

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO
DAS PECTINAS DO MAMÃO VERDE
(Carica papaya)

Nora Rosa Anto Palácios
Químico - Farmaceutica

Orientador:

Professor Doutor Jorge Leme Junior

O. E. A.
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
— CURSO REGIONAL —
N.º _____
Data _____

Tese apresentada à Faculdade de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Mestre em Ciências de Alimentos.

- 1 9 7 4 -
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedicatória

A meus queridos Pais

e a minha filhinha Mariella

"Há na vida de cada um, passagens e momentos que deixam as suas marcas indelévels pelo resto de toda uma existência".

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a Organização dos Estados Americanos patrocinadora do Curso.

Ao Doutor André Tosello, Diretor da Faculdade de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas e do Curso de Pós-Graduação.

Minha gratidão ao Professor e Amigo Doutor Jorge Leme Junior, pela valiosa orientação e ajuda moral na realização deste trabalho.

A Universidade Peruana.

Aos Professores, Colégas, e a todas as pessoas que direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

Aos Doutores: Jorge Fernandez Nique
Justo Avellaneda

Aos Engenheiros: Humberto Espinoza Uriarte
Luis Sanchez Bazalar

Aos que sempre incentivaram a continuidade da minha melhoria profissional.

:::))) . (((:::

R E S U M O

Foi estudado o uso do mamão verde nos estados de: fresco, congelado e desidratado, como matéria prima para a obtenção de pectinas, usando os ácidos clorídrico, fosfórico e cítrico a um mesmo pH, com e sem remoção dos sólidos solúveis, assim como com ou sem descasamento da fruta.

Foi verificado que não houve alteração notável nas características analíticas dos produtos obtidos, os quais apresentavam os seguintes valores: conteúdo de ácido anidro galacturônico de 75,2 até 77,2%, os pesos equivalentes foram de 725 a 838, sendo os valores mais altos com amostras não submetidas a remoção de sólidos solúveis; o conteúdo de metoxila variou de 10,3 até 10,83%; a porcentagem de acetilo de 2,0 até 2,7%; as cinzas de 2,5 a 2,63%; a porcentagem de fibras de 6,9 a 7,8% e valores de 197 a 202 para o poder geleificante, sendo os valores mais baixos os correspondentes as pectinas obtidas com mamão fresco descascado e com remoção de sólidos solúveis, cuja extração foi feita com ácido fosfórico. Os rendimentos práticos obtidos com os diferentes ácidos foi de 1,38 a 1,39% na fruta fresca e de 0,799 a 0,856 na fruta desidratada % fruta fresca.

O cálculo do peso molecular feito pelo método da viscosidade, deu um valor médio de 62.000. As características observadas nas pectinas obtidas do mamão verde, nesta pesquisa as colocam como produtos de boa qualidade, e o rendimento como bom.

S U M M A R Y

The use of the fresh, frozen and dehydrated papaya was studied as a raw material for the obtention of pectins using hydrochloric, phosphoric and citric acids at the same pH with and without removal of the soluble solids as well as with and without peeling of the fruit.

No notable alteration was observed of the analytical characteristic of the obtained products which had the following values: The content of the anhydric galacturonic acid was in the range from 75,2 to 77,2%; total equivalent weights were from 725 to 838, with higher values for samples from which soluble solids were not removed; the methoxyl content was between 10,3 and 10,83%; the acetyl content from 2,0 to 27%; the fibre content from 6,9 to 7,8%; ash from 2,5 to 2,63% and jelling grade from 196° to 202° with the lower values corresponding to the pectins obtained from fresh peeled papaya which was free from soluble solids and extracted with the use of phosphoric acid.

Yields obtention with different acids was of 1,38 to 1,39% in fresh fruit, and 0,799 to 0,856 in dehydrated fruit % fresh fruit..

Molecular weight calculation using viscosity method, gave a M. W. of 62.000. According to the characteristics of the pectins obtained from unripe papaya the products resulting from the present investigation were of good quality and their yields can be considered satisfactory.

CONTEÚDO

página

RESUMO	
SUMMARY	
I. INTRODUÇÃO.	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Substâncias Pécnicas	3
2.2. O Gel Péctico.	7
2.3. Extração das Pectinas.	12
2.4. Pectinas Comerciais.	13
2.5. As Pectinas do Mamão	15
III. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. A Matéria Prima.	17
3.2. Obtenção das Pectinas do Mamão Verde	18
IV. CARACTERIZAÇÃO DAS PECTINAS OBTIDAS	20
4.1. Determinações Analíticas	20
4.2. Determinação do Poder Geleificante	22
V. ANÁLISES DOS RESÍDUOS	25
VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	26
VII. CONCLUSÕES.	45
VIII. BIBLIOGRAFIA.	46
AGRADECIMENTOS	

I. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das indústrias alimentar e farmaceutica tem sido causa do contínuo incremento na demanda das substâncias pecticas; destas as pectinas são de mais vasta aplicação, graças à sua versatilidade, e porisso a sua necessidade cada dia é maior.

No Brasil só existe uma indústria de preparo de pectina (Limeira, S.P.) de maneira exclusiva, que abastece o consumo interno do País, sendo exportados 20% da produção total para países da América do Sul, África do Sul, Itália etc. com perspectivas de abastecer o Japão, ainda que neste país tenha sido instalada uma indústria produtora de pectinas no ano de 1972.

Na América Latina, países tais como Argentina, Porto Rico, Venezuela e México aproveitam os resíduos da indústria de sucos cítricos, mas a produção de pectinas apenas supre parte da demanda de consumo interno.

Contendo cada tecido vegetal um tipo específico de pectina que varia com sua fase de crescimento, junto com a verificação da variedade e quantidade, faz-se necessário o estudo das matérias primas nacionais mesmo que já tenham sido estudadas em outros países.

É muito importante o conhecimento das características específicas das pectinas de uma fruta determinada, porque permite predizer seus feitos sobre os produtos com ela elaborados e indica os fatores que devem ser controlados durante o processo para obtenção de um produto de máxima qualidade. Este é o caso das indústrias de conservas de frutas em geral, assim como as indústrias de lacas, explosivos e de certos tipos de tecidos e de produtos terapêuticos.

O mamoeiro, é planta tropical e aprecia climas quentes (média de 25°C com boa luminosidade e boa pluviosidade (1.200mm). De um modo geral não existem variedades de mamoeiro na verdadeira expressão da palavra; como ele é propagado por sementes, os tipos resultantes são os mais variáveis. A produção é obtida após 10-15 meses e o mínimo de frutos no primeiro ano varia de 30-50, baixando até 50% desta produção no segundo ano.

No Brasil as regiões maiores produtoras dessa fruta são Monte Alto e Vista Alegre do Alto que há longo tempo se especializaram nessa cultura. Hoje surgem como novos produtores: Pirajuí, Olímpia, Pindorama, Ariranha, Sta. Adélia, Tabapuã, Monte Aprazível, Campinas e Ribeira, no Estado de São Paulo.

A produção brasileira de mamão segundo dados da FAO (1971) está abaixo de 100 toneladas anuais, porém dados do CEAGESP (Centro Estadual Agrícola Geral do Estado de São Paulo) indicam que foram negocia dos 17.907 toneladas de mamão nesse mesmo ano.

A industrialização do mamão não tem alcançado a importância de sejada, sendo totalmente consumido "in natura". Tanto no Brasil co mo nos demais países, mesmo os grandes produtores e exportadores de mamão tais como: Austrália, Filipinas, México, Formosa, Índia, etc. e ainda nos apenas importadores, tem sido instaladas indústrias onde o mamão é usado amadurecido para preparo de saladas (Tropical fruit cocktail), nectares mistos simples, geléias, pastas, purês, etc.

A finalidade desta pesquisa é o estudo da possibilidade de utili zação do mamão verde como matéria prima alternativa do material clás sico (resíduos de citrus e maçãs) na preparação de pectinas, após pré via extração do latex, rico em papaína, de alto valor econômico, as sim como caracterização química das pectinas obtidas, determinação do poder geleificante e avaliação de sua qualidade.

Nesse trabalho apresentamos os resultados obtidos na extração de pectinas usando soluções de ácidos fosfórico, cítrico e clorídrico.

II. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Substâncias Pécnicas

2.1.1. O que são as substâncias pécnicas.

A primeira citação de pectina é de Braconnot em 1925, que além de lhe dar o nome, a definiu como "*O princípio gelatinoso das frutas!*"

No século XX o estudo das pectinas e substâncias vinculadas a elas tiveram notável importância. A presença de grupos metoxilos foi estudada por von Fellenberg (1914-1918) demonstrando que a proporção dos agrupamentos metílicos tinham uma variação entre 9% e 11,5% (como metanol). Sucharipa (1923) Luers, et al. (1927) e Branfoot (1929) demonstraram que o poder geleificante das pectinas decresce com o abaixamento do grau de metoxilação. Onslow (1931) publicou um sumário crítico da literatura sobre substâncias pécnicas sob o ponto de vista bioquímico. Hinton (1939) publicou uma monografia sobre pectinas de frutas. Vários artigos e patentes por Kaufman (1942-1943) Olsen et al (1945), Schultz et al (1945) e Ognyanov et al (1952) reportaram conceitos que definiram as condições para a formação de géis com pectinas de baixa metoxilação. Kertesz (1951) publicou um tratado sobre as substâncias pécnicas contendo mais de 2000 citações bibliográficas, o qual constitui o trabalho mais completo sobre o assunto, até o momento. No entanto muita pesquisa continua sendo feita até o presente, além de outras revisões sobre aspectos mais particulares. (10)

Na atualidade, pectina é a designação comum para o que devemos chamar Pectinas, e estas fazem parte de um grupo maior chamado de substâncias pécnicas; estas são polissacarídeos com uma estrutura baseada numa longa cadeia de unidades de ácido D-galacturônico, nos quais uma proporção dos grupos carboxilícos se encontram na forma de ésteres metílicos. O número e a distribuição dos grupos esterificados ao longo da molécula tem papel importante na determinação do grau geleificante das pectinas.

Cientistas especializados em estudos sobre substâncias pécnicas reunidos em uma comissão especial da "American Chemical Society" (1926)

adotaram uma terminologia uniforme cuja nomenclatura passaremos a descrever resumidamente, com as respectivas definições, que foram oficializadas em 1943.

Substâncias pécticas - Essa é a denominação de um grupo de derivados complexos de carboidratos que ocorrem nas plantas, ou são preparados delas, que contém grande proporção de unidades de ácido anidro galacturônico cujas ligações se presume ser em cadeias. Os grupos carboxílicos de ácidos poligalacturônicos podem ser esterificados parcialmente por grupos metila e parcialmente ou completamente neutralizados por uma ou mais bases.

Protopectina - É a substância-mãe das substâncias pécticas, insolúvel em água e que ocorre nas plantas; por hidrólise parcial produz ácidos pectínicos.

Ácidos pectínicos - São ácidos poligalacturônicos com propriedades coloidais, contendo proporção não desprezível de grupos de éster metílico. Os ácidos pectínicos, sob condições convenientes são capazes de formar géis (geléias) com açúcar e ácido ou, se convenientemente baixos em metoxilação, com certos iões metálicos. Os pectinatos podem ser neutros ou ácidos.

Ácidos pécticos - São ácidos poligalacturônicos coloidais, em sua maioria livres de grupos metil-éster. A denominação coloidal é usada para excluir ácidos poligalacturônicos que contenham insuficientes unidades de ácidos anidrogalacturônicos e conseqüentemente não mostram as propriedades coloidais típicas das substâncias pécticas.

Pectina - O termo geral pectina (ou pectinas) designa os ácidos pectínicos de variáveis proporções de ésteres metílicos e grau de neutralização, capazes de formar géis (geléias) com açúcar e ácido em condições convenientes.

Pectinatos - São os sais neutros ou ácidos dos ácidos pectínicos.

Pectatos - São os sais neutros ou ácidos dos ácidos pécticos.

Peso molecular das Pectinas

O número de resíduos de ácidos galacturônicos nas pectinas é superior a 250 com o que o peso molecular ultrapassa 40.000.

Há pectinas com mais de 1.000 resíduos de ácidos galacturônicos e com peso molecular superior a 200.000. Um trabalho de Meyer, H.L. (35) mostrou os pesos moleculares de várias substâncias pecticas obtidas por diferentes métodos tais como aparece nas tabéla seguinte:

TABELA Nº 1

Análise de grupos	2.500	7.500
Métodos osmóticos	30.000	100.000
Ultracentrifugação	16.000	50.000
Viscosidade	27.000	115.000
Produtos altamente purificados	33.000	117.000

No entanto os dados obtidos ainda são discutidos pois é muito difícil obter separação de espécies moleculares individuais em estado total de pureza.

O grau de metoxilação das pectinas, teoricamente tem como máximo o valor de 16,3%. São conhecidas duas classes de pectinas com respeito a isto:

Pectinas de alto grau de metoxilação

Pectinas de baixo grau de metoxilação

As primeiras citadas contém um mínimo de 6% de metoxilação alcançando comumente 11% e raramente próximo de 13%; são importantes na preparação de geléias comuns e doces em massa de frutas.

As segundas citadas são aquelas cuja metoxilação está entre 4-6% sendo de interesse para produção de geléias especiais para fins dietéticos que saem do escôpo deste trabalho; elas só formam geléias com adição de íons cálcio e condições especiais.

2.1.2. Degradação das substâncias pecticas

Sendo as substâncias pecticas de estrutura bastante complexa, a responsabilidade de sua degradação é das enzimas pecticas. O seguinte esquema segundo Cheftel (16) mostra o que pode ocorrer no laboratório.

Enzima - Protopectinase - Catalisa a hidrólise das protopectinas. A sua existencia é posta em dúvida atualmente, supondo-se que as demais enzimas pécticas exerçam aquela ação.

Enzima-Poligalacturonase - (pectinase, pectolase, poligalacturonidase). Catalisa a hidrólise glicosídica do ácido poligalacturônico em unidades individuais de ácido D-galacturônico; sua atividade ótima é a pH 3,5 a 4,2. (28)

Enzima-Pectinesterase - cataliza a eliminação dos grupos metoxilos da molécula de pectina; tem atividade ótima a pH 7,5 e para atacar uma unidade esterificada precisa pelo menos uma unidade de ácido galacturônico livre de grupos metoxilos, inativando-se a pH 4,5.

Além das enzimas descritas pode-se levar em conta a Pectin-despolimerase que é capaz de cindir a molécula de pectina em unidades menores, embora não até ácido galacturônico; quebra ao redor de 11% dos enlaces-glicosídicos do ácido péctico e é muito resistente ao calor e é ativa ainda após 100°C durante 15 minutos; seu pH ótimo é em torno de 3,4-4,0 a temperaturas de 55°C-60°C.

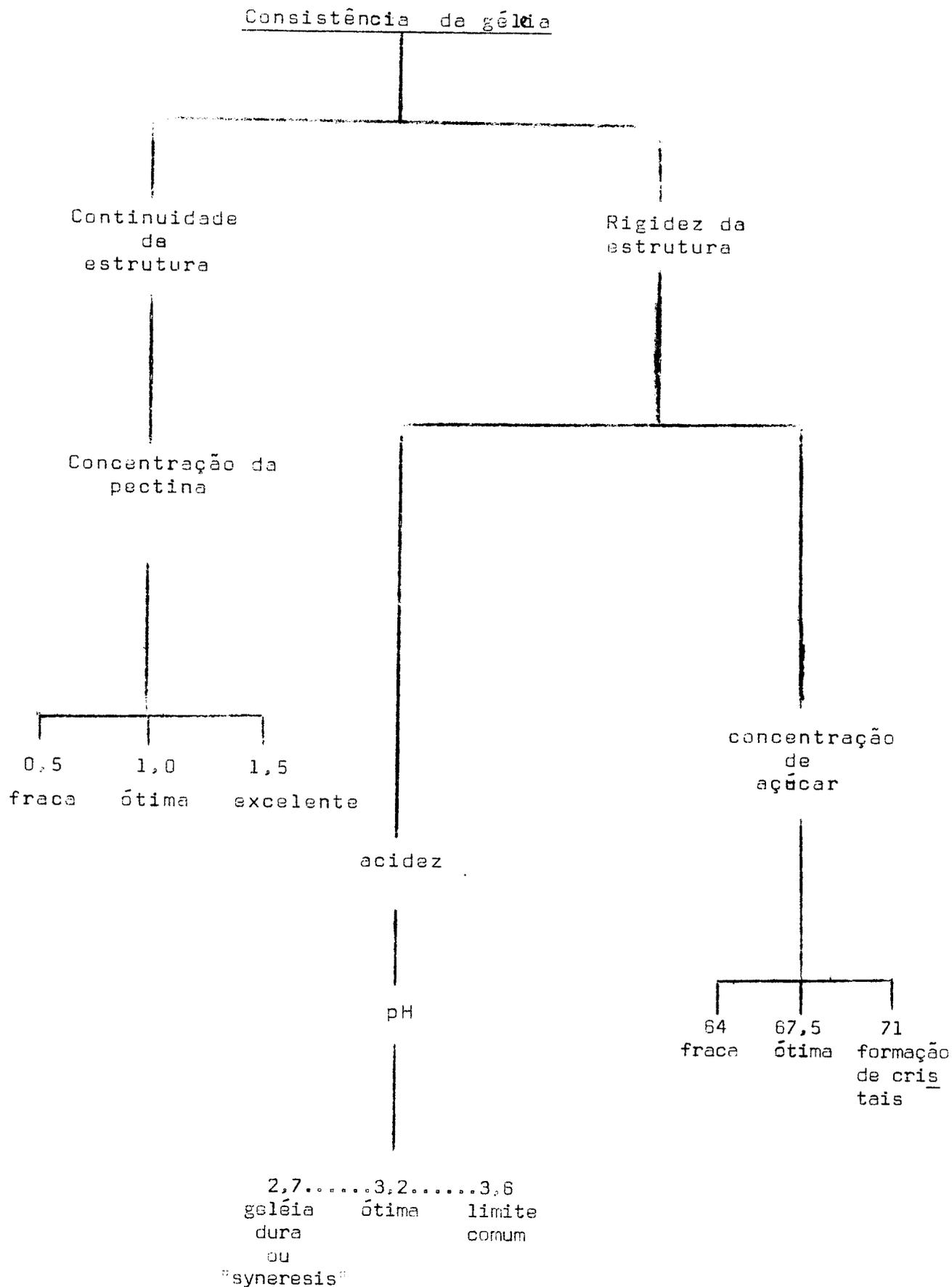
Há ainda outra enzima, a polimetil-galacturonase, que cinde o enlace glicosídico, mas que em contraste com a poligalacturonase pode atuar sobre o polímero totalmente metilado. (36)

2.2. O Gél Péctico

Para que ocorra formação de um gel há necessidade de uma certa quantidade de pectina que tenha uma metoxilação de 6-13%, que se adicione uma quantidade determinada de açúcar, e após isto sofra um cozimento até que a concentração de sólidos seja adequada. Tenha-se em consideração que a concentração de pectinas depende de seu poder geleificante e este, do comprimento da cadeia e do grau de esterificação.

O esquema de Rauch (45) resume as condições de formação do gel péctico (geléias) de interesse geral nos casos de doces de frutas (geléias, doces em massa e similares).

Consistência da geléia: Ver esquema na página seguinte.



Existem inúmeras teorias que procuram explicar o fenômeno de formação do gel pectico. Todas concordam que essa formação é devida à precipitação das pectinas com inchamento das mesmas quando juntamente com ácidos, açúcares e água se encontram em adequado equilíbrio.

A velocidade de geleificação é influenciada principalmente pelos seguintes fatores: (29)

1. Concentração de pectina na solução
2. Constituição da pectina
3. Concentração dos ions de hidrogênio da solução.
4. Concentração de açúcares.
5. Temperatura da mistura.

2.2.1. Efeito das pectinas

A influência das pectinas na consistência da geléia é expressa pelo seu poder geleificante que pode ser definido como "gramas de açúcar que são geleificadas em condições convenientes por uma grama da pectina". Isso preliminarmente.

A comissão do I.F.T. (1948) (14) nos Estados Unidos e uma sub-comissão da "Jam Panel of the British Food Manufacturing Industries Research Association (1961), na Inglaterra, fixaram as seguintes normas para uma geléia padrão:

E.U.A. - sólidos = 65%
pH = 3

Inglaterra - sólidos = 70,5 ± 0,5
pH = 3,1 ± 0,05

Os fatores que influem no poder geleificante são:

a) Comprimento da cadeia de ligações de resíduos de ácido anidro-galacturônico. Quanto mais longa, portanto, quanto maior o número desses resíduos, tanto maior o poder geleificante. Isso corresponde a peso molecular mais alto, evidentemente.

b) O grau de esterificação - Interessam as chamadas de alto grau de esterificação; são comuns no comércio pectinas de 7 a 11% de metoxilação, usadas nas indústrias de doces de frutas.

2.2.2. Efeito do ácido

A importância da acidez na formação de geléias tem sido reconhecida desde que as pectinas foram usadas no seu preparo, isto é, há mais de 100 anos.

A relação entre acidez e geléias foi estabelecida pela primeira vez por Goldthwaite em termos exatos (1909).

Os trabalhos até a 40 e poucos anos atrás, não faziam referência senão à acidez titulável das geléias.

Tarr (1923)(52) e Ogg (1925)(53) foram os primeiros pesquisadores que concluíram ser não a acidez titulável, mas a concentração hidrogeniônica, o que tinha maior interesse na obtenção de geléia pectina-açúcar-ácido-água.

Tarr (1923) (52) estudou o efeito dos ácidos: tartárico, cítrico e sulfúrico na consistência de geléias e chegou às seguintes conclusões:

a) A consistência máxima é obtida ao redor de pH 3,1. Se muito abaixo havia tendência para "sineresis" ou exudação de água. Se o pH era acima de 3,46 não havia geleificação.

b) A concentração hidrogênio iônica correspondente à maior consistência variou segundo o ácido utilizado, decrescendo do sulfúrico para o tartárico e deste para o cítrico.

Em seus experimentos as geléias foram sempre concentradas até 69% de sólidos.

Ogg (1925)(53) concluiu em suas experiências que havia geleificação apenas dentro de limites relativamente estreitos de pH, sendo a máxima consistência em pH 2,45 e que em pH menor que 2,1 ocorria "sineresis". Também concluiu que diferentes radicais ácidos proporcionavam pequena diferença na consistência máxima, sendo esta dependente quase somente de pH; aquela diferença correria por conta de erro experimental. Empregou ácidos clorídrico, sulfúrico, cítrico, tartárico e acético. Em todos os ensaios a concentração final das geléias foi 67,5% de sólidos.

Mais tarde o desenvolvimento do conceito da concentração de ions hidrogênio e agora o uso geral do termo "pH" ajudaram a melhor compreensão e aplicação mais exata do efeito da acidez.

Quando os grupos ácidos da pectina são inteiramente livres, se dissociam muito pouco, e a coagulação ocorre rapidamente. Quando se adiciona alcali, aumenta a dissociação e o pH sobe e a geléia não se forma. Sendo adicionado ácido outra vez, o processo de geleificação pode se dar de novo.

Baker (1926) verificou que os aniônios afetam também diferentemente a consistência das geléias, sendo que a consistência ótima seria *em* pH 3,3 para ácido cítrico, 3,2 para o tartárico e 3,1 para o sulfúrico. O ponto mínimo de geleificação foi achado estar ao redor de 3,7 para os ácidos orgânicos e 3,55 para o sulfúrico.

Opal e col. (1947)(39) acharam que os ácidos pectínicos completamente metilados pelo método de diazometano dão geléias firmes a pH 5,8, sem adição de nenhum ácido.

Owens (1949)(41) enfatizou que em adição ao pH a velocidade de esfriamento e a temperatura têm um efeito significativo na formação de geléias, especialmente a pH 3,0-3,2.

Segundo a teoria fibrilar de Cruess as fibras de pectinas começam a endurecer na presença de ácido e desta forma se mantém o açúcar em solução entre os espaços interfibrilares; se houver excesso de ácido as fibras perdem elasticidade; alta acidez hidroliza a pectina e quebra toda a estrutura e se for pequena a quantidade de ácido a estrutura fibrilar é muito débil e não é capaz de suportar a solução de açúcar. (29)

Spencer (50) também concorda que em alta acidez ou alta alcalinidade decresce a estabilidade e que quanto maior a quantidade de ácido presente menor é a quantidade de açúcar requerido.

2.2.3. Efeito do açúcar - Concentração de sólidos.

Segundo Tarr e Baker(53) a adição de açúcar ajuda a retardar a hidrólise da pectina.

A quantidade de açúcar requerida para dar firmeza ao gel, dependerá da pectina usada.

Esta relação é usada na definição das pectinas de valor comercial. Excesso de açúcar produz rompimento da geléia, além de elevar a porcentagem dos sólidos solúveis.

Goldthwaite (1909)(10) anotou que excessivas quantidades de açúcar produzem floculação de pectinas nas soluções.

Se a concentração de açúcar na geléia é alta, proporcionalmente a quantidade de água é menor; parece que quanto mais concentrada a solução de açúcar, menor é a quantidade de água suportada pela fibra de pectina.(44)

No gel péctico o açúcar atua como agente precipitante, que quebra o equilíbrio entre a água e a pectina segundo teorias de Spencer e Olsen (50). Também o excesso de açúcar na geléia produz cristalização da mesma, por isso quanto á quantidade a usar deve-se ter em conta a quantidade e a qualidade de pectina e o ácido presente no extrato. O açúcar não hidrata as micelas instantaneamente, requerendo tempo para alcançar o equilíbrio.

Muitos compostos polihidroxilados têm sido usados na formação de geléias juntamente com ácido e pectina; o glicerol tem sido amplamente usado em diferentes trabalhos experimentais. O açúcar mais usado é a sacarose a qual deve sofrer uma suficiente inversão obtida pela ebulição do extrato da pectina a um pH adequado. O grau de inversão depende da concentração dos ions hidrogênio e do tempo de ebulição. Outros açúcares usados são a dextrose, levulose, maltose, mas com desvantagens como relação a sacarose. Existe um limite de inversão de sacarose, fora do qual há cristalizações nas geléias durante o período de armazenamento. Se o açúcar invertido é muito maior que 50% formam-se cristais de glucose e se é muito menor pode cristalizar a sacarose.(43)

A concentração dos sólidos nas geléias segundo o esquema de Rauch em 2.2. pode ser na prática de 64 a 71%; quanto maior, mais consistente a geléia. Acima de 70 há tendência para o aparecimento de cristais, por cristalização de sacarose, salvo quando há açúcar invertido em concentração adequada.

É possível se obter geléias com 72-75% de sólidos por substituição de metade da sacarose por açúcar invertido ou glicose apenas, sem aparecimento de cristais, isso porém raramente é desejado inclusive por ser antieconômico.

Tarr, (1926), (53) Hinton(1939) e outros pesquisadores obtiveram geléias com até 60% de sólidos ou menos. Isso pode ser conseguido com aumento do teor de pectina e diminuição do pH. No entanto, sai dos limites práticos.

2.2.4. Determinação do poder geleificante

A procura de um método satisfatório para a avaliação do poder geleificante pela medida da consistência do gel, deu início a trabalhos a respeito. Ogg (29) levava em conta as viscosidades aparentes das gelelias. Hinton (26) iniciou a avaliação da consistência das gelelias com o "jelly-tester" descrito por Campbell (Jelly testing apparatus) o que foi usado até há alguns anos e do qual o "B.A.R. Gelly tester" é um aperfeiçoamento.

Outros métodos que não tinham boa reprodutibilidade, ou eram muito complicados, ou ambas as coisas, foram usados na determinação da consistência do gel. A Comissão do I.F.T. nos E.U.A. e a "Jam Panel of the British Food Manufacturing Industries Research Association", na Inglaterra, concordaram no uso de um sistema que medisse o abaixamento ("sag") da gelelia, em porcentagem de sua altura original (copo padrão Hazel-Atlas nº 85), dois minutos depois de sua inversão em uma placa de vidro, segundo o método de Cox-Higby (1944). Esse ~~valor~~ ^{padrão} porém nos E.U.A. foi fixado em 23,5 e na Inglaterra e em 24,4. Ambos usam o "Ridgelimeter" de Cox-Higby.

2.3. Extração das Substâncias Péclicas

O método convencional usa como matéria-prima casca de citros e polpa de maçãs, as quais são submetidas a ação de ácidos diluídos (geralmente HCl) transformando a protopectina em pectina solúvel; os extratos obtidos são separados dos resíduos por filtração ou centrifugação (algumas vezes os resíduos são comprimidos em filtro-prensa) e logo concentrados a vácuo; obtem-se as pectinas em pó por prévia precipitação com álcool ou com Cl_3 além de usar industrialmente uma mistura de $Al_2(SO_4)_3$ a 25% e NH_4OH a 20%, quando não se faz a concentração dos extratos, por ser mais econômico. Os precipitados são lavados várias vezes com mistura ácido-álcool, ou acetona e finalmente álcool absoluto. São prensados, e submetidos à secagem sob vácuo. O produto final é moído e peneirado através de malha de 100 meshes.

2.4. Pectinas Comerciais

São tres tipos de produtos:

- a) Pectinas sólidas, em pó.
- b) Extratos de Pectinas ou "Pectinas líquidas"
- c) Pectinas para uso farmacêutico e medicinal, de mais alta pureza.

a) As pectinas em pó secas e ~~standardizadas~~ ^{padronizadas}, são obtidas geralmente de duas fontes de matérias-primas principalmente; resíduos de citros e bagaços de maçãs. Estas pectinas são usadas no preparo de produtos alimentícios, tendo maior importância no preparo de geléias e doces em massa de frutas.

O valor comercial das pectinas depende de seu grau geleificante e este varia entre 100 e 200 graus. Considera-se uma pectina "padrão", a de 100°, ainda que sejam mais comuns as de 150°.

Sais com poder tampão, como fosfatos e citratos são agregados a certas pectinas em pó, para que controlem o pH das soluções quando são utilizadas na preparação de geléias; igualmente eles tem ação sequestrante dos ions cálcio. As pectinas em pó não precisam de preservativos e são muito estáveis no armazenamento, se não expostas ao ar, pois são higroscópicas.

b) Extratos de pectinas ou "Pectinas líquidas" - São aquelas cujos extratos não são precipitados e as pectinas encontram-se em forma de xaropes pectinosos, com 3 até 6 por cento de pectina. Concentrados de pectina são preservados por pasteurização. Os concentrados para uso caseiro se acham numa faixa de pH de 2,7 a 3,6 e contêm 1,5 a 3,5 por cento de pectina, 7 a 12% de sólidos totais, e 1,5 a 2,7 por cento de ácidos livres calculados como ácido mélico. (28)

A maior dificuldade naquele tipo de produto é a perda gradual do poder geleificante. Nos supermercados os extratos aparecem em garrafas de cor escura e na indústria de conservas são armazenados em tanques adequados.

c) Pectinas para uso farmacêutico ou medicinal - Países como Alemanha, E.U.A. ditaram as especificações para a obtenção das pectinas em pó com alto grau de pureza e rigoroso controle de ácidos livres nela. Assim as pectinas em pó podem ser preparadas de produtos "padrões" por purificação ou podem ser manufaturadas por métodos específicos.

2.5. Pectinas do Mamão

Não são muitas as pesquisas feitas sobre as pectinas do mamão. O primeiro trabalho a respeito foi apresentado por Scharpensell H.W. - (48) em 1944 limitando-se a determinação das porcentagens de substâncias pecticas em diferentes frutas tropicais incluindo o mamão, o qual foi analisado completamente amadurecido. Outros trabalhos feitos por Medina Ramirez G (34), na Colombia, Garcés Medina M. (22) em Porto Rico, incluem dados sobre substâncias pecticas no mamão nos estágios de maturação incipiente e completa.

Em 1969 Biswas A.B. e Col. (9) fizeram extração de material pectico em mamão verde, indicando um conteúdo de 88,9% de ácido Uronic assim como acusaram a presença de açúcares: D-galactose e L-arabinose. As pesquisas sobre pectina de mamão verde foram realizadas principalmente na Índia e nas Filipinas a partir de 1960.

Wiswas, A.B. e col. (55) Bhatia, B.S. e Col. (7) apresentam dados sobre o rendimento e a qualidade das pectinas do mamão verde, baseando-se no poder geleificante, usando na extração das substâncias pecticas HCl, e como agentes precipitantes $AlCl_3$ ou álcool etílico, após prévia concentração dos extratos líquidos.

Siddappa et. al (49) demonstraram as diferenças de grau geleificante quando a polpa é submetida ao calor (mamão verde desidratado - por vários métodos).

Jaim e Gerdhari Lal (27) ~~standardizaram~~ ^{padronizaram} um método de extração de pectinas do mamão e demonstraram que não existem perdas destas devido a extração prévia do latex; anotam também que a fruta pode ser coletada e logo após ser desidratada para conservar o material por maior tempo.

Sundaraj e colab. (51) fizeram um estudo sobre o rendimento da papaína juntamente com a pectina em experimentações em escala piloto e constataram que um acre de plantação de mamoeiros com mais ou menos quatrocentas plantas possibilitam a obtenção de 48 a 50 quilogramas de papaína de 180 a 200 quilogramas de pectina aproximadamente por ano. Os produtos obtidos são de alta qualidade; isso durante os 3 primeiros anos da plantação, depois dos quais as plantas geralmente crescem muito, tornando a colheita de latex muito difícil.

Sarode K.L. e col. (47) apresentam dados sobre obtenção de pectina líquida usando os ácidos clorídrico, tartárico e cítrico; obtiveram pectinas com graus geleificantes de 160 a 200.

Miura e colab. (36) no ano de 1969 fizeram estudos sobre a degradação das substâncias pécticas no mamão de acôrdo com a atividade da pectinesterase em um tempo limitado e seu relacionamento com o amadurecimento.

Jaim e Lal. (27) conseguiram obter pectina de mamão verde em pó, de alto grau geleificante, precipitando os extratos com acetona e álcool, e submetendo os precipitados a secagem com "Spray drying".

III. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. A Matéria-Prima

Mamão verde. Eram consideradas verdes as frutas que:

1. Tinham aparência e cor características, isto é, rijas e com coloração verde intensa, sombria.
2. Cortadas ao meio, as partes internas se apresentavam branco-esverdeadas, sem o mínimo sinal de amarelecimento o que denotaria início de maturação.
3. As sementes se apresentavam brancas, sem traços de escurecimento, pois ~~o~~ com o amadurecimento tendem a ficar pretas.

a) Preparo da Matéria-Prima:

Em parte o mamão foi colhido do mamoeiro no estado verde e de quase completo desenvolvimento, de pomares dos arredores de Campinas e em parte foi adquirido com iguais características do mercado C.E. A.S.A.. A fruta foi tratada de maneira imediata extraíndo-se-lhe o latex, segundo o método de Beckhorn E.J. (6) e Balls, A.K. (4). Para efeito deste trabalho, foram levadas em conta as seguintes variáveis:

Mamão fresco, congelado e desidratado. A fruta foi dividida em dois lotes; uma parte foi descascada, processo que foi feito na forma manual com facas de aço inoxidável e o outro lote permaneceu com casca. Segundo os casos o material sofreu ou não uma remoção dos sólidos solúveis.

Os sólidos solúveis eram removidos submetendo-se o mamão ao aquecimento em água, a 40-50°C por cinco minutos, após o que era passado por peneira metálica estanhada. O mamão congelado a temperatura entre -15°C e -18°C; permaneceu no congelador durante 16 dias. O mamão desidratado foi obtido usando-se um tunel horizontal de desidratação a temperaturas entre 50°C e 60°C, com correntes de ar (velocidade de ar 1,25 m/seg.).

Antes da desidração o mamão era cortado em pedaços de 1 centimetro quadrado aproximadamente, e colocado nas prateleiras dos carrinhos do tunel por espaço de cinco horas.

b) Determinações Analíticas da Matéria Prima:

Foram determinadas, pH, acidez total, Brix, umidade, açúcares, sais minerais, cations (Ca^{++} , Fe^{++} , Mg^{++}), sólidos solúveis e insolúveis, seguindo as técnicas do A.O.A.C., 1952 (38).

A determinação de amido foi segundo o método de Ewers modificado por Hadorn e Doewe[^]aar e a porcentagem de fibras pelo método de A.O.A.C. (38).

c) Determinações Enzimáticas:

Foi determinada durante sete dias sucessivos a atividade da enzima pectinesterase. O método usado foi o do F.M.C. (21) com ligeiras modificações:

Atividade da Pectinesterase

Preparo:

Solução de Pectina Cítrica.

Aquecer um litro de água contendo 70 ml de NaOH, 2 Normal, a 50° - 60°C.

Adicionar aos poucos, misturando bem com agitador magnético, 10g de pectina cítrica. Conservar na geladeira.

Processo:

Medir 20 ml da amostra (mamão liquidificado e passado através de uma peneira) passar para um copo de 150 ml, colocar o agitador magnético, introduzir os electrodos, ligar o potenciômetro e elevar o pH. até 7 com Na OH, 1N. Medir 40 ml da solução de pectina cítrica padrão, transferir para o copo da amostra e elevar o pH. até 7,5 com Na OH, 0,05 N. Imediatamente após, adicionar 1 ml de Na OH, 0,05 N. ligar o cronômetro, marcando o tempo gasto para o pH ^{atingir} ~~voltar~~ a 7,8.

Observação: A temperatura do teste deve ser de 30°C.

3.2. Extração da Pectina do Mamão Verde

Pesada uma quantidade de amostra, era descascada ou não segundo o caso, passada num moedor de carne, logo após se fazendo ou não remoção dos sólidos solúveis de acordo com o desejado.

Extração: O material era submetido a extrações sucessivas (3 extrações) com ácido clorídrico 0,02m, ou ácido cítrico a 0,5% , ou ácido fosfórico a 0,2% , aquecendo-se a temperaturas entre 96 a 97°C segundo Siddappa e Lal (29), por meia hora em cada extração, separando-se o extrato com uma peneira; os extratos eram resfriados rapidamente a fim de minimizar a hidrólise das pectinas. A quantidade de água acidulada acrescentada era de 1 1/2 a 2 vezes o peso do material fresco na primeira extração e 1 a 1 1/4 vezes na segunda e na terceira extração. Nos casos de material desidratado, tomava-se uma alíquota e submetia-se a rehidratação durante duas horas anteriores à primeira extração. À água acidulada era adicionado metabisulfito potássio numa proporção de 0,05% (para preservar e evitar modificação da cor das pectinas).

Concentração: Os extratos foram concentrados em aparelho Centri-therm a 40°C de temperatura de evaporação, e pressão de evaporação - 0,88 kg/cm², sendo a temperatura do vapor 80°C e a pressão do aparelho - 0,5 kg/cm².

Precipitação: Aos concentrados era adicionado volume duplo de álcool absoluto de boa qualidade, e separado o precipitado que era lavado por duas vezes com uma solução contendo 60 a 70% de etanol e 5% de ácido clorídrico, e finalmente com álcool absoluto.

Secagem e Pulverização: O produto era exposto ao sol (temperaturas de 31-34°C) durante 2 1/2 a 3 horas, e guardado em vidros herméticamente fechados.

A medida das necessidades o material era moído em almofariz de porcelana, até ficar pó, e depois passado por peneira de 100 meshes.

IV. CARACTERIZAÇÃO DAS PECTINAS OBTIDAS

4.1. Determinação Analíticas das Pectinas

As determinações analíticas das pectinas obtidas tais como: o peso equivalente, conteúdo de metoxilo e de acetilo e porcentagem de esterificação foram feitas segundo métodos de Owens e col. (42). Cinzas, fibras e sais minerais (Fe, Ca, Mg), segundo o A.O.A.C. (38).

A determinação do peso molecular aproximado dos produtos obtidos nesta pesquisa foi feita baseada na medida das viscosidades, por se tratar de processo rápido e simples.

Existe uma relação entre a viscosidade e a estrutura, comprimento da cadeia molecular e o peso molecular. Consideram-se as pectinas como coloides liofílicos que em baixas concentrações apresentam muito altos valores de viscosidade, só comparáveis com os de outras substâncias de natureza viscosa tais como gelatina e derivados de celulose.

Myers e Baker (37), considerando a relação que existe entre viscosidade e potencial de geleificação, demonstraram que esta é diretamente associada com o grau de polimerização da molécula básica da pectinas, assim como a viscosidade é diretamente proporcional ao poder geleificante.

Owens e Colab. (40) fizeram um exame dos fatores que têm influência na medida da viscosidade de soluções aquosas de pectina, tais como: concentração, temperatura, pH e presença de cloreto de sódio e uréia.

Experimentação: As pectinas obtidas contendo 2,4% de cinzas foram solubilizadas e submetidas a uma coluna intercambiadora de ions sendo recuperadas das soluções por precipitação com quatro volumes de etanol, e depois passadas por coador de pano, sofrendo pressão; as pectinas foram completamente secas ao sol e finalmente moídas e passadas através de peneiras com malhas de sessenta "meshes".

A medida das viscosidades foi feita preparando-se as soluções de pectina por adição de água à amostra pesada exatamente em um copo de laboratório, seguida de forte agitação por alguns minutos. As quantidades foram em ordem crescente de 0,1 até 0,5 g. em 100 g, de água, adicionando-se solução de ácido clorídrico até pH 1,5. As soluções ficavam em repouso por 24 horas em geladeira. O aparelho utilizado para o cálculo das viscosidades foi o viscosímetro de Ostwald tipo Cannon Senski, com banho de água de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05$. Com os valores de viscosidade absoluta achados foram calculadas as viscosidades relativas das amostras com as variáveis indicadas na tabela 11.

Valores médios das viscosidades ^{relativas} das diferentes concentrações variáveis foram inseridas no gráfico organizado com padrões de pectinas cujos pesos moleculares já eram conhecidos, segundo método indicado por Saverborn* e Kortschak**

* S. Saverborn, Kolloid-Z., 90: 41, 1940 c.f. Owens et.al I. of Am.Chem.Soc., 66: 1178, 1944.

** H.P. Kortschak, Ber. 89: 3227, 1958 c.f. Ward. AG. Colloids. Soc. of Chem. Ind. N.Y. Interscience 1960.

4.2. Poder Geleificante - Foi determinado de acôrdo com a técnica descrita por Leme Jr. (30).

a. pesar uma quantidade de pectina: $p = 100 \times 4,625 \div g$

g = poder geleificante suposto

b. em um copo de 1.000 ml colocar 45 gramas de xarope de açúcar refinado de alta qualidade, em água destilada, com exatamente 66,66% de sólidos (66,66 Brix) e que foi preparado a quente e resfriado.

c. dissolver a pectina no xarope, agitando cuidadosamente com um bastonete.

d. deixar em repouso cinco minutos.

e. adicionar 150 ml de água destilada quente, lavando com ela as paredes do copo.

f. deixar em repouso 1 hora.

g. passar para uma panela de alumínio grosso de 4 a 5 litros de capacidade, lavando o copo com sucessivas porções de água destilada - fria num total de 150 ml desta.

h. adicionar açúcar em quantidades em gramas igual a (387 - peso da pectina tomada).

i. corrigir o pH para 3,1 mais 0,05 por adição de ácido, preferivelmente ao potenciometro (conforme a pectina usada a quantidade de ácidos necessário pode variar). Também o açúcar pode influir.

j. concentrar até que o peso total seja igual a 600 gramas, o que corresponderá a $70,5 \pm 0,5\%$ de sólidos. Como auxiliar dessa verificação usar termometro que deverá acusar cerca de 106°C , ao nível do mar, durante a ebulição naquele ponto. Pode-se usar também o refratometro manual.

k. retirar. Deixar esfriar até 90 a 95°C .

l. retirar com espumadeira, cuidadosamente, alguma espuma que flutue.

m. encher os copos tipo Hazel - Atlas nº 85, pré preparados com uma espécie de colarinho engomado, colante de modo a dar um acrescimo aproximado de 10 mm na altura do copo.

n. deixar em repouso coberto por 24 horas.

o. retirar a fita engomada de cada copo, cortar o excedente com lâmina bem fina distendida por arco metálico em U, bem ao nível da borda do copo.

p. inverter a geléia sobre a lâmina de vidro do instrumento tipo "Ridgelmeter", fazendo com que se sustente normalmente sobre a mesma ao se retirar o copo. Pode ser necessário ajudar, passando uma espátula fina entre a geléia e o copo, para soltá-la.

q. disposta a geléia sob a ponto do calibrador do instrumento, no fim de dois minutos a contar da extração, fazer a leitura. A leitura no "Exchange Ridgelmeter" já é a percentagem de abaixamento (% "sag") isto é o abaixamento ("sag") por cento da altura do copo.

r. na tabela de Lockwood adiante transcrita, ler diretamente ou por interpolação o número correspondente a % de abaixamento (% "sag"). Essa leitura (grau), dará o poder geleificante da pectina por aplicação da fórmula:

$$\text{Grau da pectina} = \text{grau da tabela} \times \frac{4,625}{\text{peso da pectina}}$$

Observações:

1. A concentração deve ser feita por ebulição intensa para se dar em 8 a 12 minutos, ou mais rigorosamente 10 + 1 minuto.

2. Desejando-se encher mais copos para obtenção de dados mais seguros, pode-se usar tudo em dobro.

3. Os copos podem ser guardados em lugar fresco; até 29°C não há alteração sensível do resultado.

Tabela de Lockwood (31)

(Relação entre % de "sag" e grau da pectina)

% "sag"	grau	% sag	grau	% de sag	grau
12	178	19	128	25	98
13	169	20	122	26	94
14	161	21	116	27	90
15	153	22	111	28	87
16	146	23	106	29	84
17	140	24	102	30	81
18	134	24.4	100	35	68

A standardização foi feita usando pectina em pó.

Caracterização das pectinas do mamão:

a) Teste de Pectinas:

As pectinas dos extratos foram determinadas primeiramente pelo teste rápido e empírico de precipitação com álcool de acordo com Kains

(1942) cuja técnica é como se segue:

Misturar em copo volumes iguais de suco, livre de sólidos em suspensão e álcool. Com um movimento circular suave por um minuto a pectina precipitada vai-se aglomerando no centro do fundo do copo. Após repouso de 10 a 20 seg. é passado tudo para um vidro de relógio. O precipitado formado dará pelo volume, aglomeração e consistência, idéia da riqueza em pectina, e presumivelmente de seu poder geleificante. Quando o volume e a consistência do precipitado são muito grandes, assemelhando-se a "mãe do vinagre" é possível adicionar 1 até 1,2kg. de açúcar para 1 kg de suco. Se o precipitado for pouco volumoso e meio esparso, somente 0,5 kg de açúcar para 1 kg. de suco.

Entre esses limites pode-se classificar o teste em relação ao açúcar:

V. ANÁLISES DOS RESÍDUOS

Foram determinadas proteínas e fibras nos resíduos pastosos da extração da pectina cuja umidade era cerca de 91%.

As proteínas foram obtidas pelo método de semi-micro-Keljdahl, e as fibras segundo A.O.A.C. (38).

Também foram pesadas as cascas refugadas quando a fruta era submetida ao descascamento manual.

VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Os dados físico químicos do mamão verde usado como matéria prima são mostrados na tabela nº 2; é importante notar o alto grau de umidade, sendo o conteúdo de sólidos totais de 8,53% dos quais correspondem aos sólidos insolúveis 6,69 incluindo as substâncias pectícas. O teor de sais minerais também é ponderável.

2. O resultado do teste de atividade de pectinesterase na fruta verde se encontra no gráfico correspondente. Nota-se que cresce nos tres primeiros dias, no quarto dia caiu de 6,25 para 4,2, tornou subir no quinto dia atingindo 5,1, baixando levemente para 5,0 no sétimo dia. A atividade da enzima é constante, as ligeiras variações observadas são devidas à mudança de pH na fruta, pela hidrólise ou transformação da protopectina em pectinas e ácidos pectícos e pectínicos no processo do amadurecimento.

3. As perdas no descascamento manual foram de 25% incluindo 3% pela eliminação das sementes. Na tabela nº 10 estão os dados obtidos de pectinas % de frutas, com e sem casca, com e sem remoção dos sólidos solúveis. Verifica-se que as cascas têm um conteúdo muito baixo de pectina.

Os valores das perdas de descascamento manual do mamão verde citados por outros autores indicam dados de 19,8 a 30,7% segundo Cancel (13) que indica uma técnica de eliminação das cascas que diminue a porcentagem de perdas, utilizando soluções de soda caustica. Isso porém não é recomendável neste caso devido á interferencia no conteúdo de agrupamentos metoxilicos. Siddappa (49) indica perdas de 24,5%. A maioria dos autores considera que se deve realizar uma remoção prévia dos sólidos solúveis para obtenção de pectinas de melhor qualidade, mais foi verificado nesta pesquisa que não houve alteração sensível quando não se fez essa remoção.

4. Na tabela nº 3 são apresentados os dados analíticos das pectinas obtidas com diferentes ácidos a um mesmo pH (4,2), com mamão verde fresco descascado e com remoção de sólidos solúveis.

O conteúdo de ácido anidro galacturônico foi praticamente o mesmo com qualquer dos ácidos utilizados. O conteúdo de metoxilo foi um tanto maior para o ácido clorídrico. O grau de acetilação, fibras e cinzas não mostram variação digna de nota. O poder geleificante foi um pouco menor para as pectinas obtidas com ácido fosfórico em relação aos ácidos clorídrico e cítrico, embora sendo essa diferença de apenas 2,2%; isso indica que não existe um efeito qualitativo devido ao anionio, só influenciando o pH.

Biswas (9) dá valores 88,9% em média de AUA; Owens (40) de 78,5 a 81%. Bahatacharyya (8) dá valores de 53,6 a 56,5% Medina (34) de 63,3 a 80%. Neste trabalho como se pode observar varia de 75,6 a 78,3%. As porcentagens de metoxilação citadas pelos autores já mencionados, variam de 6,25 a 12,6. Essa variação deve correr por conta principalmente das diferenças entre os métodos de análises usadas mas evidentemente os processos de obtenção de pectinas também conduzem a produtos de diferentes graus de metoxilação. Nossos resultados variam de 10,3 a 10,83%. quanto as cinzas e fibras nossos resultados estão muito próximos dos obtidos pelos pesquisadores citados. Quanto aos pesos equivalentes são citados valores entre 320 e 685. Nossos dados foram substancialmente mais altos, o que deve estar ligado ao método de obtenção de pectinas, sendo que o usado por nós provocou menor hidrólise, com certeza.

É possível no entanto que a presença de cations di e tri valentes tenha influido.

O poder geleificante citado pelos outros autores variou de 160 até 360, porém os métodos foram distintos. Usando o método de Lockwood, com o "Ridgelimeter" obtivemos 197° a 202°.

5. Na tabela nº 4 estão os resultados analíticos das pectinas obtidas usando diferentes ácidos a um mesmo pH (4,2) sendo a matéria-prima mamão verde congelado, descascado e com remoção dos sólidos solúveis.. Nota-se que como no caso anterior as diferenças nos valores obtidos são muito pequenas, talvez desprezíveis.

6. Na tabela nº 5 estão os resultados analíticos das pectinas usando diferentes ácidos a um mesmo pH (4,2), sendo a matéria-prima mamão verde desidratado, descascado, com remoção dos sólidos solúveis. Neste caso nota-se decréscimo na % de A.U.A. assim como nos graus geleificantes em relação aos casos anteriores. Os demais dados que se não diferem.

7. Na tabela nº 6, os dados se referem às pectinas extraídas com ácido fosfórico com e sem remoção das cascas e dos sólidos solúveis. Os dados analíticos pouco diferem entre si, e são também muito próximos aos dos quadros anteriores, salvo cinzas, o que é óbvio, e pesos equivalentes que diminuíram com a remoção de sais.

8. Na tabela nº 7 os resultados são de poder geleificante em condições idênticas às da tabela nº 6. Os valores mais baixos foram para as pectinas obtidas com o mamão descascado com e sem remoção dos sólidos solúveis, porém as diferenças são pequenas e talvez desprezíveis.

9. Na tabela nº 8 são apresentados em partes por milhão os dados analíticos de Ca, Fe e Mg. Os dados obtidos nos diferentes tratamentos apresentaram às vezes valores mais baixos outras vezes mais altos quando se fez remoção dos sólidos solúveis. Nada se pode concluir.

10. Na tabela nº 9 são apresentados os rendimentos práticos das pectinas obtidas de mamão verde descascado, com diferentes ácidos a um mesmo pH (4,2) e prévia remoção dos sólidos. Com o mamão fresco e congelado os rendimentos são iguais, no entanto o mamão desidratado deu menor porcentagem de pectina, provavelmente por insuficiência no tempo de reidratação mas também poderia ter havido hidrólise enzimática ou térmica.

11. Na tabela nº 10 são inseridos os valores de rendimentos práticos das pectinas obtidas de mamão verde com ácido fosfórico a pH-4,2, com e sem casca e com e sem remoção dos sólidos solúveis. Os resultados mostram que a remoção dos sólidos solúveis não influenciou nesses rendimentos, e que as cascas têm muito menor porcentagem de pectinas que a polpa (cerca de quatro vezes menos) o que torna duvidosa a vantagem de usá-la, ainda mais que proporciona pectina menos branca.

12. Na tabela nº 11 são apresentados os valores das viscosidades absolutas e relativas das soluções das pectinas em concentrações que variam de 0,1 até 0,5 g. %. Observa-se que com o mamão fresco tratado com ácidos diferentes os valores das viscosidades nas diferentes concentrações não variam praticamente. Assim também não houve diferença entre os resultados para a fruta, desidratada em relação à fresca.

13. O gráfico para a estimativa do peso molecular obtido com as médias dos valores de viscosidade em cada uma das diferentes concentrações, mostra que as pectinas de mamão estudadas nesta pesquisa têm um peso molecular superior a 55.000 e inferior a 99.000. Interpolando no gráfico os valores de viscosidade e concentração referentes aos padrões o peso molecular corresponde a 62.000, aproximadamente. Não encontramos na literatura citação de peso molecular de pectinas de mamão verde.

14. Os resíduos das extrações de pectina apresentaram 8,52% de proteínas e 76,6% de fibras por cento de matéria seca.

TABELA Nº 2

Dados Físico-Químicos do Mamão Verde

pH	6,5
% Umidade	91,47
% Acidez. Ac. Cítric	0,1216
% Sólidos Soluveis	1,84
% Sólidos Insolúveis	6,69
% Sólidos Totais	8,53
% Amido	0,0
% Fibras	3,6
Cálcio p.p.m.	1021
Magnésio p.p.m.	75
Ferro p.p.m.	275
Brix*	7,2
% Açúcares Totais*	0,53

*Aproximadamente suco % da fruta

ACTIVIDADE DE PECTINESTERASE
DO MAMÃO VERDE

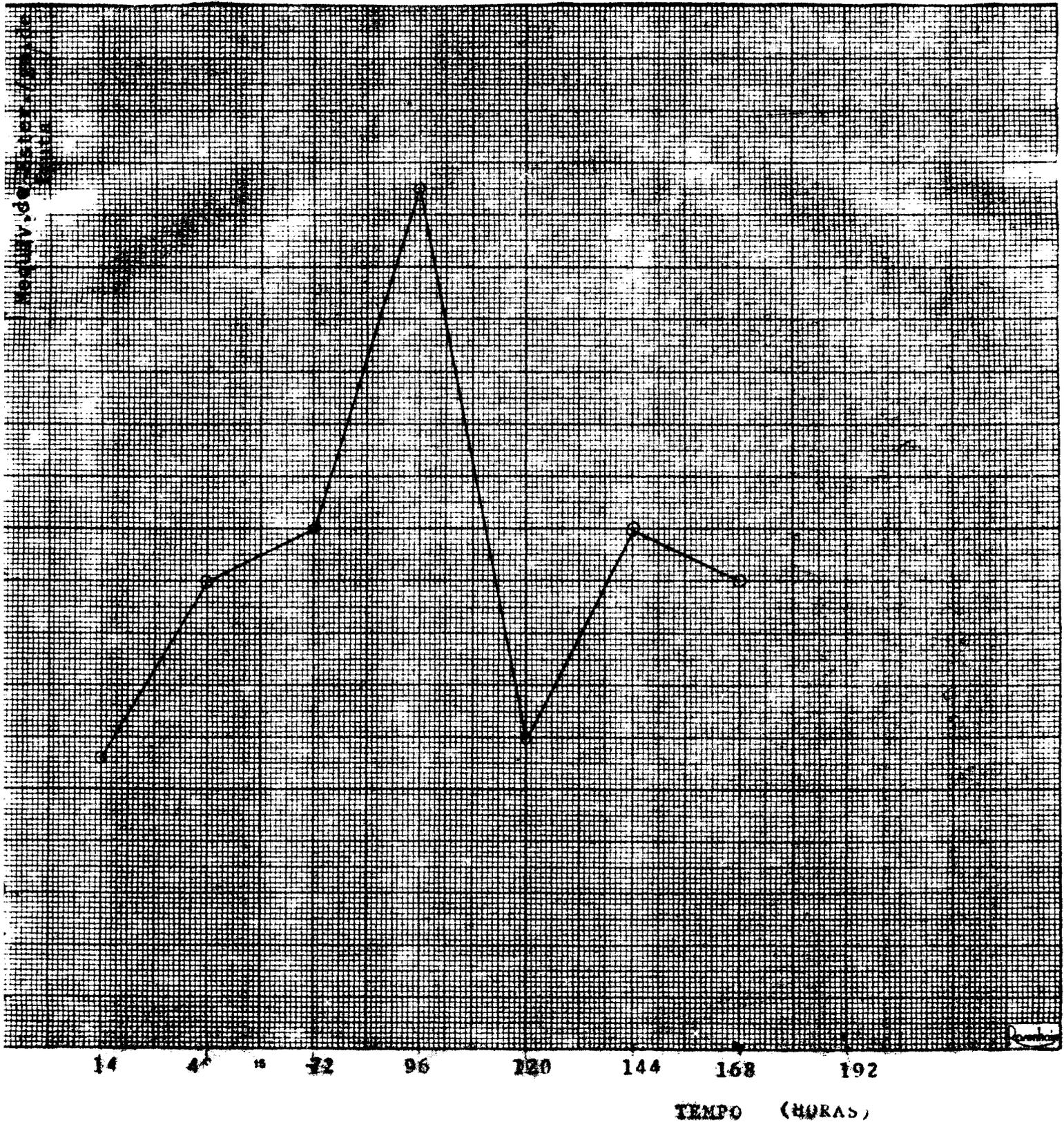


TABELA Nº 3

Ácido Usado	% AUA	Peso Equiv.	% Metoxilo	% Esterif.	% Acetilo	% Fibras	% Cinzas	Poder Geleificante
Ácido Clorídrico	76,5	727	10,3	63,2	2,7	7,1	2,6	202
Ácido Cítrico	77,0	730	10,76	65,9	2,3	7,8	2,5	201
Ácido Fosfórico	73,2	729	10,81	66,3	2,0	7,0	2,5	197,6

Características das pectinas obtidas com diferentes ácidos a um mesmo pH (4,2); usando mamão verde fresco descascado e com remoção dos sólidos solúveis.

TABELA Nº 4

Ácido Usado	% AUA	Peso Equiv.	% Metoxi- lo	% Esteri- fic.	% Aceti- lo	% Fibras	% Cinzas	Poder Gelifi- cante
Ácido clorídrico	76,2	727	10,58	64,7	2,7	6,98	2,61	202
Ácido Cítrico	77,0	729	10,59	64,8	2,42	7,61	2,43	200,2
Ácido Fosfórico	76,5	729	10,8	66,2	2,04	6,97	2,51	198,65

Características das pectinas obtidas com ácidos diferentes a um mesmo pH (4,2) usando-se mamão verde congelado descascado e com remoção dos sólidos solúveis.

TABELA Nº 5

Ácido Usado	% AUA	Peso Equiv.	% Metoxilo	% Esterific.	% Acetilo	% Fibras	% Cinzas	Poder Gelificante
Ácido Clorídrico	75,2	725	10,5	64,3	2,7	6,93	2,63	198
Ácido Cítrico	75,9	728	10,5	64,3	2,4	6,99	2,57	198
Ácido Fosfórico	75,6	729	10,83	66,3	2,1	7,28	2,42	197

Características das pectinas obtidas com ácidos diferentes a um mesmo pH (4,2) usando mamão verde descascado e desidratado e com remoção de solúveis.

TABELA Nº 6

Resultados analíticos das pectinas de mamão verde extraídas
com ácido fosfórico

Variáveis do Mamão	% AUA	Peso Esuiv.	% Metoxi lo	% Esteri fic.	% Aceti lo	% Fibras	% Cinzas
Fresco com casca e remoção dos sol. sol.	76,5	727	10,68	83,2	2,6	7,1	2,0
Fresco com casca sem remoção de sol. sol.	77,2	838	10,59	65,1	2,5	7,3	2,88
Fresco sem casca e remoção de sol. sol.	76,2	729	10,81	66,3	2,0	6,9	2,2
Fresco sem casca sem remoção sol. sol.	75,8	812	10,75	65,9	2,3	7,0	2,8

* AUA = ácido anidro urônico

TABELA Nº 7

Variáveis do Mamão	"sag"* %	Poder geleificante
Fresco com casca e remoção de sol. sol. **	18	201,02
Fresco com casca sem remoção de sol. sol.	18	201,02
Fresco sem casca e remoção de sol. sol.	19,2	197,6
Fresco sem casca sem remoção de sol. sol.	18,6	198,6

Valores do poder geleificante das pectinas obtidas com ácido fosfórico, pH 4,0-4,2.

* "sag" % = grau de abaixamento da geléia cuja leitura é obtida no Ridgelimeter de Cox-Higby

** sol.sol.= sólidos solúveis.

TABELA Nº 8

Sais Minerais Nas Pectinas de Mamão Verde Extraídas com Ácido Fosfórico

Variáveis do Mamão	Ca p.p.m.	Fe p.p.m.	Mg p.p.m.
Fresco com casca e remoção sol.sol.*	1023	472	102
Fresco com casca sem remoção sol.sol.	1028	389	131
Fresco sem casca e remoção sol.sol.	1050	399	127
Fresco sem casca sem remoção sol.sol.	1083	456	109
Congelado sem casca sem remoção sol.sol.	1088	395	115
Congelado com casca e remoção sol.sol.	1043	427	111
Desidratado com casca e remoção sol.sol.	1005	461	129
Desidratado sem casca e remoção sol.sol.	1120	391	116

* Sol.Sol. = Sólidos Solúveis

TABELA Nº 9

Ácido Usado	Rendimento: gm. de Pectina por 100 gramas de Fruta		
	Mamão Fresco	Mamão Congelado	Mamão Desidratado
Ac. Clorídrico	1.385	1.39	0,856
Ac. Cítrico	1.386	1.38	0,799
Ac. Fosfórico	1.385	1.385	0,848

Rendimento Prático das pectinas obtidas de mamão verde descascado, com ácidos diferentes (pH 4,2) e previa remoção dos sólidos solúveis.

TABELA Nº 10

Rendimento prático das pectinas obtidas usando mamão verde e ácido fosfórico (pH 4,2) nas seguintes variáveis

Variáveis	gramas de pectina por 100 gms. de fruta
Com casca e remoção de sol. sol.	1,456
Com casca e sem remoção de sol.*sol.**	1,443
Sem casca e com remoção de sol. sol.	1,385
Sem casca e sem remoção de sol. sol.	1,386
Na casca, deduzida	0,300

*Sólidos

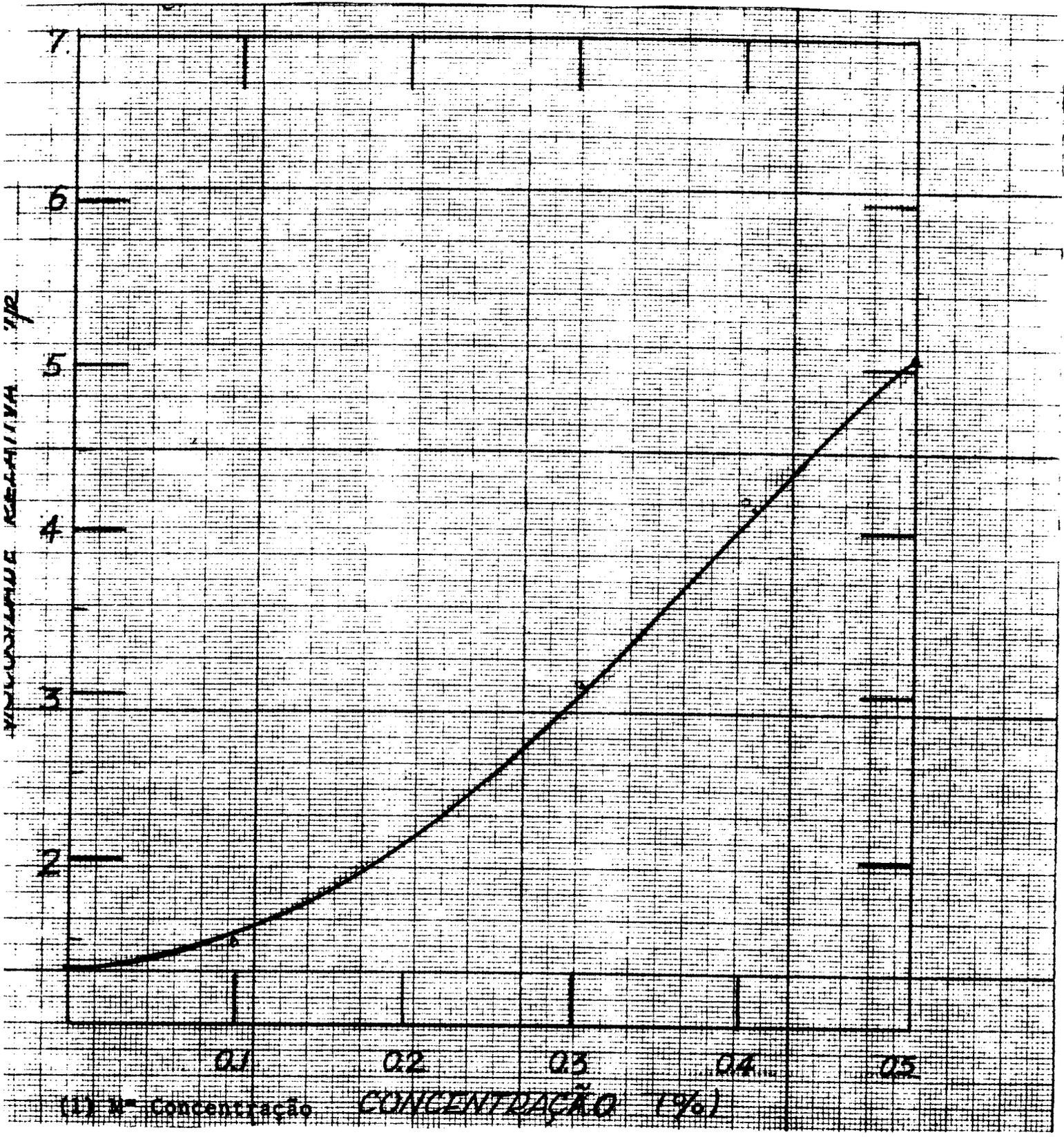
**Solúveis

TABELA Nº 11

Valores das viscosidades absolutas, expressas em Centistokes, e das viscosidades relativas das soluções das pectinas de mamão verde descascado em concentrações 0,1 a 0,5% em água a 25°C.

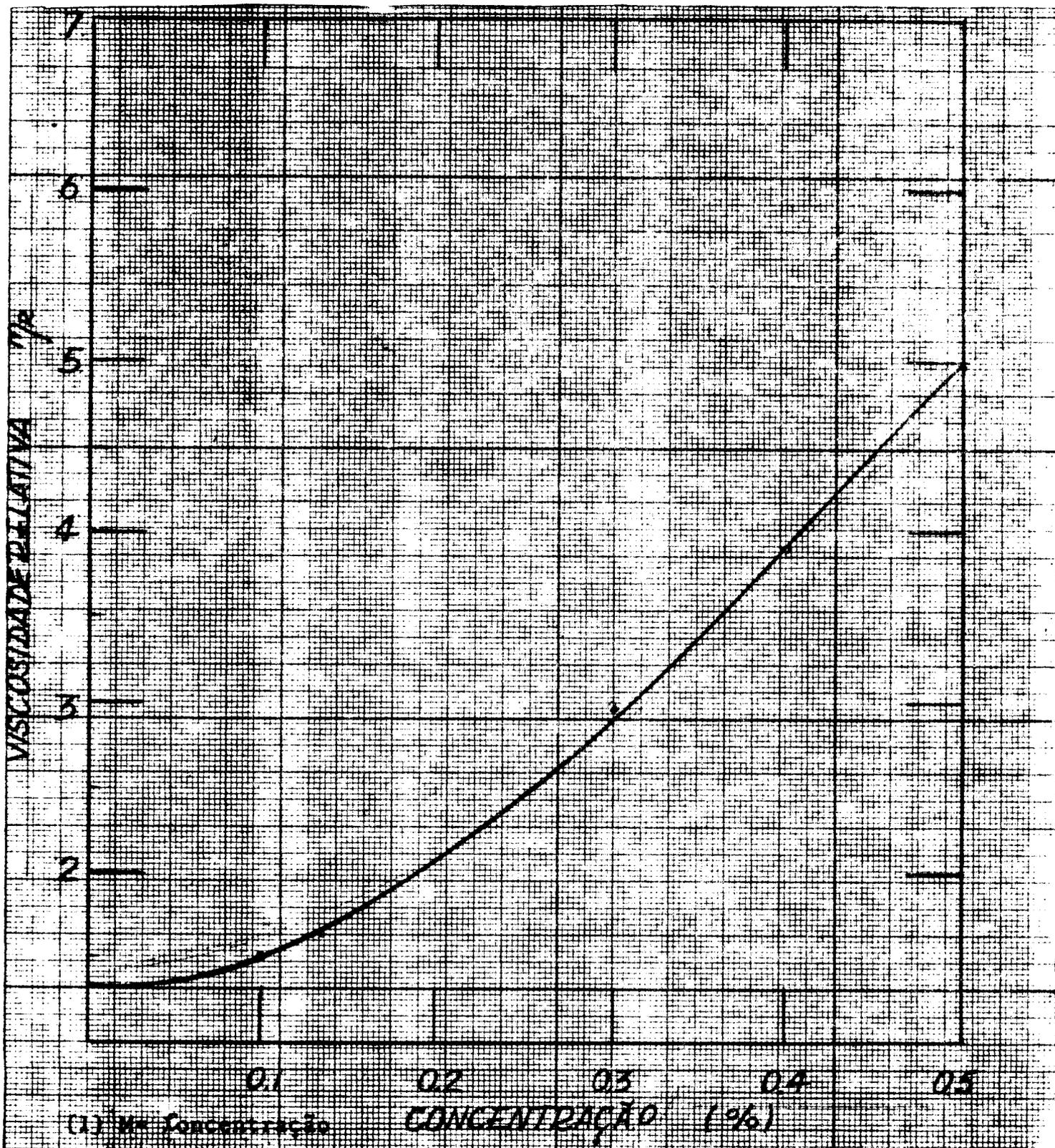
Amostra obtida com	Concentrações de pectinas									
	0,1		0,2		0,3		0,4		0,5	
	Abs.	Rel.	Abs.	Rel.	Abs.	Rel.	Abs.	Rel.	Abs.	Rel.
Mamão fresco e ácido fosforico	1,29	1,40	2,21	2,45	2,31	2,90	3,25	4,42	4,16	4,51
Mamão fresco e ácido cloridrico	1,38	1,52	2,33	2,49	2,66	3,04	3,6	3,70	4,1	4,68
Mamão fresco e ácido cítrico	1,40	1,50	2,3	2,53	2,5	3,16	3,5	4,29	4,0	5,03
Mamão desidratado e ácido fórico	1,28	1,39	2,21	2,46	2,3	3,11	3,22	3,89	3,8	4,6

Relação $N_r/M^{(1)}$ da Pectina de Mamão Verde Fresco obtida com Ácido Cítrico.

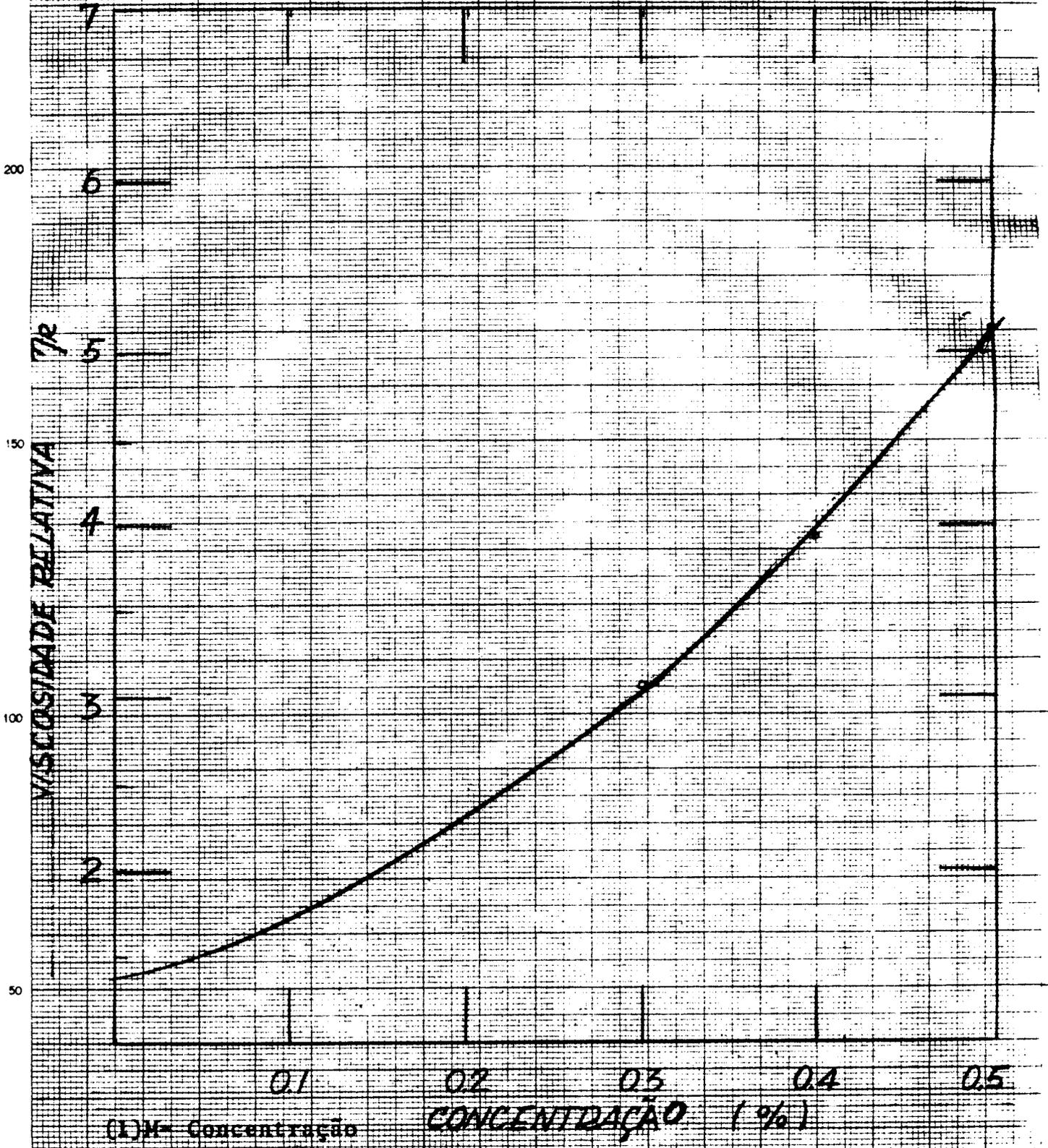


(1) N_r - Concentração

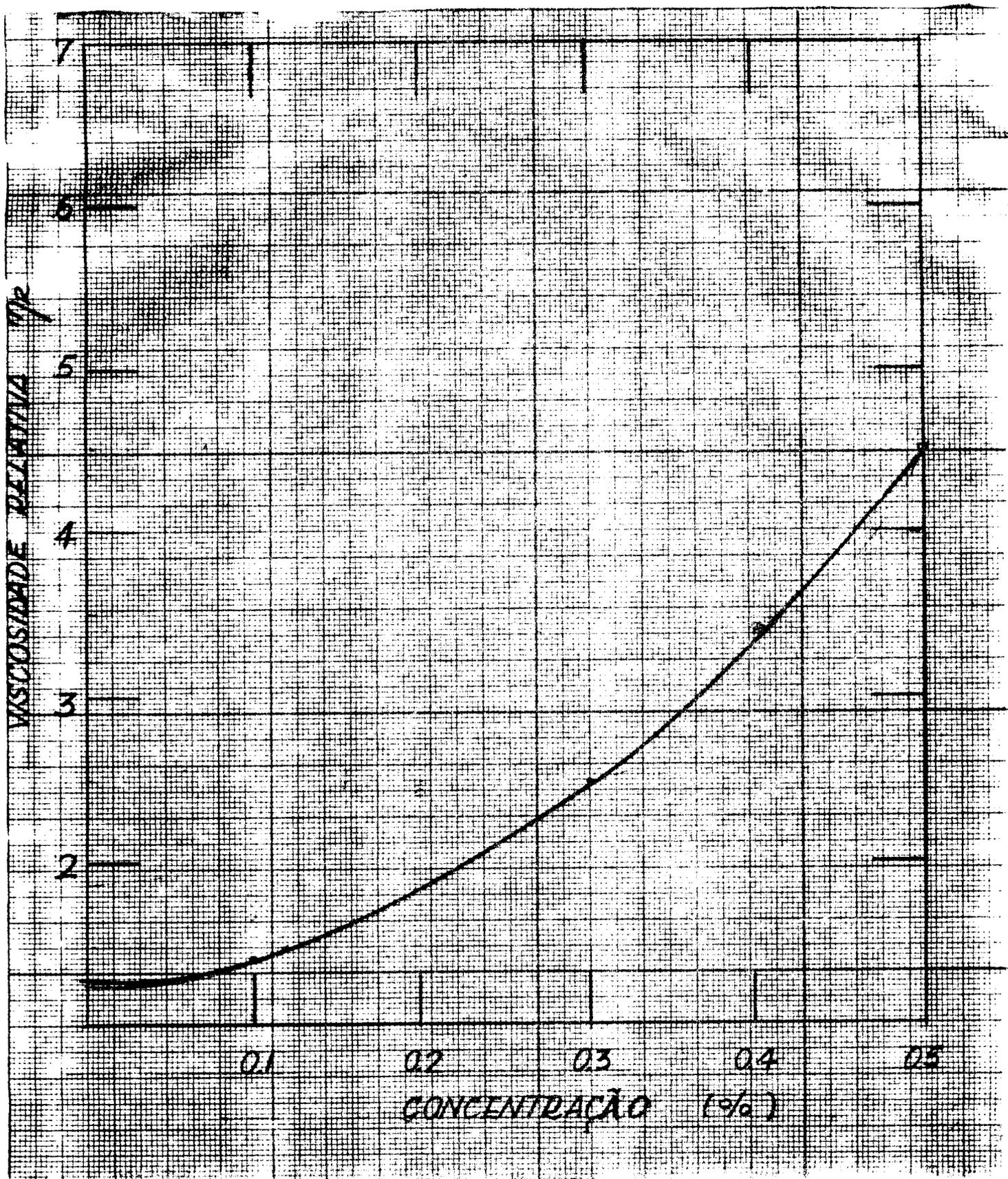
Relação N_r/M da Pectina de Mamão Verde Fresco obtidas com Ácido Clorídrico.



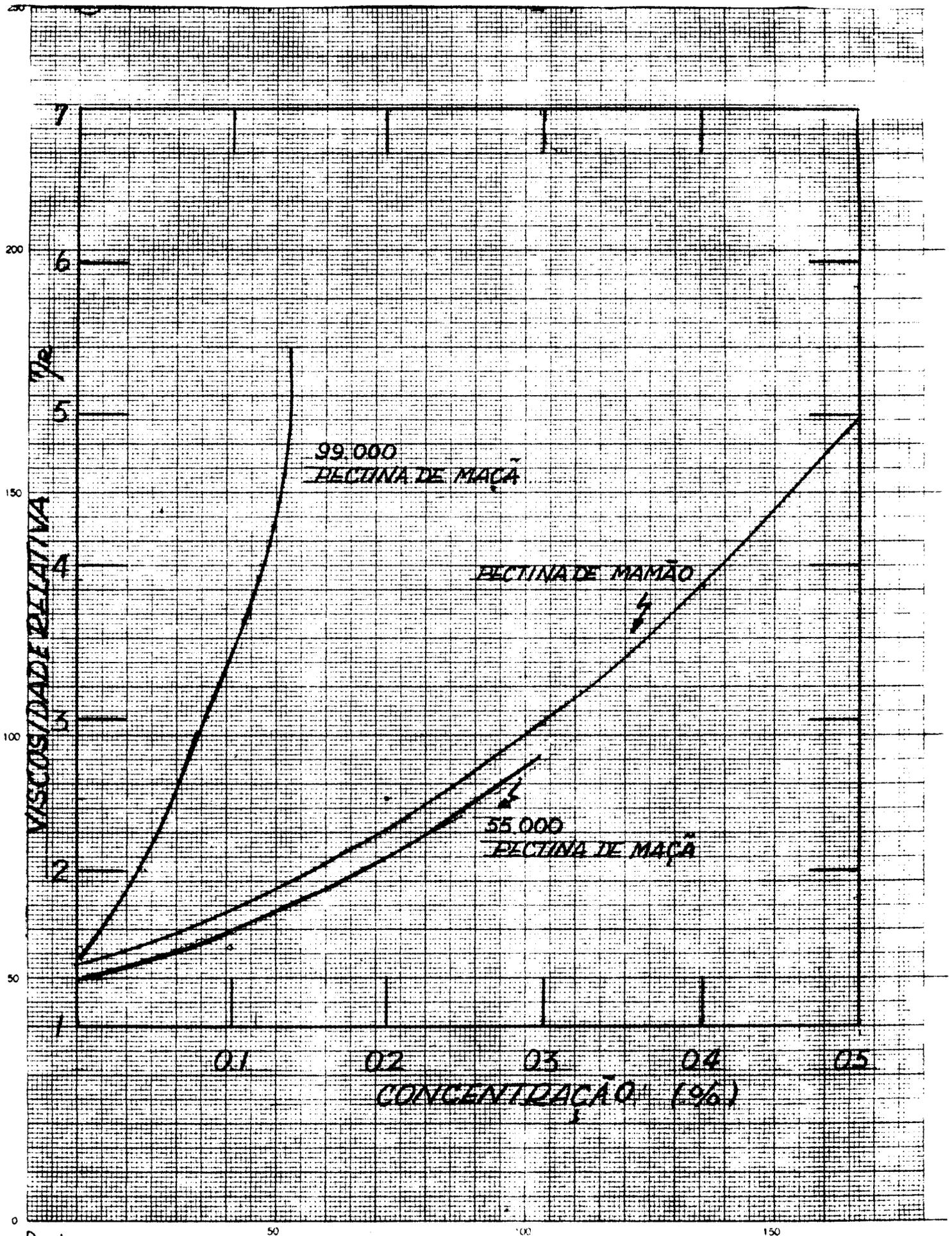
Relação $N_r/M^{(1)}$ da Pectina de Mamão Verde Fresco obtidas com
Ácido Fosfórico.



RELAÇÃO $N_r/M^{(1)}$ DA PECTINA DE MAMÃO VERDE DESIDRATADO OBTIDOS
COM ÁCIDO FOSFÓRICO.



ESTIMAÇÃO DO PESO MOLECULAR DAS PECTINAS DE MAMÃO VERDE



VII. CONCLUSÕES

1. O mamão verde, quer no estado fresco, quer no congelado ou desidratado deu produtos com características analíticas muito próximas, portanto pode ser usado indiferentemente em qualquer estado como matéria prima na extração de pectinas.

2. A perda em pectinas pelo descascamento é pequena, pois as cascas têm cerca de quatro vezes menos pectina que a polpa. Como representam cerca de 23% do peso da fruta, o rendimento a mais sem descascamento é irrisório e não compensa, pois além disso produz pectina menos branca.

3. A remoção de sólidos solúveis antes da extração das pectinas, não deu produtos com características analíticas sensivelmente diferentes a não ser um pouco menos de cinzas e certa diminuição nos valores de pesos equivalentes, mas não suficientes para ser indicada como prática necessária.

4. O uso de ácidos fosfórico, clorídrico, e cítrico a um mesmo pH, conduzem também à obtenção de pectinas com características analíticas muito próximas, pelo que concluímos ser indiferente o uso de qualquer deles, salvo se for considerado sob o ponto de vista econômico.

5. Os rendimentos em pectinas foram de 1,38 a 1,45% de fruta fresca, comparáveis com os de maçãs ácidas.

6. Os valores de poder geleificante foram de 197% a 202%, o que pode ser considerado muito bom para pectinas sob o ponto de vista comercial. Os valores achados para a % de metoxilação e peso molecular confirmam a boa qualidade das pectinas obtidas.

7. Como conclusão final, o mamão verde pode ser considerado como boa fonte alternativa para obtenção de pectinas comerciais, principalmente em países ou regiões tropicais e subtropicais, onde as condições ecológicas são impróprias para os Citrus e maçãs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKAMINE, E. K. & GOO, T. Relationship between surface color development. Hortscience, 6:567-568, 1971.
2. BAKER, G. L. & GOODWIN, M. W. Firmness requirements in jellies. Del. Agr. Exp. Sta. Bull., 216, 1931.
3. Viscosity of dilute pectin solutions as affected by metallic salts and pH. Del. Agr. Exp. Sta. Bull., 216, 1939.
4. BALLS, A. K.; THOMPSON., R. R. & JONES, W. W. Ind. Eng. Chem., 32: 1144, 1940.
5. BAPLISTA, P. L. O mamoeiro. Chacaras e Quintais, 25 (2): 133, 1927.
6. BECHORN, E. J. Preparation of enzymes. Lab. Commun 23: 201, 1960.
7. BHATIA, B. S.; KRISHNAMURTHI & LAL, G. Preparation of pectic from raw of papaya (C. papaya) by aluminum clorhida precipitation method. Food Science, 8 : 314, 1959.
8. BHATTACHARYYA, G. C.; GLOSH, J. J. & BATTACHARYYA, K. C. Pectin changes and storage behavior of fruits during different color stages of maturation. Indian J. Appl. Chem., 33 (4): 234-237, 1970.
9. BISWAS, A. B.; MUKHERJEE, A. K. & RAO, C. W. N. Pectic acid from the pulp of unripe papaya fruit (Carica papaya). Indian J. Chem., 7 (6): 588-591, 1969.
10. BRANFORTH, M. H. Critical and historical study of the pectic substances of plants. London, H. M. Stationery Office, 1929. (sp. report, 33).

11. BRAVERMAN, J. B. S. Introducción a la Bioquímica de los alimentos; trad. por SAZ PEREZ, E y BURGOS GONZALEZ, J. Barcelona; ed OMEGA, 1967. 355 p.
12. CAMPBELL, L. E. The calibration of jelly testers. London, Journ. Soc. Chem. Ind., 5 (4): 413-417, 1938.
13. CANCEL, L. E.; HERNANDEZ, I. & RODRIGUEZ SOSA E. Lyepeling of green papaya. Pto Rico, J. Agr. Univ. P. R. 54 (1): 19-27, 1970.
14. CHAMBIONNAT, A. The problem of gel firmness application in jams, marmelades and jellies. Alawania, Rev. Rech. Agron. Marocaine 3 : 57-77, 1962.
15. CHANHARVEY, T. Jr.; CHNG, T.; STAFFORD, A. E. & BREKKE, J. E. Non volatile acids of papaya. J. Agr. Food. Chem. 19 (2) : 263-265, 1971.
16. CHEFTEL, H. et collaborateurs. Utilization industrielle des fruits. 2^{da} Ed., Paris. Etabts J. J. Carnand et forges de Basse - Indree, Bull. N° 7, 144p.1948.
17. CRUESS, W. V. Comercial fruit and vegetable products. 4th Ed. N.Y., McGraw-HILL, 1971. 884 p.
18. DAVIGNON, L. Comparison between a few methods of determination of pectic compounds. Paris, Fruits. 15 (11): 469-472, 1960.
19. DESROSIER, N. W. Conservación de los alimentos; trad. por Antonio Habilidad Esquivel 2nd. Ed. rev. aum. México. Editorial Continental 1971; 410 p.
20. DUNCAN, J. S. Introducción a la química de superficies y coloridos; trad. por Martínez, A. A. Barcelona; Ed. Alhambra, 1970. 211 p.

21. F.M.C. Corporation. Procedures for analysis of citrus juices
Lakeland, Florida, Revision N° 4, Abril 8, 1964.
22. GARCES MEDINA, M. Pectina, pectinesterasa y acido ascórbico en
pulpas de frutas tropicales. Venezuela, Arch. Lat. de Nutr.
18 (4): 401-411, 1968.
23. GEE, M.; Mc. COMBE, A. & Mc CREADY, R. M. A method for the
characterization of pectic substances in some fruits and sugar
beet marcs. Calif., Food Res. 23 (1): 72-75, 1958.
24. GRUPO EXECUTIVO DE IRRIGAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO AGRICOLA. Mi
nistério do Interior. Mamão, Campinas, GEIDA/FCTPTA, 1972.
95 p. (Contribuição ao Desenvolvimento da Agroindústria, 6).
25. HINTON, C. L. Fruits pectins - their chemical behaviour and
jellying properties. London, H. M. Stationery office, Dep.
of Scientif. and Research. Food investigation, 1939. 91 p.
(s.p. rep., 48).
26. _____ - The quantitative basis of pectin jelly formation in
relation to pH. conditions. London, the Bioch. jour., 34
(8): 1211-1233, 1940.
27. JAIN, N. L. & LAL, G. Evaluations the pectic substances. New
Delhi, Bull. Cent. Food Technol. Res. Institute, 4: 287, 1959.
28. KERTESZ, Z. I. The pectic substances. New York., Interscience
Publishers. 1951, 628 p.
29. LAL, G.; SIDDAPPA, M. A. & TANDONG. L. Preservation of fruits
and vegetables. New Delhi, Indian Council of Agricultural
Research. Lab. 1968, 367 p.
30. LEME. Jr., J. Contribuição ao estudo de geleificação de frutas
e do equilibrio do gel pectico. Piracicaba, 1968. 89 p.

Tese (catedra) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.
Universidade de São Paulo.

31. LOCKWOOD, A. C. The determination of pectic grade Whit the
Ridgelimeter. Analyst, April: 315, 1955.
32. LOCKWOOD, B. Use of pectin in food processing. Food
Processing Industry 41 (11): 493, 1972.
33. Mc CREADY, R. M. & Mc. COMB, E. A. Pectic Constituents in ripe
and unripe fruits. Food Research. 19 (5): 530-535, 1954.
34. MEDINA RAMIREZ, G. Characterization of pectic from papaya (Cari
ca papaya) and castillian blackberries (Rubus glactus). Tec
nologia, 10 (54): 16-32, 1968.
35. MEYER, HOAGLAND, LILLIAM. Food Chemistry. New York. Reinhold
Publishing. p. 87-95-69-86-261-283, 1966.
36. MIURA, H. et al. Studies on the quality of pectin in fruits and
vegetables with special reference to the changes in the
properties of pectic substances in fresh and refrigerated
fruits. Rep. Food Res. Inst. Tokyo, 22: 95-103, 1967.
37. MYERS & BAKER, G. L. Viscosity of dilute pectin solutions. Ded.
Agr. Expt. Sta. Bull. 149, 1927.
38. Official Methods of analysis. A.O.A.C. Horwitz, William, ed.
9th edition, Washington, association of official Agricultural
Chemists of official 1,960, 832 p.
39. OPAL, P.; OWENS, H. S. & MACLAY D. New device for grading
pectins. Albamy, Calif., Westerm Regional Research
Laboratory, Food Industries. 19: 606-608, 1947.

40. OWENS, H. S.; LOTZKAR, R. C.; MERRIL, R. C. & PETERSON M.
Viscosities of pectin solutions. Journ. of the An. Chem. Soci. 66: 1178, 1944.
41. _____ ; PORTER, O. & MACLAY W. D. New device for grading pectins. Food Industries, 16: 503-506, 1949.
42. _____ , et al. Methods used at Western Regional Research Laboratory for extraction and analysis of pectic materials. Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, 1952. (Agricultural Research Administration. U. S. department of Agriculture).
43. POMPEN, Paulo. Sobre uma consulta relativa à geléia de frutas. Alimentos e Bebidas, 2 (8): 42-43, 1966.
44. PONTING, J. D.; SANSHOCK, D. W. & BREKKE, J. E. Continuous jelly manufacture. Food Technol., 12(5): 252-254, 1958.
45. RAUCH, G. H. Fabricación de mermeladas. trad. por López, L. V. ZARAGOZA ESPAÑA , Ed. ACRIBIA, 1968. 191 p.
46. ROIG, JAIME. Manufatura de geléias. Rev. Agr. Technol. Alimentos, 11 (4): 594, 1971.
47. SARODE, K. L.; KRISHNA MURTHY & SIDAPPA, G. S. Preparation and stability of papaya liquid pectin. J. Food Se. Techn., 1 (1): 10-14, 1944.
48. SCHARPENSEEL, H. W. The content and quality of pectin in tropical plant substances. Forsch, 10: 191-194, 1965.
49. SIDDAPPA, G. W. & KRISHNAMURTHY. Extraction of pectin from papaya. (Carica papaya). Central Food Techn. Res. Inst Mysore, 12: 258-260, 1965.

50. SPENCER, G. The formation of pectins jellies. The relation between acids and pectin in jelly formation. J. Phys. Chem., 33: 2012, 1929.
51. SUNDARAJ, J. & SEEMANTHANI, B. Some recent achievements in research on the cultivation of papaya and extraction of papaina in the Madras state. Proc. India SYMP Hort: 79-92 Febreaury, 1966.
52. TARR, L. W. Fruit jellies. Rôle of acid. Univ. Delaware, Agr. Exp. Sta., Bull. N° 134, 1923.
53. _____. Jelly streugth measurements. Univers. Delaware Agr. Exp. Sta. Bull. N° 142, 1926.
54. TORRES MELLO, A. O mamão. O Campo., 16 (5): 57, 1945.
55. WISWAS, A. B. & RAO, C. W. N. Structural investagion of the galactan component of the pectic substance from Carica papaya. Aust. J. Chem., 22 (9): 2001-2004, 1969.