2001, 2013.

SANTOS, M. S.; PETKOWICZ, C. L. O.; HAMINIUK, C. W. I.; CÂNDIDO, L. M. B. Polissacarídeos Extraídos da Gabiroba (*Campomanesia xanthocarpa* Berg): Propriedades Químicas e Perfil Reológico. **Polímeros**, v. 20, n. especial, p. 352-358, 2010.

SATO, A. C. K.; OLIVEIRA, P. R.; CUNHA, R. L. Rheology of mixed pectin solutions. **Food Biophysics**, v. 3, n. 1, p. 100-109, 2008.

SENGKHAMPARN, N.; SAGIS, L. M. C.; VRIES, R.; SCHOLS, H. A.; SAJJAANANTAKUL, T.; VORAGEN, A. G. J. Physicochemical properties of pectins from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 1, p. 35-41, 2010.

SHARMA, S. K.; MULVANEY, S. J.; RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering: theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience, 2000, 348p.

SILA, D. N.; DUVETTER, T.; ROECK, A. D.; VERLENT, I.; SMOUT, C.; MOATES, G. K.; HILLS, B. P.; WALDRON, K. K.; HENDRICKX, M.; LOEY, A. V. Texture changes of processed fruits and vegetables: potential use of high-pressure processing. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p. 309-319, 2008.

SILVA, D. F. P.; SIQUEIRA, D. L.; PEREIRA, C. S.; SALOMÃO, L. C. C.; STRUIVING, T. B. Caracterização de frutos de 15 cultivares de manga na Zona da Mata mineira. **Ceres**, v. 56, n.6, p. 783-789, 2009.

SLONEKER, J. H. Gas-liquid chromatography of alditol acetates. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 6, p. 20-24, 1972.

SRIAMORNSAK, P.; WATTANAKORN, N. Rheological synergy in aqueous mixtures of pectin and mucin. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 474-481, 2008.

STANG-HOLST, P.; KJÖNIKSEN, A. L.; BU, H.; SANDE, S. A.; NYSTRÖM, B. Rheological properties of pH-induced association and gelation of pectin. **Polymer Bulletin**, v. 56, n. 2-3, p. 239-246, 2006.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2. ed. Michigan: Freeman Press, 1996.

STRÖM, A.; RIBELLES, P.; LUNDIN, L.; NORTON, I.; MORRIS, A. R.; WILLIAMS, M. A. K. Influence of pectin fine structure on the mechanical properties of calcium pectin and acid-pectin gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 9, p. 2668-2674, 2007.

TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

VICENT, R. R.; WILLIAMS, M. A. K. Microrheological investigations give insights into the microstructure and functionality of pectin gels. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 14, p. 1863-1871, 2009.

VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A.; GRANDIN, A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 1, n. 2, p. 69-76, 2000.

VIEIRA, P. A. F. **Caracterização dos resíduos da manga (*Mangifera indica* L.) e efeitos sobre o desempenho e os parâmetros bioquímicos em frangos de corte**. Viçosa, 2007, 76p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

VIEIRA, P. A. F.; QUEIROZ, J. H.; VIEIRA, B. C.; MENDES, F. Q.; MULLER, E. S.; SANT'ANA, R. C. O.; MORAES, G. H. K. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) Var. Ubá. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 4, p. 617-623, 2009.

VORAGEN, A. G. J. *et al.* Pectins. In: STEPHEN, A. M. (Ed.). **Food polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 287-340.

VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A.; PILNIK, W. Determination of the degree of methylation and acetylation of pectins by HPLC. **Food Hydrocolloids**, v. 1, p. 65-70, 1986.

VORAGEN, A.; COENEN, G.; VERHOEF, R.; SCHOLS, H. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 263-275, 2009.

VRIESMANN, L. C.; TEÓFILO, R. F.; PETKOWICZ, C. L. O. Extraction and characterization of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) with citric acid. **Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 1-9, 2012.

VRIESMANN, L. C.; TEÓFILO, R. F.; PETKOWICZ, C. L. O. Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1230-1236, 2011.

WANG, Y-T.; LIEN, L-L.; CHANG, Y-C.; WU, J. S-B. Pectin methyl esterase treatment on high-methoxy pectin for making fruit jam with reduced sugar

content. **Journal of food science and agriculture**, v. 93, n. 2, p. 382-388, 2013.

WESTERENG, B.; MICHAELSEN, T. E.; SAMUELSEN, A. B.; KNUTSEN, S. H. Effects of extraction conditions on the chemical structure and biological activity of white cabbage pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 32-42, 2008.

WILLATS, W. G. T.; KNOX, P.; MIKKELSEN, J. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 97-104, 2006.

WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Acetylation. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 2, p. 211, 1963a.

WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Reduction with sodium borohydride. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 2, p. 65, 1963b.

YANG, H.; CHEN, F.; AN, H.; LAI, S. Comparative studies on nanostructures of three kinds of pectins in two peach cultivars using atomic force microscopy. **Postharvest Biology and Technology**, v. 51, p. 391-398, 2009.

YAPO, B. M. Pectic substances: From simple pectic polysaccharides to complex pectins – A new hypothetical model. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 373-385, 2011.

YAPO, B. M. Pectin quantity, composition and physicochemical behaviour as influenced by the purification process. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1197-1202, 2009.

YAPO, B. M.; KOFFI, K. L. Yellow Passion Fruit Rinds A Potential Source of Low-Methoxyl Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 2738-2744, 2006.

YAPO, B. M.; LEROUGE, P.; THIBAUT, J-F.; RALET, M-C. Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 426-435, 2007a.

YAPO, B. M.; ROBERT, C.; ETIENNE, I.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. **Food Chemistry**, v. 100, n. 4, p. 1356-1364, 2007b.

YEOH, S.; SHI, J.; LANGRISH, T. A. G. Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. **Desalination**, v. 218, n. 1-3, p. 229-237, 2008.

YOO, S.-H.; LEE, B.-H.; SAVARY, B. J.; LEE, S.; LEE, H. G.; HOTCHKISS, A. T. Characteristics of enzymatically-deesterified pectin gels produced in the presence of monovalent ionic salts. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1926-1929, 2009a.

YOO, Y.-H.; LEE, S.; KIM, Y.; KIM, H.-O.; KIM, Y.-S.; YOO, S.-H. Functional characterization of the gels prepared with pectin methylesterase (PME)-treated pectins. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 45, n. 3, p. 226-230, 2009b.

ZAIDEL, D. N. A.; CHRONAKIS, I.; MEYER, A. S. Enzyme catalyzed oxidative gelation of sugar beet pectin: Kinetics and rheology. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 1, p. 130-140, 2012.

ZAIDEL, D. N. A.; CHRONAKIS, I.; MEYER, A. S. Stabilization of oil-in-water emulsions by enzyme catalyzed oxidative gelation of sugar beet pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 19-25, 2013.

ZYKWINSKA, A.; BOIFFARD, M.-H. L. N.; KONTKANEN, H.; BUCHERT, J.; THIBAUT, J.-F.; BONNIN, E. Extraction of green labeled pectins and pectic oligosaccharides from plant byproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 19, p. 8926-8935, 2008.

2 ARTIGOS

2.1 ARTIGO 1–Otimização da extração de pectina a partir da casca da manga (*Mangífera índica* L.)var. Ubá, por meio da aplicação da metodologia de superfície de respostas.

Resumo

O processamento agroindustrial da manga gera resíduos com potencial de aproveitamento. Este trabalho objetivou estudar a extração de pectina da farinha da casca da manga variedade Ubá utilizando diferentes agentes extratores, a fim de determinar condições ótimas de extração. Três agentes extratores foram avaliados (ácido clorídrico, ácido cítrico e ácido oxálico-oxalato de amônio, AOOA). Foi utilizado um Delineamento Composto Central (DCC) com três variáveis independentes (temperatura, tempo e pH ou concentração, dependendo do extrator), totalizando dezoito ensaios. As variáveis respostas de interesse foram rendimento de extração, grau de esterificação, viscosidade em meio aquoso e índice de escurecimento das pectinas. Dependendo do extrator e das condições empregadas, obteve-se um rendimento na faixa de 7,8 a 20,6 g.(100g)⁻¹ de farinha da casca (base seca) e DE na faixa 32,3 a 94,8 %. As pectinas extraídas com AOOA apresentaram maior capacidade espessante em comparação àquelas extraídas com os ácidos clorídrico e cítrico. Verificou-se que nas condições de maior rendimento, as pectinas foram mais degradadas (hidrólise da cadeia polimérica) e apresentaram menor capacidade espessante, devido às condições mais severas de extração, indicando que o rendimento não deve ser levado em consideração isoladamente. A partir dos modelos de regressão obtidos, foram determinadas condições adequadas de extração, levando-se em consideração conjuntamente o rendimento, grau de esterificação e capacidade espessante das pectinas: ácido clorídrico (85 °C, pH 2,5, 45 min), ácido cítrico (80 °C, 0,6 %, 60 min) e ácido oxálico-oxalato de amônio (0,25 % de oxalato de amônio, 80 °C, pH 4,6, 60 min). O estudo evidenciou que a casca da manga Ubá é uma fonte efetiva de pectina de alto grau de esterificação com bom potencial de utilização como espessante alimentar, além de representar uma

alternativa para a agregação de valor a este subproduto do processamento industrial de manga.

Palavras-chave: pectina, casca de manga, aproveitamento de resíduos agroindustriais, metodologia de superfície de respostas.

1. Introdução

A manga (*Mangífera indica* L.) é uma fruta tropical muito apreciada em virtude de suas características sensoriais e nutricionais, sendo frequentemente processada a produtos como polpas e néctares. A variedade Ubá é amplamente difundida na região sudeste do Brasil, especialmente no estado de Minas Gerais, e tem sido preferida pelas indústrias por apresentar características adequadas ao processamento, tais como fibras curtas, finas e macias, além de excelente rendimento de polpa (FARAONI et al., 2009; VIEIRA et al., 2009). O processamento industrial da manga gera resíduos, como suas cascas, que correspondem a 15 a 23 % (m/m) da matéria-prima processada (KOUBALA et al., 2008a; AJILA et al., 2010). Estes resíduos são frequentemente descartados na natureza sem qualquer tratamento ou utilizados na alimentação animal, apesar de alguns estudos realizados com cascas de outras variedades de manga já terem demonstrado que elas são fontes estratégicas de materiais de interesse tecnológico, como pectinas. (MAY, 1990; KRATCHNOVA et al., 1991; LARRAURI et al., 1996; BERARDINI et al., 2005; KOUBALA et al., 2008a; AJILA et al., 2013).

As pectinas são ingredientes alimentícios de alto valor funcional, sendo frequentemente utilizadas como agente gelificante, espessante e estabilizante em diversos tipos de produtos, como iogurtes, bebidas a base de frutas, geleias, doces, etc. (FISSORE et al., 2009; FUNAMI et al., 2011; LIANG et al., 2012; FISSORE et al., 2013; SANTOS et al., 2013). Quimicamente, trata-se de polissacarídeos de composição complexa, constituídas principalmente por uma cadeia linear de resíduos de ácido α -D-galacturônico (GalA) unidos por ligações glicosídicas (1→4), com parte dos quais metilados em C-6 ou acetilados nas posições O-2 e O-3. Além disso, as pectinas também apresentam açúcares neutros em sua estrutura, tais como ramnose, arabinose

e galactose (WESTERENG et al., 2008; CHRISTIAENS et al., 2011a,b; VRIESMANN et al., 2011; CANTERI et al., 2012; FISSORE et al., 2013). Dependendo do grau de metoxilação, as pectinas são usualmente classificadas como sendo de alto metoxil (HM) (mais de 50% dos resíduos de GalA metoxilados) ou de baixo metoxil (LM) (menos de 50% dos resíduos de GalA metoxilados). As primeiras gelificam somente em meio ácido e na presença de elevadas concentrações de açúcar. As pectinas LM gelificam na presença de cátions divalentes, geralmente Ca^{2+} , e não requerem a adição de açúcar para formar géis (YAPO et al., 2007b; FRAEYE et al., 2010; LIANG et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012; NAGHSHINEH et al., 2013).

As principais fontes de pectinas comerciais são as cascas de frutas cítricas e o bagaço de maçã (WILLATS et al., 2006; EMAGA et al., 2008; PINHEIRO et al., 2008; FISSORE et al., 2009; VRIESMANN et al., 2012). No entanto, devido à crescente demanda industrial por pectinas com propriedades tecnológicas diferenciadas, aliada à necessidade de valorizar resíduos gerados pelas indústrias processadoras, tem-se avaliado intensivamente nos últimos anos a utilização de fontes alternativas de pectinas. Como exemplos, tem-se a casca de maracujá (*Passiflora edulis* flavicarpa) (PINHEIRO et al., 2008; KULKARNI e VIJAYANAND, 2010), casca dos frutos do cacau (*Theobroma cacao* L.) (VRIESMANN et al., 2011; VRIESMANN et al., 2012), casca de banana (*Musa AAA*) (EMAGA et al., 2008; QIU et al., 2010), casca de manga (KOUBALA et al., 2008a) (*M. indica*) e cajá-manga (*Spondias cytherea*) (KOUBALA et al., 2008a; KOUBALA et al., 2008b; KOUBALA et al., 2009) e resíduo de sisal (*Agave sisalana* Perrine) (SANTOS et al., 2013). O aproveitamento de resíduos do processamento de frutas para a extração de pectina representa uma alternativa estratégica para agregar valor aos mesmos e, simultaneamente, minimizar o volume de material orgânico descartado, contribuindo assim para reduzir a poluição ambiental.

As pectinas são extraídas empregando-se agentes químicos, tais como ácidos, bases e compostos complexantes. Geralmente, em escala industrial, são utilizadas soluções de ácidos minerais diluídos a quente, como os ácidos nítrico, clorídrico, sulfúrico e fosfórico. De modo geral, são empregados os valores de pH entre 1,3 a 3,0, temperatura de 60 a 100 °C e tempo de 20 a 360 min (KOUBALA et al., 2008a,b; YAPO et al., 2009; QIU et al., 2010;

BAGHERIAN et al., 2011). No entanto, a utilização de agentes extratores menos agressivos, como certos ácidos orgânicos (principalmente ácido cítrico) e enzimas, tem sido cada vez mais investigada, por afetar menos a estrutura da pectina e constituírem processos menos agressivos de um ponto de vista ecológico (PINHEIRO et al., 2008; MIN et al., 2011; VRIESMANN et al., 2012; NAGHSHINEH et al. (2013). O rendimento de extração e as propriedades funcionais das pectinas são fortemente influenciados pelas condições de extração utilizadas, bem como pela origem botânica (KOUBALA et al., 2008a,b; KULKARNI e VIJAYANAND, 2010; LIANG et al., 2012; NAGHSHINEH et al., 2013).

Para a determinação das condições ótimas de extração de pectina, faz-se necessário avaliar simultaneamente o efeito de diferentes variáveis independentes sobre a resposta de interesse. A metodologia de superfície de respostas é muito útil para este fim, pois possibilita obter modelos de regressão empíricos que permitem descrever o sistema estudado, permitindo explorá-lo até sua otimização. Um planejamento experimental necessita ser construído para permitir a estimativa dos coeficientes do modelo aproximado. Neste sentido, os delineamentos compostos centrais (DCC) têm sido muito utilizados, pois apresenta a vantagem de reduzir o número de pontos experimentais e, ainda assim, permitir o ajustamento e testes de modelos de regressão (TEÓFILO e FERREIRA, 2006; PINHEIRO et al., 2008).

Na literatura são encontrados poucos estudos envolvendo avaliação da casca de algumas variedades de manga como fonte de pectinas (BERARDINI et al., 2005; KOUBALA et al., 2008a). Entretanto, em nenhum destes trabalhos a manga Ubá, uma cultivar amplamente explorada industrialmente na região sudeste do Brasil, foi objeto de estudo. Diante do exposto, neste estudo objetivou-se avaliar o potencial de utilização da casca da manga Ubá como fonte de pectina, empregando-se diferentes agentes extratores e condições de extração, por meio da utilização da metodologia de superfície de respostas.

2. Material e métodos

2.1 Obtenção do resíduo insolúvel em álcool a partir da casca de manga

A fonte de pectina utilizada neste estudo foi casca de manga (*Mangifera indica* L.) variedade Ubá. As frutas (aproximadamente 800 kg) foram adquiridas no mês de janeiro de 2011 em uma fazenda localizada no município de Visconde do Rio Branco (latitude 21°00'37"S e longitude 42°50'26"W), Minas Gerais, no estágio final de maturação (grau de maturação comercial).

Após sanitização e classificação, as frutas foram descascadas manualmente e, em seguida, branqueadas a 95 °C durante 5 minutos em tacho encamisado (modelo TODA 20 Groen MGF Co., EUA), para a inativação de enzimas endógenas. As cascas foram então secas em secador de bandejas com circulação forçada de ar (Polidryer, Brasil) a 60 °C até massa aproximadamente constante. Em seguida, o material seco foi triturado em moinho de facas Brabender (modelo WI, Duisburg, Alemanha), modelo WI, para a obtenção da farinha.

Para a obtenção do resíduo insolúvel em álcool (RIA), a farinha da casca de manga foi tratada quatro vezes com solução de etanol a 85% (soluto/solvente 1:3, m/v) a 70 °C por 20 minutos para a remoção de compostos solúveis em álcool, tais como açúcares, pigmentos e lipídeos (KOUBALA et al., 2008a). O RIA foi então seco em estufa a 50 °C (DE LEO, modelo A65E, Brasil) e congelado a -18 °C (Consul, modelo 260, São Paulo, Brasil) até posterior utilização.

2.2 Análises preliminares da farinha da casca de manga e do RIA

O teor de água foi determinado por gravimetria após secagem da amostra em estufa a 105 °C (IAL, 2004). O conteúdo de cinzas foi determinado por gravimetria após incineração completa em mufla a 550 °C (IAL, 2004). O teor de lipídios foi determinado em extrator intermitente de Soxhlet, utilizando éter de petróleo como solvente (IAL, 2004). O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl, utilizando um sistema digestor da BÜCHI

(Flawil, Suíça), modelo K-437, e destilador de nitrogênio BÜCHI, modelo B-324, e fator de multiplicação de 6,25 para a determinação de proteína (IAL, 2004). As concentrações de fibras solúveis e insolúveis foram determinadas pelo método enzimático-gravimétrico (AOAC, 1995). O teor de carboidratos, excluindo-se as fibras alimentares, foi quantificado por diferença em relação aos demais constituintes. Todas as análises foram realizadas em três repetições.

2.3 Planejamento experimental para a extração das pectinas e análise estatística

A fim de determinar condições ótimas de extração de pectinas a partir do RIA, os experimentos foram planejados segundo Delineamento Composto Central (DCC) com três variáveis independentes e os resultados analisados aplicando-se a metodologia de superfície de respostas, como descrito por Teófilo e Ferreira (2006). As variáveis independentes foram: pH ou concentração (dependendo do agente extrator), tempo e temperatura de extração. O planejamento completo consistiu de oito pontos fatoriais (níveis +1 e -1), seis axiais (níveis $+\alpha$ e $-\alpha$) e quatro repetições no ponto central (nível 0), conforme apresentado na Tabela 1. Estas condições foram estabelecidas com base em trabalhos prévios (KOUBALA et al., 2008a; PINHEIRO et al., 2008).

Tabela 1: Níveis codificados e valores reais para as variáveis empregadas para a extração de pectina da casca da manga Ubá no delineamento DCC.

Agente extrator	Variáveis	Níveis				
		- α^*	-1	0	+1	α^*
Ácido clorídrico	Tempo (min)	34,77	45	60	75	85,23
	Temperatura (°C)	63,18	70	80	90	96,82
	pH	1,16	1,5	2,0	2,5	2,84
AOOA	Tempo (min)	34,77	45	60	75	85,23
	Temperatura (°C)	63,18	70	80	90	96,82
	pH	3,66	4,0	4,5	5,0	5,34
Ácido cítrico	Tempo (min)	9,68	30	60	90	110,46
	Temperatura (°C)	63,18	70	80	90	96,82
	Concentração (%)	0,018	0,7	1,7	2,7	3,382

*Para três variáveis independentes: $\alpha = \pm 1,682$ (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

As variáveis respostas para o estudo de otimização foram: rendimento de extração, grau de esterificação, viscosidade e índice de escurecimento.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão, utilizando-se o programa estatístico SAS Institute[®], versão 9.2. Foi testado inicialmente o modelo de segunda ordem completo (Equação 1), tendo sido considerados somente os coeficientes significativos ($p < 0,22$) na análise de regressão. Entretanto, quando os coeficientes quadráticos e/ou de interação eram significativos, os correspondentes lineares foram mantidos no modelo, mesmo não sendo significativos ($p > 0,20$).

$$\begin{aligned}
y = & \beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 T + K\beta_3 pH + \beta_4 t^2 + \beta_5 T^2 + \beta_6 pH^2 + \beta_7 tT + \beta_8 tpH \\
& + \beta_9 TpH \\
& + e
\end{aligned}
\tag{1}$$

Em que: y é a resposta de interesse e os β_i 's ($i = 0, 1, 2, \dots, 9$) são parâmetros do modelo; t e T são, respectivamente, o tempo de extração e a temperatura do meio; e é o erro aleatório associado ao modelo. Nas extrações com ácido cítrico, utilizou-se a concentração do ácido (C) ao invés do pH.

2.4 Extração das pectinas

As extrações foram realizadas conforme descrito por Koubala et al. (2008a) com pequenas modificações. A pectina foi extraída pela mistura do RIA com a solução extratora (soluto/solvente 1:40, m/v), utilizando-se ácido clorídrico, cítrico ou AOOA em diferentes condições experimentais (Tabela 1), sob agitação constante em chapa aquecedora (modelo 752A/6, Fisatom, São Paulo, Brasil). A mistura quente foi filtrada através de tecido fino de poliéster e o filtrado refrigerado a 4 °C por 2 h. Em seguida, o extrato refrigerado foi centrifugado (Combi-514R, Hanil, Coreia do Sul) a 5000 xg durante 20 min e o sobrenadante adicionado de dois volumes de etanol (96 %) e mantido em repouso por uma hora, para permitir a precipitação das pectinas. As pectinas foram então lavadas duas a três vezes com etanol 70 %, etanol 96 % e acetona, respectivamente. O material obtido foi submetido à secagem em estufa (DE LEO, Bento Gonçalves, Brasil) a 50 °C até massa constante e, em seguida, armazenado em dessecador contendo pentóxido de fósforo à temperatura ambiente até posterior utilização.

2.5 Caracterização das pectinas

As pectinas extraídas com diferentes agentes extratores e condições experimentais (Tabela 1) foram caracterizadas quando aos seguintes

parâmetros: rendimento da extração, grau de esterificação, cor e viscosidade em solução aquosa.

Os rendimentos das extrações foram expressos em relação ao resíduo insolúvel em álcool (base seca).

Os graus de esterificação das pectinas foram determinados conforme descrito Pinheiro et al. (2008): pesou-se 0,2 g de pectina em béquer, umedecendo-a com etanol (95%). Em seguida, foram adicionados 20 mL de água purificada (Millipore - Elix 35, Bedford, MA, EUA) aquecida a 40 °C, mantendo a agitação por 2 horas, sendo posteriormente realizada a titulação com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, na presença de fenolftaleína, e o resultado foi anotado como titulação inicial (T_i). Em seguida, foram adicionados 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ à amostra neutralizada, mantendo sob agitação por 2 horas para a saponificação dos grupos carboxílicos esterificados do polímero. Após a saponificação, foram adicionados 10 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e o excesso foi titulado com NaOH 0,1 mol L⁻¹. O volume gasto nesta titulação final foi anotado como T_f e o grau de esterificação (DE) foi determinado utilizando-se a equação abaixo:

$$DE (\%) = \frac{T_f}{T_i + T_f} \times 100(2)$$

A avaliação instrumental da cor das pectinas foi realizada com base no sistema CIE L*a*b*, utilizando-se calorímetro de bancada (Minolta, Color Reader CR-10, Japão). A partir das coordenadas a*, b* e L* foram calculados os valores de índice de escurecimento por meio das Equações 3 e 4.

$$IE = \frac{[100(X - 0,31)]}{0,172} \quad (3)$$

Em que:

$$X = \frac{(a^* + 1,75.L)}{(5,645.L + a^* - 3,021.b^*)} \quad (4)$$

Para a determinação das viscosidades, as pectinas foram dissolvidas na concentração de 1% (m/v) em água purificada sob agitação magnética (overnight), à temperatura ambiente. O pH da solução foi então ajustado para 3,0, gotejando-se solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. As viscosidades

foram determinadas em reômetro de cilindros coaxiais tipo Searle, marca Brookfield, modelo R/S plus SST 2000 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, EUA), utilizando o sensor DG-DIN e à taxa de deformação de 100 s^{-1} . As análises foram realizadas à temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, controlada por banho termostático (Brookfield, modelo TC-502).

2.6 Estudo das correlações

As estimativas dos coeficientes de correlação de Pearson foram determinados utilizando-se o programa estatístico SAS Institute[®], versão 9.2. Os mesmos foram determinados para avaliar a significância das correlações entre as variáveis-resposta (rendimento de extração, grau de esterificação, viscosidade e índice de escurecimento das pectinas) durante a etapa de extração.

3. Resultados e discussão

Observou-se que os percentuais de polpa, caroço e casca na manga variedade Ubá foram de $58,4 \pm 3,8$, $17,9 \pm 2,0$ e $23,6 \pm 2,0$ (m/m), respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os verificados por Silva et al. (2009), os quais encontraram um percentual de 23,3 % (m/m) de casca na variedade Ubá. Tais resultados confirmam que a manga Ubá apresenta elevado teor de cascas quando comparado a outras variedades (SILVA et al., 2009). Além disso, estes valores mostram que seu processamento resulta numa grande geração de resíduos com potencial de aproveitamento para a extração de pectina.

3.1 Análises preliminares da farinha da casca de manga e do RIA

Na Tabela 2 está apresentada a composição centesimal (base seca) da farinha da casca de manga Ubá e do RIA, a partir do qual se procedeu à extração das pectinas.

Tabela 2: Valores médios e desvios padrão para teor de água, lipídios, proteínas, cinzas, fibra solúvel, fibra insolúvel e carboidratos (exceto fibras) para a farinha da casca da manga Ubá eo resíduo insolúvel em álcool (RIA) ($\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$), base seca, exceto para umidade.

Componente	Farinha	RIA
Água	$5,05 \pm 0,47$	$3,85 \pm 0,55$
Lipídios	$6,30 \pm 0,49$	$3,84 \pm 0,65$
Proteína	$6,11 \pm 0,79$	$9,95 \pm 1,72$
Cinzas	$1,85 \pm 0,11$	$2,42 \pm 0,23$
Fibra solúvel	$17,47 \pm 1,14$	$28,26 \pm 1,29$
Fibra insolúvel	$30,43 \pm 1,32$	$40,77 \pm 2,07$
Carboidratos (exceto fibras)	$37,85 \pm 1,38$	$14,76 \pm 2,79$

Como esperado, verificou-se que o RIA apresentou maior teor de fibras (solúvel e insolúvel), proteína e cinzas, e menor concentração de lipídios e carboidratos, quando comparado à farinha da casca. Isso se deve ao fato de que o tratamento com etanol promove a remoção de compostos solúveis em álcool, tais como pigmentos, lipídios e sacarose, concentrando as pectinas (EMAGA et al., 2008; FISSORE et al., 2010). Resultados semelhantes foram obtidos por KOUBALA et al. (2008) e Kratchanova et al. (1991) para casca de manga. Em adição, o teor de fibra solúvel observado na farinha da casca de manga Ubá (Tabela 2) sugere que este material é uma fonte potencial de pectina, que é um polissacarídeo amplamente encontrado na parede celular de vegetais superiores (CAFFALL e MOHNEN, 2009; CANTERI et al., 2012). A casca da manga Ubá apresentou conteúdo de fibra solúvel levemente menor que o verificado por Pinheiro et al. (2008) para a casca de maracujá (19,2 %, m/m, base seca). Esses autores também observaram concentrações menores de proteína (4,05 %, m/m) e lipídios (menor que 0,10 %, m/m) e maiores de cinzas (7,52 %, m/m) que os verificados para a casca de manga Ubá.

3.2 Otimização da extração de pectina

As condições experimentais utilizadas e os resultados obtidos encontram-se apresentados nas Tabelas 3 a 5, respectivamente para os agentes extratores ácido clorídrico, ácido cítrico e AOOA.

Os modelos ajustados a partir da análise de regressão para as variáveis respostas rendimento de extração, grau de esterificação, viscosidade (η) a 100 s^{-1} e índice de escurecimento são mostrados nas Tabelas 6 a 9. Estes resultados são discutidos nas seções subsequentes.

Tabela 3: Dados experimentais obtidos de rendimento, índice de escurecimento (IE), grau de esterificação (DE) e viscosidade (η) a 100 s^{-1} para pectina extraída da casca da manga Ubá utilizando ácido clorídrico em função do tempo, temperatura e pH.

Variáveis estudadas			Respostas			
t (min)	T (°C)	pH	Rendimento* (g.(100g) ⁻¹)	DE (%)	I.E.	η (mPa.s)**
45	70	2,50	18,80	83,74	65,12	45,85
60	80	2,00	26,18	81,57	87,59	6,89
60	80	2,00	28,75	79,07	108,10	15,82
60	80	1,16	30,47	64,24	123,79	1,58
60	80	2,84	20,87	86,24	46,66	26,12
60	97	2,00	32,13	78,10	116,01	6,86
60	63	2,00	20,73	80,40	67,07	16,69
45	70	1,50	26,75	74,40	103,25	26,76
75	70	1,50	28,81	70,02	112,14	13,91
60	80	2,00	28,67	75,89	91,37	6,69
35	80	2,00	29,55	80,26	86,40	18,38
75	90	2,50	29,09	83,00	84,45	18,24
45	90	2,50	28,48	81,35	60,55	15,35
85	80	2,00	30,97	76,23	118,94	5,81
45	90	1,50	31,37	62,18	131,42	33,58
75	70	2,50	19,41	83,36	56,89	27,95
60	80	2,00	28,28	78,57	86,50	10,85
75	90	1,50	32,14	65,46	139,23	20,75

*Rendimento expresso g.(100g)⁻¹ de resíduo insolúvel em álcool (base seca). **Viscosidade de uma solução de pectina a 1 % (m/v) e pH 3,0.

Tabela 4: Dados experimentais obtidos de rendimento, índice de escurecimento (IE), grau de esterificação (DE) e viscosidade (η) a 100 s^{-1} para pectina extraída da casca da manga Ubá utilizando ácido cítrico em função do tempo, temperatura e concentração.

Variáveis estudadas			Respostas			
t (min)	T (°C)	Conc. (% m/v)	Rendimento* (g.(100g) ⁻¹)	DE (%)	I.E.	η (mPa.s)**
90	90	0,70	30,62	67,26	154,88	15,29
9,5	80	1,70	21,93	40,88	207,22	25,05
60	80	3,38	29,95	32,33	178,48	26,49
60	97	1,70	38,65	44,87	129,58	10,61
60	63	1,70	22,42	55,43	257,19	37,61
30	70	0,70	19,44	63,64	101,04	37,46
60	80	1,70	29,33	47,53	209,59	22,69
110,5	80	1,70	34,57	46,30	216,11	11,03
30	90	0,70	25,30	67,54	147,13	32,25
90	90	2,70	40,45	44,15	210,79	8,33
60	80	1,70	27,38	47,42	146,81	22,61
30	70	2,70	25,43	38,17	141,27	28,52
60	80	1,70	26,49	46,30	189,38	26,38
60	80	1,70	28,09	47,13	221,01	23,90
30	90	2,70	34,93	42,95	191,05	27,62
90	70	0,70	20,37	73,41	196,70	40,41
90	70	2,70	23,37	52,84	274,16	32,27
60	80	0,018	13,91	94,79	143,40	5,26

*Rendimento expresso g.(100g)⁻¹ de resíduo insolúvel em álcool (base seca). **Viscosidade de uma solução de pectina a 1 % (m/v) e pH 3,0.

Tabela 5: Dados experimentais obtidos de rendimento, índice de escurecimento (IE), grau de esterificação (DE) e viscosidade (η) a 100 s^{-1} para pectina extraída da casca da manga Ubá utilizando ácido oxálico-oxalato de amônio em função do tempo, temperatura e pH.

Variáveis estudadas			Respostas			
t (min)	T (°C)	pH***	Rendimento* (g.(100g) ⁻¹)	DE (%)	I.E.	η (mPa.s)**
85	80	4,5	25,23	91,07	82,93	47,12
60	94	4,3	32,80	90,68	114,73	7,94
60	80	4,5	23,09	92,20	157,62	51,06
45	90	5,0	28,28	91,41	117,81	18,4
35	80	4,5	22,70	92,91	108,94	55,1
75	90	5,0	32,80	93,28	181,82	13,15
60	80	4,5	23,26	93,51	161,81	53,37
60	80	4,5	26,10	92,74	121,97	37,98
75	70	4,0	22,36	90,60	148,25	83,06
60	80	5,34	30,23	92,97	124,06	17,46
45	90	4,0	28,40	88,10	92,64	27,8
60	63	4,5	17,60	91,38	83,72	89,34
45	70	4,0	19,40	90,76	83,92	68,51
75	70	5,0	20,94	92,74	118,29	66,93
45	70	5,0	20,08	92,97	135,50	72,37
60	80	4,5	23,35	91,06	155,84	62,72
60	80	3,66	24,16	86,44	126,01	73,22
75	90	4,0	28,32	88,32	177,92	27,18

*Rendimento expresso $\text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$ de resíduo insolúvel em álcool. **Viscosidade de uma solução de pectina a 1 % (m/v) e pH 3,0. ***pH ajustado com ácido oxálico.

3.2.1 Rendimento de extração

Os modelos ajustados que representam a variação no rendimento de pectina a partir do RIA em função das diferentes condições de extração encontram-se apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Modelos ajustados para rendimento (\hat{y}) de pectina(g.(100g)⁻¹), em função do tempo (t), temperatura (T) e pH ou concentração (C), para os diferentes agentes extratores, e os respectivos coeficientes de determinação (R²).

Extrator	Modelo ajustado	R ²
Ácido clorídrico	$\hat{Y} = 9,79^{ns} - 0,33*t + 0,79*T - 13,00*pH + 0,00296*t^2 - 0,00631*T^2 - 3,62**pH^2 + 0,27***TpH$	0,980
Ácido cítrico	$\hat{Y} = 73,69* - 0,31*t - 1,57*T + 0,39^{ns}C + 0,00974*T^2 - 1,93**C^2 + 0,00479*tT + 0,126*TC$	0,954
AOOA	$\hat{Y} = 50,03* + 0,059*t + 0,439***T - 30,84*pH + 3,63*pH^2$	0,909

*Significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t. **Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste t. ***Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade pelo teste t. • Significativo a 22 % de probabilidade pelo teste t. ^{ns} Não significativo a 22% de probabilidade pelo teste t (p>0,22).

Observou-se que os rendimentos de extração foram afetados pelas diferentes condições de tempo, temperatura e pH (ácido clorídrico e AOOA) ou concentração (ácido cítrico) empregadas.

Para a extração com ácido clorídrico, observou-se que o rendimento variou de 18,80 a 32,14 g.(100g)⁻¹ de RIA(Tabela 3). O modelo obtido explicou 98% da variação das respostas em função das variáveis estudadas. Considerando o rendimento médio de resíduo insolúvel em álcool (RIA) a partir da farinha da casca (50,33%), os rendimentos de pectina a partir da farinha variaram de 9,58 a 16,38 g.(100g)⁻¹(base seca). A Figura 1 apresenta a

variação do rendimento em função das condições experimentais, fixando-se uma das variáveis no modelo obtido.

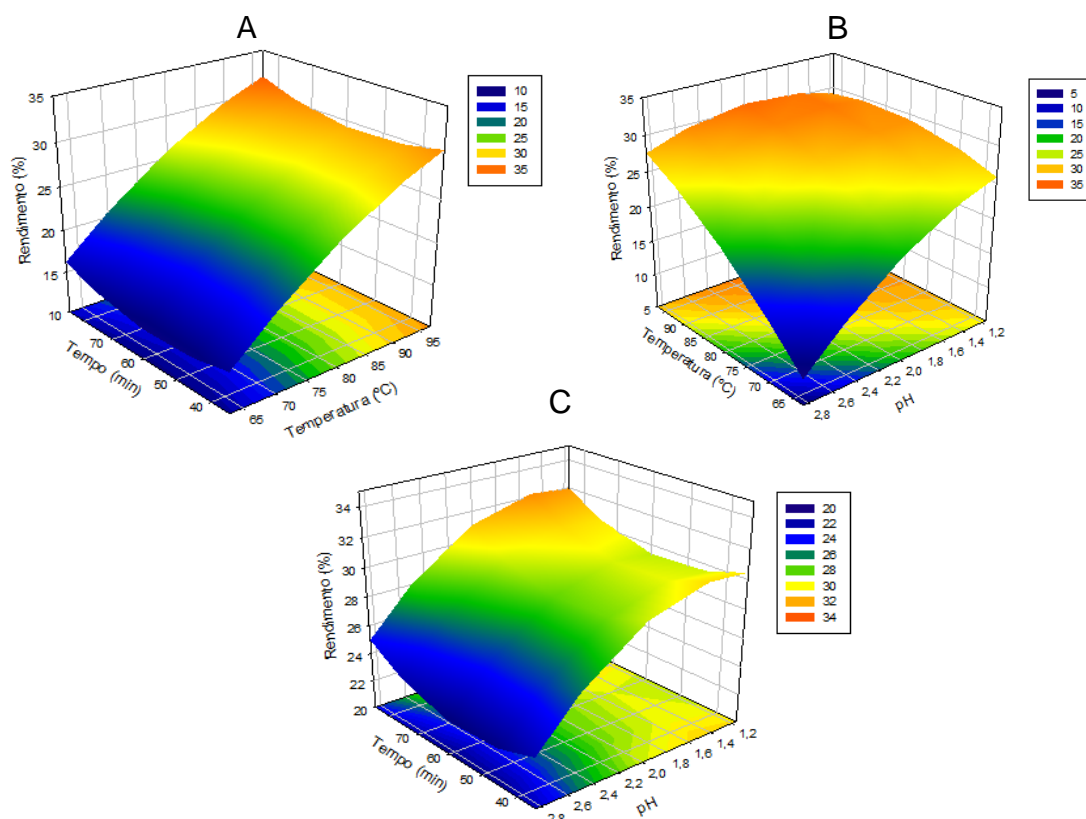


Figura 1:Variação de rendimento de pectina a partir do Resíduo Insolúvel em Álcool, utilizando ácido clorídrico, em função das diferentes condições de extração. A – pH 2,5; B – Tempo de 45 min e C – Temperatura de 85 °C.

Observou-se que os maiores rendimentos foram obtidos nas condições mais drásticas de extração, isto é, temperaturas elevadas e valores baixos de pH, conforme observado na Figura 1. Isso pode ser explicado pelo fato de estas condições promoverem um maior grau de hidrólise da protopectina, liberando maior quantidade de pectina solúvel. Esse comportamento também foi observado por Emaga et al. (2008) para a extração de pectina da casca de banana. Os rendimentos verificados neste trabalho foram semelhantes aos determinados por Koubala et al. (2008a), para a extração de pectina de casca de manga das variedades Améioreé e Mango com ácido clorídrico (pH 1,5, 85 °C e 60 min), os quais encontraram rendimentos, a partir da farinha (base seca), de 10,1 e 15,3 g.(100g)⁻¹, respectivamente. Resultados semelhantes também foram verificados por Kulkarni e Vijayanand (2010), para casca de

maracujá (7,48 a 14,80 g.(100g)⁻¹), utilizando ácido clorídrico (pH 1,0-2,5, temperatura de 98,7 °C e tempo de 60 min). Em trabalho realizado com raízes de chicória, utilizando ácido sulfúrico como agente extrator (pH 1,5-2,0, 80-94 °C, 1-4 h), Robert et al. (2006) encontraram rendimentos de 3,9 a 24,2 %. Menores rendimentos de extração foram verificados por Liang et al. (2012) em sementes de figo (6,07 %), (HCl, pH 1,5, 85 °C e 30 min). Os rendimentos observados neste estudo foram menores que os encontrados por Koubala et al. (2008a) em casca de limão (19,8 %, base seca), utilizando ácido clorídrico (pH 1,5, 85 °C e 60 min).

A Figura 2 apresenta a variação do rendimento em função das condições experimentais, utilizando ácido cítrico. Os rendimentos de pectina obtidos com este extrator, a partir do resíduo insolúvel, variaram de 13,91 a 40,45 g.(100g)⁻¹ de RIA (7,79 a 20,61 g.(100g)⁻¹ da farinha da casca, base seca). O modelo obtido explicou 95,4% da variação das respostas.

Observou-se que os rendimentos foram maiores para valores mais elevados de temperatura, tempo e concentração de ácido cítrico. No entanto, pode-se afirmar, dependendo da temperatura e do tempo de extração empregados, que a concentração de ácido cítrico em torno de 0,7 % (m/v) é suficiente para a obtenção de bons rendimentos de extração. Isso foi verificado, por exemplo, quando se empregou a temperatura de 90 °C e tempo de 90 min, obtendo-se o rendimento de 30,62 g.(100g)⁻¹ de RIA. Portanto, a utilização do ácido cítrico mostrou ser uma boa alternativa para a extração de pectina da casca da manga, tendo em vista que os ácidos orgânicos apresentam a vantagem sobre os ácidos minerais por degradarem menos a estrutura da pectina e por serem mais benéficos do ponto de vista ambiental e econômico (PINHEIRO et al., 2008; YAPO, 2009).

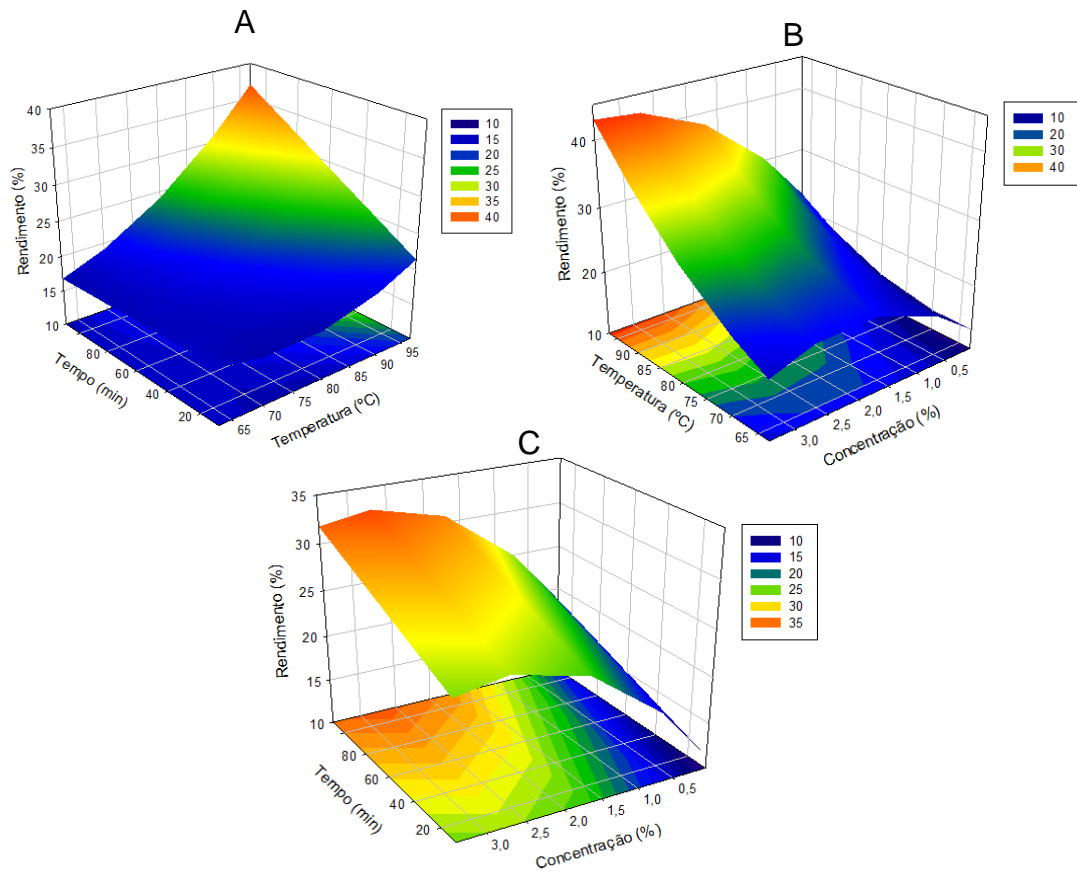


Figura 2: Variação de rendimento de pectina a partir do Resíduo Insolúvel em Álcool, utilizando ácido cítrico, em função das diferentes condições de extração. A – Concentração de 0,6 % (m/v); B – Tempo de 60 min e C – Temperatura de 80 °C.

Os rendimentos verificados neste estudo com a casca da manga Ubá foram maiores que os encontrados por outros autores, utilizando o ácido cítrico em diferentes resíduos agroindustriais. Por exemplo, Vriesmann et al. (2012) obtiveram rendimentos de 3,9 a 10,6 g.(100g)⁻¹ a partir da casca dos frutos do cacau. Yapo (2009) encontraram rendimentos de 2,8 e 5,1 g.(100g)⁻¹ na casca do maracujá amarelo. Em polpa de goiaba desidratada, Munhoz et al. (2010) obtiveram rendimentos na faixa de 7,83 a 13,66 g.(100g)⁻¹. Entretanto, rendimentos maiores (39 a 62 %, m/m), utilizando ácido cítrico (pH 1,2-2,6, 40-90 °C, 10-90 min), foram encontrados por Kliemann et al. (2009) a partir da casca de maracujá.

A variação do rendimento de pectina em função das condições experimentais, empregando-se ácido oxálico-oxalato de amônio (AOOA) como agente extrator, pode ser visualizada na Figura 3:

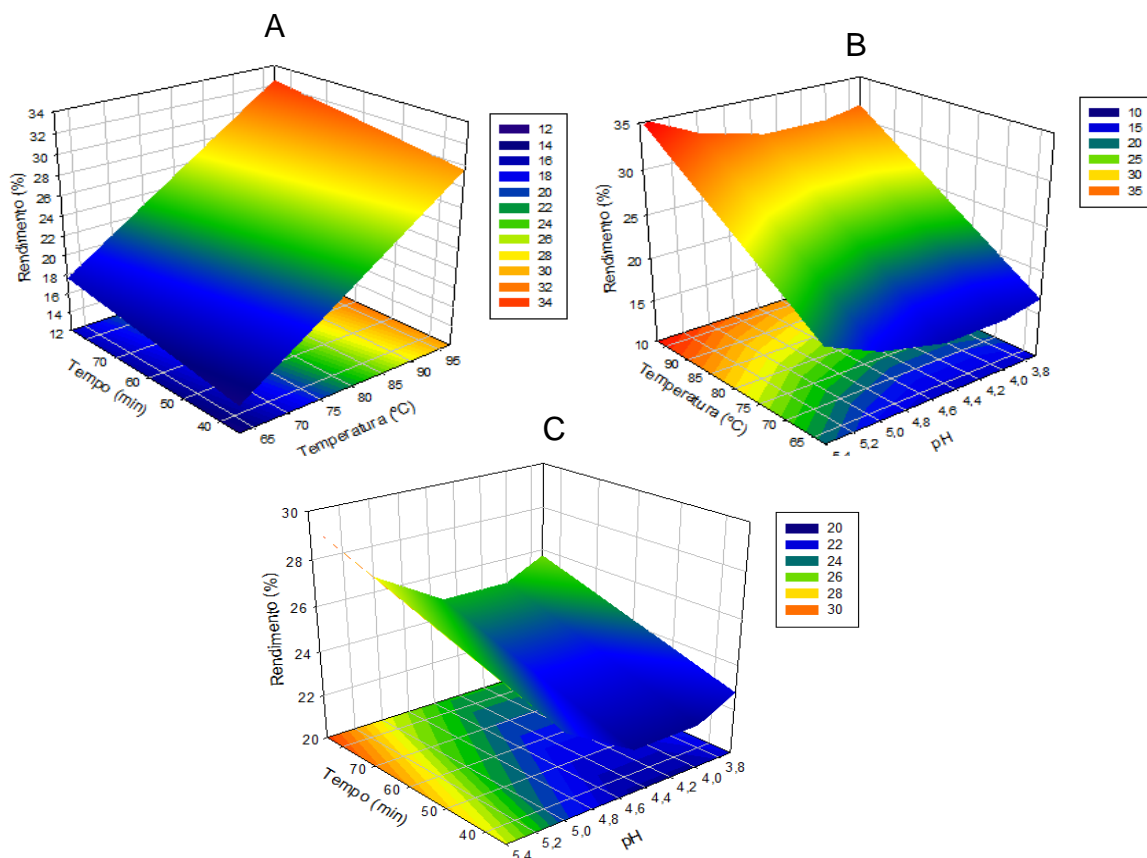


Figura 3: Variação de rendimento de pectina a partir do Resíduo Insolúvel em Álcool, utilizando ácido oxálico-oxalato de amônio AOOA, em função das diferentes condições de extração. A – pH de 4,6; B – Tempo de 60 min e C – Temperatura de 80 °C.

Para as extrações com AOOA, os rendimentos variaram de 17,60 a 32,80 g.(100g)⁻¹ do resíduo insolúvel (Tabela 5) (8,97-16,72 g.(100g)⁻¹ da farinha da casca, base seca). O modelo de regressão obtido para este extrator explicou 90,9% da variação das respostas. Verificou-se que os rendimentos aumentaram com a elevação da temperatura e do pH do meio, tal como pode ser observado na Figura 3. As condições de pH mais elevado (pH em torno de 5,0) favorecem a atividade complexante do oxalato de amônio, o que explica os maiores rendimentos observados nestas condições. Os rendimentos obtidos neste trabalho com AOOA em casca da manga Ubá foram semelhantes aos

verificados por Koubala et al. (2008a), os quais encontraram rendimentos de 11,6 e 18,5 g 100 g⁻¹ da casca (base seca), para extração de pectina de casca de manga das variedades Amélioreé e Mango, respectivamente (0,25 % de oxalato de amônio, pH 4,6, 85 °C e 60 min). Utilizando o modelo obtido a partir da análise de regressão e empregando-se as mesmas condições utilizadas por estes autores, o rendimento teórico para a casca da manga Ubá seria de 13,69 g.(100g)⁻¹ de casca (base seca). No entanto, este rendimento é menor que o encontrado em casca de limão (22,6 g 100 g⁻¹) (KOUBALA et al., 2008a,b). Em estudo realizado com bagaço de maçã e utilizando AOOA como agente extrator, Min et al. (2011) obtiveram rendimentos menores que os encontrados neste trabalho (7,7 %).

Comparando-se os três agentes extratores estudados, os maiores rendimentos foram obtidos com ácido cítrico em concentrações maiores que 1,70%. No entanto, a concentração de 0,7 % foi suficiente para a obtenção de rendimentos semelhantes aos máximos obtidos com ácido clorídrico e AOOA. Independentemente do agente extrator utilizado, observou-se que a casca da manga Ubá mostrou ser uma boa fonte de pectina. Assim, a utilização da casca da manga, a qual é usualmente descartada pelas indústrias como resíduo, para a obtenção deste polissacarídeo, pode ser considerada uma boa alternativa de agregação de valor, visto que as pectinas são ingredientes de alto valor comercial e de importância tecnológica.

3.2.2 Grau de esterificação

O grau de esterificação das pectinas tem grande influência nas suas propriedades tecnológicas, em especial nas propriedades gelificantes (YAPO et al., 2007a,b; FRAEYE et al., 2010; LIANG et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012). Na Tabela 7 são mostrados os modelos ajustados que representam a variação no grau de esterificação em função das variáveis estudadas. É importante ressaltar que o grau de esterificação determinado por titulometria não é necessariamente igual ao grau de metoxilação, visto que esta técnica não faz distinção entre os grupos metoxílicos e acetílicos do polímero. Sendo assim, os resultados obtidos fornecem apenas uma aproximação do grau de metoxilação, assumindo-se um baixo grau de acetilação das pectinas.

Tabela 7: Modelos ajustados para grau de esterificação (\hat{y}), em função do tempo (t), temperatura (T) e pH ou concentração (C), para os diferentes agentes extratores, e os respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Extrator	Modelo ajustado	R^2
Ácido clorídrico	$\hat{y} = 135,5^{***} - 0,68 \cdot t - 1,36 \cdot T + 10,75^{ns} pH - 6,17 \cdot pH^2 + 0,0081 \cdot tT + 0,35 \cdot T \cdot pH$	0,932
Ácido cítrico	$\hat{y} = 173,1 \cdot + 0,87 \cdot t - 2,61 \cdot T - 37,27^{***} C + 0,0189 \cdot T^2 + 6,68^{**} C^2 - 0,0098 \cdot tT$	0,941
AOOA	$\hat{y} = 14,43^{ns} + 0,17^{ns} T + 28,98 \cdot pH - 0,0038 \cdot T^2 - 3,61^{**} pH^2 + 0,086 \cdot T \cdot pH$	0,862

*Significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t. **Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste t. ***Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade pelo teste t. • Significativo a 22 % de probabilidade pelo teste t. ^{ns} Não significativo a 22% de probabilidade pelo teste t (p>0,22).

Para as pectinas extraídas com ácido clorídrico, o grau de esterificação (DE) variou de 62,2 % (90 °C, pH 1,50, 45 min) a 86,2 % (80 °C, pH 2,84, 60 min), o que caracteriza pectinas de alto grau de esterificação, independentemente das condições de extração empregadas (Tabela 4). No entanto, observou-se que os menores valores de DE foram obtidos nas condições de maior temperatura, menores valores de pH e tempos mais longos de extração. Tal comportamento deve-se ao fato de que estas condições de extração, mais severas, levarem a uma maior desesterificação das pectinas, conforme pode ser observado na Figura 4.

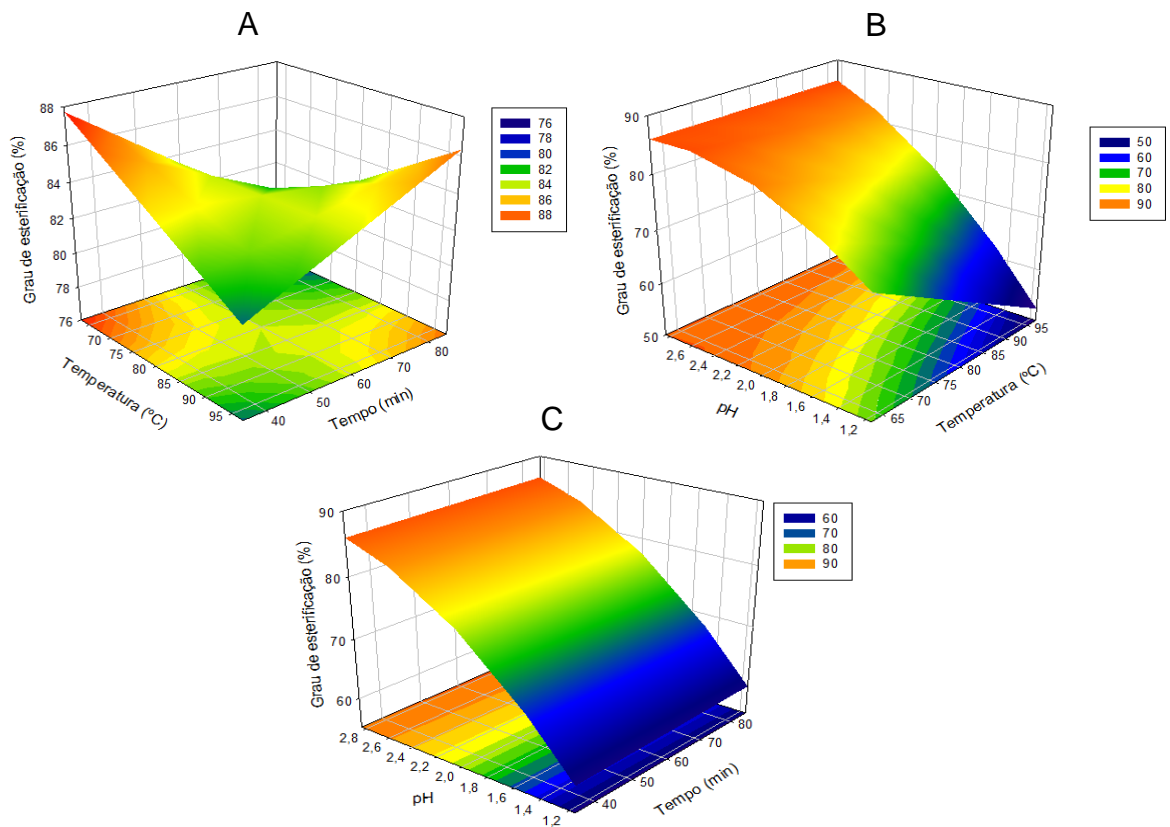


Figura 4: Variação do grau de esterificação das pectinas em função das diferentes condições de extração utilizando-se ácido clorídrico. A – pH 2,5; B – Tempo de 45 min e C – Temperatura de 85 °C.

Em trabalho realizado com pectinas extraídas da casca de manga das variedades Améliorée e Mango (85 °C, pH 1,5, 60 min), Koubala et al. (2008a) verificaram graus de metoxilação de 57 e 52 % e acetilação de 3 e 4 %, respectivamente. A partir do modelo obtido para a manga Ubá, o grau de esterificação da pectina nesta condição de extração (incluindo os grupos acetílicos) seria de 67,3%, portanto, próximo aos valores determinados por estes autores.

As pectinas extraídas com ácido cítrico foram as que apresentaram a maior variação no grau de esterificação (32,3 a 94,8%) (Tabela 4). O modelo de regressão obtido para DE utilizando este agente extrator explicou 94,1% da variação das respostas.

Observou-se que a concentração do ácido teve grande influência no grau de esterificação das pectinas, de modo que é possível extrair pectinas da

casca de manga com diferentes capacidades gelificantes ou espessantes, dependendo da concentração de ácido cítrico. Por exemplo, altas concentrações de ácido cítrico proporcionaram a obtenção de pectinas de baixo grau de esterificação (Figura 5).

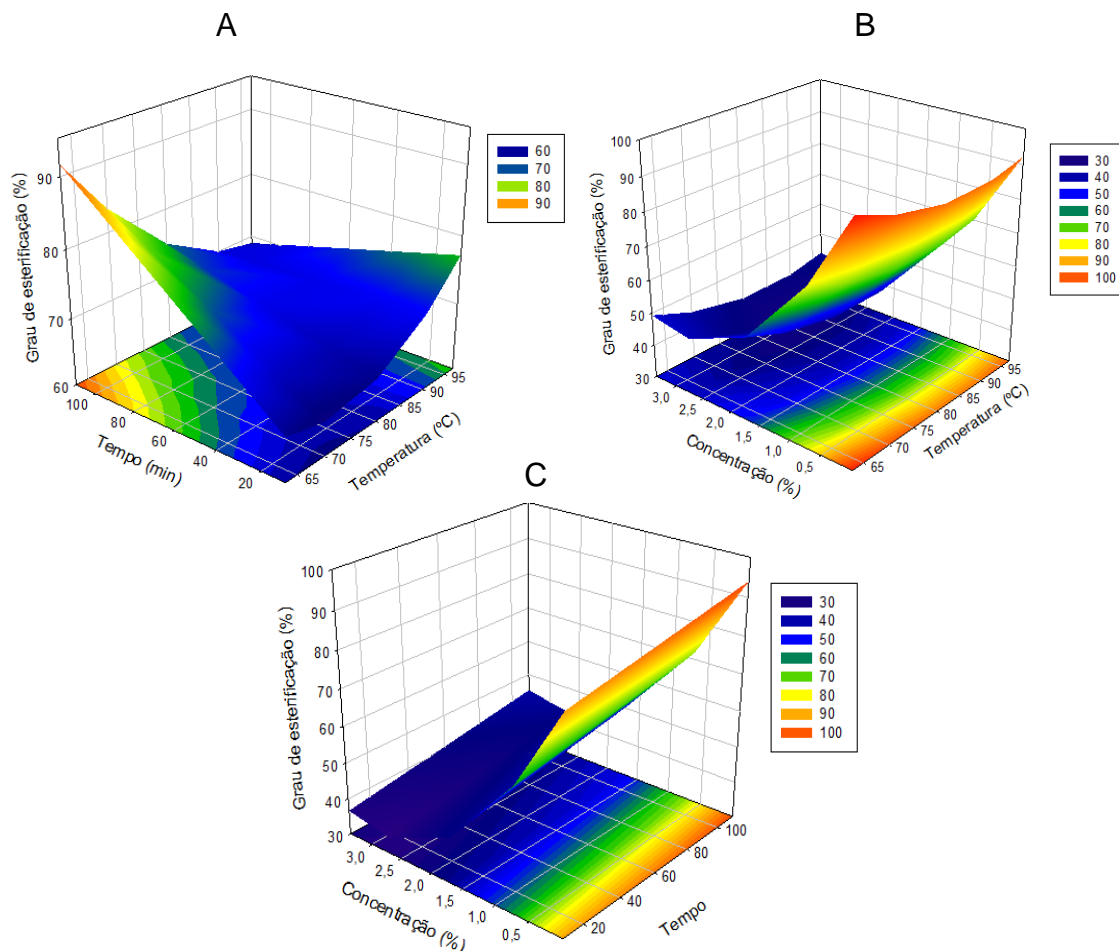


Figura 5: Variação do grau de esterificação das pectinas em função das diferentes condições de extração utilizando-se ácido cítrico. A – Concentração de 0,6 % (m/v); B – Tempo de 60 min e C – Temperatura de 80 °C.

Resultados semelhantes aos verificados neste estudo foram obtidos por Pinheiro et al. (2008), para pectinas extraídas da casca de maracujá utilizando-se ácido cítrico como extrator. Portanto, a utilização do ácido cítrico mostra ser uma alternativa interessante para a produção de pectinas de baixo grau de esterificação, tendo em vista que a desesterificação química empregada industrialmente, realizada em meio ácido ou básico, é frequentemente acompanhada pela despolimerização do polímero, via mecanismo de β -

eliminação (pH neutro a alcalino) ou hidrólise (pH ácido), reduzindo a capacidade gelificante da pectina (FRAYE et al., 2010). Em estudo realizado com pectinas extraídas da casca de tangerina, Kurita et al. (2008) verificaram que o tratamento prévio com ácido cítrico permitiu a obtenção de pectinas de baixo grau de esterificação (8,4%), sem redução da massa molar, quando comparada a pectina não tratada (grau de metoxilação de 65,1%).

Para as extrações realizadas com ácido oxálico-oxalato de amônio (AOOA), foram obtidas pectinas de alto grau de esterificação (> 86,4%), independentemente da condição de extração empregada (Tabela 4). Além disso, o AOOA foi o agente extrator que proporcionou os maiores valores de DE. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os determinados por Koubala et al. (2008a), os quais verificaram que as pectinas extraídas da casca de manga cv. Améliorée e Mango com AOOA apresentaram maiores graus de metoxilação (86 e 64%, respectivamente), quando comparadas com aquelas extraídas com ácido clorídrico (57 e 52%). O maior grau de esterificação pode ser atribuído ao fato de que as extrações com AOOA são realizadas em condições mais brandas que os ácido cítrico e clorídrico, com valores de pH mais elevados, proporcionando menor desesterificação dos grupos carboxílicos metoxilados durante a operação de extração.

3.2.3 Viscosidade

A determinação da viscosidade de uma solução de pectina é uma forma de avaliar sua capacidade de atuar como agente espessante, a qual é influenciada por uma série de fatores, como a massa molar, presença de cadeias laterais, teor de ácido galacturônico, dentre outros (KIM e WICKER, 2009; GUO et al., 2012). Os modelos ajustados que representam a variação na viscosidade de soluções de pectina em função das diferentes condições experimentais são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Modelos ajustados para a viscosidade a $100 \text{ s}^{-1}(\hat{y})$ de soluções de pectina na concentração de 1,0 % (m/v) e pH 3,0, em função do tempo (t), temperatura (T) e pH ou concentração (C), para os diferentes agentes extratores, e os respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Extrator	Modelo ajustado	R^2
Ácido clorídrico	$\hat{y} = 148,56^{ns} - 2,19 \cdot t - 2,75^{ns} T + 50,41^{ns} pH + 0,016 \cdot t^2 + 0,032 \cdot T^2 + 16,30 \cdot pH^2 - 1,35 \cdot T \cdot pH$	0,627
Ácido cítrico	$\hat{y} = 4,65^{ns} + 1,30 \cdot t + 0,34^{ns} T - 0,0179 \cdot t \cdot T$	0,640
AOOA	$\hat{y} = 340,48^{***} - 2,61^{***} T - 18,55^{**} pH$	0,896

*Significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t. **Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste t. ***Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade pelo teste t. ^{ns} Significativo a 22 % de probabilidade pelo teste t. ^{ns} Não significativo a 22% de probabilidade pelo teste t ($p > 0,22$).

A viscosidade das soluções de pectina extraída com ácido clorídrico variou de 1,58 mPa.s (80°C, pH 1,16, 60 min) a 45,85 mPa.s (70 °C, pH 2,50, 45 min), demonstrando que as condições de extração têm influência direta sobre as propriedades espessantes do polímero. Observou-se que as pectinas tendem a apresentar melhor capacidade espessante quando extraídas a temperaturas mais baixas, em meios menos ácidos, e por tempos mais curtos. Tal comportamento deve-se ao maior grau de hidrólise da cadeia de ácido poligalacturônico (despolimerização) nas condições mais drásticas de extração, obtendo-se polímeros de menor massa molar e, por conseguinte, menor capacidade de desenvolver viscosidade no meio. Sabe-se que a capacidade espessante das pectinas está diretamente relacionada com sua estrutura, principalmente a massa molar. Em geral, pectinas com maiores valores de massas molares médias e cadeias lineares tendem a interagir mais com a água, ocupando um maior volume hidrodinâmico em solução e, portanto, resultando em maior viscosidade intrínseca do meio (YAPO e KOFFI, 2006; KOUBALA et al., 2009; PANCHEV et al., 2010; SENGKHAMPARN et al., 2010; CANTERI et al., 2012; EINHORN-STOLL et al., 2012). Isso foi verificado por Koubala et al. (2009), os quais observaram correlação significativa ($p < 0,05$) entre a

viscosidade da solução e a massa molar de pectinas extraídas da casca de manga.

Verificou-se também que as pectinas extraídas com menor rendimento, utilizando ácido clorídrico, foram as que apresentaram maior capacidade espessante (Tabela 3). Por exemplo, na extração realizada com pH 1,16, temperatura de 80 °C, durante 60 min, obteve-se um rendimento de 30,47%, mas a menor viscosidade entre todos os tratamentos (1,58 mPa.s). É provável que essa condição de extração ocasionou uma hidrólise excessiva na estrutura da pectina e da parede celular como um todo, produzindo compostos de menor massa molar e de origem não péctica, como amido e proteína, resultando em um falso rendimento. Portanto, o rendimento não é um parâmetro que deve ser considerado isoladamente para a determinação de uma condição ótima de extração. Outro indicativo de impureza é o elevado índice de escurecimento observado nas pectinas extraídas com ácido clorídrico nas condições mais severas de extração, como será discutido posteriormente (Figura 6).

Para as extrações realizadas com ácido cítrico, observou-se variação na viscosidade de 5,26 mPa.s (0,018%, 80 °C, 60 min) a 40,41 mPa.s (0,7%, 70 °C, 90 min). O modelo explicou apenas 64% da variação das respostas obtidas. Não foram observados efeitos significativos da concentração de ácido cítrico sobre a viscosidade ($p > 0,22$). No entanto, observou-se que aumentos no tempo e na temperatura de extração resultaram em uma menor capacidade espessantes das pectinas, o que pode ser atribuído ao maior grau de hidrólise na cadeia polimérica nestas condições.

As pectinas extraídas com AOOA foram as que proporcionaram as maiores viscosidades, com variação de 7,94 mPa.s (94 °C, pH 4,3, 85 °C) a 89,34 mPa.s (63 °C, pH 4,5, 60 min). A partir do modelo obtido ($R^2 = 0,896$), observou-se que a capacidade espessante das pectinas diminuiu quando foram empregadas condições de maior temperatura e pH da solução extratora. De modo semelhante ao verificado com o grau de esterificação, a maior capacidade espessantes das pectinas extraídas com AOOA deve-se, provavelmente, às condições menos severas de extração empregadas com este agente extrator (condições menos ácidas). Em estudo com pectinas extraídas da casca de manga, Koubala et al. (2008a) também verificaram que

as pectinas extraídas com AOOA apresentaram maior viscosidade que aquelas extraídas com ácido clorídrico.

3.2.4 Índice de escurecimento

Os modelos ajustados para o índice de escurecimento encontram-se apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Modelos ajustados para o índice de escurecimento (\hat{y}) das pectinas em função do tempo (t), temperatura (T) e pH ou concentração (C), para os diferentes agentes extratores, e os respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Extrator	Modelo ajustado	R^2
Ácido clorídrico	$\hat{y} = 134,1^{ns} - 3,83 \cdot t - 1,23^{ns} T + 13,44^{ns} pH + 0,018 \cdot t^2 + 0,026 \cdot tT - 0,81 \cdot T pH$	0,938
Ácido cítrico	$\hat{y} = -190,1^{ns} + 7,36 \cdot t + 3,38 \cdot T + 67,18 \cdot C - 13,80 \cdot C^2 - 0,0838 \cdot tT$	0,634
AOOA	$\hat{y} = -921,9^{ns} + 8,06^{ns} t + 12,35^{ns} T + 111,0 \cdot pH - 0,053 \cdot t^2 - 0,10 \cdot T^2 + 0,085 \cdot tT - 1,71 \cdot t pH$	0,529

*Significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t. **Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste t. ***Significativo ao nível de 0,1% de probabilidade pelo teste t. • Significativo a 22 % de probabilidade pelo teste t. ^{ns} Não significativo a 22% de probabilidade pelo teste t ($p > 0,22$).

Verificou-se que o modelo obtido para ácido clorídrico explicou 93,8% da variação das respostas. No entanto, para as extrações realizadas com ácido cítrico e AOOA, os modelos obtidos para o índice de escurecimento explicaram apenas 63,4 e 52,9% desta variação, apresentando pouca importância prática (Tabela 9).

O índice de escurecimento foi utilizado neste estudo como um indicativo de impureza das pectinas, principalmente para as extrações realizadas com

ácido clorídrico, visto que nas condições mais severas, utilizando este extrator, as pectinas mostraram-se muito mais escurecidas (Figura 6).

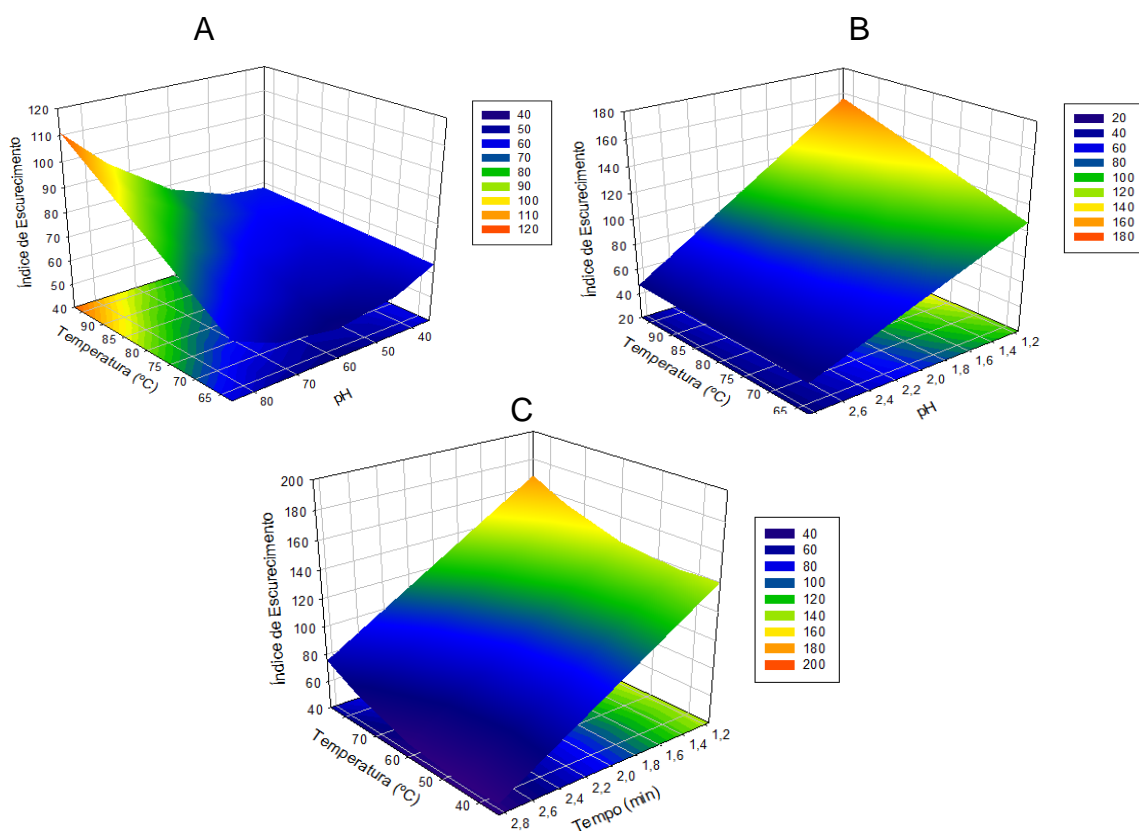


Figura 6: Variação do índice de escurecimento das pectinas em função das diferentes condições de extração utilizando-se ácido clorídrico. A – pH 2,5; B – Tempo de 45 min e C – Temperatura de 85 °C.

Por exemplo, na condição de mínima viscosidade (1,58 mPa.s) (80 °C, pH 1,16, 60 min), observou-se um índice de escurecimento de 123,8 no material extraído e um rendimento 62% maior que o obtido na condição de maior capacidade espessante (45,85 mPa.s) (70 °C, pH 2,5, 45 min), cujo índice de escurecimento foi de 68,9. Portanto, uma condição muito severa de extração leva a uma hidrólise excessiva da parede celular, ocasionando a extração de materiais de natureza não pectica, além de causar maior degradação na estrutura da pectina. Assim, tendo em vista a praticidade de determinação das coordenadas de cor, a utilização do índice de escurecimento como indicador de pureza mostra ser uma alternativa interessante, principalmente quando se emprega ácidos minerais fortes, como é o caso do ácido clorídrico.

3.2.5 Correlações de Pearson entre as variáveis respostas

Com o objetivo de avaliar as correlações entre as variáveis respostas estudadas na etapa de otimização, foram determinados os coeficientes de correlação de Pearson, os quais são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Estimativas dos coeficientes de correlação de Pearson entre as variáveis respostas rendimento, grau de esterificação (DE), viscosidade e índice de escurecimento (I.E) das pectinas.

Extrator	Resposta	Rendimento	DE (%)	Viscosidade	I.E
Ácido clorídrico	Rendimento	1,00	-0,63**	-0,55**	0,80***
	DE (%)		1,00	0,15 ^{ns}	-0,85***
	Viscosidade			1,00	-0,31 ^{ns}
	I.E				1,00
Ácido cítrico	Rendimento	1,00	-0,61**	-0,45*	0,077 ^{ns}
	DE (%)		1,00	-0,041 ^{ns}	-0,25 ^{ns}
	Viscosidade			1,00	0,16 ^{ns}
	I.E				1,00
AOOA	Rendimento	1,00	-0,095 ^{ns}	-0,94***	0,30 ^{ns}
	DE (%)		1,00	-0,059 ^{ns}	0,14 ^{ns}
	Viscosidade			1,00	-0,20 ^{ns}
	I.E				1,00

*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t. **Significativo a 1% de probabilidade pelo teste t. ***Significativo a 0,1% de probabilidade pelo teste t. ^{ns} Não significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste t.

Observou-se forte correlação negativa ($p < 0,01$) entre o rendimento e o grau de esterificação para as pectinas extraídas com ácido clorídrico e ácido cítrico, não sendo verificada significância ($p > 0,05$) para as pectinas extraídas com AOOA. De modo semelhante, verificou-se correlação negativa significativa ($p < 0,05$) entre o rendimento e a capacidade espessante (em termos de viscosidade desenvolvida em solução aquosa) para todos os agentes extratores, tendo sido a maior correlação verificada para as extrações com

AOOA ($p < 0,001$). Em outras palavras, com o aumento do rendimento de extração, verificou-se uma redução no grau de esterificação (exceto para o AOOA) e na capacidade espessante das pectinas para todos os agentes extratores estudados. Além disso, verificou-se que o índice de escurecimento é um parâmetro importante para as pectinas extraídas com ácido clorídrico, observando correlação positiva significativa ($p < 0,001$) com o rendimento e negativa ($p < 0,001$) com o grau de esterificação. Para as pectinas extraídas com ácido cítrico e AOOA, não foram observadas correlações significativas ($p > 0,05$) com o índice de escurecimento, sendo, portanto, de pouca importância prática quando se utiliza estes agentes extratores. Não foram observadas correlações significativas entre o grau de esterificação e a viscosidade ($p > 0,05$) para nenhum dos agentes extratores. Tem sido relatado na literatura que o grau de esterificação pode influenciar a capacidade espessante das pectinas (MIN et al., 2011; CHRISTIAENS et al., 2012a,b), mas isso não foi verificado no presente trabalho. Estes resultados estão de acordo com os observados por Koubala et al. (2009), que também não encontraram correlação significativa ($p > 0,05$) entre a viscosidade a 100 s^{-1} de soluções de pectina extraídas da casca de manga e o grau de metoxilação. Por outro lado, eles verificaram correlação positiva entre a viscosidade e a massa molar ($p < 0,05$). Portanto, a forte correlação negativa entre o rendimento e a viscosidade, verificada neste estudo para todos os extratores, pode estar relacionada com a massa molar das pectinas extraídas. É provável que nas condições de maior rendimento tenha havido maior despolimerização das pectinas, resultando em cadeias mais curtas e, por conseguinte, menor capacidade espessante. Com efeito, a massa molar das pectinas é um dos principais fatores que influenciam sua capacidade espessante (CANTERI et al., 2012; KOUBALA et al., 2008a,b; KIM e WICKER, 2009; GUO et al., 2012; PANCHEV et al., 2010).

3.2.6 Condições ótimas de extração

A partir dos modelos ajustados (Tabelas 6 a 9), não foi possível obter uma condição ótima de extração, ou seja, uma combinação de tempo, temperatura e pH ou concentração que proporcionasse um rendimento máximo. Isso é típico de quando as derivadas segundas para cada fator estudado são negativas, caracterizando-se, assim, um ponto de máximo. Por outro lado, foram verificados pontos de sela ou de mínimo, os quais não eram de interesse. Além disso, como discutido anteriormente, verificou-se que o rendimento não é um parâmetro que deve ser considerado isoladamente, como critério de escolha de uma condição de extração de pectina a partir da casca da manga Ubá.

Com os modelos de regressão, foram realizadas simulações de modo a obter uma determinada condição de extração em que se conciliava um bom rendimento e grau de esterificação elevado, associados a uma boa capacidade espessante da pectina (capacidade de aumentar a viscosidade em solução) e baixo índice de escurecimento (para as pectinas extraídas com ácido clorídrico). As condições determinadas para os diferentes agentes extratores estudados, juntamente com os valores de rendimento, grau de esterificação e viscosidade estimados nestas condições, encontram-se apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Condições escolhidas para as extrações de pectina com ácido clorídrico, ácido cítrico e AOOA, e valores de rendimento, grau de esterificação e viscosidade estimados nestas condições.

Agente extrator	Condição escolhida	Valores estimados		
		Rendimento* (g.(100g) ⁻¹)	DE (%)	η (mPa.s)**
Ác. clorídrico	85 °C, pH 2,5, 45 min	25,61	83,50	21,37
Ác. cítrico	80 °C, 0,6 %, 60 min	20,40	70,56	24,08
AOOA	80 °C, 0,25 % (m/v) de oxalato de amônio, pH 4,6 (utilizando ácido oxálico), 60 min	23,61	92,62	46,00

*Rendimento expresso g.(100g)⁻¹ de resíduo insolúvel em álcool (base seca). **Viscosidade de uma solução de pectina a 1 % (m/v) e pH 3,0.

Portanto, nestas condições, o maior rendimento seria obtido com ácido clorídrico (25,6 g.(100g)⁻¹), seguido pelo AOOA (23,6 g.(100g)⁻¹) e ácido cítrico (20,4 g.(100g)⁻¹). Considerando os rendimentos obtidos a partir da farinha da casca da manga, estes valores correspondem a 12,8, 11,8 e 10,2 g.(100g)⁻¹, respectivamente. Estes rendimentos são semelhantes aos encontrados por outros autores em diferentes resíduos agroindustriais como, por exemplo, casca de maracujá (*Passiflora edulis* flavicarpa) (KULKARNI e VIJAYANAND, 2010), casca de manga (*M. indica*) cv. Amélioreé e Mango (KOUBALA et al., 2008a) e casca dos frutos do cacau (*Theobroma cacao* L.) (VRIESMANN et al., 2012).

Todas as pectinas extraídas com as condições apresentadas na Tabela 11, independentemente do agente extrator empregado, são de alto grau de esterificação (DE > 70 %). Com relação à capacidade espessante, esta seria maior para a pectina extraída com AOOA (aproximadamente o dobro daquela que seria obtida para as pectinas extraídas com os ácidos cítrico e clorídrico), possivelmente em razão das condições mais brandas de extração empregadas com AOOA, o que contribui para a obtenção de pectinas de maior massa molar.

4 Conclusão

Verificou-se que a casca da manga Ubá é uma fonte potencial de pectina de alto grau de esterificação e com funcionalidade tecnológica espessante.

Foi possível obter pectinas com boa capacidade espessante e rendimentos acima de 10 % (m/m) de casca seca, para todos os extratores avaliados. Tanto o agente extrator quanto os parâmetros de processo de extração (tempo de extração, temperatura e pH/concentração do agente extrator) influenciaram significativamente no rendimento e nas propriedades físicas das pectinas extraídas.

Observou-se que nas condições de extração que propiciam maior rendimento, as pectinas foram mais degradadas e apresentaram menor capacidade espessante. Verificou-se também que esta característica foi mais pronunciada nas pectinas extraídas com AOOA.

As condições de extração adequadas para os diferentes agentes extratores foram determinadas levando-se em consideração conjuntamente o rendimento, grau de esterificação e capacidade espessante das pectinas extraídas. Estas condições foram as seguintes: ácido clorídrico (85 °C, pH 2,5, 45 min), ácido cítrico (80 °C, 0,6 %, 60 min) e AOOA (0,25 % de oxalato de amônio, 80 °C, pH 4,6, utilizando ácido oxálico, e 60 min).

5 Referências bibliográficas

AJILA, C. M.; NAIDU, K. A.; BHAT, S. G.; RAO, U. J. S. P. Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract. **Food Chemistry**, v. 105, p. 982-988, 2007.

BAGHERIAN, H.; ASHTIANI, F. Z.; FOULADITAJAR, A.; MOHTASHAMY, M. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, n. 11-12, p. 1237-1243, 2011.

BERARDINI, N.; FEZER, R.; CONRAD, J.; BEIFUS, U.; CARLE, R.; SCHIEBER, A. Screening of Mango (*Mangifera indica* L.) Cultivars for Their Contents of Flavonol O- and Xanthone C-Glycosides, Anthocyanins, and Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1563-1570, 2005.

CAFFALL, K. H.; MOHNEN, D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 14, p. 879-1900, 2009.

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; CHAULA, D.; MOELANTS, K.; DAVID, C. C.; HOFKENS, J.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. In situ pectin engineering as a tool to tailor the consistency and syneresis of carrot purée. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 146-155, 2012a.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; HOUBEN, K.; CHAULA, D.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Unravelling process-induced pectin changes in the tomato cell wall: An integrated approach. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1534-1543, 2012b.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; HOUBEN, K.; FRAEYE, I.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Towards a better understanding of the pectin structure–function relationship in broccoli during processing: Part I -

macroscopic and molecular analyses. **Food Research International**, v. 44, p. 1604-1612, 2011a.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; VANDEVENNE, E.; JOLIE, R. VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Towards a better understanding of the pectin structure–function relationship in broccoli during processing: Part II - Analyses with anti-pectin antibodies. **Food Research International**, v. 44, p. 2896-2906, 2011b.

EINHORN-STOLL, U.; HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Influence of pectin modification on water binding properties. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 494-502, 2012.

EMAGA, T. H.; RONKART, S. N.; ROBERT, C.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Characterisation of pectins extracted from banana peels (*Musa AAA*) under different conditions using an experimental design. **Food Chemistry**, v. 108, p. 463-471, 2008.

FARAONI, A. S.; RAMOS, A. M.; STRINGHETA, P. C. Caracterização da manga orgânica cultivar Ubá. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.11, n.1, p. 9-14, 2009.

FISSORE, E. N.; PONCE, N. M.; WIDER, E. A.; STORTZ, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; ROJAS, A. M. Commercial cell wall hydrolytic enzymes for producing pectin-enriched products from butternut (*Cucurbita moschata*, Duchesne ex Poiret). **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 3, p. 293-301, 2009.

FISSORE, E. N.; ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N.; WILLIAMS, P. A. Butternut and beetroot pectins: Characterization and functional properties. **Food Hydrocolloids**, v. 31, p. 172-182, 2013.

FRAEYE, I.; DUVETTER, T.; DOUNGLA, E.; VAN LOEY, A.; HENDRICKX, M. Fine-tuning the properties of pectinecalcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 5, p. 219-228, 2010.

FUNAMI, T.; NAKAUMA, M.; ISHIHARA, S.; TANAKA, R.; INOUE, T.; PHILLIPS, G. O. Structural modifications of sugar beet pectin and the relationship of structure to functionality. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 221-229, 2011.

GUO, X.; HAN, D.; XI, H.; RAO, L.; LIAO, X.; HU, X.; WU, J. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 441-448, 2012.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ – IAL. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1. Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4^a ed., São Paulo, 2004. 1004p.

KIM, Y.; WICKER, L. Valencia PME isozymes create charge modified pectins with distinct calcium sensitivity and rheological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 957-963, 2009.

KLIEMANN, E.; SIMAS, K. N.; AMANTE, E. R.; PRUDÊNCIO, E. S.; TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; AMBONI, R. D. M. C. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 476-483, 2009.

KOUBALA, B. B.; KANSCI, G.; GARNIER, C.; MBOME, I. L.; DURAND, S.; THIBAUT, J-F.; RALET, M-C. Rheological and high gelling properties of mango (*Mangifera indica*) and ambarella (*Spondias cytherea*) peel pectins. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 1809-1817, 2009.

KOUBALA, B. B.; KANSCI, G.; MBOME, L. I.; CRÉPEAU, M. J.; THIBAUT, J. F.; RALET, M. C. Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1345-1351, 2008a.

KOUBALA, B. B.; MBOME, L. I.; KANSCI, G.; MBIAPO, F. T.; CREPEAU, M.-J.; THIBAUT, J.-F.; RALET, M.-C. Physicochemical properties of pectins from

ambarella peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions. **Food Chemistry**, v. 106, p. 1202-1207, 2008b.

KRATCHANOVA, M.; BÉNÉMOU, C.; KRATCHANOVA, C. On the pectic substances of Mango fruits. **Carbohydrate Polymers**, v. 15, p. 271-282, 1991.

KULKARNI, S. G.; VIJAYANAND, P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa* L.). **Food Science and Technology**, v. 43, p. 1026-1031, 2010.

KURITA, O.; FUJIWARA, T.; YAMAZAKI, E. Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 725-730, 2008.

LARRAURI, J. A.; GOÑI, I.; MARTÍN-CARRÓN, N.; RUPÉREZ, P.; SAURACALIXTO, F. Measurement of health-promoting properties in fruit dietary fibres: Antioxidant capacity, fermentability and glucose retardation index. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 71, p. 515—519, 1996.

LIANG, R-H.; CHEN, J.; LIU, W.; LIU, C-M.; YU, W.; YUAN, M.; ZHOU, W-Q. Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn.) seeds. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 76-83, 2012.

MAY, C. D. Industrial pectins: Sources, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, p. 79-99, 1990.

MIN, B.; LIM, J.; KO, S.; LEE, K-G.; LEE, S. H.; LEE, S. Environmentally friendly preparation of pectins from agricultural byproducts and their structural/rheological characterization. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3855-3860, 2011.

MUNHOZ, C. L.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; SOARES-JÚNIOR, M. S. Extração de pectina de goiaba desidratada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 119-125, 2010.

NAGHSHINEH, M.; OLSEN, K.; GEORGIU, C. A. Sustainable production of pectin from lime peel by high hydrostatic pressure treatment. **Food Chemistry**, v. 136, n. 2, p. 472-478, 2013.

NEVES, E. G. F. **Caracterização da produção e qualidade da manga “Ubá” e goiaba e validação de um sistema de um sistema de rastreabilidade para a fruticultura da Zona da Mata Mineira**. 2010. 189f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

PANCHEV, I. N.; SLAVOV, A.; NIKOLOVA, Kr.; KOVACHEVA, D. On the water-sorption properties of pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 763-769, 2010.

PINHEIRO, E.R.; SILVA, I.M.D.A.; GONZAGA, L.V. AMANTE, E.R.; TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C.; AMBONI, R.D.M.C. Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 5561-5566, 2008.

QIU, L.; ZHAO, G.; WU, H.; JIANG, L.; LI, X.; LIU, J. Investigation of combined effects of independent variables on extraction of pectin from banana peel using response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 326-331, 2010.

SANTOS, J. D. G.; ESPELETA, A. F.; BRANCO, A.; ASSIS, S. A. Aqueous extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1997-2001, 2013.

SENGKHAMPARN, N.; SAGIS, L. M. C.; VRIES, R.; SCHOLS, H. A.; SAJJAANANTAKUL, T.; VORAGEN, A. G. J. Physicochemical properties of pectins from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 1, p. 35-41, 2010.

SILVA, D. F. P.; SIQUEIRA, D. L.; PEREIRA, C. S.; SALOMÃO, L. C. C.; STRUIVING, T. B. Caracterização de frutos de 15 cultivares de manga na Zona da Mata mineira. **Ceres**, v. 56, n.6, p. 783-789, 2009.

TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

VIEIRA, P. A. F.; QUEIROZ, J. H.; VIEIRA, B. C.; MENDES, F. Q.; MULLER, E. S.; SANT'ANA, R. C. O.; MORAES, G. H. K. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) Var. Ubá. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 4, p. 617-623, 2009.

VRIESMANN, L. C.; TEÓFILO, R. F.; PETKOWICZ, C. L. O. Extraction and characterization of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) with citric acid. **Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 1-9, 2012.

VRIESMANN, L. C.; TEÓFILO, R. F.; PETKOWICZ, C. L. O. Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1230-1236, 2011.

WESTERENG, B.; MICHAELSEN, T. E.; SAMUELSEN, A. B.; KNUTSEN, S. H. Effects of extraction conditions on the chemical structure and biological activity of white cabbage pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 32-42, 2008.

WILLATS, W. G. T.; KNOX, P.; MIKKELSEN, J. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 97-104, 2006.

YAPO, B. M. Pectin quantity, composition and physicochemical behaviour as influenced by the purification process. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1197-1202, 2009.

YAPO, B. M.; KOFFI, K. L. Yellow Passion Fruit Rinds A Potential Source of Low-Methoxyl Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 2738-2744, 2006.

YAPO, B. M.; LEROUGE, P.; THIBAUT, J-F.; RALET, M-C. Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to

molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 426-435, 2007a.

YAPO, B. M.; ROBERT, C.; ETIENNE, I.; WATHELET; B.; PAQUOT, M. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. **Food Chemistry**, v. 100, n. 4, p. 1356-1364, 2007b.

2.2 ARTIGO 2 – Propriedades químicas, físicas e reológicas de pectinas extraídas da casca de manga Ubá (*Mangífera indica* L.)

Resumo

O aproveitamento de resíduos do processamento de frutas para a extração de compostos com valor agregado representa uma alternativa interessante em termos econômicos e do ponto de vista ambiental. Esse estudo objetivou a caracterização de pectinas extraídas da casca da manga cv. Ubá (*Mangífera indica* L.) e avaliar suas propriedades espessantes e gelificantes. As pectinas foram extraídas da casca da manga Ubá utilizando-se HCl (85 °C; pH 2,5; e 45 min), ácido cítrico (80 °C; concentração de 0,6%, m/m; 60 min) ou ácido oxálico – oxalato de amônio, AOOA (80 °C; 0,25%, m/v, de oxalato de amônio; pH 4,6; 60 min). Foram analisadas as características químicas, físicas, estruturais e tecnológicas (propriedades espessantes e gelificantes), tomando-se como referencial para comparação uma pectina cítrica comercial de alto metoxil. As pectinas da manga Ubá apresentaram teor de ácido galacturônico entre 63,5 e 70,9% (m/m), grau de metoxilação entre 64,2 e 69,8% e baixo grau de acetilação (0,9 a 1,1%). Arabinose (6,8 a 12,6%, m/m), galactose (9,9 a 13,5%, m/m) e glicose (3,7 a 10,5%, m/m) foram os monossacarídeos preponderantes. Os valores de viscosidade intrínseca das pectinas da foram de 4,1 dL g⁻¹ (HCl), 4,4 dL g⁻¹ (ácido cítrico) e 4,6 dL g⁻¹ (AOOA), sendo de 3,0 dL g⁻¹ para a pectina comercial. Por meio das análises de HPSEC-MALLS, verificou-se que todas as pectinas da manga apresentaram perfil heterogêneo de distribuição de massa molar. As pectinas da manga apresentaram maior capacidade espessante que a amostra comercial, sendo que esta característica foi maior para pectina extraída com AOOA. As soluções obtidas com esta pectina, a 1,5% (m/v) e 25 °C, apresentaram valores de índice de consistência (K) de 215,6 mPa sⁿ, enquanto que para a pectina comercial, nas mesmas condições, este valor foi de 26,8 mPa sⁿ. Por outro lado, verificou-se que as pectinas da manga apresentaram menor poder gelificante que a amostra comercial. A casca da manga Ubá mostrou-se uma fonte potencial de pectinas com boa aplicabilidade tecnológica, principalmente como agente espessante.

Palavras-chave: pectina, espessante, gelificante, casca de manga, reologia.

1. Introdução

As pectinas são polissacarídeos que apresentam importantes aplicações para as indústrias alimentícias, devido às suas propriedades gelificante, espessante e estabilizante. São frequentemente adicionadas em formulações alimentares (geleias, iogurtes, bebidas a base de frutas etc.) para melhorar sua textura. Estes polissacarídeos são encontrados na parede celular primária de muitos vegetais, na forma de protopectina, associadas à celulose e hemicelulose, e em regiões intercelulares, conhecidas como lamela média. Sua função biológica é contribuir para a aderência entre as células adjacentes, promovendo consistência e resistência mecânica ao tecido vegetal (WILLATS et al., 2006; YEOH et al., 2008; LIMA et al., 2010; CHRISTIAENS et al., 2011a,b).

A estrutura das pectinas é constituída por três domínios principais, a homogalacturonana (HG), a ramnogalacturonana tipo I (RG-I) e a ramnogalacturonana tipo II (RG-II) (FRAEYE et al., 2010; JOLIE et al., 2012). A HG, polissacarídeo mais abundante (50-90 %), é constituída por uma cadeia linear de resíduos de ácido α -D-galacturônico (GalA), unidos por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4), parte dos quais podem estar metil-esterificados no grupo carboxílico (C-6), ou acetilados nas posições O-2 e O-3 (PINHEIRO et al., 2008; WESTERENG et al., 2008; FISSORE et al., 2009; VRIESMANN et al., 2011; FISSORE et al., 2013). Grupos amida ((R-CO)NH₂) podem ainda estar ligados em C-6. Neste caso, as pectinas são ditas amidadas. Quando o grau de metoxilação (DM), percentual de resíduos de GalA metoxilados, é maior que 50%, as pectinas são denominadas de alto grau de metoxilação (HM), as quais gelificam na presença de altas concentrações de açúcar e em meio ácido. Quando o DM é inferior a 50 %, as pectinas são ditas de baixo metoxil e gelificam na presença de Ca²⁺, sem a necessidade da adição de açúcar, podendo ser utilizadas na elaboração de geleias light, além de poder atuar como espessante ou estabilizante em diversos alimentos como bebidas lácteas e preparados de frutas. Os domínios RG-I e RG-II constituem a região ramificada da pectina, referidos como regiões de “cabeleira”. A cadeia da RG-I consiste de repetições do dissacarídeo [\rightarrow 4)- α -D-GalA-(1 \rightarrow 2)- α -L-Rha-(1 \rightarrow), cujos resíduos de ramnose (Rha) podem estar ligadas em O-4 a cadeias

laterais de açúcares neutros, principalmente galactose e arabinose (YAPO et al. 2007a; YAPO, 2009; WESTERENG et al., 2008; FISSORE et al., 2010; FISSORE et al., 2013; SANTOS et al., 2013). A RG-II consiste de uma cadeia de aproximadamente nove unidades de GalA, cujos resíduos encontram-se ligados a cadeias laterais de açúcares neutros, contendo até 12 diferentes monossacarídeos. Além destes domínios, galacturonanas substituídas também têm sido descritas, como a xilogalacturonana e apiogalacturonana (FRAEYE et al., 2010; WESTERENG et al., 2008; FISSORE et al., 2009; BASANTA et al., 2012).

As capacidades gelificante e espessante das pectinas são diretamente influenciadas por sua estrutura e composição química, que, por sua vez, dependem da origem botânica e do método de extração utilizado para sua obtenção. Pode-se citar, por exemplo, a massa molar média, os teores de ácido galacturônico e açúcares neutros, graus de metoxilação e acetilação e padrão de distribuição dos grupos carboxílicos metoxilados e/ou livres ao longo da cadeia (YAPO e KOFFI, 2006; FRAEYE et al., 2010; SENGKHAMPARN et al., 2010; CANTERI et al., 2012; EINHORN-STOLL et al., 2012; KIM e WICKER, 2009; GUO et al., 2012). As propriedades reológicas de sistemas alimentícios adicionados de pectinas são também influenciadas por fatores extrínsecos, como o pH do meio, temperatura, força iônica da solução e a concentração de pectina (GIGLI et al., 2009; HOLM et al., 2009; KASTNER et al., 2012; KOUBALA et al., 2009; VRIESMANN et al., 2012). Na produção de géis, destacam-se também as concentrações de co-solutos como açúcares e/ou íons de cálcio, os quais são indispensáveis no fenômeno de gelificação (FRAEYE et al., 2009; FRAEYE et al., 2010; KOUBALA et al., 2009).

Apesar de a pectina ser um componente ubiqüitário nos vegetais, apenas as cascas de frutas cítricas e o bagaço de maçã têm sido explorados comercialmente para sua extração (WILLATS et al., 2006; EMAGA et al., 2008; FISSORE et al., 2009; VRIESMANN et al., 2011). No entanto, alguns trabalhos têm sido realizados com o objetivo de avaliar o potencial de exploração de resíduos agroindustriais como fonte de pectinas, pois esta constitui uma alternativa de agregar valor aos mesmos e minimizar impactos ambientais. Como exemplo, tem-se a casca do maracujá (*Passiflora edulis flavicarpa*) (PINHEIRO et al., 2008; YAPO, 2009; KULKARNI e VIJAYANAND, 2010),

casca de banana (*Musa sapientum*) (EMAGA et al., 2008), casca dos frutos do cacau (*Theobroma cacao* L.) (VRIESMANN et al., 2011; VRIESMANN et al., 2012) e casca de manga (*Mangifera indica* L.) (KOUBALA et al., 2008a; KOUBALA et al., 2009).

A manga Ubá é uma cultivar amplamente processada industrialmente no sudeste do Brasil. Seu processamento resulta na geração de quantidades expressivas de cascas, com potencial de aproveitamento para a extração de pectina. Apesar de pectinas extraídas de outras variedades de manga já terem sido objeto de estudo por outros trabalhos (KOUABALA et al., 2008a; KOUBALA et al., 2009), observou-se a necessidade de se avaliar a aplicabilidade tecnológica de pectinas da casca da manga Ubá. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar as características químicas, físicas e as propriedades espessantes e gelificantes de pectinas extraídas da casca de manga Ubá, empregando-se diferentes agentes extratores.

2. Material e métodos

2.1 Obtenção do resíduo insolúvel em álcool a partir de cascas de manga

A fonte de pectina utilizada neste estudo foi casca de manga variedade Ubá. As frutas em estágio final de maturação/início do amadurecimento foram colhidas em uma fazenda situada no Estado de Minas Gerais, Brasil.

Após sanitização e classificação, as frutas foram descascadas manualmente e, em seguida, branqueadas a 95 °C durante 5 minutos para a inativação de enzimas endógenas em tacho encamisado (Groen MGF Co., EUA), modelo TODA 20. As cascas foram então secas a 60 °C em secador de bandejas com circulação forçada de ar até massa aproximadamente constante e, em seguida, trituradas em moinho de facas Brabender (Duisburg, Alemanha), modelo WI, para a obtenção da farinha.

Para a obtenção do resíduo insolúvel em álcool (RIA), a farinha da casca de manga foi tratada quatro vezes com solução de etanol a 85% (1:3) a 70 °C por 20 minutos para a remoção de compostos solúveis em álcool, tais como

açúcares, pigmentos e lipídeos (KOUBALA et al., 2008a). O RIA foi então seco em estufa a 50 °C e congelado a -18 °C até posterior utilização.

2.2 Extração das pectinas

As extrações foram realizadas a partir do RIA, conforme procedimento descrito por Koubala et al. (2008a) com pequenas modificações: o RIA foi inicialmente misturado à solução extratora de ácido clorídrico, cítrico ou ácido oxálico-oxalato de amônio (AOOA) na proporção de 1:40 (soluto/solvente), sob agitação constante em chapa aquecedora (modelo 752A/6, Fisatom, São Paulo, Brasil), em condições de tempo, temperatura e pH ou concentração controladas (dependendo do extrator). Para isso, foram empregadas as seguintes condições experimentais, determinadas com base em estudos preliminares (dados não publicados):

- Ácido clorídrico: temperatura de 85 °C, pH 2,5 e tempo de 45 min;
- Ácido cítrico: temperatura de 80 °C, concentração de 0,6 % (m/v) e tempo de 60 min;
- AOOA: temperatura de 80 °C, 0,25 % (m/v) de oxalato de amônio, pH 4,6 (utilizando ácido oxálico) e tempo de 60 min.

Após a extração, a mistura quente foi filtrada através de tecido fino de poliéster e o filtrado refrigerado a 4 °C por 2 h. Em seguida, o extrato refrigerado foi centrifugado (Combi-514R, Hanil, Coreia do Sul) a 5000 xg durante 20 min e o sobrenadante adicionado de dois volumes de etanol (96 %) e mantido em repouso por uma hora, para permitir a precipitação das pectinas. As pectinas foram então lavadas duas a três vezes com etanol 70 %, etanol 96 % e acetona, respectivamente. O material obtido foi submetido à secagem em estufa (DE LEO, Bento Gonçalves, Brasil) a 50 °C até massa constante e armazenado em dessecador contendo pentóxido de fósforo a temperatura ambiente até posterior utilização.

2.3 Caracterização das pectinas

As pectinas da casca da manga Ubá extraídas com ácido clorídrico, ácido cítrico e AOOA foram avaliadas quanto às suas características químicas, físicas e reológicas (propriedades espessantes e gelificantes). Os resultados obtidos com as pectinas da manga Ubá foram comparados com aqueles obtidos com uma amostra de pectina cítrica comercial de alto metoxil.

2.3.1 Propriedades físicas e químicas

O teor de umidade foi determinado por gravimetria após secagem da amostra em estufa (DE LEO, Bento Gonçalves, Brasil) a 105 °C (IAL, 2004). A determinação do resíduo mineral fixo foi realizada por gravimetria após incineração completa em mufla a 550 °C (IAL, 2004). O teor de lipídios foi determinado em extrator intermitente de Soxhlet, utilizando éter etílico como solvente (IAL, 2004). O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl, utilizando um sistema digestor da BÜCHI (Flawil, Suíça), modelo K-437, e destilador de nitrogênio BÜCHI, modelo B-324, e fator de multiplicação de 6,25 para a determinação de proteína (IAL, 2004).

O teor de ácido galacturônico foi determinado pelo método colorimétrico, empregando-se *m*-hidroxidifenil (FILISSETTI-COZZI e CARPITA, 1991). Uma curva analítica foi preparada empregando solução padrão de ácido galacturônico (GalA) nas concentrações de 20-100 µg mL⁻¹.

Os graus de metoxilação e acetilação foram determinados simultaneamente, conforme o método desenvolvido por Voragen et al. (1986). Os grupos metoxil e acetil foram liberados das frações pécticas por saponificação com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ a 4 °C por 2 horas, separados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 (Dionex, EUA), coluna Phenomenex Rezex ROA – Organic Acid H⁺ (8%) e detector de índice de refração RI 101 (Shodex, Japão). A eluição foi realizada com solução de H₂SO₄ 5 mmol L⁻¹, temperatura de 30 °C e vazão de 0,6 mL min⁻¹. Os graus de metoxilação e acetilação foram expressos como a razão percentual molar de metanol ou ácido acético, respectivamente, para o conteúdo de ácido galacturônico.

Os teores de açúcares neutros foram determinados após hidrólise das pectinas com ácido trifluoroacético (TFA) 2 mol L⁻¹, em tubo hermeticamente fechado, a 100 °C, durante 5 horas (ADAMS, 1965; BIERMANN, 1989). Os monossacarídeos resultantes foram então reduzidos com boroidreto de sódio (NaBH₄) a temperatura ambiente por 16 horas em meio aquoso (WOLFROM e THOMPSON, 1963b). Em seguida, os alditóis obtidos foram acetilados com piridina (agente catalisador) – anidrido acético (agente acetilante) (1:1, v/v) em tubo de hidrólise hermeticamente fechado a 25 °C por 16 horas (WOLFROM e THOMPSON, 1963a). As amostras contendo os acetatos de alditóis resultantes foram analisadas por cromatografia líquido-gasosa (GLC) em cromatógrafo HewlettPackard modelo 5890 A Série II, com detector de ionização de chama (FID) e injetora a temperatura de 250°C, coluna capilar DB-210 (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno), com espessura de filme de 0,25µm a 220°C, e nitrogênio como gás de arraste em fluxo de 2,0 mL.min⁻¹ (SLONEKER, 1972).

As coordenadas de cor foram determinadas diretamente em colorímetro Minolta Color Reader CR-10 (Minolta, Japão), sistema CIE-L*a*b*. A partir dos valores de a*, b* e L* foram calculados os valores dos parâmetros diferença total de cor (ΔE^*), croma ou saturação (C*) e ângulo de tonalidade (h*) (PATHARE et al., 2013), conforme as Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (2)$$

$$h^* = \arctan g \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (3)$$

Na Equação 1, Δ é a variação entre cada coordenada de cor para cada pectina extraída e a pectina comercial. A diferença total de cor expressa a magnitude da diferença entre a cor da pectina extraída da casca da manga Ubá e a pectina comercial. O grau de tonalidade, ou o tom da cor, expresso pelo ângulo *hue* (h*) está correlacionado qualitativamente à cor do material. Já a coordenada croma fornece, para uma mesma tonalidade, uma avaliação de sua intensidade de cor. Geometricamente, h* percorre a circunferência central

da esfera que representa o sistema CIE-L*a*b*, enquanto C* corresponde à distância ao centro da esfera; quanto mais distante, mais “forte” é a cor.

Os perfis de homogeneidade das amostras foram avaliados por cromatografia de exclusão estérica de alta pressão (HPSEC-MALLS). Para isso, foi utilizado um cromatógrafo de exclusão estérica modelo 150 C ALC/GPC (Waters, Massachusetts, EUA), acoplado a um detector de índice de refração (RI) modelo Waters 2410 e detector de espalhamento de luz em multiângulos modelo Dawn-F (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA, EUA). Quatro colunas de permeação em gel Waters Ultrahydrogel (2000, 500, 250 e 120) foram conectadas em série e acopladas ao equipamento de multideteção. Uma solução de NaNO₂ 0,1 mol L⁻¹, contendo 0,02% de NaN₃ (m/v), foi utilizada como solvente de eluição, a um fluxo de 0,6 mL min⁻¹.

As viscosidades intrínsecas das amostras de pectina foram determinadas utilizando-se um viscosímetro capilar Cannon-Fenske, tipo 513-10 e diâmetro interno de 0,63 mm (Schott-Geräte GmbH, Hofheim, Alemanha), acoplado a banho termostático (modelo CT-52, Schott-Geräte GmbH Hofheim, Alemanha) mantido a 25 °C. Foram preparadas soluções com diferentes concentrações de pectina (0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10, 0,15 e 0,20 g/100 mL), dissolvendo o hidrocolóide em solução aquosa contendo 90 mmol L⁻¹ de cloreto de sódio, 10 mmol L⁻¹ de fluoreto de sódio e 1 mmol L⁻¹ de Na₂EDTA, com pH ajustado a 6,5, à temperatura de 25 °C. As soluções pécticas (10 mL) foram transferidas para o reservatório do viscosímetro capilar e os tempos de escoamento monitorados utilizando um cronômetro digital com precisão de ± 0,1 s. Para cada concentração, as medidas de tempo de escoamento foram realizadas cinco vezes.

As viscosidades específicas (η_{sp}) foram inicialmente determinadas a partir do tempo de escoamento de cada amostra solubilizada (t_s) e da solução salina pura (t_0), conforme a Equação 4.

$$\eta_{sp} = \frac{t_s - t_0}{t_0} (4)$$

As viscosidades intrínsecas ($[\eta]$) das pectinas foram então determinadas plotando-se os valores de viscosidade reduzida (η_{sp}/C) em função da

concentração (C), extrapolando-se a concentração de pectina a zero (YAPO e KOFFI, 2006).

2.3.2 Avaliação das propriedades reológicas

Para a análise das propriedades espessantes das pectinas, avaliou-se o comportamento ao escoamento de soluções pécticas nas concentrações de 1,0 e 1,5% (m/v), os quais foram preparados conforme metodologia descrita por Koubala et al. (2009), com pequenas modificações: as pectinas foram solubilizadas em água purificada sob agitação magnética (overnight), à temperatura ambiente. O pH da solução foi então ajustado para 3,0, gotejando-se solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. Os ensaios reológicos foram realizados em reômetro de cilindros coaxiais tipo Searle, marca Brookfield, modelo R/S plus SST 2000 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, EUA), utilizando o sensor CC45-DIN. O tempo de corrida para cada ensaio foi de 4 minutos, completando um total de 40 pontos, sendo 2 minutos para velocidade de rotação crescente (com $\dot{\gamma}$ variando de 0 a 300 s⁻¹) e, em seguida, 2 minutos para velocidade decrescente (com $\dot{\gamma}$ variando de 300 a 0 s⁻¹). As análises foram realizadas à temperatura de 25 ± 0,2 °C, controlada por banho termostático (Brookfield, modelo TC-502).

Para a análise das propriedades gelificantes, foram preparados géis com diferentes concentrações de pectina (0,5, 1,0 e 1,5 %, m/m), para uma concentração de sacarose de 65 % (m/m), conforme metodologia descrita por Koubala et al. (2009). Essa concentração foi empregada por ser aquela normalmente utilizada na produção de geleias. As pectinas foram primeiramente solubilizadas em água purificada sob agitação magnética (overnight). Em seguida, a sacarose foi adicionada e a mistura aquecida a 100 °C até que o teor de sólidos solúveis alcançasse o valor de 65 °Brix. Após o resfriamento da solução, ácido cítrico (0,5 mol L⁻¹) foi adicionado lentamente à mistura para o ajuste do pH a 3,0. Os géis foram mantidos em refrigeração a 4 °C durante aproximadamente 16 horas, para a realização das análises reológicas e de textura.

Os ensaios dinâmicos oscilatórios foram realizados em reômetro de tensão controlada (Haake Mars, Thermo Electrom Corp., Alemanha) na temperatura de $25 \pm 0,2$ °C, utilizando sensores de placas paralelas serrilhadas de 20 mm de diâmetro e espaçamento (gap) de 1 mm. Primeiramente, foi realizada a varredura de tensão na faixa de 1 a 25 Pa, na frequência de 0,1 Hz, para a determinação da faixa de viscoelasticidade linear. Posteriormente, foram realizados os ensaios oscilatórios com varredura de frequência de 0,1 a 10 Hz, dentro da região de viscoelasticidade linear. As grandezas módulo de elasticidade (G') e módulo viscoso (G'') foram monitoradas durante as análises e os ângulos de defasagem (δ) correspondentes foram calculados.

As análises de perfil de textura (TPA) dos géis foram realizadas utilizando-se um texturômetro modelo TA.XT Express Enhanced (Stable Micro Systems, Inglaterra, UK). As análises foram realizadas conforme metodologia descrita por Dias et al. (2011), com algumas modificações: as amostras foram colocadas em béqueres de 100 mL, com altura 7,6 cm e diâmetro interno de 4,7 cm, sendo que os parâmetros para a realização das medições foram os seguintes: velocidade pré-teste: 5 mm s^{-1} ; velocidade de teste: 2 mm s^{-1} ; velocidade pós-teste: 5 mm s^{-1} ; distância de penetração da sonda na amostra: 10 mm; força: 5 x g e tempo de 5 s. Uma sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi utilizada para a obtenção dos dados. Os parâmetros estudados foram dureza, adesividade, gomosidade, elasticidade, mastigabilidade e coesividade.

2.3.3 Análise estatística

Para a análise estatística dos dados obtidos, utilizou-se o programa estatístico SAS Institute[®], versão 9.2. O delineamento experimental empregado foi o inteiramente casualizado (DIC), com quatro repetições. Para comparação das médias dos tratamentos, empregou-se o teste de Tukey a 5% de significância. A estimativa dos parâmetros do modelo da Lei da Potência foi realizada por análise de regressão. Foram determinadas também as estimativas dos coeficientes de correlação de Pearson entre as características químicas e físicas das pectinas e entre estas e as características reológicas e de texturas dos sistemas pécticos obtidos.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização das pectinas

Sabe-se que o método de extração empregado para a extração de pectinas tem grande influência nas suas características químicas e físicas, influenciando também suas aplicações tecnológicas (GIGLI et al., 2009; HOLM et al., 2009; KASTNER et al., 2012; KOUBALA et al., 2009; VRIESMANN et al., 2012). Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos quanto à composição das pectinas da casca da manga, extraídas com ácido clorídrico, ácido cítrico e AOOA, bem como da amostra comercial. Os resultados são expressos em base seca.

Tabela 1: Valores médios (base seca) para os teores de ácido galacturônico, proteína, cinzas, lipídios, açúcares totais, ramnose, fucose, arabinose, xilose, manose, galactose e glicose das pectinas da casca da manga Ubá e da amostra comercial.

Componente (g.(100 g) ⁻¹)	Ácido clorídrico	Ácido cítrico	AOOA	Comercial
Ácido galacturônico	66,9 ^a	70,9 ^a	63,5 ^a	68,4 ^a
Proteína	2,1 ^b	1,5 ^c	6,3 ^a	2,3 ^b
Cinzas	1,0 ^b	1,7 ^a	2,0 ^a	1,6 ^a
Lipídios	0,04 ^b	0,05 ^{a,b}	0,18 ^a	0,02 ^b
Açúcares totais	30,0 ^a	25,8 ^a	28,0 ^a	27,5 ^a
Ramnose	0,50 ^a	0,32 ^a	0,37 ^a	0,86 ^a
Fucose	0,047 ^a	0,049 ^a	0,45 ^a	0,028 ^a
Arabinose	6,8 ^{a,b}	7,4 ^{a,b}	12,6 ^a	2,0 ^b
Xilose	0,12 ^a	0,11 ^a	0,17 ^a	0,20 ^a
Manose	1,45 ^a	0,08 ^a	0,35 ^a	0,56 ^a
Galactose	11,5 ^{a,b}	13,5 ^a	9,9 ^b	3,9 ^c
Glicose	10,5 ^b	4,8 ^b	3,7 ^b	20,9 ^a

Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra em uma mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

O teor de ácido galacturônico numa amostra de pectina reflete seu grau de pureza. Segundo a FAO (*Food and Agriculture Organization*), a pectina deve apresentar no mínimo 65% (m/m) de ácido galacturônico (WILLATS et al., 2006; KLIEMANN et al., 2009). No presente estudo, o teor de ácido galacturônico nas amostras de pectina variou de $63,5 \pm 3,7 \text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$ (AOOA) a $70,9 \pm 5,2 \text{g} \cdot (100\text{g})^{-1}$ (ácido cítrico) (Tabela 1), não sendo observadas diferenças significativas entre as amostras ($p > 0,05$). Assim, pode-se afirmar que os produtos obtidos da casca da manga Ubá enquadram nas exigências da FAO e que os diferentes agentes extratores utilizados foram eficazes em sua obtenção. Estes resultados estão de acordo com os determinados por Koubala et al. (2008a), para pectinas extraídas da casca de manga das variedades Améliorée e Mango, utilizando ácido clorídrico, cujos teores foram de 68,6 e 70,9 %, m/m, respectivamente. Por outro lado, estes autores verificaram rendimentos bem menores que os observados neste estudo quando nas extrações realizadas com AOOA (37,9 e 52,1 %, m/m, respectivamente). Kliemann et al. (2009) e Vriesmann et al. (2012) obtiveram resultados semelhantes aos verificados neste estudo para pectinas extraídas da casca de maracujá (*Passiflora edulis flavicarpa*) e casca dos frutos do cacau (*Theobroma cacao* L.) (68,7 e 65,1 %, m/m), respectivamente, empregando ácido cítrico para a obtenção de ambas.

Observou-se que o método de extração teve influência no conteúdo de proteína nas pectinas da casca da manga Ubá. O maior valor foi encontrado na pectina extraída com AOOA (6,3 %, m/m), o qual diferiu significativamente dos demais ($p < 0,05$), sendo o menor verificado naquela extraída com ácido cítrico (1,5 %, m/m). A pectina comercial apresentou um teor de proteína de 2,3 % (m/m), o qual não diferiu significativamente ($p > 0,05$) daquele observado na pectina da casca da manga extraída com ácido clorídrico (2,1 %). Pectinas extraídas de diversas fontes apresentam, em geral, pequenas quantidades de proteína em sua composição, as quais são inevitavelmente co-extraídas com os polissacarídeos pécticos (YAPO et al., 2007a,b; YAPO, 2009; LIANG et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012). As pectinas, em sua forma nativa, podem associar-se com proteínas, por meio de cadeias laterais de arabinogalactanas tipo II, também denominadas de arabinogalactanas-proteínas (AGPs) (VORAGEN et al., 2009; CANTERI et al.,

2012). Assim, o fato de o AOOA degradar menos a estrutura original da pectina pode ter contribuído para o maior conteúdo proteico verificado na amostra extraída com este agente extrator. Os conteúdos de cinzas e lipídios observados nas amostras de pectina estudadas foram todos baixos (Tabela 1), estando estes resultados em conformidade com os verificados na literatura (PTICHKINA et al., 2007; LIANG et al., 2012).

Não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) no conteúdo total de açúcares neutros nas diferentes amostras de pectina analisadas, o qual variou de 25,8 a 30,0 g.(100g)⁻¹. Entretanto, foram verificadas diferenças no perfil de monossacarídeos entre as pectinas da casca da manga Ubá e a amostra comercial. Essa última apresentou um teor de glicose significativamente maior que as demais, assim como menor teor de galactose ($p < 0,05$). Em todos os casos, os monossacarídeos arabinose, galactose e glicose foram os predominantes (Tabela 1). Não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) nos teores de ramnose, fucose, xilose e manose. As composições monossacarídicas observadas nas pectinas da casca de manga Ubá sugerem a presença de regiões de ramnogalacturonana (RG) com cadeias laterais de arabinanas e arabinogalactanas (VRIESMANN et al., 2011). A fucose é encontrada na RG-II, enquanto que a xilose está presente em cadeias laterais de xilogalacturonanas (XGA) (VORAGEN et al., 2009; CANTERI et al., 2012). Manose e glicose são considerados contaminantes, sugerindo que houve co-extração de hemicelulose, principalmente na pectina comercial. Composições similares às observadas neste estudo foram verificadas em pectina extraída da polpa de beterraba (*Beta vulgaris* L.) (YAPO et al., 2007; FUNAMI et al., 2011), casca de maracujá (*Passiflora edulis* flavicarpa) (YAPO, 2009), casca de manga (*Mangífera índica* L.) cv. Améliorée e Mango (KOUBALA et al., 2008a), casca de cajá manga (*Spondias cytherea*) (KOUBALA et al., 2008b), bagaço de maçã (*Pirus malus* L.) (MIN et al., 2011) e casca de banana (*Musa sapientum*) (EMAGA et al., 2008).

As características físicas e estruturais das pectinas da casca da manga Ubá e da amostra comercial são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Graus de metoxilação (DM) e acetilação (DA), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar média (\bar{M}_W) e massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_V), diferença total de cor (ΔE^*), croma (C^*) e ângulo *hue* (h^*) das pectinas extraídas da casca da manga e da amostra comercial.

Característica	Ácido clorídrico	Ácido cítrico	AOOA	Comercial
DM (%)	68,1 ^{a,b}	64,2 ^{a,b}	69,8 ^a	58,2 ^b
DA (%)	0,9 ^a	1,0 ^a	1,1 ^a	1,1 ^a
$[\eta]$ (dL g ⁻¹)	4,1 ^c	4,4 ^b	4,6 ^a	3,0 ^d
\bar{M}_W (g mol ⁻¹)	-	-	-	1,85 x 10 ⁵
\bar{M}_V (g mol ⁻¹)	-	-	-	0,60 x 10 ⁵
ΔE^*	10,94	8,07	9,77 ^{a,b}	-
C^*	21,0 ^b	21,7 ^b	25,3 ^a	16,9 ^c
h^*	71,4 ^c	75,6 ^b	78,7 ^a	78,5 ^a

Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra numa mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

As pectinas extraídas da casca da manga Ubá, independentemente do extrator utilizado, apresentaram alto grau de metoxilação ($DM \geq 50,0\%$), não diferindo significativamente entre si ($p > 0,05$). Por serem de alto grau de metoxilação, as pectinas da casca da manga requerem concentrações elevadas de açúcar para a formação de géis. Observou-se diferença significativa ($p < 0,05$) entre a pectina extraída com AOOA (69,8%) e a amostra comercial (58,2%). Diferentemente do evidenciado neste estudo, Koubala et al. (2008) observaram maior variação no DM entre pectinas extraídas com AOOA (64-86 %) e ácido clorídrico (52-57 %), utilizando casca de diferentes variedades de manga. Em estudo realizado com casca de maracujá, Pinheiro et al. (2008) demonstraram que baixas concentrações de ácido cítrico (0,086-0,5 %) proporcionaram a obtenção de pectinas de alto grau de esterificação, enquanto que com concentrações mais elevadas, as pectinas mostraram-se de baixo grau de esterificação. Com relação ao grau de acetilação, não foram observadas diferenças significativas entre os diferentes tratamentos ($p > 0,05$), com DA na faixa de 0,9 a 1,1 %. Esses valores são menores que os verificados por Koubala et al. (2008) para pectinas extraídas da casca de diferentes variedades de manga (3-8 %). Em geral, alto percentual de grupos acetílicos na

cadeia de pectina é indesejável, pois dificulta a formação do gel, por promover impedimento estérico, dificultando a interação entre as cadeias poliméricas. Graus de acetilação maiores foram verificados por Fissore et al. (2009) em pectinas extraídas de abóbora Butternut (*Curcubita moschata* Duche x Poiret), empregando enzimas celulase e hemicelulase (18,4 a 25,8 %), e por Vriesmann et al. (2012) em pectina extraída da casca dos frutos do cacau (*Theobroma cacao* L.), utilizando ácido cítrico (15,9 %).

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) de um polissacarídeo reflete sua capacidade de atuar como agente espessante, a qual pode variar largamente de acordo com a origem botânica e as condições de extração utilizadas (BAGHERIAN et al., 2011; EINHORN-STOLL et al., 2012). Em geral, pectinas de maior massa molar e menor grau de ramificação (maior linearidade) tendem a ocupar maior volume hidrodinâmico em solução, apresentando, conseqüentemente, maior valor de $[\eta]$ (CANTERI et al., 2012). No presente estudo, observou-se que a pectina da casca da manga extraída com AOOA apresentou a maior viscosidade intrínseca ($4,6 \text{ dL g}^{-1}$), seguida pelas pectinas extraídas com ácido cítrico ($4,4 \text{ dL g}^{-1}$) e ácido clorídrico ($4,1 \text{ dL g}^{-1}$), cujas médias diferiram significativamente entre si ($p < 0,05$). Tais resultados podem estar relacionados com o fato de o ácido cítrico e, principalmente, o AOOA serem extratores mais brandos que o ácido clorídrico, possibilitando a obtenção de pectinas de maior massa molar e/ou conformação mais linear. Este comportamento também foi observado por Koubala et al. (2008a) para pectinas extraídas da casca de manga cv. Améliorée e Mango, com ácido clorídrico e AOOA, cujos valores de $[\eta]$ variaram de $6,49\text{-}7,15 \text{ dL g}^{-1}$ a $8,86\text{-}13,5 \text{ dL g}^{-1}$, respectivamente. Comparando-se com a pectina comercial, verificou-se que esta apresentou o menor valor de $[\eta]$ ($3,0 \text{ dL g}^{-1}$), diferindo significativamente das demais ($p < 0,05$), o que pode estar relacionado ao fato de a pectina comercial apresentar menor massa molar que as pectinas da manga Ubá. Estes resultados sugerem que a pectina da casca da manga Ubá apresenta potencial de utilização como agente espessante. Os valores de $[\eta]$ obtidos neste estudo foram semelhantes aos verificados por outros autores. Em estudo realizado com quatro diferentes tipos de pectina (comercial de alto metoxil, baixo metoxil, obtidas por tratamento ácido ou alcalino, e pectina amida), Einhorn-Stoll et al. (2012) observaram valores na faixa de $3,1 \text{ dL g}^{-1}$ (pectina

LM obtida por tratamento alcalino) a $5,5 \text{ dL g}^{-1}$ (pectina comercial de alto metoxil). Bagherian et. al. (2011) verificaram valores na faixa de $2,61$ a $4,8 \text{ dL g}^{-1}$ para pectinas extraídas da casca de toranja, empregando diferentes métodos de extração (ácida convencional, assistida por micro-ondas, assistida por ultrassom, e uma combinação destas duas).

Na Figura 1 são apresentados os perfis de eluição das pectinas da casca da manga Ubá e da amostra comercial, obtidos por HPSEC-MALLS/RI. O detector de espalhamento de luz (MALLS) fornece um sinal proporcional à massa molar, enquanto que a resposta de índice de refração (RI) depende da concentração do analito. Para todas as amostras analisadas, incluindo a pectina comercial, observou-se a presença de um pico principal detectado pelo espalhamento de luz em torno de 38 minutos, indicando a presença de polímeros de elevada massa molar.

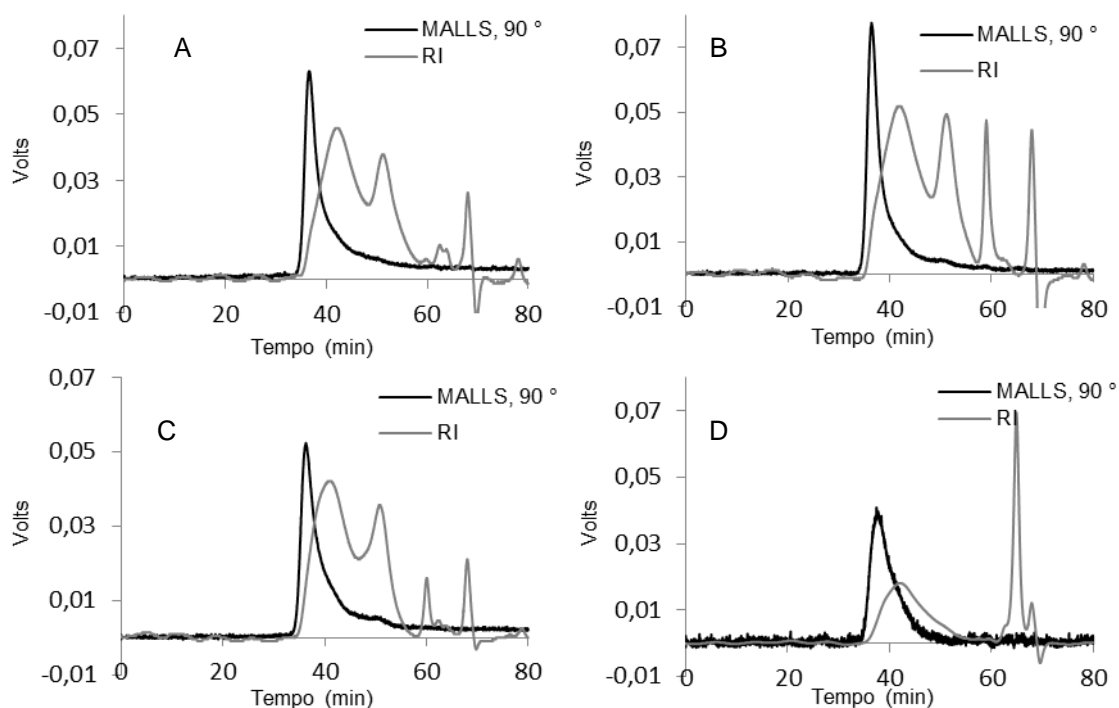


Figura 1: Perfis de eluição obtidos por HPSEC-MALLS das amostras de pectina extraídas da casca da manga Ubá utilizando ácido clorídrico (A), ácido cítrico (B), AOOA(C) e da pectina comercial (D).

Nas pectinas da casca da manga, observou-se um perfil heterogêneo de eluição, caracterizado pela presença de vários picos detectados pelo RI. O

primeiro, mais intenso, coincide com a porção final detectado pelo sinal de MALLS, devido provavelmente às moléculas de pectina de maior massa molar. Os demais picos detectados pelo RI, que não coincidem com o espalhamento de luz, podem ser atribuídos à presença de fragmentos de pectina de menor massa molar. A pectina comercial, entretanto, apresentou um perfil mais homogêneo, com um pico principal detectado pelo RI eluindo em aproximadamente 41 minutos, o qual coincide com a porção final detectada pelo sinal de MALLS. Perfis heterogêneos de eluição também foram verificados por outros autores para pectinas extraídas de diversas fontes, tais como casca de banana (EMAGA et al., 2008), polpa de beterraba (*Beta vulgaris* L.) (YAPO et al., 2007b), casca de maracujá (*Passiflora edulis* flavicarpa) (YAPO, 2009), polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) (VRIESMANN e PETKOWICZ, 2009), casca dos frutos do cacau (*Theobroma cacao* L.) (VRIESMANN et al., 2011; VRIESMANN et al., 2012) e repolho (*Brassica oleracea* L.) (WESTERENG et al., 2008).

A massa molar média (\bar{M}_w) determinada para a amostra comercial foi de $1,85 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ (dn/dc 0,148) (Tabela 2), o qual se encontra na faixa de valores citados na literatura, que é de $1,2$ a $3,5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ para pectinas comerciais (PINHEIRO, 2007; MESBAHI et al., 2005; CANTERI et al., 2012). A massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_v) da pectina comercial, calculada a partir da equação de Mark-Houwink-Sakurada (YAPO e KOFFI, 2006), que relaciona a massa molar com a viscosidade intrínseca, foi de $0,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Este valor é aproximadamente 70% menor que o determinado por HPSEC-MALLS/RI. Valores semelhantes de massa molar viscosimétrica foram obtidos por Yapo e Koffi (2006), para pectinas extraídas da casca de maracujá ($0,51$ a $0,64 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$). As diferenças entre os valores de massa molar, determinados pelos diferentes métodos, podem estar relacionadas a fenômenos de agregação, tais como formação de microgel em solução aquosa e à heterogeneidade da amostra.

Com relação à cor, observou-se que o método de extração teve influência na coloração das pectinas. Observou-se que os valores de diferença total de cor (ΔE^*), em relação à amostra comercial, variaram de 8,07 a 10,94, sendo observada diferença significativa ($p < 0,05$) entre as pectinas extraídas com os ácidos cítrico e clorídrico. O valor de ΔE^* indica a magnitude da

diferença de cor entre duas amostras, a qual é considerada muito distinta quando ΔE^* é superior 3,0 (PATHARE et al., 2013). Portanto, pode-se afirmar que as pectinas da casca da manga apresentaram coloração muito diferente da amostra comercial. Com relação à tonalidade (hue), observou-se que os valores variaram de 71,4° a 78,5°, representando, assim, uma coloração mais próxima da amarela (máxima para hue igual a 90°). Os maiores valores foram observados para a pectina extraída com AOOA e amostra comercial (coloração mais amarelada), as quais não diferiram entre si ($p > 0,05$), mas diferiram significativamente das demais ($p > 0,05$). Verificou-se também que as pectinas da casca da manga apresentaram maior saturação ou intensidade da cor (croma) que a mostra comercial ($p < 0,05$), sendo o maior valor observado para a pectina extraída com AOOA. Portanto, pode-se afirmar que tanto a tonalidade quanto a saturação contribuíram para os elevados valores de ΔE^* verificados neste estudo.

3.2 Avaliação das propriedades reológicas e de textura

Os dados experimentais referentes ao das soluções preparadas com as pectinas extraídas da casca da manga Ubá, utilizando os diferentes agentes extratores, e da pectina comercial, nas concentrações de 1,0 e 1,5% (m/v), a 25 °C e pH 3,0, são apresentados na Figura 2.

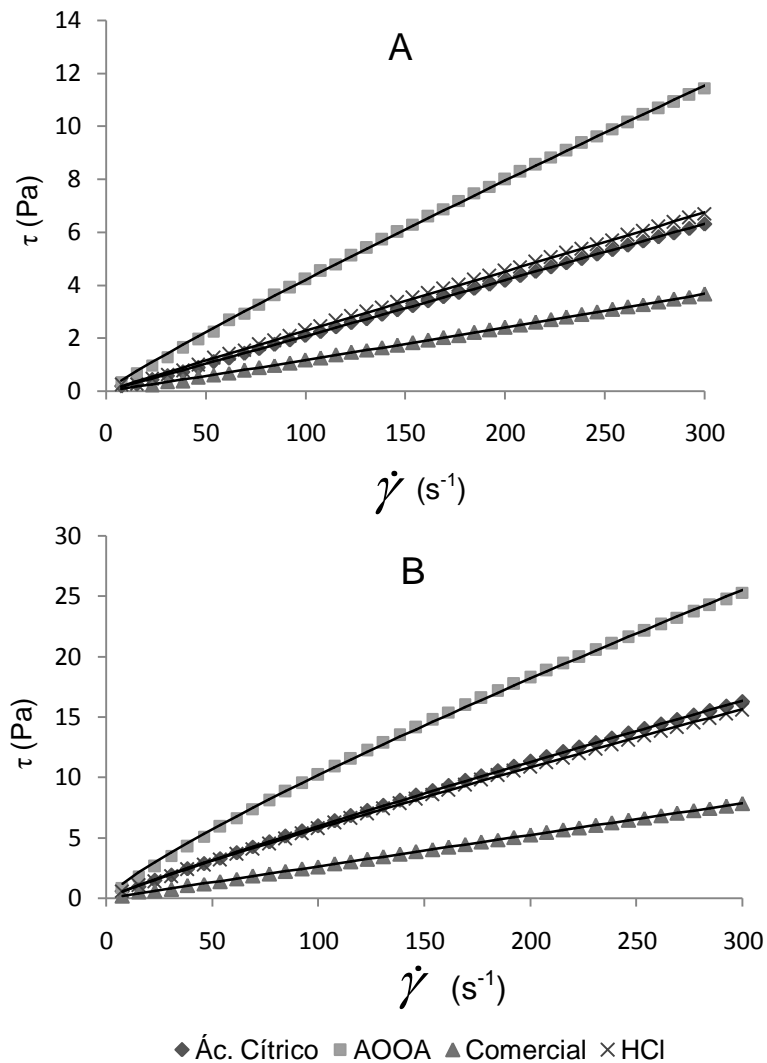


Figura 2: Comportamento ao escoamento das soluções de pectinas extraídas da casca da manga Ubá e da pectina comercial nas concentrações de 1,0 % (m/v) (A) e 1,5 % (m/v) (B) a 25 °C e pH 3,0.

Verificou-se que o comportamento ao escoamento das pectinas foi influenciado pela concentração. Na concentração de 1,0 %, a pectina comercial e da casca da manga extraída com ácido cítrico apresentaram comportamento levemente dilatante ($n > 1$), enquanto que aquelas extraídas com ácido clorídrico e AOOA apresentaram discreto comportamento pseudoplástico ($n < 1$). Os parâmetros do modelo da Lei da Potência encontram-se apresentados na Tabela 3.

Com o aumento da concentração de pectina (1,5%), todas as soluções apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo este mais pronunciado para a pectina extraída com AOOA.

Tabela 3: Parâmetros do modelo da Lei da Potência ($\tau = K\dot{\gamma}^n$) para as soluções preparadas com as pectinas da casca da manga Ubá e com a pectina comercial, nas concentrações de 1,0 e 1,5 % (m/v) a 25 °C e pH 3,0, e os respectivos coeficientes de determinação (r^2).

Amostra	1,0 % (m/v)	1,5% (m/v)
<i>Comercial</i>		
K (mPa.s ⁿ)	9,40	26,76
n	1,046	0,996
r^2	0,999	0,999
<i>Ácido cítrico</i>		
K (mPa.s ⁿ)	19,21	87,58
n	1,016	0,917
r^2	0,999	0,999
<i>Ácido clorídrico</i>		
K (mPa.s ⁿ)	23,67	88,15
n	0,991	0,908
r^2	0,999	0,999
<i>Oxalato de amônio</i>		
K (mPa.s ⁿ)	60,37	215,57
n	0,921	0,837
r^2	0,999	0,999

K – Índice de consistência. n - Índice de comportamento ao escoamento. r^2 – Coeficiente de determinação.

O efeito da concentração observado no presente estudo está de acordo com o verificado na literatura. Soluções de pectinas a baixas concentrações tendem a apresentar comportamento newtoniano, com índices de comportamento ao escoamento (n) próximos da unidade. Por outro lado, com o aumento da concentração do polissacarídeo, o sistema tende a apresentar um comportamento pseudoplástico, caracterizado por uma redução na viscosidade aparente (η_a) com o aumento da taxa de deformação. Por exemplo, observou-se comportamento pseudoplástico para pectinas extraídas da casca de manga e cajá-manga (*Spondias cytherea*) (KOUBALA et al., 2009), casca dos frutos do cacau (*Theobroma cacao* L.) (VRIESMANN et al. 2011; VRISEMANN et al., 2012); mesocarpo de abóbora butternut (*Curcubita moschata* Duche x

Poiret)(FISSORE et al., 2009; FISSORE et al., 2010), quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) (SENGKHAMPARN et al., 2010), bagaço de maçã(*Pirus malus* L.) (MIN et al., 2011); bagaço de yuza (*Citrus junos*) (LIM et al., 2012), mesocarpo de beterraba (*Beta vulgaris* L.) (FISSORE et al., 2010) e casca de amoreira (*M. alba* L.) (LIU et al., 2010).

No presente estudo, observou-se que a pectina extraída com AOOA apresentou maior capacidade espessante que as demais para ambas as concentrações avaliadas. Por exemplo, na concentração de 1,0%, a solução contendo a pectina extraída com AOOA apresentou índice de consistência (K) aproximadamente três vezes maior que o ajustado para a pectina extraída com ácido cítrico, à mesma concentração e temperatura. A partir dos parâmetros reológicos obtidos, verificou-se que todas as pectinas da casca da manga apresentaram maior poder espessante. Na concentração de 1,5 % (m/v), o índice de consistência da solução preparada com a pectina extraída com AOOA foi cerca de oito vezes maior que a obtida com a pectina comercial. Tais resultados demonstram que a pectina da casca da manga Ubá apresenta grande potencial de utilização como espessante em alimentos, podendo ser utilizada para este fim em produtos como iogurtes e bebidas a base de frutas. O maior poder espessante observado para a pectina extraída com AOOA deve-se, provavelmente, às condições mais brandas de extração empregadas com este agente extrator, levando a uma menor degradação da estrutura polimérica. O poder espessante das pectinas está intimamente relacionado com sua estrutura. Pectinas com maior massa molar e que apresentam conformação mais linear tendem a apresentar maior poder espessante, pois ocupam maior volume hidrodinâmico em solução (CANTERI et al., 2012; MIN et al., 2012; FISSORE et al., 2012; GUO et al., 2012; LIM et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012). Os resultados verificados neste estudo estão de acordo com os obtidos por Koubala et al. (2009), os quais também verificaram que pectinas da casca de manga cv. Améliorée e Mango apresentaram maior capacidade espessante que a pectina cítrica comercial e que aquelas extraídas com AOOA proporcionaram maior viscosidade.

Os perfis viscoelásticos para os géis preparados com as pectinas da casca da manga Ubá e com a pectina comercial nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 % (m/m) são apresentados na Figura 3.

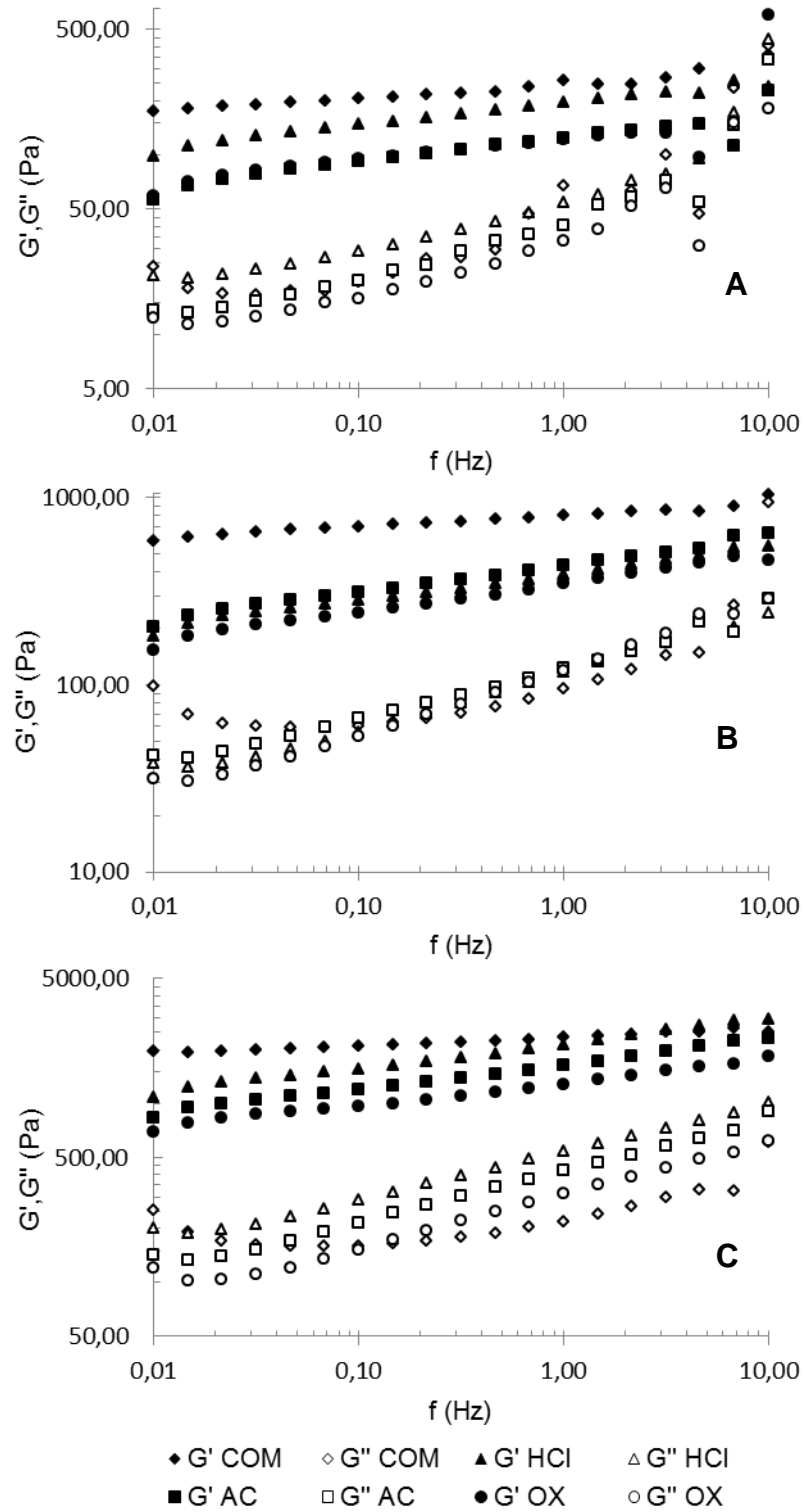


Figura 3: Perfis viscoelásticos dos géis elaborados com as pectinas extraídas da casca da manga Ubá e com a pectina comercial nas concentrações de 0,5 % (A), 1,0 % (B) e 1,5 % (m/m) (C), com um teor de sacarose de 65 % (m/m), pH 3,0.

Observou-se que as pectinas da casca da manga Ubá formaram géis em todas as concentrações avaliadas, caracterizado por valores de módulo de armazenamento (G') maiores que o módulo de perda (G'') (Figura 3 A-C). No entanto, os géis elaborados com a pectina comercial mostraram-se mais fortes (maior razão G'/G'' e menor variação com a frequência) que aqueles preparados com as pectinas da manga. Essa diferença mostrou-se mais pronunciada na concentração de 1,0% (m/m) (Figura 3B). Por exemplo, nesta concentração e frequência de 1 Hz, a razão G'/G'' para a pectina comercial foi de 8,4, enquanto que para as pectinas da casca da manga este valor variou de 2,9 (AOOA) a 3,5 (ácido clorídrico). A 1,5 % de pectina (m/m), esta razão foi de 10,6 para a pectina comercial, enquanto que para as pectinas da casca da manga as razões mantiveram-se próximas a 4,0. Sendo assim, pode-se afirmar que as pectinas da casca da manga Ubá apresentaram menor poder gelificante quando comparada à comercial. É conhecido que diversos fatores intrínsecos podem influenciar na capacidade gelificante das pectinas, tais como grau e padrão de metoxilação e acetilação, teor de ácido galacturônico, massa molar e distribuição de cadeias laterais (GIGLI et al., 2009; HOLM et al., 2009; KOUBALA et al., 2009; AGODA-TANDJAWA et al., 2012; VRIESMANN et al., 2012).

Assim, considerando que, de modo geral, as diferentes amostras de pectinas apresentaram composição (teor de ácido galacturônico e açúcares neutros) e graus de metoxilação e acetilação bastante semelhantes (DM > 50 %) (Tabelas 1 e 2), é possível que a maior capacidade gelificante observada na pectina comercial esteja relacionada com sua menor massa molar (menores valores de viscosidade intrínseca) e distribuição mais homogênea (Figura 1), o que proporciona maior interação entre as cadeias poliméricas, com a formação de um número maior de zonas de junção. Quando a cadeia de ácido galacturônico encontra-se muito fragmentada, caracterizada por um perfil altamente heterogêneo, o processo de gelificação fica comprometido (SMOUT et al., 2005; SANTOS et al., 2010). Para uma mesma origem botânica (casca da manga), as pectinas extraídas com AOOA apresentaram menor poder gelificante, principalmente na concentração de 1,5 % (m/m) (Figura 3C), o que também pode estar relacionado com sua maior viscosidade intrínseca ($[\eta]$).

Observou-se que a elevação da concentração de pectina levou ao aumento na força dos géis, caracterizado por maiores valores de G' , conforme observado na Figura 4.

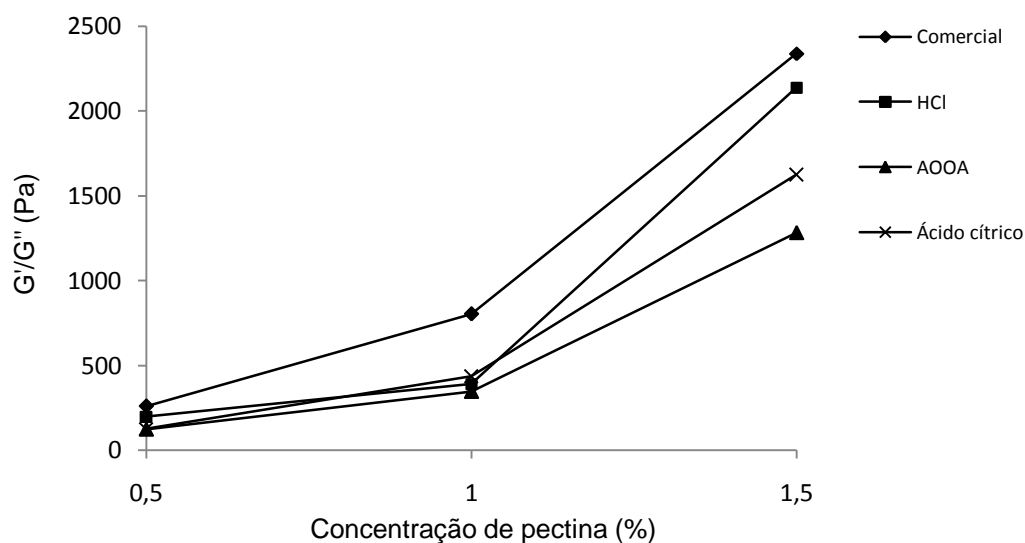


Figura 4: Efeito da concentração de pectina no valor de G' dos géis, a uma frequência de 1 Hz.

A maior força dos géis com concentrações mais elevadas de pectina pode ser explicada pelo fato de que o aumento da concentração do polissacarídeo, a uma concentração fixa de sacarose, leva a um maior número de interações intermoleculares (ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas), o que favorece a formação de zonas de junção entre as cadeias poliméricas, tornando o gel mais firme (CAPEL et al., 2006; FRAEYE et al., 2009; FRAEYE et al., 2010). Comportamento semelhante foi verificado por Guo et al. (2012), para pectinas extraídas da casca de laranja por ultra-alta pressão (UHPE), aquecimento tradicional (THE) e por microondas (MAE). Eles verificaram que o aumento da concentração de pectina (0,33-0,67 %, m/m), a uma concentração fixa de sacarose (60%, m/m), ocasionou aumento na força do gel (maiores valores de G') nos três casos.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos da análise de perfil de textura (TPA) dos géis elaborados com a pectina comercial e com aquelas extraídas da casca da manga Ubá, nas concentrações de 1,0 e 1,5 % (m/m).

Tabela 4: Valores médios de dureza, adesividade, elasticidade, mastigabilidade, gomosidade e coesividade para os géis elaborados com as pectinas da casca da manga Ubá e com a amostra comercial nas concentrações de 1,0 e 1,5% (m/m).

Propriedade*	Amostra			
	Ácido clorídrico	Ácido cítrico	AOOA	Comercial
	1,0% (m/m) de pectina			
Dureza (g _f)	5,4 ^b	6,1 ^b	5,25 ^b	55,6 ^a
Adesividade (g _f .s)	- 13,2 ^a	-13,5 ^a	-10,2 ^a	- 18,4 ^b
Elasticidade	0,97 ^a	0,97 ^a	0,97 ^a	0,97 ^a
Mastigabilidade (g _f)	3,5 ^b	3,7 ^b	3,0 ^b	16,8 ^a
Gomosidade (g _f)	3,6 ^b	3,8 ^b	3,1 ^b	17,3 ^a
Coesividade	0,66 ^a	0,62 ^{a,b}	0,58 ^b	0,31 ^c
	1,5% (m/m) de pectina			
Dureza (g _f)	8,4 ^b	11,55 ^b	7,6 ^b	104,6 ^a
Adesividade (g _f .s)	-22,1 ^a	-20,8 ^a	-23,5 ^a	-44,5 ^b
Elasticidade	0,96 ^a	0,97 ^a	0,97 ^a	0,97 ^a
Mastigabilidade (g _f)	5,0 ^b	5,8 ^b	4,8 ^b	36,3 ^a
Gomosidade (g _f)	5,2 ^b	6,0 ^b	5,0 ^b	37,5 ^a
Coesividade	0,62 ^a	0,52 ^b	0,65 ^a	0,36 ^c

*Valores seguidos de pelo menos uma mesma letra numa mesma linha não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Para ambas as concentrações avaliadas, a pectina comercial proporcionou um gel com maior dureza, gomosidade e mastigabilidade ($p < 0,05$) que aquelas extraídas da casca da manga. Para as pectinas da manga, não houve influência significativa do método de extração ($p > 0,05$) sobre tais propriedades. Por exemplo, na concentração de 1,0% (m/m), verificou-se que o gel elaborado com a pectina comercial apresentou dureza aproximadamente dez vezes maior que aqueles elaborados com as pectinas da manga. Para a mastigabilidade e gomosidade, que representam, respectivamente, as energias requeridas para mastigar a amostra e desintegrá-la a um estado adequado para a deglutição, observou-se um valor cerca de cinco vezes maior (Tabela 4). Estes resultados confirmam que os géis

preparados com a pectina comercial são mais fortes que aqueles obtidos com as pectinas da manga Ubá, tal como verificado pelos ensaios oscilatórios. De modo semelhante, a pectina comercial proporcionou um gel com maior característica de adesividade ($p < 0,05$), que representa a habilidade do alimento de aderir ao palato, que aqueles elaborados com as pectinas da manga Ubá, cujos valores não diferiram entre si ($p > 0,05$). Não foram observadas diferenças significativas quanto à elasticidade ($p > 0,05$) entre os diferentes tratamentos. Por outro lado, observou-se que o gel elaborado com a pectina comercial foi o que apresentou a menor coesividade ($p < 0,05$), a qual representa a energia mecânica necessária para destruir a estrutura interna da amostra.

3.3 Análise das correlações

Os coeficientes de correlação de Pearson determinados entre as características intrínsecas das pectinas e suas propriedades tecnológicas (reológicas e de textura) e os respectivos níveis de significância são apresentados na Tabela 5.

Não foram verificadas correlações significativas ($p > 0,05$) entre o teor de ácido galacturônico e as propriedades espessantes das pectinas estudadas. Tais características também não foram afetadas pelo grau de acetilação ($p > 0,05$). Portanto, as diferenças observadas quanto a estas características não afetaram a capacidade das pectinas de atuar como agente espessante. Por outro lado, observou-se que o grau de metoxilação (DM) correlacionou-se positivamente com o índice de consistência das soluções pécticas analisadas ($p < 0,05$). Também foi observada correlação negativa significativa entre o DM e o índice de comportamento ao escoamento (n) das soluções ($p < 0,01$). Em outras palavras, maiores graus de metoxilação proporcionaram a obtenção de soluções mais viscosas e com características mais pseudoplásticas. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que a maior proporção de grupos carboxílicos metoxilados pode ter contribuído para a formação de zonas de junção mediante interações hidrofóbicas, aumentando a resistência ao escoamento.

Tabela 5: Estimativas dos coeficientes de correlação de Pearson entre as características físicas e químicas das pectinas das pectinas da casca da manga Ubá e comercial, bem como entre estas e as características reológicas e de textura dos respectivos sistemas pécticos obtidos.

Característica	GalA	DM	DA	[η]	K	n	G'	G'/G''	Dureza	Mastig.	Gomos.
GalA	1,00	-0,13 ^{ns}	0,07 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	-0,43 ^{ns}	0,37 ^{ns}	0,03 ^{ns}	-0,29 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,10 ^{ns}
DM		1,00	0,27 ^{ns}	0,66 ^{**}	0,61 [*]	-0,69 ^{**}	-0,43 ^{ns}	-0,58 ^{ns}	-0,65 ^{**}	-0,65 ^{**}	-0,65 ^{**}
DA			1,00	-0,31 ^{ns}	0,04 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,67 ^{ns}	0,45 ^{ns}	0,46 ^{ns}	0,46 ^{ns}
[η]				1,00	0,79 ^{**}	-0,91 ^{***}	-0,76 [*]	-0,96 ^{**}	-0,95 ^{***}	-0,95 ^{***}	-0,96 ^{***}
K ^a					1,00	-0,96 ^{***}	-0,81 [*]	-0,63 ^{ns}	-0,66 ^{**}	-0,66 ^{**}	-0,66 ^{**}
n ^a						1,00	0,79 [*]	0,82 [*]	0,83 ^{***}	0,83 ^{***}	0,84 ^{***}
G' ^b							1,00	0,64 ^{ns}	0,64 ^{ns}	0,64 ^{ns}	0,64 ^{ns}
G'/G'' ^b								1,00	1,00 ^{***}	1,00 ^{***}	1,00 ^{***}
Dureza ^b									1,00	1,00 ^{***}	1,00 ^{***}
Mastigabilidade ^b										1,00	1,00 ^{***}
Gomosidade ^b											1,00

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t; **Significativo a 1% de probabilidade pelo teste t; ***Significativo a 0,1% de probabilidade pelo teste t. GalA – Ácido galacturônico; DM – Grau de metoxilação; DA – Grau de acetilação; [η] – Viscosidade intrínseca; K – Índice de consistência; n – Índice de comportamento ao escoamento; G' – Módulo de armazenamento; G'' – Módulo de perda; ^aParâmetros determinados para soluções de pectina na concentração de 1,5 % (m/v) e pH 3,0. ^bParâmetros determinados para géis de pectina na concentração de 1,5% (m/m) e teor de sacarose de 65% (m/m).

Os resultados observados no presente estudo diferem daqueles descritos por outros autores. Por exemplo, Koubala et al. (2009) não observaram correlação significativa ($p > 0,05$) entre o DM e a viscosidade de soluções de pectinas extraídas da casca de manga das variedades Améliorée e Mango e cajá manga. Semelhantemente, Min et al. (2011) também observaram que pectinas com maior grau de metoxilação, extraídas do bagaço de maçã por métodos químicos e enzimáticos, apresentaram menor poder espessante. Como esperado, observou-se correlação positiva significativa ($p < 0,01$) entre a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e o índice de consistência, confirmando que o valor de $[\eta]$ de uma pectina reflete sua habilidade de atuar como espessante (Koubala et al., 2009; Bagherian et al., 2011; Canteri et al., 2012; Einhorn-Stoll et al., 2012). Visto que a viscosidade intrínseca é diretamente influenciada pela massa molar do polímero, pode-se afirmar que a capacidade espessante das pectinas mostrou-se diretamente influenciada por sua massa molar.

Com relação às propriedades gelificantes e de textura dos géis, verificou-se que estas não foram afetadas pelo teor de ácido galacturônico, bem como pelo grau de acetilação ($p > 0,05$). Observou-se também que as diferenças quanto ao DM não influenciaram significativamente ($p > 0,05$) a força do gel, caracterizada pelos valores de G' e G'/G'' . Este resultado também difere do verificado por Koubala et al. (2009), os quais observaram correlação positiva ($p < 0,05$) entre o DM e G' dos géis analisados. No entanto, houve correlação negativa ($p < 0,01$) entre o grau de metoxilação e as propriedades de textura dureza, mastigabilidade e gomosidade dos géis. Verificou-se também que a viscosidade intrínseca correlacionou-se negativamente com G' ($p < 0,05$) e com a razão G'/G'' ($p < 0,01$), bem como com as características de textura ($p < 0,001$). Estes resultados confirmam que valores mais baixos de $[\eta]$ contribuíram para melhorar as propriedades de textura dos géis formados. Uma possível explicação para isso é que pectinas com menor massa molar apresentem maior facilidade para associarem-se umas às outras, resultando num maior número de zonas de junção, tornando o gel mais firme. É interessante notar que a razão G'/G'' correlacionou-se positivamente ($p < 0,001$) com a dureza, mastigabilidade e gomosidade, demonstrando que seu valor pode ser considerado um bom indicador das propriedades de textura do gel.

4. Conclusão

As pectinas da casca da manga Ubá caracterizaram-se como sendo de alto grau de metoxilação (64 a 70%), baixo grau de acetilação (0,9 a 1,0%), com teor de ácido galacturônico na faixa de 63 a 70% (m/m) e com perfil bastante heterogêneo de distribuição molar.

Observou-se que as pectinas da manga Ubá, independentemente do método de extração empregado, apresentaram maior poder espessante que a pectina comercial. Dentre os extratores avaliados, o AOOA foi o que possibilitou a extração de pectina com maior capacidade espessante.

As pectinas da manga Ubá apresentaram menor capacidade gelificante que a amostra comercial. Os géis de pectina comercial também apresentaram valores muito superiores de dureza, mastigabilidade e gomosidade.

Portanto, pode-se concluir que a casca da manga Ubá pode ser considerada uma fonte potencial de pectina de boa aplicabilidade tecnológica, em especial como agente espessante.

5 Referências bibliográficas

ADAMS, G. A. Complete acid hydrolysis. **Methods in Carbohydrates Chemistry**, v. 5, p. 269-276, 1965.

AGODA-TANDJAWA, G.; DURAND, S.; GAILLARD, C.; GARNIER, C.; DOUBLIER, J.-L. Rheological behaviour and microstructure of microfibrillated cellulose suspensions/low-methoxyl pectin mixed systems. Effect of calcium ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1045-1057, 2012.

BAGHERIAN, H.; ASHTIANI, F. Z.; FOULADITAJAR, A.; MOHTASHAMY, M. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, n. 11-12, p. 1237-1243, 2011.

BASANTA, M. F.; PONCE, N. M. A.; ROJAS, A. M.; STORTZ, C. A. Effect of extraction time and temperature on the characteristics of loosely bound pectins from Japanese plum. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 230-235, 2012.

BIERMANN, C. J. Hydrolysis and the other cleavage of glycosidic linkages. In: BIERMANN, C. J.; MCGINNIS, G. D. **Analysis of Carbohydrates by GLC and MS**. Florida: CRC Press, 1989. p. 27-41.

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.

CAPEL, F.; NICOLAI, T.; DURAND, D.; BOULENGUER, P.; LANGENDORFF, V. Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxyl pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 6, p. 901-907, 2006.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; CHAULA, D.; MOELANTS, K.; DAVID, C. C.; HOFKENS, J.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. In situ pectin engineering as a tool to tailor the consistency and syneresis of carrot purée. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 146-155, 2012a.

CHRISTIAENS, S.; VAN BUGGENHOUT, S.; HOUBEN, K.; CHAULA, D.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Unravelling process-induced pectin changes in the tomato cell wall: An integrated approach. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1534-1543, 2012b.

DIAS, C. S.; BORGES, S. V.; QUEIROZ, F.; PEREIRA, P. A. P. Influência da temperatura sobre as alterações físicas, físico-químicas de geleia de casca de banana (*Musa spp.*) Prata durante o armazenamento. **Revestia do Instituto Adolfo Lutz**, v. 70, n. 1, p. 28-34, 2011.

EINHORN-STOLL, U.; HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Influence of pectin modification on water binding properties. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 494-502, 2012.

EMAGA, T. H.; RONKART, S. N.; ROBERT, C.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Characterisation of pectins extracted from banana peels (*Musa AAA*) under different conditions using an experimental design. **Food Chemistry**, v. 108, p. 463-471, 2008.

FILISSETTI-COZZI, T.M.C.C.; CARPITA, N.C. Measurement of uronic acid without interference for neutral sugars. **Analytical Biochemistry**, v. 197, n. 1, p. 157-162, 1991.

FISSORE, E. N.; PONCE, N. M. A.; PLA, M. E.; STORTZ, C. A.; ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N. Characterization of Acid-Extracted Pectin-Enriched Products Obtained from Red Beet (*Beta vulgaris L. var. conditiva*) and Butternut (*Cucurbita moschata Duch ex Poiret*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 3793-3800, 2010.

FISSORE, E. N.; PONCE, N. M.; WIDER, E. A.; STORTZ, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; ROJAS, A. M. Commercial cell wall hydrolytic enzymes for producing pectin-enriched products from butternut (*Cucurbita moschata*, Duchesne ex Poiret). **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 3, p. 293-301, 2009.

FISSORE, E. N.; ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N.; WILLIAMS, P. A. Butternut and beetroot pectins: Characterization and functional properties. **Food Hydrocolloids**, v. 31, p. 172-182, 2013.

FISSORE, E.; ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N. Rheological performance of pectin-enriched products isolated from red beet (*Beta vulgaris* L. var. *conditiva*) through alkaline and enzymatic treatments. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 249-260, 2012.

FRAEYE, I.; DOUNGLA, E.; DUVETTER, T.; MOLDENAERS, P.; LOEY, A. V.; HENDRICKX, M. Influence of intrinsic and extrinsic factors on rheology of pectin–calcium gels. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2069-2077, 2009.

FRAEYE, I.; DUVETTER, T.; DOUNGLA, E.; VAN LOEY, A.; HENDRICKX, M. Fine-tuning the properties of pectinecalcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 5, p. 219-228, 2010.

FUNAMI, T.; NAKAUMA, M.; ISHIHARA, S.; TANAKA, R.; INOUE, T.; PHILLIPS, G. O. Structural modifications of sugar beet pectin and the relationship of structure to functionality. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 221-229, 2011.

GIGLI, J.; GARNIER, C.; PIAZZA, L. Rheological behaviour of low-methoxyl pectin gels over an extended frequency window. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1406-1412, 2009.

GUO, X.; HAN, D.; XI, H.; RAO, L.; LIAO, X.; HU, X.; WU, J. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 441-448, 2012.

HOLM, K.; WENDIN, K.; HERMANSSON, A-M. Sweetness and texture perception in mixed pectin gels with 30% sugar and a designed rheology. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 788-795, 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ – IAL. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1. Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4ª ed., São Paulo, 2004. 1004p.

JOLIE, R. P.; CHRISTIAENS, S.; DE ROECK, A.; FRAEYE, I.; HOUBEN, K.; VAN BUGGENHOUT, S.; VAN LOEY, A. M.; HENDRICKX, M. E. Pectin conversions under high pressure: Implications for the structure-related quality characteristics of plant-based foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 24, n. 2, p. 103-118, 2012.

KASTNER, H.; EINHORN-STOLL, U.; SENGE, B. Structure formation in sugar containing pectin gels - Influence of Ca²⁺ on the gelation of low-methoxylated pectin at acidic pH. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 42-49, 2012.

KIM, Y.; WICKER, L. Valencia PME isozymes create charge modified pectins with distinct calcium sensitivity and rheological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 957-963, 2009.

KLIEMANN, E.; SIMAS, K. N.; AMANTE, E. R.; PRUDÊNCIO, E. S.; TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; AMBONI, R. D. M. C. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 476-483, 2009.

KOUBALA, B. B.; KANSCI, G.; GARNIER, C.; MBOME, I. L.; DURAND, S.; THIBAUT, J-F.; RALET, M-C. Rheological and high gelling properties of mango (*Mangifera indica*) and ambarella (*Spondias cytherea*) peel pectins. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 1809-1817, 2009.

KOUBALA, B. B.; KANSCI, G.; MBOME, L. I.; CRÉPEAU, M. J.; THIBAUT, J. F.; RALET, M. C. Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1345-1351, 2008a.

KOUBALA, B. B.; MBOME, L. I.; KANSCI, G.; MBIAPO, F. T.; CREPEAU, M.-J.; THIBAUT, J.-F.; RALET, M.-C. Physicochemical properties of pectins from

ambarella peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions. **Food Chemistry**, v. 106, p. 1202-1207, 2008b.

KULKARNI, S. G.; VIJAYANAND, P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa* L.). **Food Science and Technology**, v. 43, p. 1026-1031, 2010.

LIANG, R-H.; CHEN, J.; LIU, W.; LIU, C-M.; YU, W.; YUAN, M.; ZHOU, W-Q. Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn.) seeds. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 76-83, 2012.

LIM, J.; YOO, J.; KO, S.; LEE, S. Extraction and characterization of pectin from Yuza (*Citrus junos*) pomace: A comparison of conventional-chemical and combined physicoenzymatic extractions. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 1, p. 160-165, 2012.

LIMA, M. S.; PAIVA, E. P.; ANDRADE, S. A. C.; PAIXÃO, J. A. Fruit pectins - A suitable tool for screening gelling properties using infrared spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 1, p. 1-7, 2010.

LIU, L.; CAO, J.; HUANG, J.; CAI, Y.; YAO, J. Extraction of pectins with different degrees of esterification from mulberry branch bark. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3268-3273, 2010.

MESBAHI, G.; JAMALIAN, J.; FARAHNAKY, A. A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in foods systems. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 731-738, 2005.

MIN, B.; LIM, J.; KO, S.; LEE, K-G.; LEE, S. H.; LEE, S. Environmentally friendly preparation of pectins from agricultural byproducts and their structural/rheological characterization. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 4, p. 3855-3860, 2011.

NAGHSHINEH, M.; OLSEN, K.; GEORGIU, C. A. Sustainable production of pectin from lime peel by high hydrostatic pressure treatment. **Food Chemistry**, v. 136, n. 2, p. 472-478, 2013.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A.-J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 1, p. 36-60, 2013.

PINHEIRO, E.R. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*): otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química**. Florianópolis-SC, 2007, 79p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

PINHEIRO, E.R.; SILVA, I.M.D.A.; GONZAGA, L.V. AMANTE, E.R.; TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C.; AMBONI, R.D.M.C. Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 5561-5566, 2008.

PTICHKINA, N. M.; MARKINA, O. A.; RUMYANTSEVA, G. N. Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 1, p. 192-195, 2008.

SANTOS, J. D. G.; ESPELETA, A. F.; BRANCO, A.; ASSIS, S. A. Aqueous extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1997-2001, 2013.

SANTOS, M. S.; PETKOWICZ, C. L. O.; HAMINIUK, C. W. I.; CÂNDIDO, L. M. B. Polissacarídeos Extraídos da Gabiroba (*Campomanesia xanthocarpa* Berg): Propriedades Químicas e Perfil Reológico. **Polímeros**, v. 20, n. especial, p. 352-358, 2010.

SENGKHAMPARN, N.; SAGIS, L. M. C.; VRIES, R.; SCHOLS, H. A.; SAJJAANANTAKUL, T.; VORAGEN, A. G. J. Physicochemical properties of pectins from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 1, p. 35-41, 2010.

SLONEKER, J. H. Gas-liquid chromatography of alditol acetates. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 6, p. 20-24, 1972.

SMOUT, C.; SILA, N. D.; TRUONG, S. V.; ANN, M. L.; LOEY, V. Effect of preheating and calcium pre-treatment on pectin structure and thermal texture degradation: a case study on carrots. **Journal of Food Engineering**, v. 64, n. 4, p. 419-425, 2005.

VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A.; PILNIK, W. Determination of the degree of methylation and acetylation of pectins by HPLC. **Food Hydrocolloids**, v. 1, p. 65-70, 1986.

VORAGEN, A.; COENEN, G.; VERHOEF, R.; SCHOLS, H. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 263-275, 2009.

VRIESMANN, L. C.; PETKOWICZ, C. L. O. Polysaccharides from the pulp of cupuassu (*Theobroma grandiflorum*): Structural characterization of a pectic fraction. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 72–79, 2009.

VRIESMANN, L. C.; TEÓFILO, R. F.; PETKOWICZ, C. L. O. Extraction and characterization of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) with citric acid. **Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 1-9, 2012.

VRIESMANN, L. C.; TEÓFILO, R. F.; PETKOWICZ, C. L. O. Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1230-1236, 2011.

WESTERENG, B.; MICHAELSEN, T. E.; SAMUELSEN, A. B.; KNUTSEN, S. H. Effects of extraction conditions on the chemical structure and biological activity of white cabbage pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 32-42, 2008.

WILLATS, W. G. T.; KNOX, P.; MIKKELSEN, J. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 97-104, 2006.

WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Acetylation. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 2, p. 211, 1963a.

WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Reduction with sodium borohydrate. **Methods in Carbohydrate Chemistry**, v. 2, p. 65, 1963b.

YAPO, B. M. Pectin quantity, composition and physicochemical behaviour as influenced by the purification process. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1197-1202, 2009.

YAPO, B. M.; KOFFI, K. L. Yellow Passion Fruit Rinds A Potential Source of Low-Methoxyl Pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 2738-2744, 2006.

YAPO, B. M.; LEROUGE, P.; THIBAUT, J-F.; RALET, M-C. Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 426-435, 2007a.

YAPO, B. M.; ROBERT, C.; ETIENNE, I.; WATHELET; B.; PAQUOT, M. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. **Food Chemistry**, v. 100, n. 4, p. 1356-1364, 2007b.

YEOH, S.; SHI, J.; LANGRISH, T. A. G. Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. **Desalination**, v. 218, n. 1-3, p. 229-237, 2008.

3 CONCLUSÃO GERAL

O método de extração utilizado teve grande influência no rendimento e nas propriedades físicas e espessantes das pectinas extraídas da casca da manga Ubá.

Para todos os extratores avaliados, foi possível obter pectinas com boa capacidade espessante e rendimentos acima de 10 % (m/m) de casca seca.

As condições de extração de pectina da casca da manga Ubá, consideradas adequadas em termos de rendimento, grau de esterificação e capacidade espessante foram: ácido clorídrico (85 °C, pH 2,5, 45 min), ácido cítrico (80 °C, 0,6 %, 60 min) e AOOA (0,25 % de oxalato de amônio, 80 °C, pH 4,6, utilizando ácido oxálico, e 60 min).

As pectinas da casca da manga Ubá apresentaram alto grau de metoxilação (64 a 70%), baixo grau de acetilação (0,9 a 1,0%), teor de ácido galacturônico na faixa de 63 a 70% (m/m) e perfil de distribuição molar heterogêneo.

As pectinas da casca da manga Ubá apresentaram maior capacidade espessante que a amostra comercial. Esta propriedade foi maior nas pectinas extraídas com AOOA. Entretanto, com relação às propriedades gelificantes, observou-se que estas foram menores para as pectinas da manga.

Como conclusão, observou-se que a extração de pectina com propriedade espessante a partir da casca da manga Ubá é uma boa alternativa para agregar valor a este coproduto. No entanto, a viabilidade econômica deste aproveitamento, em escala industrial, necessita ser avaliada em trabalhos futuros.