

Caracterização da pectina extraída a partir da polpa de mamão

Characterization of pectin extracted from papaya pulp

RESUMO

Danilo Oliveira Claro de Lima
danilo.ol.claro@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Maria Helene Giovanetti Canteri
canteri@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

O Brasil é um dos maiores produtores de mamão do mundo, sendo responsável por 35% da produção mundial do fruto. As pectinas são heteropolímeros de ácido galacturônico, presentes nas paredes celulares de vegetais, com alto poder de geleificação. Frente a facilidade de obtenção da matéria prima, este trabalho visa caracterizar a pectina extraída a partir da polpa do mamão, bem como esclarecer alguns pontos da extração. A matéria prima utilizada foi a polpa do mamão, utilizada para a produção da farinha de mamão, submetida a extrações a 80 °C por 30 minutos com ácido oxálico e ácido nítrico, sendo a pectina isolada por precipitação alcoólica. As proporções sólido-líquido analisadas foram de 1:75 e 1:100. Foram realizadas análises de viscosidade da pectina solubilizada e grau de esterificação através de titulação. As pectinas extraídas apresentaram alto grau de esterificação (73-84%) e viscosidade cinemática média de 1,75 mm²/s. As extrações conduzidas com ácido nítrico resultaram em pectina com maior grau de esterificação e menor rendimento comparado às extrações com ácido oxálico. A razão de 1:75 se mostrou mais vantajosa no quesito rendimento.

PALAVRAS-CHAVE: Esterificação. Extração. Viscosidade.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Brazil is one of the largest papaya producers in the world, accounting for 35% of the world's fruit production. Pectins are heteropolymers of galacturonic acid, present in vegetable cell walls, with high gelling power. Facing the ease of obtaining the raw material, this work aims to characterize the pectin extracted from papaya pulp, as well as elucidate some points of the extraction. The raw material used was papaya provided by volunteers, where the pulp was used for the production of the papaya flour. The flour was submitted to extraction at 80 °C for 30 minutes with oxalic acid and nitric acid and then the pectin was isolated by alcohol precipitation. The solid-liquid ratios analyzed were 1:75 and 1: 100. Viscosity analyzes of dissolved pectin and degree of esterification by titration were performed. The extracted pectins presented high esterification degree (73-84%) and average kinematic viscosity of 1.75 mm²/s. Extractions conducted with nitric acid resulted in a higher esterification pectin and lower yield compared to oxalic acid extractions. The ratio of 1:75 was more advantageous in terms of yield.

KEYWORDS: Esterification. Extraction. Viscosity.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo, responsável por cerca de 4,8% da produção mundial conforme a Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Departamento de Economia Rural do estado do Paraná (2016/17) e o maior produtor de mamão, com produção de 35% da demanda mundial segundo o IBGE.

Pertencente à família dos oligossacarídeos, a pectina é uma macromolécula com funções importantes como constituinte da parede celular vegetal, a fim de garantir consistência e dureza aos corpos vegetais, descrita quanto a sua estrutura química como um heteropolímero de 1→4 ácido galacturônico com graus de grupamentos metil-esterificados (WILLATS; KNOX; MIKKELSEN; 2006)

A pectina é classificada conforme seu grau de esterificação, sendo que pectinas com grau acima de 50%, geralmente de 70 a 80%, são denominadas pectinas de alto grau de esterificação, enquanto grau abaixo de 50%, geralmente de 25 a 30%, são classificadas como pectinas de baixo grau de esterificação (WILLATS; KNOX; MIKKELSEN; 2006). O grau de esterificação (DE) é a razão dos grupos esterificados pelo total de grupos de ácido galacturônico (SRIAMORNSAK; 2003).

Devido às características reológicas dos géis serem dependentes do grau de esterificação e tamanho molecular, diferentes fontes podem não apresentar as mesmas características de formação de gel e capacidade geleificante, dificultando uma padronização nas pectinas extraídas para comercialização e uso industrial.

As condições de extração de pectina comercial são feitas de maneira química, ácida e a quente, conforme a matéria-prima utilizada ou características físico-químicas desejadas da pectina extraída, podendo-se variar os fatores temperatura, tempo, concentração e ácidos empregados, entre outros.

A aprimoração do processo de extração da pectina a partir da polpa do mamão se mostra vantajosa no âmbito econômico, visto que o Brasil é o maior produtor mundial do fruto e a obtenção da matéria-prima seria de fácil acesso. Frente a isso, esse trabalho visa analisar as propriedades físico-químicas e a composição da pectina extraída a partir do mamão, esclarecendo alguns pontos importantes no processo de extração.

MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos utilizados nesse trabalho são de uma mesma espécie e cultivar, colhidos no mesmo horário, cultivados por voluntários de forma orgânica na zona rural de Francisco Beltrão, localizada na região sudoeste do estado do Paraná.

Para a obtenção da farinha de mamão, cerca de 1,7 quilos de frutos foram descascados e cortados manualmente com auxílio de faca em pedaços menores. Com auxílio de uma colher, foram retiradas as sementes, restando somente a polpa. Os pedaços passaram por tratamento térmico de 5 minutos em água fervente e em seguida, foram imersos em banho frio, a fim de desativar enzimas e evitar escurecimento. Após esse processo, os pedaços de mamão foram cortados em processador industrial e centrifugados em tecido sintético para redução de umidade.

O mamão centrifugado foi seco em estufa de circulação de ar a 60 °C por 24 horas até massa constante e então o produto seco foi processado em processador de facas para obtenção da farinha. O rendimento da farinha foi realizado pela razão da massa de farinha obtida pela massa da polpa de mamão utilizada.

Para a extração da pectina foi utilizada a extração ácida a quente, com algumas modificações de volume ácido de extração (SCABIO et al., 2007) Cerca de 1 grama de farinha foi submetida à extração em solução ácida a 80 °C por 30 minutos cronometrados e em seguida imersos em banho de gelo para a paralização da extração. Foram realizadas extrações em quatro ensaios diferentes, separados por extrações A, B, C e D (Tabela 1).

Tabela 1. Ensaio experimental para extração de pectina da polpa do mamão a 80 °C por 30 minutos.

Ensaio	Tipo de ácido	Razão sólido/líquido
A	Ácido Oxálico	1:75
B		1:100
C	Ácido Nítrico	1:75
D		1:100

Fonte: Autoria própria (2019).

Para o isolamento da pectina, os extratos ácidos obtidos foram filtrados em tecido sintético e em seguida foram adicionados dois volumes de etanol 96 °GL a cerca de -15 °C. Nessas condições, a pectina torna-se um gel visível no topo ou no fundo do recipiente. As soluções precipitadas foram filtradas em tecido sintético para separação do gel péctico. Em seguida o gel foi seco em estufa de circulação de ar a 50 °C por 24 horas até massa constante, obtendo-se a pectina isolada seca.

As extrações foram realizadas em triplicata e o rendimento da pectina extraída foi obtido através da razão da massa de farinha seca pela massa de pectina seca obtida em cada extração.

Para a caracterização reológica da pectina, extraída foram realizadas análises de viscosidade cinemática das pectinas solubilizadas em 50 mL de água destilada, com auxílio do viscosímetro capilar Schoot (capilar n°100, tipo 51310 Cannon-Fenske, Constant k=0,015) imerso em banho a 25 °C. O experimento foi realizado em todas as amostras, sendo a contagem do tempo de escoamento realizada em duplicata para determinação do valor absoluto da viscosidade cinemática da solução, expressos pela equação (1):

$$\eta_{cin} = K (t - v) \quad (1)$$

Onde η_{cin} = viscosidade cinemática; K = constante pro capilar n°100; t = tempo de escoamento em segundos; v = correção de energia cinética conforme a tabela.

O grau de esterificação das pectinas extraídas foi determinado através de titulação das pectinas extraídas com modificação do método proposto por Bocek et al. (2001, p. 796). As soluções de pectina foram tituladas com NaOH 0,1N para quantificação dos grupos carboxílicos livres (Kf), determinados pela equação (2):

$$Kf = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 0,045}{a} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde N é a normalidade da solução de hidróxido de sódio, α é a massa de farinha utilizada e V é o volume de solução alcalina gasto na titulação. Em seguida foi adicionado 10 ml de solução de NaOH 0,25N e aquecido a 50 °C por 30 minutos para a saponificação dos grupos esterificados do polímero e imersos em banho de gelo para interromper a saponificação. Então, foi adicionado 10 ml de de HCl 0,25N e o excesso de ácido foi titulado com NaOH 0,1N para determinação dos grupos esterificados (Ke), expressos pela equação (3):

$$K_e = \frac{N(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH}) * 0.045}{a} * 100 \quad (3)$$

O grau de esterificação foi obtido pela equação (4):

$$ED = \frac{K_t - K_f}{K_t} * 100 \quad (4)$$

Onde Kt é o total de grupos carboxílicos, expresso pela equação (5):

$$K_t = K_f + K_e \quad (5)$$

Os resultados foram expressos em porcentagem e caracterizam a pectina quanto ao seu grau de esterificação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O rendimento da farinha de mamão foi de aproximadamente 107 gramas de farinha por quilo de polpa fresca processado (10,69%).

Os resultados das análises realizadas nas amostras de pectina estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtido das análises específicas da pectina da polpa do mamão.

Modelo de extração	Grau de esterificação	Viscosidade cinemática $\eta_{cin}(\text{mm}^2/\text{s})$	Rendimento da pectina %
A	73,0%	1,902415	9,25
B	78,3%	1,78959	5,73
C	84,1%	1,52076	8,35
D	81,2%	1,792125	5,26
A	73,0%	1,902415	9,25

Fonte: Autoria própria (2019).

As pectinas obtidas através da polpa do mamão apresentaram grau de esterificação acima de 50%, sendo classificadas como pectinas de alto grau de esterificação (WILLATS et al., 2006; SRIAMORNSAK; 2003). Ao analisar o efeito do ácido empregado na extração é possível observar que as extrações conduzidas com ácido nítrico apresentaram maior grau de esterificação comparado as conduzidas por ácido oxálico. Segundo Joye e Luzio (2000) as extrações feitas pelo processo ácido, em geral, resultam em pectinas de alto grau de esterificação e mais próximo ao encontrado no estado natural.

Pectinas com alto grau de esterificação em geral apresentam maior poder de gelatinização que as de baixa esterificação, produzindo géis mais resistentes em temperaturas mais altas. Para produtos alimentícios com teores de açúcar com

mais de 60% e pH cerca de 3, pectinas com alto grau de esterificação oferecem uma geleificação ótima (Foods Ingredients Brazil, 2014).

A viscosidade apresentou valores que variam com o grau de esterificação de cada ensaio. Conforme se aumenta o grau de esterificação o valor absoluto da viscosidade cinemática diminuiu. A pectina extraída com solução ácida de ácido oxálico apresentou maior valor médio de viscosidade comparado com o valor médio das pectinas obtidas com solução de ácido nítrico. As propriedades reológicas dos géis formados estão relacionadas com o grau de esterificação da pectina que compõe o hidrocoloide (PAGAN et al., 2001; SAHARI et al., 2003). Fatores como grau de esterificação, temperatura, concentração e a massa molar da pectina influenciam na velocidade e capacidade de formação de gel (BARRETO, 2003). As características reológicas dos géis pécticos definem o uso específico na área de alimentos em que será empregado (IAGHER et al., 2002; MACHADO, 2002).

Os rendimentos das pectinas foram coerentes com valores apresentados (SETOR DE TECNOLOGIA, 2014), onde os teores de pectinas presentes no mamão são de 0,66-1,00 gramas de pectina por 100 gramas de polpa fresca [12]. Analisando os valores dos rendimentos em função da proporção sólido-líquido foi possível observar que as extrações conduzidas com teor sólido-líquido 1:75 (p/v) foram as que apresentaram maior rendimento de extração. Ao analisar os efeitos do ácido empregado, em média, as extrações realizadas com ácido oxálico.

CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos nas análises da pectina extraída a partir da polpa do mamão podemos classificá-la com de alto grau de esterificação (73,0-84,1%) e de viscosidade cinemática média de 1,75 mm²/s (1,52076-1.902415 mm²/s).

As pectinas obtidas através das extrações feitas com ácido nítrico apresentaram maior grau de esterificação em relação as obtidas com ácido oxálico. Em contrapartida, a extração realizada com ácido oxálico apresentou maior rendimento. No âmbito da razão sólido-líquido o ensaio que apresentou maior rendimento foram as extrações conduzidas na razão 1:75 (p/v).

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão, que disponibilizou seus laboratórios para a realização dos experimentos com apoio dos técnicos da COEXP (Coordenação de Experimentos). À docente Andrea Cátia Leal Badaró, pela doação dos frutos de mamão orgânico utilizados.

REFERÊNCIAS

BARRETO, P. L. M. **Propriedades físico-químicas se soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol**, 2003. Tese (Doutor em Ciências), Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina.

BOCHECK, A. M., ZABIVALOVA, N. M., PETROPAVLOSKI. Determination of the esterification degree of polygalacturonic acid. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 05, p. 796-799, 2001.

BOURNE, M. Food Texture and viscosity: concept and measurement. 2. ed. **New York: Academic Press**, 2002. 427 p.

FAO- **Food and Agriculture Organization. Papaya production.** Informações sobre a produção e produtividade do mamão no Brasil e no mundo. Disponível em: <http://faostat.fao.org/> Acesso em: 27 de setembro de 2011.

IAGHER, F., REICHER, F., GANTER, J.L.M.S. Structural and rheological properties of polysaccharides from mango (*Mangifera indica* L.) pulp. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, n°31, p9-17, 2002.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 25 maio 2004.

JOYE, D.D., LUZIO, G.A. Process for selective extraction of pectins from plant material by differential pH. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.337-342, 2000.

MACHADO, J.C. Reologia e escoamento de fluídos: ênfase na indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência: **PETROBRÁS**, 2002. 257 pg.

PAGÁN, J., IBARZ, A., LLORCA, M., PAGÁN, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace. **Food Research International**, v. 34, p. 605-612, 2001.

PECTINAS Propriedades e aplicações. São Paulo: **Foods Ingredients Brazil**, 2014. n.29.

SAHARI, M. A.; AKBARIAN, A. M.; HAMED, M. Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin. **Food chemistry**, v. 83, p. 43-47, 2003.

SCABIO A.; FERTONANI H. C. R.; CANTERI-SCHEMIN M. H. PETKOWICZ C. L. O.; CARNEIRO E. B. B.; NOGUEIRA A.; WOSIACKI G., 2007. A model for pectin extraction from apple pomace. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, p 259-265, out.-dez. 2007.

SETOR DE TECNOLOGIA, U. F. P. R. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.

SRIAMORNSAK P. Chemistry of Pectin and Its Pharmaceutical Uses: A Review. **Silpakorn University International Journal**. v. 3, p. 206-228, 2003.

WILLATS W.G.T, KNOX J.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.