



TAINAH MORAIS BUENO

**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL CONVENCIONAL E ASSISTIDA
POR ULTRASSOM DE ANTOCIANINAS E PECTINA DE
CASCA DE JABUTICABA (*Plinia cauliflora*) PRÉ-TRATADA
POR DIFERENTES MÉTODOS**

**LAVRAS-MG
2022**

TAINAH MORAIS BUENO

**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR ULTRASSOM
DE ANTOCIANINAS E PECTINA DE CASCA DE JABUTICABA (*Plinia cauliflora*)
PRÉ-TRATADA POR DIFERENTES MÉTODOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Fabiana Queiroz
Orientadora

**LAVRAS-MG
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Bueno, Tainah Moraes.

Extração sequencial convencional e assistida por ultrassom de
antocianinas e pectina de casca de jabuticaba (*Plinia cauliflora*)
pré-tratada por diferentes métodos / Tainah Moraes Bueno. - 2022.
102 p.

Orientador(a): Fabiana Queiroz.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Resíduos. 2. Extração sólido-líquido. 3. Compostos
bioativos. I. Queiroz, Fabiana. II. Título.

TAINAH MORAIS BUENO

**EXTRAÇÃO SEQUENCIAL CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR ULTRASSOM
DE ANTOCIANINAS E PECTINA DE CASCA DE JABUTICABA (*Plinia cauliflora*)
PRÉ-TRATADA POR DIFERENTES MÉTODOS**

**CONVENTIONAL AND ULTRASOUND-ASSISTED SEQUENTIAL EXTRACTION
OF ANTHOCYANINS AND PECTIN FROM JABUTICABA (*Plinia cauliflora*) PEEL
PRETREATED BY DIFFERENT METHODS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de junho de 2022.
Dr. Renato Ribeiro de Lima UFLA
Dra. Érica Nascif Rufino Vieira UFV



Profa. Dra. Fabiana Queiroz
Orientadora

**LAVRAS-MG
2022**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me abençoar e me acompanhar nessa jornada.

Aos meus pais, Daniela Alves Morais Bueno e William Silva Bueno, pelo apoio, atenção e amparo nos momentos complicados. Obrigada por permitirem escolher meu caminho e, sem medirem esforços, tornarem minha escolha possível.

Ao meu esposo, Gabriel, pelo companheirismo, compreensão, carinho e incentivo em todos os momentos.

Ao meu filho, Miguel, que me faz levantar todos os dias e querer ser uma pessoa melhor e desejar transformar o mundo em um lugar magnífico para ele.

À minha irmã, Laís, pela amizade, paciência e alegrias proporcionadas.

À Universidade Federal de Lavras, pela estrutura e oportunidade. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro e pelo incentivo à pesquisa.

À minha orientadora, professora Dra. Fabiana Queiroz, pelos ensinamentos, dedicação, disponibilidade, paciência, apoio e incentivo à pesquisa.

Às minhas companheiras de laboratório que se tornaram amigas. Obrigado pela amizade, incentivo e descontração em todos os momentos durante a pós-graduação. Obrigado pelo ombro amigo nos momentos difíceis.

À minha amiga Maria Cecília, pela paciência, amizade e apoio mesmo com toda a distância física.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

A jabuticaba é uma fruta nativa do Brasil, muito apreciada para consumo *in natura* e na produção de geleias, licores, polpas e vinhos. A casca, resíduo do processamento, possui pectina e é rica em antocianinas, substâncias que podem ser utilizadas como fontes de produtos de valor comercial. Devido à perecibilidade da casca, é necessária a aplicação de processos de conservação, caso não seja possível a extração de compostos bioativos logo após o despulpamento. A secagem e o congelamento são duas alternativas para conservação, porém ambas acarretam perdas nutricionais e degradação dos compostos de interesse industrial. Em contrapartida, essas técnicas causam alterações na estrutura celular que podem facilitar a permeabilidade do solvente, melhorando a eficiência de extração. Diante disso, o objetivo do trabalho foi estudar o efeito do pré-tratamento (secagem, congelamento) e uso *in natura* da casca de jabuticaba para extração sequencial de antocianinas e da pectina, por extração convencional (agitação de 180 rpm a 25 ± 1 °C, durante 2 horas) e assistida por ultrassom (frequência de 20 kHz e potência de 160 kW, durante 12 minutos) aplicado na extração de compostos bioativos seguida da extração de pectina do resíduo. Na seleção do preparo da matéria-prima e do processo de extração utilizou-se um planejamento fatorial 3×2 , sendo três tipos de pré-tratamento (casca seca, congelada e *in natura*); e uso ou não do ultrassom na extração sequencial de antocianinas e pectina. Selecionado o pré-tratamento e tipo de extração, a extração de compostos fenólicos e antocianinas e seu efeito na extração sequencial de pectina do resíduo será otimizada. A casca *in natura* foi analisada quanto à composição centesimal, pectina, atividade de água, pH e cor. Após as extrações, os extratos foram caracterizados quanto a teor de antocianinas totais, conteúdo fenólico total, atividade antioxidante via DPPH e ABTS e cor, e os resíduos (fase refinado) foram utilizados para extração sequencial de pectina. A pectina extraída foi quantificada e determinado seu grau de esterificação. O uso de casca de jabuticaba *in natura* favoreceu a extração sequencial de antocianinas e pectina. Nas condições avaliadas as extrações assistidas por ultrassom não foram eficientes. Na otimização da extração convencional de compostos de interesse utilizou-se casca de jabuticaba *in natura* por meio de um Delineamento Fatorial Composto Central Rotacional (DCCR). Foram estudados os efeitos da fração mássica do etanol (X_1) e do ácido clorídrico (X_2) numa solução aquosa na extração de antocianinas totais, conteúdo fenólico total, atividade antioxidante via ABTS e FRAP, e os resíduos (fase refinado) foram utilizados para extração sequencial de pectina. Quantificou-se pectina extraída e determinou-se seu grau de esterificação. A pectina obtida com maior e menor rendimento, e maior e menor grau de esterificação, foi caracterizada quanto ao grau de esterificação pela metodologia de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A extração sequencial de pectina do resíduo da extração de antocianinas é promissora, uma vez que, durante a extração de antocianinas, a pectina não foi degradada. Esse resultado foi confirmado através dos espectros de FTIR, que provam que o biopolímero extraído é pectina. Extração com teores de etanol abaixo de 50% é ideal para extração de compostos fenólicos e antocianinas, assim como baixas concentrações de ácido na solução resultam em extratos com maior atividade antioxidante.

Palavras-chave: Resíduos. Extração sólido-líquido. Otimização. Compostos bioativos. Rendimento.

ABSTRACT

Jabuticaba is a fruit native to Brazil, much appreciated for fresh consumption and in the production of jellies, liqueurs, pulps and wines. The bark, residue from the processing, has pectin and is rich in anthocyanins, substances that can be used as sources of commercially valuable products. Due to the perishability of the bark, it is necessary to apply conservation processes, if it is not possible to extract bioactive compounds right after pulping. Drying and freezing are two alternatives for conservation, but both lead to nutritional losses and degradation of compounds of industrial interest. On the other hand, these techniques cause changes in cell structure that can facilitate solvent permeability, improving extraction efficiency. Therefore, the objective of this work was to study the effect of pre-treatment (drying, freezing) and in natura use of jabuticaba peel for sequential extraction of anthocyanins and pectin, by conventional extraction (180 rpm agitation at 25 ± 1 ° C, for 2 hours) and assisted by ultrasound (frequency of 20 kHz and power of 160 kW, for 12 minutes) applied in the extraction of bioactive compounds followed by the extraction of pectin from the residue. In the selection of the raw material preparation and the extraction process, a 3 x 2 factorial design was used, with three types of pretreatment (dry, frozen and in natura peel); and whether or not to use ultrasound in the sequential extraction of anthocyanins and pectin. After selecting the pre-treatment and extraction type, the extraction of phenolic compounds and anthocyanins and their effect on the sequential extraction of pectin from the residue will be optimized. The fresh bark was analyzed for proximate composition, pectin, water activity, pH and color. After the extractions, the extracts were characterized for total anthocyanins content, total phenolic content, antioxidant activity via DPPH and ABTS and color, and the residues (raffinate phase) were used for sequential pectin extraction. The extracted pectin was quantified and its degree of esterification determined. The use of fresh jabuticaba peel favored the sequential extraction of anthocyanins and pectin. Under the conditions evaluated, ultrasound-assisted extractions were not efficient. In the optimization of conventional extraction of compounds of interest, fresh jabuticaba peel was used through a Central Composite Rotational Factorial Design (DCCR). The effects of the mass fraction of ethanol (X_1) and hydrochloric acid (X_2) in an aqueous solution were studied in the extraction of total anthocyanins, total phenolic content, antioxidant activity via ABTS and FRAP, and the residues (raffinate phase) were used for extraction. pectin sequence. Extracted pectin was quantified and its degree of esterification was determined. The pectin obtained with higher and lower yields, and higher and lower degrees of esterification, was characterized as to the degree of esterification by the Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) methodology. The sequential extraction of pectin from anthocyanin extraction residue is promising, since during anthocyanin extraction, pectin was not degraded. This result was confirmed through FTIR spectra, which prove that the extracted biopolymer is pectin. Extraction with ethanol contents below 50% is ideal for extracting phenolic compounds and anthocyanins, as low acid concentrations in the solution result in extracts with greater antioxidant activity.

Keywords: Residues. Solid-liquid extraction. Optimization. Bioactive compounds. Yield.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Aspecto geral da jabuticabeira (A) e fruto da jabuticabeira (B).	12
Figura 2 - Fórmula estrutural de uma antocianidina genérica.	16
Figura 3 - Diagrama da parede celular das plantas.....	17
Figura 4 - Estruturas da pectina de alto teor de metoxilação (a) e de baixo teor de metoxilação (b).	18
Figura 5 - Modelo de cor CIE LAB.....	24
Figura 6 - Modelo de cor CIE LCH.....	25

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

Figura 1 - Fluxograma do experimento desde o despulpamento até a caracterização do extrato e do resíduo.....	42
--	----

ARTIGO 2

Figura 1 - Cascas de jabuticaba <i>in natura</i> após despulpamento (A) e após a trituração (B).	71
Figura 2 - Superfícies de resposta para conteúdo fenólico total (A), antocianinas totais (B), atividade antioxidante via ABTS (C) e rendimento de pectina (D) da casca de jabuticaba em função da fração mássica etanol (X_1) e de ácido (X_2) na solução aquosa.	85
Figura 3 - Curva de contorno para Eficiência (Ef) da casca de jabuticaba em função da fração mássica etanol (X_1) e de ácido (X_2) na solução aquosa.....	86
Figura 4 - Espectros de FTIR para o ensaio com maior rendimento de pectina (A) e dos picos dos grupos carboxílicos esterificados – 1740 cm^{-1} – e não esterificados – 1640 cm^{-1} (B).....	87

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Composição Centesimal da jabuticaba e suas frações.....	13
--	----

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

Tabela 1 - Composição centesimal da casca de jabuticaba em base seca.	50
Tabela 2 - Valores de pectina, atividade de água e pH da casca de jabuticaba.....	51
Tabela 3 - Teores de Conteúdo Fenólico Total (CFT), Antocianinas Totais (AT) e Atividade Antioxidante (DPPH e ABTS) para casca de jabuticaba na primeira extração.....	52
Tabela 4 - Teores de rendimento de pectina (%) e grau de esterificação (%) para casca de jabuticaba na segunda extração.....	54
Tabela 5 - Resultados obtidos para os parâmetros L*, C*, h°, a* e reconstituição de cor para as cascas de jabuticaba pré-tratadas e in natura.....	56
Tabela 6 - Resultados obtidos de cor para os parâmetros L*, C* e h° e reconstituição da cor para extratos da casca de jabuticaba na primeira extração.....	57
Tabela 7 - Resultados obtidos de cor para os parâmetros L*, C* e h° e reconstituição da cor para resíduos da casca de jabuticaba na primeira extração.....	58
Tabela 8 - Resultados obtidos de cor para a* de extratos e resíduos.....	59

ARTIGO 2

Tabela 1 - Delineamento experimental para os ensaios de extração sequencial de antocianinas e pectina.	72
Tabela 2 - Caracterização da casca de jabuticaba em base seca.....	78
Tabela 3 - Resultados das análises de compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas totais (AT), atividade antioxidante (ABTS e FRAP) do extrato e % de pectina e grau de esterificação (DE) do resíduo da extração da casca de jabuticaba.	79
Tabela 4 - Estimativa do coeficiente de regressão (C.R.) e p-valor para conteúdo fenólico total (CFT), antocianinas totais (AT), atividade antioxidante (ABTS e FRAP) do extrato e pectina e grau de esterificação (GE) da pectina do resíduo de extração.....	80
Tabela 5 - Grau de esterificação de pectinas pelo FTIR.	88

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	10
1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Jabuticaba (<i>Plinia cauliflora</i>).....	12
2.1.1	Casca da jabuticaba.....	13
2.2	Pré-tratamentos aplicados à casca de jabuticaba	14
2.2.1	Secagem	14
2.2.2	Congelamento.....	14
2.3	Compostos de interesse na casca da jabuticaba.....	15
2.3.1	Antocianinas.....	15
2.3.2	Pectina.....	17
2.4	Métodos de extração dos compostos bioativos na casca de jabuticaba... 18	
2.4.1	Extração de antocianinas	18
2.4.2	Extração de pectina	20
2.4.3	Extração sequencial de antocianinas e pectina	21
2.5	Utilização do ultrassom como pré-tratamento na extração de antocianinas e compostos fenólicos	22
2.6	Colorimetria	24
	REFERÊNCIAS.....	26
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS.....	39
	ARTIGO 1 – Extração sequencial de antocianinas e pectina da casca de jabuticaba (<i>Plinia cauliflora</i>): efeito do pré-tratamento da casca e do uso de ultrassom.....	39
	ARTIGO 2 – Otimização da extração sequencial de compostos fenólicos e pectina da casca de jabuticaba (<i>Plinia cauliflora</i>).....	66
	APÊNDICE A – Tabelas de ANOVA para as variáveis respostas do delineamento fatorial 3 x 2.....	97
	APÊNDICE B – Tabelas de ANOVA para variáveis respostas do DCCR	101

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A jabuticabeira (*Plinia cauliflora*) é uma planta nativa, que tem sido cultivada há mais de 400 anos. Seu fruto apresenta-se na forma de uma baga de cor escura e doce, com polpa branca, macia, succulenta e com um sabor ácido (TEIXEIRA *et al.*, 2011). A fruta é rica nutricionalmente, apresentando grandes quantidades de fibra, com a casca rica em antocianinas, fator responsável pela sua coloração arroxeada (CAVALCANTI, 2013; PEREIRA, 2003).

A jabuticaba é muito apreciada no consumo *in natura* e na fabricação de alguns produtos processados, como geleias, vinhos e licores. Possui grande potencial de comercialização, em função do seu alto teor de substâncias antioxidantes (MOURA, 2016). Durante o processamento de produtos de jabuticaba, a casca e a semente são geralmente descartadas, podendo representar até 40% do fruto *in natura*. Uma boa alternativa para o emprego desse resíduo é a recuperação de substâncias bioativas e outras de interesse comercial (MARTINS *et al.*, 2011).

Na literatura, os estudos realizados para extração de compostos bioativos utilizam a casca da jabuticaba após secagem/liofilização pelo fato de ser uma fruta muito perecível (BOICO, 2019; BRITO *et al.*, 2016; FEIDEN, 2020; RODRIGUES, 2018). A técnica de secagem é um processo bastante utilizado em alimentos, que assegura a estabilidade e qualidade do produto, através da diminuição da quantidade de água livre, reduzindo a atividade biológica e as alterações físico-químicas que ocorrem durante o armazenamento. Outra técnica utilizada é o congelamento (MEREGALLI, 2017; NEVES; SANTOS, 2019), que conserva o alimento pela inibição total ou parcial dos principais agentes causadores de alterações: atividades microbiológica, enzimática e metabólica dos tecidos vegetais após colheita (ORDÓÑEZ, 2005). Ambos processos podem acarretar em perdas nutricionais, como também perda de compostos bioativos (ALVES, 2011; BRITO *et al.*, 2016; GALVÃO *et al.*, 2016; TAKIKAWA, 2014).

Em contrapartida, as alterações na estrutura celular causadas por esses processos de conservação podem facilitar a extração de compostos bioativos. No caso da aplicação de calor há alteração na estrutura do tecido celular original do alimento. Enquanto no congelamento há aumento da pressão interna exercida pelo aumento do volume da água durante a mudança de fase de líquido-sólido favorecendo a ruptura do tecido (COLLA; PRENTICE-HERNÁNDEZ, 2003; EL-AOUAR, 2005).

Em diversas frutas de coloração avermelhada e arroxeada, as cascas são fontes de antocianinas, sendo que a casca de jabuticaba pode ser considerada rica em antocianinas, com

valores entre 340 mg e 404,56 mg/100 g da casca seca (BARROS *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2011). Além dos compostos bioativos, a casca de jabuticaba pode ser usada para extração de pectina, na qual são relatados rendimentos de 8% (bs) na casca congelada e 4,5% a 8,31% (bs) na casca seca/liofilizada (DESSIMONI-PINTO *et al.*, 2011; LENQUISTE *et al.*, 2012; MORENO *et al.*, 2016; SANTIAGO *et al.*, 2021).

Na extração desses compostos, diversos fatores podem contribuir para encontrar a melhor condição de extração, como por exemplo o estado de amadurecimento da fruta, a composição química do material, pré-tratamento, tamanho das partículas, solvente a ser utilizado, tempo e temperatura de extração (ANDREO; JORGE, 2006). Para extração de antocianinas, os métodos mais utilizados envolvem o uso de solventes orgânicos, que podem ser combinados ou utilizados de forma individual (CARVALHO *et al.*, 2018).

Ainda é possível otimizar a extração por meio da aplicação de ondas ultrassônicas, selecionando alguns parâmetros como tempo e intensidade do ultrassom. No processo, há formação de bolhas de gás no solvente líquido, chamada de cavitação, que exercem forte impacto na matriz vegetal, aumentando a permeabilidade da parede celular e favorecendo a entrada do solvente (CAVALHEIRO, 2013; NEVES; SANTOS, 2019).

Antocianinas e pectinas são tradicionalmente extraídas de forma isolada, uma vez que, na extração de pectina, as antocianinas são degradadas através da solubilização dessas na solução extratora e altas temperaturas, enquanto na extração de antocianinas o resíduo insolúvel que contém a pectina é descartado (BANERJEE *et al.*, 2016; JOSHI; PREEMA DEVI, 2014; NOUR *et al.*, 2013). A extração simultânea dos dois produtos tem limitações significativas devido às diferenças nas condições ideais de extração, especialmente temperatura e tempo (CACACE; MAZZA, 2003; KOUBALA *et al.*, 2008). Por outro lado, as baixas temperaturas nas quais as antocianinas são extraídas não podem efetivamente extrair a pectina (MUGWAGWA; CHIMPHANGO, 2019), tornando possível uma extração sequencial dos dois compostos da casca da jabuticaba.

Diante do exposto, este estudo gerará conhecimento científico sobre a influência do pré-tratamento (congelamento, secagem e *in natura*) da casca da jabuticaba para extração sequencial de antocianinas e pectina, com e sem uso de ultrassom. Além disso, apresenta-se a otimização da extração de compostos fenólicos e antocianinas através de um planejamento experimental fatorial composto central rotacional, com variáveis independentes frações mássicas do etanol e do ácido clorídrico em solução aquosa, e seu efeito na extração sequencial de pectina do resíduo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Jabuticaba (*Plinia cauliflora*)

A jabuticabeira (*Plinia cauliflora*) é uma árvore frutífera nativa do Brasil, pertencente à família *Myrtaceae* (NEVES *et al.*, 2018; QUATRIN *et al.*, 2019), nativa da Mata Atlântica Brasileira, oriunda da região centro-sul, podendo ser cultivada e encontrada do extremo norte ao extremo sul do país (BECKER *et al.*, 2015). As flores e frutos nascem no tronco e nos galhos principais da jabuticabeira (WU; LONG; KENNELLY, 2013).

São produzidas duas florações por ano, com maturação dos frutos em agosto-setembro e janeiro-fevereiro (LORENZI *et al.*, 2006; MARCHIORI; SOBRAL, 1997; MATTOS, 1983). Seus frutos são classificados como baga, de forma redonda ou arredondada e, quando maduros, sua casca é de cor roxa-escura ou preta. A polpa do fruto é branca, pouco ácida, muito doce e saborosa. O número de sementes pode variar de um a quatro (SASSO, 2009). A Figura 1A apresenta o aspecto geral da árvore e a Figura 1B apresenta o fruto.

Figura 1 - Aspecto geral da jabuticabeira (A) e fruto da jabuticabeira (B).



(A)



(B)

Fonte: Campos (2018) e Sandim (2015).

Lima *et al.* (2008) fizeram a caracterização química da jabuticaba e de suas frações para duas variedades da fruta e encontraram os valores apresentados na Tabela 1.

Os maiores teores de proteína e fibras insolúveis foram encontrados nas cascas e sementes. Já o maior teor de fibra solúvel é encontrado nas cascas. As fibras solúveis englobam as pectinas, gomas, mucilagens e algumas hemiceluloses (PAPATHANASOPOULOS; CAMILLERI, 2010).

Tabela 1 - Composição Centesimal da jabuticaba e suas frações.

Composição centesimal, em 100 g de matéria seca do fruto inteiro e frações de duas variedades de jabuticaba						
Variedade	Proteína bruta	Extrato etéreo	Cinzas	Fibra alimentar solúvel	Fibra alimentar insolúvel	Extrato Não Nitrogenado
Paulista						
Casca	1,10	0,68	2,88	6,77	27,03	61,60
Semente	1,12	0,53	2,84	0,57	27,16	67,66
Polpa	0,44	0,21	2,90	1,77	2,57	92,11
Fruto inteiro	0,88	0,44	2,75	3,57	14,27	77,14
Sabará						
Casca	1,16	0,57	4,40	6,80	26,43	60,64
Semente	1,17	0,58	2,68	1,40	26,93	67,64
Polpa	0,47	0,06	2,71	1,93	3,30	90,32
Fruto inteiro	0,92	0,42	3,82	2,23	16,63	75,97

Fonte: Adaptado de Lima *et al.* (2008).

A jabuticaba é um fruto tropical que apresenta grande potencial de comercialização, por suas características sensoriais e nutricionais. Além disso, essa espécie é aproveitada também pela indústria farmacêutica e alimentícia, devido ao seu alto teor de substâncias antioxidantes e compostos bioativos (DANNER *et al.*, 2010). Sabendo que a maior parte destes compostos se encontram na casca e semente da fruta, observa-se a importância de desenvolver produtos que permitam a sua utilização integral (ASCHERI; ASCHERI; CARVALHO, 2006; TEIXEIRA, 2011).

2.1.1 Casca da jabuticaba

A casca das frutas, também chamada de parede celular vegetal, é composta por uma mistura de polissacarídeos e outros compostos, que estão conectados de forma organizada através de ligações covalentes e não-covalentes (TAIZ; ZIEGER, 2002).

A casca de jabuticaba é conhecida como uma das mais ricas fontes brasileiras de antocianinas, além de possuir grandes quantidades de pectina, taninos e outros compostos fenólicos (LEITE-LEGATTI *et al.*, 2012).

Embora o bagaço de maçã e as cascas de frutas cítricas sejam as principais fontes para a extração de pectina comercial, fontes alternativas, tal como a jabuticaba, estão sendo consideradas devido ao aumento da demanda e grande interesse em pectina por suas diversas propriedades funcionais (CHRISTIAENS *et al.*, 2015),

2.2 Pré-tratamentos aplicados à casca de jabuticaba

2.2.1 Secagem

A desidratação (secagem) é um dos mais antigos métodos de conservação dos alimentos, e ainda é a forma mais comum de remover água da matéria-prima (WOJDYLO *et al.*, 2016). Consiste na remoção de um fluido do alimento, basicamente água, na forma de vapor para o ar não saturado. A transferência de calor ocorre devido à diferença de temperatura entre o ar quente e o alimento, e essa transferência de calor faz com que a água do alimento seja vaporizada. Com a vaporização da água, a pressão de saturação da água na superfície do alimento se torna maior que a do ar de secagem, ocorrendo assim uma transferência de massa (água) (PONTES *et al.*, 2009).

Dentre as principais vantagens da secagem de frutas está um maior tempo de vida de prateleira, conservação dos nutrientes, proteção contra degradação enzimática e oxidativa, redução de peso e, conseqüentemente, a facilidade de transporte (PARK; YADO; BROD, 2001).

Em contrapartida, a temperatura é um dos fatores que mais influenciam na degradação de antocianinas. Em temperaturas elevadas (acima de 60 °C), ocorre a polimerização da molécula, transformando-a em chalcona e transformando o produto de vermelho para amarelo (FANG, 2015), além da perda de sua propriedade antioxidante. Assim, o estudo da degradação térmica dos compostos bioativos tem ganhado cada vez mais espaço.

2.2.2 Congelamento

Métodos de congelamento têm sido estudados a fim de minimizar as alterações químicas e físicas que deles decorrem. O principal fator de estudo é como a velocidade de congelamento influencia nas características do produto final. O congelamento envolve o decréscimo da temperatura até -18 °C ou abaixo e a cristalização da água e dos solutos (FELLOWS, 1987).

O congelamento induz a formação de cristais de gelo, que favorecem concentrações localizadas de solutos, como antocianinas, bem como a realocação de moléculas de água na estrutura celular. No entanto, o dano celular devido ao crescimento de cristais de gelo provocados por flutuações de temperatura e a perda de turgescência muitas vezes leva ao amolecimento da textura da fruta após o descongelamento. A taxa de congelamento influencia a taxa de formação de cristais de água (gelo) que, devido à expansão, provocam a separação entre células na estrutura do fruto. Quando as frutas são congeladas rapidamente, formam-se cristais de gelo menores, que reduzem a ruptura da estrutura celular, enquanto nas frutas congeladas de forma lenta há formação de grandes cristais de gelo intercelulares que causam mais danos (COLLA; PRENTICE-HERNÁNDEZ, 2003; POIANA *et al.*, 2010). Essas alterações podem ser desejáveis ou não, avaliando-se que ruptura da estrutura celular pode facilitar a extração de compostos de interesse da matriz, mas por outro lado pode ocorrer a perda desses compostos por exsudação no descongelamento ou degradação na solução concentrada por congelamento durante o armazenamento.

2.3 Compostos de interesse na casca da jabuticaba

2.3.1 Antocianinas

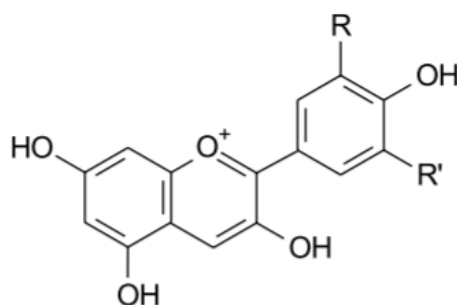
As antocianinas (FIGURA 2) são compostos fenólicos da família dos flavonoides e são os pigmentos naturais responsáveis pelo espectro de cor que varia de vermelho a azul. Apresentam importante papel na prevenção da degradação celular pela sua atividade antioxidante, prevenindo a ocorrência de doenças cardiovasculares, e atuam como antioxidantes, anti-inflamatórios e anticancerígenos (TEIXEIRA; STRINGHETA; OLIVEIRA, 2008; VALLS *et al.*, 2009).

As antocianinas são solúveis em água, o que facilita sua incorporação em sistemas aquosos. Segundo Ozela (2004), as antocianinas podem substituir os corantes artificiais vermelho 40, ponceau 4R, eritrosina e bordeaux S. O uso de antocianinas como corante é indicado para alimentos não submetidos a temperaturas elevadas durante o processamento, com tempo curto de armazenamento e embalados de forma que a exposição à luz, ao oxigênio e à umidade seja minimizada (SARNI-MANCHADO *et al.*, 1996). Ao avaliar a estabilidade dos compostos nutricionais e bioativos de farinha de casca de jabuticaba (FCJ) durante 12 meses de armazenamento, em frascos herméticos, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz, Alves (2014) encontrou perda de 9,91% de compostos fenólicos e 29,0% de antocianinas. Em

contrapartida, não encontrou diferença significativa na composição centesimal, sendo viável sua aplicação para enriquecimento de produtos alimentícios.

Prevenir a degradação térmica de antocianinas é um aspecto muito importante que pode beneficiar os dois lados, consumidores e processadores de alimentos, considerando que este é um grande problema para a indústria alimentícia (TAKIKAWA, 2014).

Figura 2 - Fórmula estrutural de uma antocianidina genérica.



Fonte: Okumura, Soares e Cavalheiro (2002).

Ao avaliar a degradação térmica de antocianinas em frutas vermelhas, Takikawa (2014) percebeu que o teor de antocianinas diminuiu com o tempo de exposição ao calor e com o aumento da temperatura do tratamento térmico realizado. Também relatou que houve degradação visual da cor com o aumento da temperatura. Na avaliação da degradação térmica de antocianinas em folhas de repolho roxo e cascas de jabuticaba, Galvão *et al.* (2016) encontraram resultados que seguem uma cinética de reação de primeira ordem com relação ao intervalo de tempo e temperatura avaliados (0, 10, 20 e 30 horas e 50, 60, 70, 80 e 90 °C, respectivamente), confirmando que quanto maior for a temperatura de processo, maior é a degradação das antocianinas.

Nos estudos de Aramwit *et al.* (2010) sobre a estabilidade das antocianinas em amora (*Morus alba*) em temperaturas de 40, 50 e 70 °C, o conteúdo de antocianina diminuiu significativamente após a exposição ao calor a 70 °C. Os autores concluíram que a melhor forma de processar extratos de fruto da amora seria em uma temperatura inferior a 70 °C.

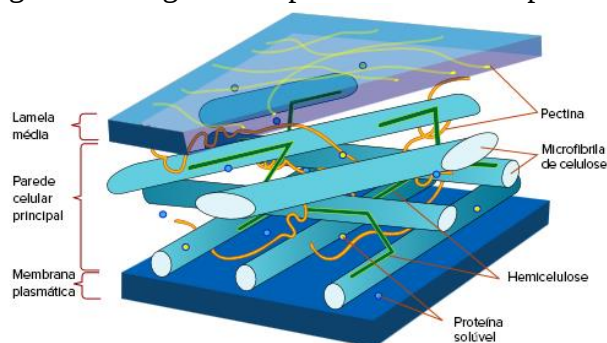
Na caracterização da casca e da polpa de jabuticaba, Dessimoni-Pinto *et al.* (2011) observaram que os maiores teores de antocianinas se encontram na casca, podendo ser considerada como fonte delas. Em razão do enorme potencial e interesse econômico nas antocianinas, tem havido um aumento nas pesquisas que visam desenvolver métodos de extração e quantificação desses compostos (FEIDEN, 2020; MEREGALLI, 2017; MUGWAGWA; CHIMPHANGO, 2019).

2.3.2 Pectina

Dentro do grupo das fibras alimentares, as fibras dietéticas podem ser classificadas de acordo com sua capacidade de dissolução em água. A celulose e a lignina não se dissolvem em água, portanto são consideradas fibras insolúveis. Já as pectinas, gomas mucilagens e algumas hemiceluloses se dissolvem em água e por isso são classificadas como fibras solúveis (BERNAUD; RODRIGUES, 2013).

A pectina é um polissacarídeo encontrado principalmente em paredes celulares e na lamela média de plantas vegetais. Esse polissacarídeo é constituído por uma estrutura metilesterificada α -1,4 ligadas a D-ácidos galacturônicos e outros açúcares (CHAN *et al.*, 2017; GHARIBZAHEDI; SMITH; GUO, 2019). A Figura 3 representa a estrutura da parede celular em que a pectina se encontra.

Figura 3 - Diagrama da parede celular das plantas.



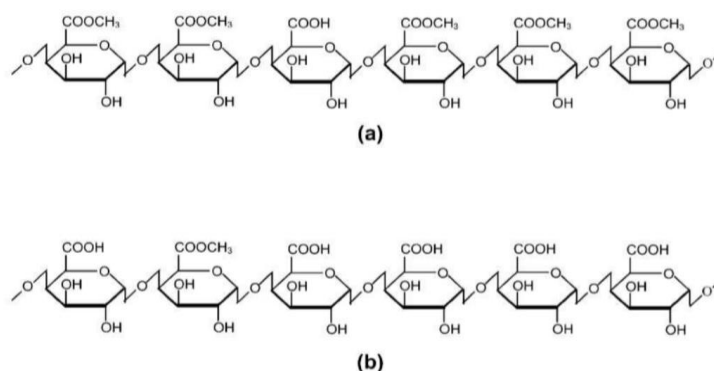
Fonte: Toda Matéria (2022).

Cada pectina apresenta um valor para o grau de esterificação, representando a quantidade de seus grupos carboxila da cadeia principal de ácido galacturônico que se encontram esterificados com grupo acetil ou mais comumente com grupo metil (YAMASHITA, 2017). Elas podem ser subdivididas em função do grau de esterificação ou metoxilação (GM): pectinas com GM maior que 50% são consideradas pectinas de alto teor de metoxilas (ATM); e pectinas com GM inferior que 50% são denominadas de pectinas de baixo teor de metoxilas (BTM) (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). Como as pectinas têm diferentes GM, estas apresentam diferentes propriedades físico-químicas e aplicações (CHAN; CHOO, 2013). A Figura 4 representa a diferença estrutural entre as pectinas ATM e BTM.

O nível de maturação dos frutos impacta diretamente na composição química de suas frações. Na jabuticaba, à medida em que há aumento do tempo de maturação, ocorre o aumento no teor de pectina solúvel, ocasionado pela sua solubilização. O aumento de pectina solúvel é

geralmente correlacionado com a diminuição da firmeza do tecido e consequentemente considerado parte importante do processo de maturação. Também há aumento significativo no teor de antocianinas, que ocorre em função da degradação de clorofila, através de alterações no pH e aumento dos processos oxidativos, e da síntese de pigmentos antociânicos (DA SILVA, 2012; PAIVA; LIMA; PAIXÃO, 2009; SILVA *et al.*, 2015).

Figura 4 - Estruturas da pectina de alto teor de metoxilação (a) e de baixo teor de metoxilação (b).



Fonte: Tharanathan (2003).

O teor em substâncias pécicas varia de acordo com a origem botânica do produto vegetal, sendo quatro subprodutos de indústrias agrícolas e alimentares ricos em substâncias pécicas (teor superior a 15% em base seca): bagaço de maçã, albedo cítrico, polpa de beterraba e capítulos de girassol (VORAGEN *et al.*, 2009).

Além de seu uso tecnológico, as pectinas apresentam benefícios à saúde em função do seu teor de fibra solúvel e da digestibilidade pelo organismo. Entretanto, tais benefícios dependem da sua constituição, da sua estrutura e da forma como foi extraída, tornando ainda mais importante seu estudo e sua caracterização (NAQASH *et al.*, 2017).

2.4 Métodos de extração dos compostos bioativos na casca de jabuticaba

2.4.1 Extração de antocianinas

Na extração de polifenóis, tais como antocianinas, soluções com água e etanol são muito utilizadas, principalmente quando o extrato será utilizado em formulações de alimentos. Com o aumento da aplicação da química verde, a atenção está voltada para métodos e técnicas denominados de ecologicamente corretas (JIM *et al.*, 2017). A água tem sido frequentemente

utilizada como solvente, devido à sua característica em certas condições de pressão e temperatura adquirir propriedades semelhantes às de solventes orgânicos (KO *et al.*, 2014).

Considerando os estudos realizados até o presente momento, nota-se que os compostos fenólicos são geralmente extraídos por solventes como água, metanol, etanol, acetona e acetonila ou uma mistura deles, entretanto, o uso de etanol e água em diferentes proporções é mais eficiente e menos agressivo para extração de compostos fenólicos da casca de jabuticaba (PALUDO, 2013; SANTOS *et al.*, 2010; SOUZA, 2019). Valores próximos a 40% de etanol em solução aquosa favorecem a extração de compostos fenólicos e antocianinas (ROCHA *et al.*, 2020; SEKE *et al.*, 2021; THOO *et al.*, 2010).

Ao avaliar o efeito do uso de diferentes concentrações de solventes para extração de compostos fenólicos, Paludo *et al.* (2019) encontraram maior eficiência com a mistura etanol:água (80:20). O etanol aumenta a solubilidade de polifenóis, enquanto a água auxilia na dessorção do soluto da amostra, entretanto a limitação do uso de etanol e água está relacionada com a menor eficiência na extração de antocianinas (BARROS *et al.*, 2019). Segundo Terci (2004), o metanol é 20% mais eficiente que etanol e 73% mais eficaz que água na extração de antocianinas. Alezandro *et al.* (2013), Wu *et al.* (2012) e Batista *et al.* (2014) também utilizaram a mistura de solventes etanol e água em diferentes proporções para extrair antocianinas da casca de jabuticaba. Feiden (2020) e Neves e Santos (2019) utilizaram etanol acidificado com ácido clorídrico (99%) e encontraram valores próximos, 700,94 e 766,03 mg de antocianinas totais/100 g de casca seca, respectivamente.

A razão sólido-líquido é um dos parâmetros a serem enfatizados na extração, uma vez que uma diluição mais elevada proporciona aumento no coeficiente de transferência de massa, produzindo maior extração dos compostos de interesse. Entretanto, a quantidade de solvente utilizado deve ser otimizada, a fim de diminuir custos relacionados com sua remoção (MEIRELES, 2009; VOROBIEV; LEOVKA, 2020). Nesse contexto, Boico (2019), Brito *et al.* (2016), Hentz (2015) e Santos, Veggi e Meireles (2010) utilizaram a relação 1:10. Já Rodrigues (2018) e Feiden (2020) utilizaram 1:20 e 1:25, respectivamente.

Ainda é possível estudar a estabilidade das antocianinas como corantes extraídos da casca de jabuticaba, como fez Silva *et al.* (2010). Para preparo dos corantes foram obtidos extratos antociânicos das cascas frescas, que apresentaram elevados teores de antocianinas, tendo havido maiores degradações nos extratos armazenados sob incidência de luz a 25 °C quando comparados aos extratos armazenados sem incidência de luz a 10 °C, evidenciando o efeito deletério da luz sobre esses compostos. Apesar da degradação, as cascas de jabuticaba desidratadas apresentam-se como alternativa viável para obtenção de corantes naturais.

Outros dois parâmetros a serem levados em consideração durante o planejamento experimental para extração de compostos fenólicos são: o tempo de extração e o tamanho da partícula. Estudos mostram que o fator tempo, se excessivo, pode influenciar negativamente na extração de compostos fenólicos e antocianinas (MIRANDA, 2019; NEVES; SANTOS, 2019). Meregalli (2017) realizou um estudo comparativo de diferentes métodos de extração de compostos bioativos da casca do araçá-vermelho e avaliou a cinética de extração de antocianinas, para verificar o tempo adequado de extração. A máxima extração de antocianinas (61,82 mg de cianidina-3-glicosídeo/100 g de casca seca) foi obtida em 120 minutos. Santos, Veggi e Meireles (2010), Santos *et al.* (2010) e Paludo (2013) também realizaram extração durante 120 minutos. Após este tempo houve queda no teor de antocianinas, causada pela degradação.

O tamanho da partícula exerce influência direta na extração de compostos fenólicos e antocianinas. Oliveira (2016) e Moura (2016) utilizaram partículas de 60 e 80 mesh para extração de compostos fenólicos de casca de jabuticabas secas. O pH também deve ser observado, uma vez que exerce efeito sobre o teor de antocianinas, sendo que quanto mais próximo de 1, maior o teor de antocianinas extraído (AVILA *et al.*, 2020; MEREGALLI, 2017).

2.4.2 Extração de pectina

Embora as condições ótimas de extração de pectina variem de acordo com a matéria-prima, em linhas gerais o processo compreende: extração da pectina em meio aquoso ácido; purificação desse líquido extraído; e isolamento da pectina por precipitação (CANTERI *et al.*, 2012) em solução com álcool de cadeia curta. A escolha do método de extração – condições da metodologia, temperatura, concentração do ácido, tempo e força da base de esterificação – influencia diretamente no rendimento e nas propriedades da pectina (CAMPOS, 2021).

Atualmente, as pectinas comerciais são extraídas de frutas cítricas, como a laranja, limão, ou do bagaço de maçã e albedo de maracujá. No entanto, devido a sua grande aplicação industrial, existe uma necessidade crescente de otimizar a extração desse polissacarídeo funcional, assim como de buscar novas fontes alternativas de pectina, como frutas, resíduos vegetais, cascas e bagaço (BANERJEE *et al.*, 2016).

O processo de extração da pectina pode ser feito por diferentes métodos, como método físico, químico, enzimático ou a combinação destes, no qual cada metodologia vai variar de acordo com a matéria-prima utilizada (ADENTUNJI; ADEKUNLE; ORSAT, 2017). O método químico é considerado um processo convencional para a extração de pectinas, podendo ser

realizado com a adição de ácidos e/ou bases minerais fortes. O método físico consiste no emprego de técnicas que possam evitar alterações nas propriedades químicas do componente em estudo, sendo os mais utilizados a aplicação de micro-ondas e ultrassom em combinação com os métodos químicos. Também têm sido estudadas algumas tecnologias alternativas, embora pouco empregadas para a extração de pectina, tais como o aquecimento ôhmico e a metodologia de aquecimento por indução eletromagnética. Já o método enzimático consiste no uso de catalisadores biológicos que vão diminuir a energia de ativação das reações bioquímicas, proporcionando um aumento na velocidade que elas ocorrem. Os mais utilizados são enzimas pectinolíticas, celulasas e até mesmo preparações enzimáticas (ADRIO; DEMAISN, 2014; DORNELES, 2019; RIVERA; VILAREM, 2007; SABERIAN *et al.*, 2017; VASCONCELOS, 2019).

Para avaliar o efeito das variáveis de temperatura, tempo de extração e pH, Raji *et al.* (2017) extraíram pectina da casca de melão utilizando o ácido cítrico. O maior rendimento obtido foi de $29,48 \pm 1,7\%$ (gramas de pectina/100 gramas de amostra seca) nas condições de temperatura a 95 °C, pH 1,0 e tempo de 200 minutos.

Chaharbaghi, Khodaiyan e Hosseini (2017) extraíram a pectina do pistache pelo método convencional utilizando ácido cítrico e avaliaram a influência do pH, temperatura e tempo de extração e razão sólido-líquido no rendimento da extração. Para uma temperatura de 90 °C, pH de 0,5 e 30 minutos de extração, obteve-se o rendimento máximo de 23,42% (gramas de pectina/100 gramas de amostra seca).

Os maiores rendimentos de extração são encontrados quando a temperatura e o tempo de extração são aumentados e o pH reduzido, devido provavelmente ao aumento da hidrólise e da transferência de massa de pectina da célula para o solvente e ao aumento da solubilidade da pectina no solvente extraído (HOSSEINI; KHODAIYAN; YARMAND, 2016; SAMAVATI, 2013; SAMAVATI; MANOOCHEHRIZADE, 2013).

2.4.3 Extração sequencial de antocianinas e pectina

Os processos sequenciais podem ser usados para extrair diferentes classes de compostos encontrados em matrizes vegetais (MARTINEZ-CORREA *et al.*, 2017). Algumas pesquisas têm apontado processos de extração sequencial como tendência para o melhor aproveitamento das matérias-primas (TEMELLI; CIFTCI, 2015; VIGANÓ; MACHADO; MARTÍNEZ, 2015).

Miranda (2019) avaliou a extração de antocianinas em quatro amostras diferentes de casca de jabuticaba, considerando a extração prévia de pectina. São elas: resíduo da casca *in*

natura da extração da pectina, resíduo da casca liofilizada da extração de pectina, casca *in natura* e casca liofilizada. Os teores de antocianinas extraídas dos resíduos após a extração de pectina apresentaram valores inferiores aos resultados obtidos nas outras matrizes utilizadas (casca *in natura* e casca liofilizada). Isso se deve ao fato de que durante o processo de extração da pectina, boa parte das antocianinas podem ter se solubilizado na solução extratora. Yamashita (2017) estudou a extração sequencial de compostos fenólicos e pectina da casca de manga com e sem uso de ultrassom em ambas as extrações, e comparou com a extração convencional (extração de pectina da casca de manga), utilizando como solvente extrator o ácido nítrico. O rendimento da pectina extraída com auxílio do ultrassom do resíduo da primeira extração foi 53% maior do que o rendimento obtido a partir do experimento controle (sem aplicação de ultrassom). Portanto, o ultrassom atuou aumentando significativamente o rendimento da pectina extraída.

2.5 Utilização do ultrassom como pré-tratamento na extração de antocianinas e compostos fenólicos

A extração por solvente, quando assistida por ultrassom, surge como uma técnica promissora, do ponto de vista econômico e, por ser um procedimento relativamente barato, simples e eficiente, é considerado como método não convencional. O ultrassom tem recebido muita atenção e as pesquisas demonstram um aumento significativo de taxas de rendimentos em extração seletiva de bioativos de plantas (JAITAK *et al.*, 2009).

A extração de compostos bioativos de fontes naturais, como é o caso da casca de jabuticaba, pode ser realizada por meio de ultrassom, resultando em maior eficiência, tempo reduzido e menor consumo de energia e de solventes. Por esse motivo, a extração por ultrassom é considerada uma “extração verde” sustentável e, também, economicamente viável (ALTEMIMI *et al.*, 2017; BARRETO *et al.*, 2020; CHEMAT; ZILL-e-HUMA; KHAN, 2011; WEN *et al.*, 2018; PINELA *et al.*, 2018; TROJANOWSKA *et al.*, 2019).

Souza (2015) explica que a extração assistida por ultrassom é um processo no qual utiliza-se a energia oriunda de ondas sonoras, as quais são transmitidas em frequência superior à capacidade auditiva humana. As ondas sonoras são comumente utilizadas em torno de 20 a 100 Hz, proporcionando a desestruturação da matriz dos vegetais através do estresse mecânico ocasionado nas células, provocado por bolhas de cavitação, fazendo com que a permeabilidade nas paredes celulares aumente, permitindo consequentemente a saída de compostos. Para aplicação de ultrassom, uma amostra pré-preparada é misturada com um solvente específico,

então é colocada em banho ultrassônico, com o binômio tempo *versus* temperatura controlado (ALTEMIMI *et al.*, 2017).

As implosões das bolhas geradas pela cavitação geram microjatos que levam a diversos efeitos, como erosão, fragmentação e descamação superficial da matriz de processamento. Esses efeitos em conjunto ou separadamente atuam aumentando a transferência de massa dos compostos de interesse para o solvente utilizado para sua extração. Entretanto, tais efeitos podem causar danos irreversíveis à matriz celular, dificultando a extração dos compostos de interesse. A agitação causada pelas passagens dessas ondas pode ser intensa e caótica, de forma a prejudicar a extração (CHEMAT *et al.*, 2017; YAMASHITA, 2017).

As extrações assistidas por ultrassom podem ser utilizadas em dois tipos de equipamentos: o banho ultrassônico e a sonda ultrassônica. O banho ultrassônico é mais utilizado em escala laboratorial devido à facilidade de operação e ao baixo custo do equipamento, porém, apresenta algumas desvantagens, como desuniformidade na dispersão da energia de ultrassom e redução de energia no decorrer do tempo. O *design* da sonda ultrassônica tem a vantagem de fornecer cavitação mais eficiente no líquido, pois a energia gerada é aplicada a uma zona de amostra limitada. No entanto, a sonda ultrassônica possui propriedades negativas relacionadas à repetibilidade experimental e à reprodutibilidade (ALTEMIMI *et al.*, 2017; KELLY; KELLY; O'MAHONY, 2019; YAHYA; ATTAN; WAHAB, 2018).

Feiden (2020) avaliou a extração assistida por banho ultrassônico de antocianinas da casca de jabuticaba liofilizadas e utilizou etanol como solvente, na proporção sólido-etanol de 1:25 e amplitude do ultrassom de 40%. Quantificou os teores de antocianinas nas extrações, sendo as variáveis independentes tempo (11,55, 30, 75, 120 e 138 minutos) e temperatura (16,67, 22, 35, 48 e 53,3 °C). O estudo demonstrou que houve um aumento no teor de antocianinas ao elevar as temperaturas, e que o máximo teor de antocianinas se encontra na região próxima à temperatura de 48 °C (700,94 mg/100 g). O tempo ótimo de extração foi de 75 minutos.

Estudando o efeito da intensidade do ultrassom, Tarone *et al.* (2021), utilizando como solvente solução aquosa de etanol, verificaram uma proporcionalidade direta, ou seja, quanto maior a intensidade de ultrassom empregada na faixa de 1,1 a 13,0 W/cm² (durante 3 minutos), maiores eram os resultados para conteúdo fenólico total (aumento de 20%), antocianinas totais (aumento de 15%) e flavonoides (aumento de 10%) com composição do solvente fixa a 50% em relação à razão água/etanol (gramas de água/100 gramas de etanol).

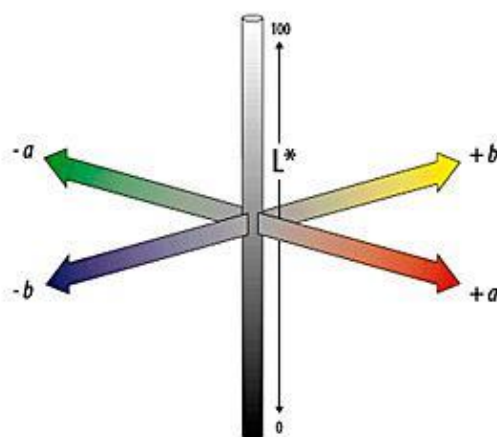
Considerando os estudos já realizados, tem-se que o uso de ultrassom trouxe aumento de rendimento nas extrações de compostos fenólicos na casca de jabuticaba.

2.6 Colorimetria

A cor é um atributo de importância fundamental no julgamento da qualidade de um alimento, uma vez que a visão é o primeiro dos sentidos a ser usado, sendo, portanto, uma característica decisiva na escolha e aceitação do produto (LIMA *et al.*, 2007). O principal interesse das antocianinas na tecnologia de alimentos se refere à sua utilização como corante. No entanto, por ser um íon, o cátion flavilium (FIGURA 2) mostra-se muito reativo, ocasionando baixa estabilidade ao composto. As reações decorrentes, em geral, resultam na descoloração do pigmento e quase sempre são indesejáveis no processamento de frutas e hortaliças (FENNEMA, 2000).

Atualmente, o Sistema CIE é o sistema mais utilizado para especificação de sinais de cor e baseia-se na transformação de funções das cores originárias das cores *primárias* (vermelho, verde e azul) para se descrever uma cor do espectro de luz visível (CIPRIANO, 2011). No modelo de cor CIE LAB (FIGURA 5) é determinado um espaço de cor tridimensional em que o eixo do a^* e o do b^* formam um plano ortogonal ao eixo do L^* . O L^* representa o valor de luminosidade da cor, enquanto a^* pode variar do verde para o vermelho e b^* do amarelo para o azul.

Figura 5 - Modelo de cor CIE LAB.

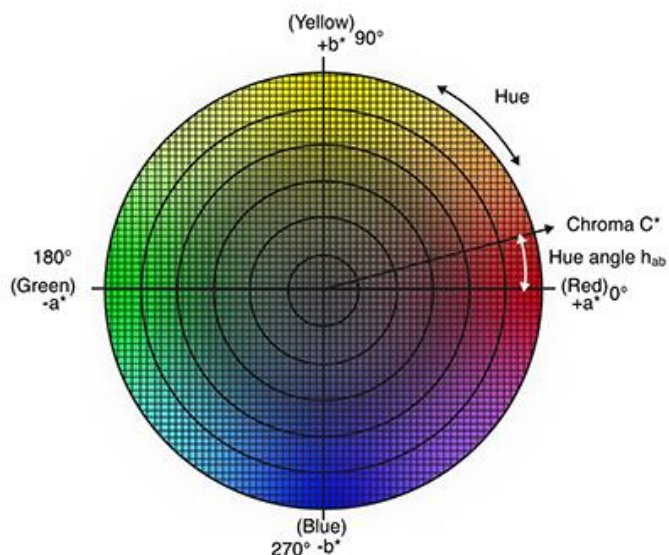


Fonte: Leite (2006).

Conforme Minolta (2007) o modelo de cor CIE LCH (FIGURA 6) é muito semelhante ao modelo de cor CIE LAB. Porém, ao invés de utilizar coordenadas retangulares, ele utiliza coordenadas cilíndricas. L^* indica a luminosidade exatamente como no modelo CIE LAB, o

valor C^* indica o croma e h° (hue) o ângulo de tonalidade. Assim, nas análises colorimétricas, são verificadas as variações da intensidade da cor e as variações da tonalidade.

Figura 6 - Modelo de cor CIE LCH.



Fonte: Minolta (2007).

Em um processo degradativo, as antocianinas podem sofrer duas mudanças básicas quanto a sua coloração: tornar-se gradativamente menos intensas pela perda de saturação e/ou mudar de tonalidade pela formação de compostos com cores diferentes dos originais (CONSTANT, 2003). Por meio da análise colorimétrica é possível correlacionar os valores das coordenadas com a concentração de antocianinas no extrato e no resíduo da extração. A coordenada a^* , responsável pela coloração vermelha, demonstrará uma correlação positiva com esses pigmentos, comprovando a tendência de coloração mais avermelhada nas amostras com maiores quantidades de antocianinas (CONSTANT, 2003).

REFERÊNCIAS

- ADENTUNJI, L. R.; ADEKUNLE, A.; ORSAT, V. Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: a review. **Food Hydrocolloids**, [Oxford], v. 62, p. 239–250, Jan. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X1630354X>. Acesso em: 15 mar. 2021.
- ADRIO, J. L.; DEMAINE, A. L. Microbial enzymes: Tools for biotechnological processes. **Biomolecules**, [Basel], v. 4, n. 1, p. 117–139, Jan. 2014. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2218-273X/4/1/117/htm>. Acesso em: 16 jan. 2022.
- ALEZANDRO, M. R. *et al.* Comparative study of chemical and phenolic compositions of two species of jaboticaba: *Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg and *Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg. **Food Research International**, [Oxford], v. 54, n. 1, p. 468–477, Nov. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996913003840>. Acesso em: 10 out. 2021.
- ALTEMIMI, A. *et al.* Phytochemicals: Extraction, isolation, and identification of bioactive compounds from plant extracts. **Plants**, [Basel], v. 6, n. 4, p. 42, Dec. 2017. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5750618/>. Acesso em: 16 jan. 2022.
- ALVES, A. P. de C. **Aplicação de casca de jaboticaba: Armazenamento e aplicações**. 2014. 104 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- ALVES, A. P. de C. **Casca de jaboticaba (*Plinia jaboticaba* (Vell.) Berg.): Processo de secagem e uso como aditivo em iogurte**. 2011. 90 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.
- ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Boletim do CEPPA**, [Curitiba], v. 24, n. 2, p. 319–336, jul./dez. 2006. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/alimentos/article/view/7489>. Acesso em: 02 set. 2021.
- ARAMWIT, P.; BANG, N.; SRICHANA, T. The properties and stability of anthocyanins in mulberry fruits. **Food Research International**, [Amsterdam], v. 43, n. 4, p. 1093–1097, May 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996910000402>. Acesso em: 08 fev. 2021.
- ASCHERI, D. P. R. *et al.* Efeito da extrusão sobre a adsorção de água de farinhas mistas pré-gelatinizadas de arroz e bagaço de jaboticaba. **Food Science and Technology**, [Campinas], v. 26, n. 2, p. 325–355, jun. 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/X7fZ3rF5N3QpjYjffGd5mdy/?lang=pt>. Acesso em: 05 fev. 2021.
- AVILA, L. B. *et al.* Recovery of bioactive compounds from jaboticaba peels and application into Zein ultrafine fibers produced by electrospinning. **Polymers**, [Basel], v. 12, n. 12, p. 2916, Dec. 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33291430/>. Acesso em: 22 nov. 2022.

BANERJEE, J. *et al.* Lemon juice based extraction of pectin from mango peels: waste to wealth by sustainable approaches. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [Washington], v. 4, n. 11, p. 5915-5920, Sept. 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.6b01342>. Acesso em: 22 nov. 2022.

BARRETO, E. *et al.* Comparação entre métodos de extração de compostos bioativos presentes em resíduos de jaboticaba (*Plinia cauliflora*). In: SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 2., 2020. **Anais eletrônicos [...]**. 2020. Disponível em: <https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/101554>. Acesso em: 22 ago. 2021.

BARROS, H. D. F. Q. *et al.* Influence of different types of acids and pH in the recovery of bioactive compounds in Jaboticaba peel (*Plinia cauliflora*). **Food Research International**, [Amsterdam], v. 124, p. 16–26, Jan. 2019. Disponível em: <https://europepmc.org/article/med/31466635>. Acesso em: 29 set. 2021.

BATISTA, A. G. *et al.* Intake of jaboticaba peel attenuates oxidative stress in tissues and reduces circulating saturated lipids of rats with high-fat diet-induced obesity. **Journal of Functional Foods**, [Amsterdam], v. 6, p. 450-461, Jan. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S175646461300265X>. Acesso em: 18 maio 2021.

BECKER, F. S. *et al.* Characterization of ‘Sabará’ Jaboticabas at different maturation stages. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 37, n. 4, p. 457-462, Oct./Dec. 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/asagr/a/kNH9DdMd8QQ54db3G85H8sw/?lang=en>. Acesso em: 17 jul. 2021.

BERNAUD, F. S. R.; RODRIGUES, T. C. Fibra alimentar – Ingestão adequada e efeitos sobre a saúde do metabolismo. **Arquivo Brasileiro de Endocrinologia e Metabologia**, São Paulo, v. 57, n. 6, p. 397-405, ago. 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/abem/a/PZdwfM5xZKG8BmB9YH59crf/>. Acesso em: 17 jul. 2021.

BOICO, V. F. **Fracionamento de compostos fenólicos da casca da jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg) e seus efeitos na homeostase energética de camundongos C57BL/6J**. 2019. 51 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Nutrição e do Esporte e Metabolismo) – Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

BRITO, L. L. R. *et al.* Extração de compostos fenólicos e de antocianinas da casca de Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) utilizando acetonitrila em processo assistido por ultrassom. In: SEMANA DE PESQUISA DA UNIVERSIDADE TIRADENTES, 18., 2016, Tiradentes. **Anais eletrônicos [...]**. Tiradentes: Instituto de Tecnologia e Pesquisa, 2016. Disponível em: <https://eventos.set.edu.br/sempesq/article/view/4065>. Acesso em: 19 jan. 2022.

CACACE, J. E.; MAZZA, G. Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. **Journal of Food Science**, [Malden], v. 68, n. 1, p. 240–248, Jan. 2003. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.2003.tb14146.x>. Acesso em: 19 ago. 2021.

CAMPOS, N. A. **Métodos de extração de pectina: uma revisão**. 2021. 40 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Rondônia, Ariquemes, 2021.

CAMPOS, T. **Como plantar jabuticaba orgânica**. 2018. Disponível em: <https://thiagoorganico.com/como-plantar-jabuticaba-organica/>. Acesso em: 22 set. 2021.

CANTERI, M. H. G. *et al.* Pectina: da matéria prima ao produto final. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/xFQbJ6HR3QrCpL6dT9PbVrz/?lang=pt>. Acesso em: 19 ago. 2021.

CARVALHO, M. T. de; BERGAMASCO, R.; GOMES, R. G. Methods of extraction of bioactive compounds: Utilization of byproducts in agroindustry. **Uningá Review**, Maringá, v. 33, n. 1, p. 66-84, Mar. 2018. Disponível em: <https://revista.uninga.br/uningareviews/article/view/1534>. Acesso em: 19 maio 2021.

CAVALCANTI, R. N. **Extração de antocianinas de resíduo de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) utilizando líquido pressurizado e fluido supercrítico: caracterização química, avaliação econômica e modelagem matemática**. 2013. 197 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

CAVALHEIRO, C. V. **Extração de compostos fenólicos assistida por ultrassom e determinação de ácidos graxos e minerais em folhas de *Olea europaea* L.** 2013. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

CHAHARBAGHI, E.; KHODAIYAN, F.; HOSSEINI, S. S. Optimization of pectin extraction from pistachio green hull as a new source. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 173, p. 107-113, Oct. 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28732848/>. Acesso em: 09 maio 2022.

CHAN, S.-Y.; CHOO, W.-S. Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 141, n. 4, p. 3752-3758, Dec. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814613008741>. Acesso em: 09 maio 2022.

CHAN, S. Y. *et al.* Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 161, n. 1, p. 118–139, Apr. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861716314096>. Acesso em: 10 maio 2022.

CHEMAT, F. *et al.* Ultrasound Assisted Extraction of Food and Natural Products. Mechanisms, Techniques, Combinations, Protocols and Applications. A Review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [Amsterdam], v. 34, p. 540–60, Jan 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350417716302358?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jul. 2022.

CHEMAT, F.; ZILL-e-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, [Amsterdam], v. 18, n. 4, p. 813-835, July 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350417710002385>. Acesso em: 14 mar. 2021.

CHRISTIAENS, S. *et al.* Pectin characterisation in vegetable waste streams: a starting point for waste valorisation in the food industry. **LWT-Food Science and Technology**, [Amsterdam], v. 61, n. 2, p. 275-282, May 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643814008433>. Acesso em: 03 nov. 2021.

CIPRIANO, P. de A. **Antocianinas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e casca de jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) na formulação de bebidas isotônicas**. 2011. 131 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

COLLA, L. M.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Congelamento e descongelamento – Sua influência sobre os alimentos. **Vetor**, Rio Grande, v. 13, n. 1, p. 53–66, 2007. Disponível em: <http://repositorio.furg.br/handle/1/6803>. Acesso em: 22 fev. 2022.

CONSTANT, P. B. L. **Extração, caracterização e aplicação de antocianinas de açaí (*Euterpe oleracea*, M.)**. 2003. 183 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

DANNER, M. A. *et al.* Diagnóstico ecogeográfico da ocorrência de jaboticabeiras nativas no sudoeste do Paraná. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 32, n. 3, p. 746-753, set. 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbf/a/DXCfvRfd5nbfcvrgGmz5ZxF/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 09 jul. 2021.

DA SILVA, V. X. **Determinação do ponto de colheita do camu-camu [*Myrciaria dúbia* (H.B.K) Mc Vaugh] por meio de atributos de qualidade e funcionais**. 2012. 109 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2012.

DE OLIVEIRA, F. C. **Extratos de casca de jaboticaba: compostos fenólicos e atividade antibacteriana**. 2016. 70 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

DESSIMONI-PINTO, N. A. V. *et al.* Jaboticaba peel for jelly preparation: an alternative technology. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 31, n. 4, p. 864–869, Dec. 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/bF47cvjyTxWmR7GSRqWtXbd/?lang=en>. Acesso em: 05 jan. 2022.

DORNELES, M. S. **Extração assistida por micro-ondas e ultrassom de compostos bioativos das brácteas da *Araucaria angustifolia* e seu encapsulamento por atomização e liofilização**. 2019. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

EL-AOUAR, A. A. **Estudo do processo de secagem de mamão formosa (*Carica papaya* L.) fresco e pré-tratado osmoticamente**. 2005. 241 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

FANG, J. Classification of fruits based on anthocyanin types and relevance to their health effects. **Nutrition**, [New York], v. 31, n. 11-12, p. 1301-1306, Nov./Dec. 2015. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26250485/>. Acesso em: 09 set. 2021.

FEIDEN, T. **Extração assistida por ultrassom de antocianinas da casca de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*)**. 2020. 41 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2020.

FELLOWS, P. **Food processing technology**. Boca Raton: CRC Press, 1987.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acribia, 2000. 1258 p.

GALVÃO, A. C. *et al.* Extração e degradação térmica de antocianinas presentes nas folhas do repolho roxo e nas cascas de jabuticaba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Campinas. **Anais eletrônicos [...]**. Campinas, 2016. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/extracao-e-degradacao-termica-de-antocianinas-presentes-nas-folhas-do-repolho-roxo-e-nas-cascas-da-jabuticaba?lang=pt-br>. Acesso em: 18 nov. 2021.

GHARIBZAHEDI, S. M. T.; SMITH, B.; GUO, Y. Pectin extraction from common fig skin by different methods: The physicochemical, rheological, functional, and structural evaluations. **International Journal of Biological Macromolecules**, [Amsterdam], v. 136, p. 275–283, Sept. 2019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31181275/>. Acesso em: 23 jul. 2021.

HENTZ, R. **Otimização da extração de antocianinas da casca da jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) e avaliação da capacidade antioxidante**. 2015. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2015.

HOSSEINI, S. S.; KHODAIYAN, F.; YARMAND, M. S. Aqueous extraction of pectin from sour orange peel and its preliminary physicochemical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [Amsterdam], v. 82, p. 920–926, Jan. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813015301008>. Acesso em: 12 fev. 2021.

JAITAK, V.; SINGH B. B.; KAUL, V. K. An efficient microwave-assisted extraction process of stevioside and rebaudioside-A from *Stevia rebaudiana* (Bertoni). **Phytochemistry Analysis**, [Chichester], v. 20, n. 3, p. 240-245, May/June 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19358287/>. Acesso em: 07 jul. 2021.

JIM, S. *et al.* Improvement of resveratrol production from waste residue of grape seed by biotransformation of edible immobilized *Aspergillus oryzae* cells and negative pressure cavitation bioreactor using biphasic ionic liquid aqueous system pretreatment. **Food and Bioproducts Processing**, [England], v. 102, p. 177-185, Mar. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308516301614>. Acesso em: 14 mar. 2021.

JOSHI, V. K.; PREEMA DEVI, M. Optimization of extraction treatment and concentration of extract on yield and quality of anthocyanins from plum *var.* ‘Santa Rosa.’ **Indian Journal of Natural Products and Resources**, [India], v. 5, n. 2, p. 171–175, June 2014. Disponível em: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/29077/1/IJNPR%205%282%29%20171-175.pdf>. Acesso em: 07 jul. 2021.

KELLY, N. P.; KELLY, A. L.; O’MAHONY, J. A. Strategies for enrichment and purification of polyphenols from fruit-based materials. **Trends in Food Science & Technology**, [London], v. 83, p. 248–258, Jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224418301249>. Acesso em: 15 abr. 2021.

KO, M.-J.; CHEEIGH, C.-I.; CHNG, M.-S. Relationship analysis between flavonoids structure and subcritical water extraction (SWE). **Food Chemistry**, [Oxford], v. 143, p. 147-155, Jan. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814613010339>. Acesso em: 18 jul. 2021.

KOUBALA, B. B. *et al.* Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels. **Food Hydrocolloids**, [Oxford], v. 22, n. 7, p. 1345–1351, Oct. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X07001968>. Acesso em: 07 fev. 2022.

LEITE, F. N. **Calibração de dispositivos de cores utilizando uma câmera digital**. 2006. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

LEITE-LEGATTI, A. V. *et al.* Jaboticaba peel: Antioxidant compounds, antiproliferative and antimutagenic activities. **Food Research International**, [Amsterdam], v. 49, n. 1, p. 596-603, Nov. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996912002888>. Acesso em: 26 fev. 2021.

LENQUISTE, S. A. *et al.* Freeze-dried jaboticaba peel added to high-fat diet increases HDL-cholesterol and improves insulin resistance in obese rats. **Food Research International**, [Amsterdam], v. 49, n. 1, p. 153-160, Nov. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996912002967>. Acesso em: 08 jul. 2021.

LIMA, A. de J. B. *et al.* Caracterização química do fruto jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e suas frações. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caracas, v. 58, n. 4, p. 416-421, dic. 2008. Disponível em: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-06222008000400015. Acesso em: 01 mar. 2021.

LIMA, A. de J. B. *et al.* Sugars, organic acids, minerals and lipids in jabuticaba. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 33, n. 2, p. 540-550, June 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbf/a/XGYWXKNWxsFJddmcxR4DG3D/?lang=en>. Acesso em: 16 jul. 2021.

LIMA, V. L. A. G. de; MÉLO, E. de A.; GUERRA, N. B. Correlação entre o teor de antocianinas e caracterização cromática de polpas de diferentes genótipos de aceroleira. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 10, n. 1, p. 51-55, jan./mar. 2007. Disponível em: <http://bjft.ital.sp.gov.br/arquivos/artigos/v10n1272a.pdf>. Acesso em: 29 jun. 2021.

LORENZI, H. *et al.* **Frutas brasileiras e exóticas cultivadas: de consumo in natura**. São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2006.

MARCHIORI, J. N. C.; SOBRAL, M. **Dendrologia das angiospermas: Myrtales**. Santa Maria: Editora UFSM, 1997. 304 p.

MARTINEZ-CORREA, H. A. *et al.* Integrated extraction process to obtain bioactive extracts of *Artemisia annua* L. leaves using supercritical CO₂, ethanol and water. **Industrial Crops and Products**, [Amsterdam], v. 95, p. 535–542, Jan. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669016307518>. Acesso em: 29 mar. 2021.

MARTINS, S. *et al.* Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. **Biotechnology Advances**, [Oxford], v. 29, n. 3, p. 365-373, May/June 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975011000218>. Acesso em: 17 jul. 2021.

MATTOS, J. R. **Fruteiras nativas do Brasil: jabuticabeiras**. Porto Alegre: Nobel, 1983. 92 p.

MEIRELES, M. A. A. **Extracting bioactive compounds for food products**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

MEREGALLI, M. M. **Estudo comparativo de diferentes métodos de extração de compostos bioativos da casca do araçá-vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine)**. 2017. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2017.

MINOLTA. **Precise color communication: color control from perception to Instrumentation**. Japan: Minolta Co. Ltd., 2007.

MIRANDA, B. M. **Extração de bioativos da casca de jaboticaba:** pectina e antocianinas. 2019. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

MORENO, L. *et al.* Extraction and characterization of pectic substances in *Myciaria cauliflora* (Jaboticaba sabará). **Revista Stricto Sensu**, Ponta Grossa, v. 1, n. 1, p. 1-11, Jan./June 2016. Disponível em: <http://revistastrictosensu.com.br/ojs/index.php/rss/article/view/4>. Acesso em: 07 maio 2021.

MOURA, C. de A. **Caracterização e aplicação da casca residual do processamento da jaboticaba.** 2016. 135 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016.

MUGWAGWA, L. R.; CHIMPHANGO, A. F. A. Box-Behnken design based multi-objective optimisation of sequential extraction of pectin and anthocyanins from mango peels. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 219, p. 29-38, Sept. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486171930520X>. Acesso em: 22 fev. 2022.

NAQASH, F. *et al.* Emerging concepts in the nutraceutical and functional properties of pectin - A Review. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 168, p. 227-239, July 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861717303144>. Acesso em: 07 jul. 2021.

NEVES, L. S. da S.; SANTOS, R. P. dos. **Extração de antocianinas da casca de jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* Berg.) assistida por ultrassom.** 2019. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Inhumas, 2019.

NEVES, N. de A. *et al.* Flavonols and ellagic acid derivatives in peels of different species of jaboticaba (*Plinia spp.*) identified by HPLC-DAD-ESI/MSⁿ. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 252, p. 61–71, June 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814618300876>. Acesso em: 22 ago. 2021.

NOUR, V. *et al.* Anthocyanins profile, total phenolics and antioxidant activity of black currant ethanolic extracts as influenced by genotype and ethanol concentration. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 141, n. 2, p. 961–966, Nov. 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23790874/>. Acesso em: 12 abr. 2021.

OKUMURA, F.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Identificação de pigmentos naturais de espécies vegetais utilizando-se cromatografia em papel. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 680-683, jul. 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/sFKkX3yS6RmCzH7FCPxJN9G/?lang=pt>. Acesso em: 12 abr. 2021.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos:** componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Atheneu, 2005.

OZELA, E. F. **Caracterização de flavonoides e estabilidade de pigmentos de frutos de bertalha (*Basella rubra*, L.)**. 2004. 71 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

PAIVA, E. P.; LIMA, M. S.; PAIXÃO, J. A. Pectina: Propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímero**, Madri, v. 10, n. 4, p. 196-211, jul. 2009. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4660150/mod_resource/content/1/Paiva2009%20Polimeros%20da%20parede%20celular_%20import%C3%A2ncia.pdf. Acesso em: 08 ago. 2021.

PALUDO, M. C. **Estudo da capacidade antioxidante (*in vitro*), quantificação das antocianinas e compostos fenólicos totais da jabuticaba sabará *Myrciaria jabuticaba* (Vell.) O. Berg e sua geléia**. 2013. 151 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

PALUDO, M. C. *et al.* Optimizing the extraction of anthocyanins from the skin and phenolic compounds from the seed of jabuticaba fruits (*Myrciaria jabuticaba* (Vell.) O. Berg) with ternary mixture experimental designs. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 30, n. 7, p. 1506-1514, July 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/x3P9tZjt43CKd9Pbm3rr7Bd/?lang=en>. Acesso em: 18 ago. 2021.

PAPATHANASOPOULOS, A.; CAMILLERI, M. Dietary fiber supplements: effects in obesity and metabolic syndrome and relationship to gastrointestinal functions. **Gastroenterology**, [Philadelphia], v. 138, n. 1, p. 65-72, Jan. 2010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19931537/>. Acesso em: 12 abr. 2021.

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. Estudo da secagem de pêra barlett (*Pyrus* SP.) em fatias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 3, p. 288-292, dez. 2001. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/MKJFrQJSJWc38mPZGjfhgpXy/?lang=pt>. Acesso em: 07 abr. 2021.

PEREIRA, M. **Propagação via estacas apicais, caracterização morfológica e molecular de jabuticabeiras (*Myrciaria spp*)**. 2003. 101 p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2003.

PINELA, J. *et al.* Maximização da extração de antocianinas de *Hibiscus sabdariffa* por diferentes métodos para obtenção de corantes alimentares. In: ENCONTRO DE QUÍMICA DOS ALIMENTOS, 14., 2018, Viana do Castelo. **Anais eletrônicos [...]**. Viana do Castelo, 2018. p. 131-134. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/18166>. Acesso em: 21 abr. 2021.

POIANA, M. A.; MOIGRADEAN, D.; ALEXA, E. Influence of home-scale freezing and storage on antioxidant properties and color quality of different Garden fruits. **Bulgarian Journal of Agricultural Science**, [Bulgaria], v. 16, n. 2, p. 163-171, 2010. Disponível em: <https://www.agrojournal.org/16/02-06-10.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2022.

PONTES, S. F. O. *et al.* Determinação das curvas de secagem em camada delgada de pimenta de cheiro (*Capsicum chinense*) a diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 11, n. 2, p. 143-148, 2009. Disponível em: <http://www.bibliotekevirtual.org/revistas/RBPA/v11n02/v11n02a06.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2021.

QUATRIN, A. *et al.* Characterization and quantification of tannins, flavonols, anthocyanins and matrix-bound polyphenols from jaboticaba fruit peel: A comparison between *Myrciaria trunciflora* and *M. jaboticaba*. **Journal of Food Composition and Analysis**, [San Diego], v. 78, p. 59–74, May 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157518304022>. Acesso em: 12 abr. 2021.

RAJI, Z. *et al.* Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel. **International Journal of Biological Macromolecules**, [Amsterdam], v. 98, p.709-716, May 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014181301631577X>. Acesso em: 07 fev. 2021.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Instituto Mauá de Tecnologia, 2007. 196 p.

RIVERA, L. L.; VILAREM, G. Hydrodistillation of caraway by direct induction heating-assisted by magnetic field process. **Flavour and Fragrance Journal**, [Chichester], v. 22, n. 3, p. 178–183, May/June 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ffj.1777>. Acesso em: 18 set. 2021.

RODRIGUES, I. B. **Compostos bioativos e atividade antioxidante da polpa, casca e da farinha da casca de jaboticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg)**. 2018. 23 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, Cuiabá, 2018.

SABERIAN, H. *et al.* Optimization of pectin extraction from orange juice waste assisted by ohmic heating. **Chemical Engineering and Processing**, [Lausanne], v. 117, n. 2, p. 154–161, July 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0255270116304172>. Acesso em: 12 abr. 2021.

SAMAVATI, V.; MANOOCHEHRIZADE, A. Polysaccharide extraction from *Malva sylvestris* and its anti-oxidant activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, [Amsterdam], v. 60, p. 427–436, Sept. 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23612362/>. Acesso em: 17 maio 2021.

SAMAVATI, V. Polysaccharide extraction from *Abelmoschus esculentus*: Optimization by response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 95, n. 1, p. 588–597, June 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23618310/>. Acesso em: 12 abr. 2021.

SANDIM, A. **Nostálgicas e saborosas, jabuticabas são a riqueza de Sabará.** 2015. Disponível em: <http://ingredienteadevez.com.br/nostalgicas-e-saborosas-jabuticaba-sao-a-riqueza-de-sabara/>. Acesso em: 14 abr. 2022.

SANTIAGO, Â. M. *et al.* Valorização do resíduo da casca de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) para produção da exo-poligalacturonase com *Aspergillus niger* CCT 0916. **Research, Society and Development**, [Vargem Grande Paulista], v. 10, n. 1, p. 1-9, jan. 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/348275064_Valorizacao_do_residuo_da_casca_de_jabuticaba_Myrciaria_cauliflora_para_producao_da_exo-poligalacturonase_com_AspERGILLUS_niger_CCT_0916. Acesso em: 14 abr. 2021.

SANTOS, D. T.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. Extraction of antioxidant compounds from Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins: Yield, composition and economical evaluation. **Journal of Food Engineering**, [Oxford], v. 101, n. 1, p. 23-31, Nov. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877410002852>. Acesso em: 15 jun. 2021.

SARNI-MANCHADO, P. *et al.* Stability and color of unreported wine anthocyanin-derived pigments. **Journal of Food Science**, [Malden], v. 61, n. 5, p. 938-941, Sept. 1996. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.1996.tb10906.x>. Acesso em: 23 abr. 2021.

SASSO, S. A. Z. **Propagação vegetativa de jabuticabeira.** 2009. 64 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2009.

SILVA, G. J. F. da. *et al.* Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria ssp.*) Ver. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 3, p. 429-436, jul./set. 2010. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/49600260_Formulacao_e_estabilidade_de_corantes_de_antocianinas_extraidas_das_cascas_de_jabuticaba_Myrciaria_ssp. Acesso em: 26 ago. 2021.

SILVA, M. M. M. da *et al.* Avaliação do teor de antocianinas em jabuticabas ao longo de seu desenvolvimento fisiológico. **Revista Biotecnologia e Ciência**, [Anápolis], v. 4, n. 1, jun. 2015. Disponível em: <https://www.revista.ueg.br/index.php/biociencia/article/view/3615>. Acesso em: 10 abr. 2022.

SOUZA, C. G. de. **Extração de compostos bioativos e pectina da casca de maracujá utilizando sistema pressurizado e ultrassom.** 2015. 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

SOUZA, P. P. **Capacidade de soluções envolvendo ácidos orgânicos na extração de antocianinas presentes nas cascas da jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) e nas folhas do repolho roxo (*Brassica oleracea*).** 2019. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, 2019.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant physiology.** 3. ed. Sunderland: Sinauer Associates, 2002. 690 p.

TAKIKAWA, A. Y. **Cinética de degradação térmica de antocianinas e seu impacto na cor e na capacidade antioxidante *in vitro* em frutas vermelhas**. 2014. 53 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

TARONE, A. G. *et al.* High-intensity ultrasound-assisted recovery of anthocyanins from jabuticaba by-products using green solvents: Effects of ultrasound intensity and solvent composition on the extraction of phenolic compounds. **Food Research International**, [Amsterdam], v. 140, Feb. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996920310735>. Acesso em: 13 jan. 2022.

TEIXEIRA, L. N.; STRINGHETA, P. C.; OLIVEIRA, F. A. de. Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. **Ceres**, Viçosa, v. 55, n. 4, p. 297-304, jan. 2008. Disponível em: <http://www.ceres.ufv.br/ojs/index.php/ceres/article/view/3320>. Acesso em: 07 jul. 2021.

TEIXEIRA, N. de C. **Desenvolvimento, caracterização físico-química e avaliação sensorial de suco de jabuticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell) Berg)**. 2011. 139 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

TEMELLI, F.; CIFTCI, O. N. Developing an integrated supercritical fluid biorefinery for the processing of grains. **The Journal of Supercritical Fluids**, [Amsterdam], v. 96, p. 77–85, Jan. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0896844614003052>. Acesso em: 26 fev. 2021.

TERCI, D. B. L. **Aplicações analíticas e didáticas de antocianinas extraídas de frutas**. 2004. 99 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, [London], v. 14, n. 3, p. 71-78, Mar. 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224402002807>. Acesso em: 14 abr. 2021.

TODA MATÉRIA. **Parede celular**. 2022. Disponível em: <https://www.todamateria.com.br/parede-celular/>. Acesso em: 22 jan, 2021.

TROJANOWSKA, A. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of biologically active compounds and their successive concentration by using membrane processes. **Chemical Engineering Research and Design**, [England], v. 147, p. 378–389, July 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S026387621930228X>. Acesso em: 14 fev. 2022.

VALLS, J. *et al.* Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. **Journal of Chromatography A**, [Amsterdam], v. 1216, n. 43, p. 7143-7172, Oct. 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19691963/>. Acesso em: 12 jun. 2021.

VASCONCELOS, J. C. B. **Avaliação do rendimento da extração de pectina da farinha da casca de banana verde tipo Cavendish (*MUSA AAA*) utilizando um planejamento fatorial**. 2019. 56 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2019.

VIGANÓ, J.; MACHADO, A. P. da F.; MARTÍNEZ, J. Sub- and supercritical fluid technology applied to food waste processing. **The Journal of Supercritical Fluids**, [Amsterdam], v. 96, p. 272–286, Jan. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0896844614003039>. Acesso em: 01 maio 2021.

VORAGEN, A. G. J. *et al.* Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemistry**, [New York], v. 20, p. 263-275, Mar. 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11224-009-9442-z>. Acesso em: 09 fev. 2021.

WEN, C. *et al.* Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops – A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [Amsterdam], v. 48, p. 538–549, Nov. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350417718307405>. Acesso em: 14 maio 2021.

WOJDYLO, A. *et al.* Chemical composition, antioxidant capacity, and sensory quality of dried jujube fruits as affected by cultivar and drying method. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 207, p. 170-179, Sept. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814616304927>. Acesso em: 22 jul. 2021.

WU, S.-B. *et al.* Metabolite profiling of jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) and other dark-colored fruit juices. **Agricultural and Food Chemistry**, [Washington], v. 60, n. 30, p. 7513-7525, Aug. 2012. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22809264/>. Acesso em: 14 ago. 2021.

WU, S.-B.; LONG, C.; KENNELLY, E. J. Phytochemistry and health benefits of jaboticaba, an emerging fruit crop from Brazil. **Food Research International**, [Amsterdam], v. 54, n. 1, p. 148-159, Nov. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996913003487>. Acesso em: 05 set. 2021.

YAHYA, N. A.; ATTAN, N.; WAHAB, R. A. An overview of cosmeceutically relevant plant extracts and strategies for extraction of plant-based bioactive compounds. **Food and Bioproducts Processing**, [England], v. 112, p. 69–85, Nov. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308518301603>. Acesso em: 05 set. 2021.

YAMASHITA, B. B. V. G. **Extração sequencial de compostos fenólicos e pectina da casca da manga assistida por ultrassom**. 2017. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1 – Extração sequencial de antocianinas e pectina da casca de jabuticaba (*Plinia cauliflora*): efeito do pré-tratamento da casca e do uso de ultrassom

RESUMO

A jabuticaba é um fruto com polpa doce e pouco ácida e é muito apreciada no consumo *in natura* e na fabricação de alguns produtos como geleias, vinhos e licores. A casca da jabuticaba, resíduo do processamento, pode ser utilizada para extração de antocianinas e pectina, dois produtos de interesse tecnológico. Este estudo objetivou caracterizar a casca de jabuticaba (composição centesimal, pectina, atividade de água, pH e cor) e avaliar o efeito do pré-tratamento (congelamento, secagem) e uso *in natura* na extração sequencial de antocianinas e pectina, sem e com assistência de ultrassom. Utilizou-se um delineamento fatorial 3 x 2, sendo três tipos de pré-tratamentos (casca seca, congelada e *in natura*); e uso ou não do ultrassom na extração sequencial de antocianinas e pectina. Na extração de compostos fenólicos e antocianinas, foi utilizado como solvente etanol acidificado (0,1%) com ácido clorídrico. A extração com solvente convencional foi realizada numa incubadora com agitação (180 rpm), relação massa de amostra/massa da solução (1:10) e temperatura de 25 ± 1 °C, durante 2 horas. A extração com solvente assistida por ultrassom foi realizada na sonda ultrassônica, a uma frequência de 20 kHz e potência de 160 kW, durante 12 minutos. Após as extrações, o extrato foi separado do resíduo (fase refinado) por meio de centrifugação (3500 rpm por 10 minutos) e caracterizados quanto a teor de antocianinas totais, conteúdo fenólico total, atividade antioxidante por DPPH e ABTS e cor. Os resíduos foram caracterizados com relação a cor e utilizados para extração sequencial de pectina. A pectina extraída do resíduo (3,5% de ácido cítrico a 97 °C, por 95 minutos) foi quantificada e determinado o grau de esterificação. Os resultados encontrados para composição centesimal, teor de pectina, atividade de água e pH da casca de jabuticaba *in natura* estão dentro do encontrado na literatura. Os resultados da primeira extração indicaram que o melhor tratamento foi o de casca *in natura* extraído sem aplicação de ultrassom. As extrações com cascas secas apresentaram-se menos eficazes, estando relacionado com a degradação dos compostos termos sensíveis durante a secagem, exceto na extração de antocianinas em que não verificou influência significativa do tipo de pré-processamento. Na casca congelada houve resultados intermediários na extração de compostos em relação à casca *in natura* e casca desidratada. O uso de ultrassom não foi eficaz para cascas *in natura* e seca; e o uso de secagem como pré-tratamento resultou em menores rendimentos de pectina. Com o presente estudo, concluiu-se que é possível realizar a extração sequencial de antocianinas e pectina da casca da jabuticaba *in natura* e obter resultados satisfatórios, reduzindo o número de operações unitárias. Caso não seja possível a extração sequencial de antocianinas e pectina logo após a colheita da fruta e haja necessidade de preservar a casca, o melhor pré-tratamento é o congelamento, que preserva melhor as características da casca, sem causar danos indesejáveis em relação à secagem a 38 °C, durante 72 horas.

Palavras-chave: Resíduos. Pigmentos. Sustentável. Metodologias alternativas. Fibra alimentar.

ABSTRACT

The jabuticaba is a fruit with a sweet and low acid pulp and is highly appreciated in fresh consumption and in the manufacture of some products such as jellies, wines and liqueurs. The jabuticaba peel, residue from processing, can be used to extract anthocyanins and pectin, two products of technological interest. This study aimed to characterize jabuticaba peel (centesimal composition, pectin, water activity, pH and color) and to evaluate the effect of pre-treatment (freezing, drying) and in natura use in the sequential extraction of anthocyanins and pectin, with and without ultrasound assistance. A 3 x 2 factorial design was used, with three types of pre-treatments (dry, frozen and in natura peel); and whether or not to use ultrasound in the sequential extraction of anthocyanins and pectin. In the extraction of phenolic compounds and anthocyanins, ethanol acidified (0.1%) with hydrochloric acid was used as solvent. Extraction with conventional solvent was performed in an incubator with agitation (180 rpm), sample mass/solution mass ratio (1:10) and temperature of 25 ± 1 °C, for 2 hours. Ultrasound-assisted solvent extraction was performed on the ultrasonic probe, at a frequency of 20 kHz and power of 160 kW, for 12 minutes. After the extractions, the extract was separated from the residue (raffinate phase) by centrifugation (3500 rpm for 10 minutes) and characterized in terms of total anthocyanins content, total phenolic content, antioxidant activity by DPPH and ABTS and color. Residues were characterized with respect to color and used for sequential extraction of pectin. The pectin extracted from the residue (3.5% citric acid at 97 °C for 95 minutes) was quantified and the degree of esterification determined. The results found for the proximate composition, pectin content, water activity and pH of fresh jabuticaba peel are within the range found in the literature. The results of the first extraction indicated that the best treatment was the in natura bark extracted without ultrasound application. The extractions with dry shells were less effective, being related to the degradation of thermosensitive compounds during drying, except in the extraction of anthocyanins in which there was no significant influence of the type of pre-processing. In the frozen bark there were intermediate results in the extraction of compounds in relation to the in natura and dehydrated bark. The use of ultrasound was not effective for in natura and dry shells; and the use of drying as a pre-treatment resulted in lower pectin yields. With the present study, it was concluded that it is possible to perform the sequential extraction of anthocyanins and pectin from the peel of jabuticaba in natura and obtain satisfactory results, reducing the number of unit operations. If the sequential extraction of anthocyanins and pectin is not possible soon after the fruit is harvested and there is a need to preserve the skin, the best pre-treatment is freezing, which better preserves the characteristics of the skin, without causing undesirable damages in relation to drying, at 38°C for 72 hours.

Keywords: Residues. Pigments. Sustainable. Alternative methodologies. Dietary fiber.

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, diferentes frutos nativos, entre eles a jabuticaba, têm sido alvo de pesquisa para investigar o aproveitamento integral de suas propriedades nutricionais. Com perspectivas de trazer novas alternativas para o melhor aproveitamento de subprodutos ou coprodutos agroindustriais que tenham propriedades nutritivas e funcionais, pesquisadores estão buscando o desenvolvimento de produtos inovadores e funcionais (bioativos). A jabuticaba é uma fruta com alto teor de antocianinas, pigmentos naturais com propriedades antioxidantes, sendo a casca fonte desses compostos.

Os compostos bioativos ou fitoquímicos são substâncias derivadas do metabolismo secundário dos vegetais e que trazem benefícios à nossa saúde. Dentre esses compostos, as antocianinas merecem um enfoque especial por serem pigmentos naturais, que podem ser utilizados no processamento de alimentos, além de serem potencialmente benéficas à saúde, na prevenção de doenças (MEREGALLI, 2017).

A extração é um dos processos mais utilizados para obtenção de compostos bioativos, em que um solvente age na estrutura celular do vegetal, solubilizando e extraíndo o composto de interesse. Na extração de antocianinas, um processo eficaz deve potencializar a recuperação desses pigmentos com degradação mínima e resultar em um extrato com elevada capacidade antioxidante, usando tecnologias limpas e matérias-primas de baixo custo (SANTOS; VEGGI; MEIRELES, 2010).

Também tem se tornado relevante o interesse na casca da jabuticaba por ela ser rica em fibra, que pode ser extraída e utilizada na indústria, de forma a promover o aumento de viscosidade e funcionar como coloide estabilizante em alimentos e bebidas, com aplicação em doces e geleias, preparações de frutas para iogurtes, bebidas e sucos de frutas concentrados. Sua extração se dá em meio aquoso ácido, seguida da purificação desse líquido extraído e isolamento da pectina por precipitação na presença de álcool (CANTERI *et al.*, 2012; VORAGEN *et al.*, 2009).

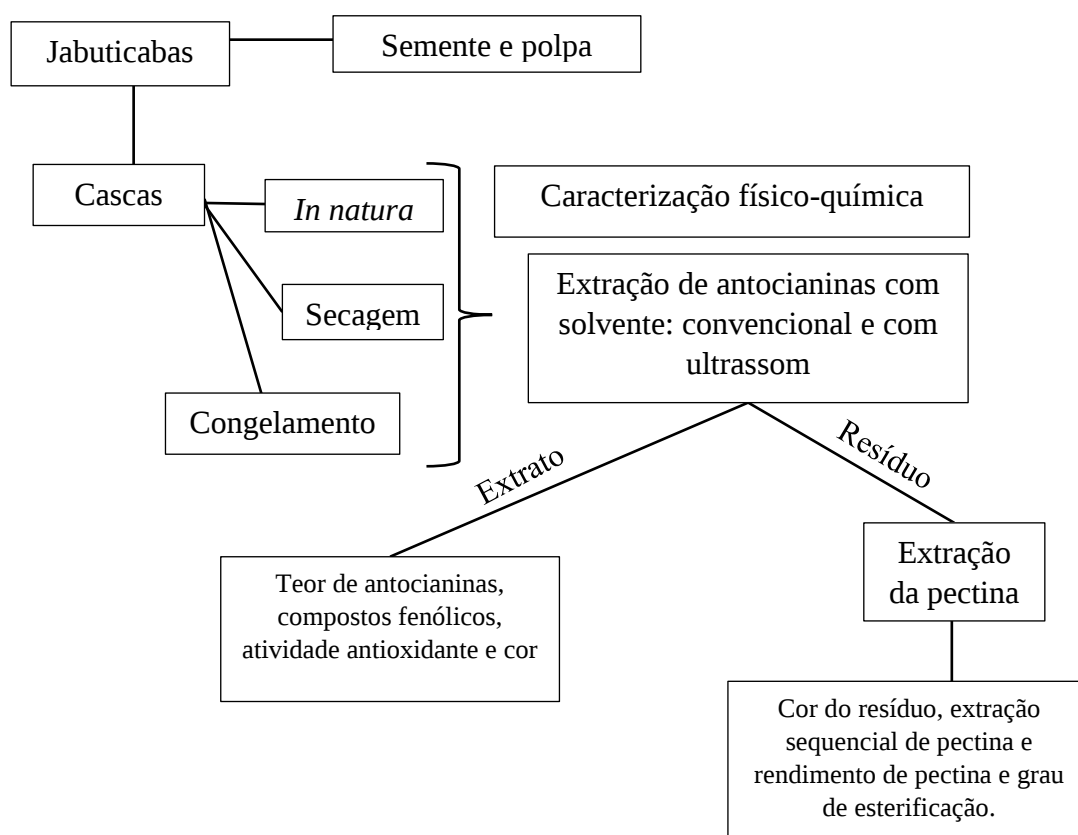
O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do uso *in natura* e de pré-tratamentos (secagem e congelamento) na casca de jabuticaba para extração sequencial de antocianinas e outros compostos na primeira extração com e sem o uso de ultrassom e extração sequencial da pectina do resíduo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado nos laboratórios do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). As jabuticabas da variedade Sabará, foram adquiridas na Feira de Produtores Rurais de Lavras, na época da safra, de agosto a outubro de 2021.

Os frutos foram selecionados quanto a defeitos e pragas, foram lavados com água corrente e higienizados em solução de hipoclorito de sódio (100 mg/L, durante 10 minutos). Em seguida foram lavados em água destilada e drenados por 10 minutos. Após essa etapa foi realizado o despulpamento manual do fruto, separando-o em polpa, semente e casca, sendo as cascas o material de interesse para este estudo. A Figura 1 representa o fluxograma do experimento.

Figura 1 - Fluxograma do experimento desde o despulpamento até a caracterização do extrato e do resíduo.



Fonte: Da autora (2022).

2.1 Composição físico-química da casca *in natura*

Nas cascas despolpadas manualmente foram realizadas as análises dos teores de umidade (método n° 967.08), cinza (método n° 94205), proteínas (método n° 988.05), lipídios (método n° 2003.06) e fibra alimentar (método n° 991.43), de acordo com a metodologia descrita pela Association of Official Analytical (AOAC, 2016).

Foram determinados ainda o teor de pectina total e solúvel (McCREADY; McCOMB, 1952), atividade de água (Aqualab), pH (pHmetro) e cor, conforme metodologia descrita a seguir.

Pectinas total, solúvel e insolúvel: as pectinas total e solúvel foram extraídas segundo a técnica descrita por McCready e McComb (1952). As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro a uma absorvância de 530 nm, no qual para a calibração foi utilizado como branco, solução com 1,0 mL de água, 3,0 mL de tetraborato de sódio e 0,1 mL de carbazol. A pectina insolúvel foi obtida por diferença da pectina total e pectina solúvel. Os resultados foram expressos em mg de ácido galacturônico por 100 g de matéria integral (g/100 g).

Atividade de água: a determinação de atividade de água foi realizada utilizando o equipamento Aqualab (3TE model, Decagon Devices, São José dos Campos, SP, Brasil) em $25 \pm 0,3$ °C.

pH: o potencial hidrogeniônico foi determinado por potenciômetro digital (modelo Quimis, tipo Q-400 A) calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7.

Análise Colorimétrica: a determinação da cor foi realizada em colorímetro (modelo CM5, Konica Minolta Spectrophotometer, São Paulo, SP, Brasil), operando no sistema CIE LCH, para medir os parâmetros L^* , C^* , h° e a^* , segundo Gennadios *et al.* (1996).

A coordenada L^* representa quanto mais clara ou mais escura é a amostra, com valores variando de 0 (totalmente preta) a 100 (totalmente branca); C^* indica pureza ou intensidade da cor e h^* representa a tonalidade. Foi calibrado com placa branca padrão, seguindo as instruções do fabricante. A coordenada a^* pode assumir valores de -80 (verde) a +100 (vermelho). Foram avaliados esses parâmetros nas cascas *in natura*, seca e congelada e nos extratos e resíduos das extrações.

Foi realizada a conversão das coordenadas L^* , C^* e h° para as coordenadas R, G e B através do conversor ColorMine (colormine.org/delta-e-calculator), para reconstituir a cor.

2.2 Efeito do pré-tratamento da matéria prima e uso de ultrassom na extração sequencial de antocianinas e pectina

2.2.1 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido, em 3 repetições, através de um fatorial 3 x 2, ou seja, dois fatores, sendo o primeiro fator tipo de pré-tratamento com três níveis (casca seca, congelada e *in natura*); e o segundo fator tipo de extração com dois níveis (uso ou não do ultrassom na extração de antocianinas). As variáveis respostas foram teor de antocianinas totais, conteúdo fenólico total, atividade antioxidante e cor do extrato e resíduo, rendimento e grau de esterificação da pectina extraída sequencialmente.

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade, utilizando-se o *software Statistica* 10.0 (STATISTICA ANALYSIS, 2010).

2.2.2 Preparo da matéria-prima

Para avaliar efeito do pré-tratamento da matéria prima, após o despulpamento, as cascas foram preparadas de três formas: casca *in natura*, casca para secagem e casca para congelamento.

As cascas *in natura* foram trituradas em multiprocessador (Master Duo RI7638, Walita) e encaminhadas, imediatamente, para respectivas extrações e análises.

As cascas foram congeladas (congelamento lento), sendo armazenadas em saco plástico e congeladas em freezer (Refrigerador Brastemp GE FrostFree, -18 °C) até o momento da extração e descongeladas em refrigerador (8 °C), até perderem a consistência firme característica do congelamento. O exsudado foi descartado, as cascas foram trituradas em multiprocessador (Master Duo RI7638, Walita) e encaminhadas para as respectivas extrações.

Já as cascas que foram desidratadas foram dispostas em bandejas de inox e submetidas ao processo de desidratação em estufa com circulação forçada de ar, a 38 ± 1 °C, para evitar a degradação de compostos termolábeis, até massa constante (± 72 horas). Após a secagem, as amostras foram então trituradas em liquidificador, peneiradas em peneiras mesh 60 e 80 e encaminhadas para as respectivas extrações. O tamanho médio da partícula foi de 0,215 mm.

Para a padronização os resultados das análises foram expressos em base seca, sendo determinada a umidade das amostras *in natura*, descongeladas e secas.

ETAPA 1: Extração e quantificação de compostos fenólicos e antocianinas e determinação da atividade antioxidante

2.2.3 Extração de compostos fenólicos e antocianinas

A metodologia de extração de antocianinas convencional seguiu Meregalli *et al.* (2017) com algumas modificações: 5 gramas da amostra foram pesados e acondicionados em Erlenmeyer, juntamente com 50 mL de etanol acidificado (0,1%) com ácido clorídrico e cobertos com papel alumínio. A extração ocorreu numa incubadora (Marconi MA830/A), durante 2 horas e à temperatura de 25 ± 1 °C, sob agitação de 180 rpm. Transcorrido o tempo, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 minutos sob refrigeração. O extrato foi recolhido e analisado.

Já na extração de antocianinas assistida por ultrassom, 5 gramas de amostra foram pesadas e acondicionadas em frasco Erlenmeyer, adicionados 50 mL de etanol acidificado com ácido clorídrico 0,1% e cobertos com papel alumínio. Os frascos foram imersos na sonda ultrassônica (Branson DigitalSonifier, modelo S-450D, Branson Ultrasonics Corporation, Dun Bury, EUA) a uma frequência de 20 kHz e potência de 160 kW. Após 12 minutos de extração (tempo definido através de testes preliminares, em mesma frequência e potência, com 3, 6, 12 e 30 minutos e razão de casca/solvente 1:10), as amostras foram centrifugadas, a 3500 rpm por 10 minutos, e o extrato foi recolhido e analisado.

Nos extratos foram quantificados antocianinas, conteúdo fenólico total, atividade antioxidante e análise de cor. Os resíduos da extração foram deixados em capela para evaporação do solvente residual, por 24 horas, sendo realizada análise de cor e em seguida foram encaminhados para extração sequencial e quantificação de pectina e grau de esterificação.

2.2.4 Quantificação das antocianinas

As antocianinas totais (AT) foram determinadas pelo método diferencial de pH proposto por Feiden (2020). O método baseia-se na transformação estrutural da antocianina como uma função do pH (pHmetro TECNAL, Tec 3MP) em duas soluções tampão: cloreto de potássio em pH 1,0 (0,025 M) e acetato de sódio em pH 4,5 (0,4 M).

De acordo com o método, a diferença em absorbância das soluções de pH 1,0 e 4,5 é diretamente proporcional à concentração de AT. Em um tubo de ensaio de 10 mL foram adicionados 1,5 mL do extrato e 2,5 mL de tampão em pH 1; em outro tubo foram adicionados

1,5 mL do extrato e 2,5 mL do tampão em pH 4,5. Os tubos foram deixados no escuro por 30 minutos e em seguida foram lidas as absorbâncias das amostras nos comprimentos de 510 nm e 700 nm. Foi necessário realizar uma diluição de 1:10 com água destilada para o valor da absorbância ficar na faixa desejada.

Para a casca seca, a concentração de antocianinas totais (AT) foi expressa como mg de antocianinas totais em equivalentes de cianidina-3-glicosídeo por 100 g de casca seca, conforme apresentado na Equação 1. Para as cascas *in natura* e congelada, foi necessário realizar a conversão de base úmida para base seca através da Equação 2. Todos os resultados foram expressos em g de casca em base seca. As determinações foram realizadas utilizando um espectrofotômetro (UV1600 Pró-análise).

$$AT = \frac{[(A_{520} - A_{700})pH_{1,0} - (A_{520} - A_{700})pH_{4,5}] * M * DF * 1000}{\epsilon * L} \quad (1)$$

$$AT (bs) = \frac{AT (bu)}{(100 - \text{umidade})} * 100 \quad (2)$$

Em que: M é a massa molar da cianidina-3-glicosídeo (449,2 g/mol), DF é o fator de diluição da amostra do extrato (1:10), ϵ é o coeficiente de extinção molar da cianidina-3-glicosídeo (26900 L/(mol.cm)), 1000 representa a conversão de g para mg, L é caminho óptico da cubeta (1 cm) e umidade se refere a umidade das cascas *in natura*, congelada e seca em porcentagem (%).

2.2.5 Determinação do conteúdo fenólico total (CFT)

O conteúdo fenólico total foi determinado de acordo com o método adaptado de Folin-Ciocalteu (WATERHOUSE, 2002). Foi necessário realizar uma diluição de 1:10 com água destilada para encaixar o valor da absorbância na faixa desejada. Os extratos (0,5 mL) diluídos foram misturados com 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10%) e 2 mL de solução de carbonato de sódio (4%). A mistura foi agitada e mantida à temperatura ambiente durante 2 horas, no escuro.

A absorbância foi medida em espectrofotômetro (UV1600 Pró-análise) com comprimento de onda a 750 nm, e para calibração foi utilizada uma solução aquosa de ácido gálico. Foi realizada a conversão para base seca através da umidade da casca *in natura*, desidratada e congelada. Os resultados foram expressos em equivalente de ácido gálico (EAG)/grama de amostra seca.

2.2.6 Determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS

A determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS^{•+} foi adaptada de Mareček *et al.* (2017). O método é baseado na capacidade de diferentes componentes extraídos da amostra de eliminar o ABTS^{•+} em comparação com um antioxidante padrão (Trolox) em uma curva de calibração.

Uma solução de ABTS^{•+} foi preparada usando a mistura de reação de 5 mL de solução aquosa de ABTS (sal de diamônio 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico)) na concentração de 7 mM e 88 µL de 140 mM K₂S₂O₈. A solução de trabalho final de ABTS^{•+} foi obtida após 16 horas à temperatura ambiente no escuro. Essa solução foi então diluída com etanol absoluto para atingir a absorbância de $0,70 \pm 0,05$ a 734 nm. A fim de medir por espectrofotometria a atividade antioxidante das amostras, uma alíquota de 3 mL da solução radical e 30 µL de amostra foram misturados. Foram preparadas quatro diluições aquosas diferentes da amostra. A curva de calibração foi construída usando 30 µL da solução Trolox nas concentrações de 100, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 µmol diluídos em etanol, cada um adicionado a 3 mL de ABTS^{•+} (6 minutos no escuro). A absorbância foi lida a 734 nm após 6 minutos usando um espectrofotômetro UV-Vis (UV1600 Pró-análise). A partir das diferentes diluições dos extratos, obteve-se uma regressão traçando a absorbância no eixo y e a diluição (mg/L) no eixo x.

Para o cálculo da atividade antioxidante, a absorbância equivalente a 1.000 µmol do padrão Trolox (obtida da equação de regressão da curva padrão) foi substituída na equação de regressão obtida para cada amostra. O valor obtido corresponde à diluição da amostra (mg/L) equivalente a 1.000 µmol Trolox. Foi realizada a conversão para base seca através da umidade da casca *in natura*, desidratada e congelada. Os resultados foram expressos em micromoles de Trolox por grama de amostra em base seca (µmol Trolox/g).

2.2.7 Determinação da atividade antioxidante pelo método de captura de radical DPPH

A capacidade de sequestro de radicais livres do DPPH (2,2-difenil-1-picril hidrazil) foi estimada pela metodologia modificada por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995). Uma alíquota de 3,9 mL da solução de •DPPH (60 µM) em metanol foi adicionada a 0,1 mL do extrato em quatro diluições diferentes (1:2, 1:3, 1:5, 1:10). Os extratos foram deixados durante 2 horas no escuro para reagirem com a solução de radical DPPH (tempo obtido por testes

preliminares, necessário para atingir o estado estacionário). A absorbância da mistura foi medida a 515 nm, usando um espectrofotômetro (UV1600 Pró-análise).

Uma curva de calibração foi preparada (0 – 60 µM DPPH) usando metanol como solvente. Foi realizada a conversão para base seca através da umidade da casca para o tratamento de casca *in natura*, desidratada e congelada. Os resultados foram expressos em EC₅₀ (Concentração Eficiente) (g de amostra/g de DPPH), ou seja, a massa da amostra necessária para diminuir a concentração de •DPPH em 50% no extrato.

ETAPA 2: Extração sequencial de pectina do resíduo e determinação do seu grau de esterificação

2.2.8 Extração sequencial e quantificação da pectina

Após a evaporação do solvente residual em capela, por 24 horas, o resíduo foi submetido à extração de pectina de acordo com a metodologia de Ranganna (1997). O solvente utilizado para a extração de pectina foi uma solução aquosa de ácido cítrico. As amostras (4 g) foram dissolvidas em 200 mL de água destilada. As extrações foram realizadas à temperatura constante (97 °C) sob condições de concentração de ácido (3,5%) e de tempo (95 minutos). Após extração ácida, as amostras foram resfriadas a 4 °C por 2 horas, filtradas em tecido de poliéster, sendo descartado o sobrenadante. Ao filtrado, contendo pectina, foi adicionado álcool etílico (95%) na proporção 1:2 (uma parte de solução de pectina e duas partes de álcool). Após uma hora, ocorreu a separação da pectina na forma de precipitado, sendo separada por filtração. A pectina obtida foi lavada duas vezes com etanol a 95% e 70% e seca em estufa de secagem a 55 °C até peso constante. O rendimento de pectina foi obtido a partir da quantidade inicial da matéria-prima utilizada em base seca (Equação 3).

$$Rendimento = \frac{Massa\ de\ pectina\ extraída}{Massa\ de\ amostra\ inicial} * 100 \quad (3)$$

Em que: Massa de pectina extraída = massa de pectina obtida após extração e secagem em gramas; e Massa amostra inicial = massa da amostra inicial em base seca.

2.2.9 Determinação do grau de esterificação (DE) da pectina

O grau de esterificação foi determinado pelo método de titulação proposto por Jafari *et al.* (2017), com pequenas modificações. Uma amostra de pectina (100 mg) foi suspensa em 2 mL de etanol e 20 mL de água destilada. Essa suspensão foi mantida em 40 °C sob agitação e, em seguida, titulada com solução de NaOH 0,1 N (primeiro título, V_1) até pH 8,5, medido em um pHmetro. Em seguida, 10 mL de solução de NaOH 0,1 N foram adicionados e o sistema foi agitado por 30 minutos a 40 °C, então foram adicionados 10 mL de solução de HCl 0,1 N e agitados por 30 minutos a 40 °C novamente. A solução resultante foi titulada com solução de NaOH 0,1 N até pH 8,5 (segundo título, V_2). O grau de esterificação da pectina foi determinado conforme descrito na Equação 4 (HOSSEINI; KHODAIYAN; YARMAND, 2016):

$$DE (\%) = \frac{V_2(mL)}{V_1(mL) + V_2(mL)} * 100 \quad (4)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de umidade em base úmida da casca da jabuticaba foi de $68,93 \pm 1,03\%$. A composição centesimal da casca da jabuticaba utilizada está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição centesimal da casca de jabuticaba em base seca.

Composição centesimal (g/100 g de casca em base seca)	
Lipídeos	$5,03 \pm 2,59$
Proteína	$6,56 \pm 0,14$
Fibra bruta	$6,77 \pm 0,33$
Cinzas	$3,30 \pm 0,11$
Carboidratos	$78,33 \pm 2,28$

Média $\pm$ Desvio padrão; n=3.

Fonte: Da autora (2022).

Valores próximos de umidade, lipídeos e carboidratos na casca foram encontrados por Miranda (2019), assim como Neves e Santos (2019), que encontraram valores próximos para cinzas na casca. São encontrados na literatura valores maiores de umidade (CAVALCANTI, 2013; FERREIRA, 2017; LIMA, 2008), o que pode ser explicado pela diferença do regime de precipitação que antecede a colheita. Ferreira (2017) encontrou valores próximos de proteína na casca.

As jabuticabas da mesma cultivar podem ser desenvolvidas em localidades geográficas e condições climáticas diferentes, apresentando como consequência a diferença na proporção de cada nutriente, tamanho, aspecto e formato. Isso se deve em decorrência da luz, umidade, vento, altitude, pluviosidade e textura do solo, fatores que não podem ser controlados pelo homem (RESENDE; OLIVEIRA; FRANCA, 2020).

Na Tabela 2 têm-se os valores encontrados para pectina solúvel, insolúvel e total, assim como atividade de água (A_w) e pH.

A fibra bruta apresentada na Tabela 1 (6,77 gramas/100 g de amostra seca) pode ser comparada com o teor de pectina presente na casca, uma vez que a casca possui fibras, que são formadas por partes insolúveis (celulose, hemicelulose e lignina) e solúveis (pectinas, gomas e mucilagens), notando-se que a 94,8% da fibra bruta encontrada na casca é correspondente à pectina (20,9% de pectina solúvel e 79,1% de pectina insolúvel).

Tabela 2 - Valores de pectina, atividade de água e pH da casca de jabuticaba.

Pectina solúvel (g/100 g de casca)	1,34 ± 0,12
Pectina insolúvel (g/100 g de casca)	5,08 ± 0,52
Pectina Total (g/100 g de casca)	6,42 ± 0,59
Atividade de água	0,988 ± 0,001
pH	2,88 ± 0,01

Média ± Desvio padrão; n=3.

Fonte: Da autora (2022).

Valores de atividade de água similares e superiores para pH foram encontrados na literatura (FERREIRA, 2017; MIRANDA, 2019; NEVES; SANTOS, 2019). A atividade de água de um alimento está relacionada com a disponibilidade de água susceptível a diversas reações químicas e enzimáticas ou para o uso de microrganismos presentes. Quanto mais elevada for a atividade de água, maior a velocidade de multiplicação dos microrganismos, por isso esse parâmetro tem relação com a conservação do alimento (FENNEMA, 2000). O mesmo vale para o pH, que é um parâmetro fundamental na limitação dos tipos de microrganismos capazes de se desenvolverem no alimento (SILVA, 2000).

O pré-tratamento (congelamento, secagem e *in natura*), o uso ou não de ultrassom e a sua interação interferiram significativamente em todas as variáveis, exceto para o teor de antocianinas totais (AT), em que apenas a interação não apresentou efeito significativo (TABELA 3 do APÊNDICE A). Foi considerado para avaliar a significância para as variáveis o valor-p menor que 0,05, que pode ser observado nas Tabelas de ANOVA que se encontram no Apêndice A.

Na Tabela 3 têm-se os resultados obtidos de CFT, AT e atividade antioxidante para a primeira extração de cascas *in natura*, secas e congeladas, em tratamentos com e sem ultrassom. Os resultados estão expressos em base seca, sendo a umidade das amostras de cascas *in natura*, congeladas e secas de 68,93%, 63,62% e 0,98%, respectivamente.

Quanto ao CFT, as cascas de jabuticaba pré-tratadas (congelamento e secagem) submetidas ao ultrassom não diferiram entre si. Para as cascas de jabuticaba *in natura* e congelada, o uso de ultrassom foi ineficaz, enquanto que para casca seca não houve diferença significativa. O tratamento de casca *in natura* com agitação apresentou a maior eficiência de extração.

Valores superiores de CFT foram encontrados em cascas de jabuticabas secas por Santos *et al.* (2010) (26,335 mg de GAE/g de amostra com ultrassom e 24,103 mg de GAE/g com agitação), Inada *et al.* (2015) (22,53 mg de GAE/g de amostra) e Avila *et al.* (2020) (196,63 mg

de GAE/g de amostra). Paludo (2013) também comparou extração por agitação e ultrassom em cascas secas e encontrou diferença significativa, sendo que a extração com agitação apresentou melhores resultados. Rezende (2010) avaliou a extração de compostos das partes da jabuticaba congeladas e encontrou valores inferiores para CFT (9,392 mg de GAE/g de amostra) quando comparados com o tratamento de casca congelada com agitação.

Tabela 3 - Teores de Conteúdo Fenólico Total (CFT), Antocianinas Totais (AT) e Atividade Antioxidante (DPPH e ABTS) para casca de jabuticaba na primeira extração.

Pré-Tratamento	<i>In natura</i>	Congelamento	Secagem
CFT (mg de GAE/g de amostra seca)			
CV (%) = 3,46			
Com agitação	51,41 ± 1,37Aa	33,94 ± 0,04Ab	17,85 ± 0,40Bc
Com ultrassom	25,57 ± 1,28Ba	17,81 ± 0,15Bb	17,36 ± 1,31Bb
AT (mg/100 g de amostra seca)			
CV (%) = 10,55			
Com agitação	427,65 ± 10Aab	401,81 ± 2Ab	484,65 ± 80Aa
Com ultrassom	186,93 ± 17Ba	163,07 ± 0,2Ba	231,08 ± 28Ba
EC ₅₀ (g de amostra/g de DPPH)			
CV (%) = 5,55			
Com agitação	161,18 ± 2,8Aa	418,20 ± 1,3Ab	448,67 ± 16Ab
Com ultrassom	215,94 ± 3,3Ba	395,63 ± 1,8Ab	499,00 ± 15,4Bc
ABTS (μmol de Trolox/g de amostra seca)			
CV (%) = 0,85			
Com agitação	1920,67 ± 34Bb	3336,24 ± 4Aa	1383,58 ± 19Ac
Com ultrassom	2971,29 ± 24Ab	3106,10 ± 8Ba	1305,59 ± 12Bc

Média ± Desvio padrão; n=3. Os valores médios com letras minúsculas comuns na mesma linha e maiúsculas comuns na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey para a variável analisada. CV = coeficiente de variação.

Fonte: Da autora (2022).

Para o teor de Antocianinas Totais (AT), não houve diferença significativa para a interação. Para todos os tratamentos o ultrassom se mostrou desfavorável ao rendimento de AT, fato que pode ser explicado pela degradação das antocianinas através da exposição excessiva às ondas ultrassônicas. Ao comparar os tipos de pré-tratamentos notou-se que, com uso de ultrassom, não houve diferenças significativas entre eles. Já para agitação, casca seca apresentou o maior valor de AT, sendo significativamente igual à casca *in natura*.

Miranda (2019), ao avaliar a extração de antocianinas (30 °C, durante 6 horas) da casca *in natura* e da casca liofilizada em diferentes tempos e temperaturas, encontrou valores similares para casca *in natura* (368,0 mg/100 g de amostra) e inferiores para casca liofilizada

(284,82 mg/100 g de amostra). Essa diferença se deve à degradação térmica, que apesar de ser um mecanismo de degradação conhecido, sabe-se que pode acarretar a hidrólise da ligação glicosídica, acarretando degradação das antocianinas (MALACRIDA; MOTTAS, 2006). Avila *et al.* (2020) encontraram valores superiores de AT em casca seca em solução extratora com pH 1 e temperatura de 60 °C (819,32 mg/100 g de amostra seca).

A faixa de valores de AT encontrados neste estudo foi semelhante aos teores relatados para polpa congelada de açaí (282,5 mg/100 g de amostra de polpa seca) e mais altos do que os valores encontrados para o fruto inteiro de mirtilo (122,7 mg/100 g de amostra de fruto seco), e apenas no tratamento de casca congelada com ultrassom foi inferior ao obtidos em framboesas pretas inteiras (179 mg/100 g de amostra de fruto seco) e cascas *in natura* e congeladas com ultrassom foram inferiores aos obtidos para groselha preta (207 mg/100 g de amostra de casca seca).

A diferença no tamanho das partículas entre as cascas de jabuticabas secas, congeladas e *in natura* também pôde ter influenciado na extração de compostos fenólicos e antocianinas, uma vez que as cascas secas foram trituradas e passaram em peneiras, enquanto as cascas congeladas e *in natura* foram trituradas em multiprocessador apenas, tendo tamanhos de partículas maiores e não uniformes.

A atividade antioxidante foi apresentada em EC₅₀ e ABTS, sendo EC₅₀ definido como a quantidade de antioxidantes presentes na massa da amostra necessária para reduzir a concentração inicial de DPPH em 50%. Quanto menor o valor de EC₅₀, maior a atividade antioxidante do produto, ou seja, menor a massa de amostra que é necessária para inibir em 50% a atividade dos radicais livres. Não houve diferença significativa para o método de extração por agitação para os pré-tratamentos (secagem e congelamento). Já para ultrassom, todos pré-tratamentos diferiram entre si. Casca *in natura* com agitação apresentou menor valor de EC₅₀, sendo o maior valor de atividade antioxidante, por essa metodologia. Para cascas *in natura* e seca, extração apenas com agitação foi mais eficaz. Para casca congelada não houve diferença entre o uso ou não do ultrassom.

Para ABTS o tratamento com maior atividade antioxidante foi de casca congelada com agitação. Tanto para uso de agitação quanto ultrassom as atividades antioxidantes das cascas seguiram a mesma ordem decrescente: casca congelada, casca *in natura* e casca seca. Apenas para as cascas *in natura* o uso de ultrassom apresentou maior atividade antioxidante.

Para a determinação de atividade antioxidante em substâncias de coloração roxa/azul/vermelha, o método de sequestro de radical DPPH não é tão eficaz, pois o radical já possui coloração arroxeada, o que dificulta observar se a coloração entrou na curva padrão.

Outro fator que pode afetar na aplicação da análise de DPPH é o elevado valor da atividade antioxidante, que pode dificultar na hora da diluição e no tempo de estabilização para leitura no espectrofotômetro. Sendo assim, o método de atividade antioxidante ABTS é mais indicado para cascas de jabuticaba.

Para avaliar a extração sequencial de pectina, têm-se os resultados de % de pectina da casca que é extraída e grau de esterificação desta, que estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Teores de rendimento de pectina (%) e grau de esterificação (%) para casca de jabuticaba na segunda extração.

Pré-Tratamento	<i>In natura</i>	Congelamento	Secagem
% de pectina na casca (bs) CV (%) = 6,80			
Com agitação	5,86 ± 0,16Aa	4,64 ± 0,25Ab	2,16 ± 0,17Ac
Com ultrassom	4,92 ± 0,16Ba	4,51 ± 0,17Aa	1,13 ± 0,06Bb
Grau de esterificação (DE) CV (%) = 7,49			
Com agitação	65,20 ± 0,98Ba	45,13 ± 1,98Bb	60,07 ± 3,84Aa
Com ultrassom	89,70 ± 3,82Aa	54,53 ± 3,59Ab	62,37 ± 3,02Ab

Média ± Desvio padrão; n=3. Os valores médios com letras minúsculas comuns na mesma linha e maiúsculas comuns na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey para variável analisada. CV = coeficiente de variação.

Fonte: Da autora (2022).

O tratamento com maior rendimento de extração de pectina foi de casca *in natura* com agitação. Com uso de ultrassom não houve diferença significativa entre cascas *in natura* e congelada, enquanto que para agitação todos tratamentos diferiram entre si. Para cascas *in natura* e secas, o uso de ultrassom na primeira extração resultou em menores rendimentos de pectina. De forma geral, o pré-tratamento de secagem influenciou de forma negativa no rendimento de extração da pectina e o uso de ultrassom não se mostrou eficaz.

Apesar de o teor de pectina encontrado na casca de jabuticaba (1 a 5%) ser baixo quando comparado aos teores de pectina extraídas do bagaço de maçã (15 a 20%), albedos cítricos (30 a 35%) e bagaço de beterraba (15 a 20%) (BECKMAM, 2019), deve-se levar em consideração que o resíduo da extração de antocianinas seria comumente descartado e por isso é uma opção para extração da pectina. A proposta de extração sequencial da pectina se mostrou eficaz recuperando 91% da pectina presente na matéria prima inicial, mostrando potencial de aplicação no fracionamento em outros resíduos que sejam ricos em compostos bioativos e pectina.

O grau de esterificação é considerado um parâmetro que caracteriza os polímeros de pectina, já que é específico de cada planta, além de ser influenciado pela alteração da pectina durante o amadurecimento de frutas e vegetais, pela ação da enzima pectinaesterase (KOUBALA *et al.*, 2008). Genericamente, as pectinas são subdivididas em duas classes, uma com alto grau de metoxilação (>50%), ATM, e a outra com baixo grau de metoxilação (<50%), BTM. Comercialmente, as pectinas com alto grau de metoxilação apresentam teores na faixa 55% a 75%, já nas de baixo grau de metoxilação, esses teores variam na faixa 15% a 45%. As ATM possuem considerável poder gelificante e são amplamente usadas na geleificação de sucos/polpas de frutas para a obtenção de geleias, sendo as de maior interesse da indústria. Ainda assim, as BTM podem ser utilizadas na obtenção de produtos *diet* (BRANDÃO; ANDRADE, 1999; CHAN; CHOO, 2013). O grau de esterificação da pectina da casca de jabuticaba seca não diferiu entre si, quanto ao uso ou não de ultrassom; cascas *in natura* e congelada extraídas com ultrassom resultaram em maior DE. O menor DE encontrado foi para casca congelada com agitação, que diferiu significativamente dos demais tratamentos com agitação.

Com o presente estudo, notou-se que o tratamento que mais se mostrou promissor foi o de casca *in natura* com agitação. Para atividade antioxidante via DPPH, o melhor tratamento foi de casca *in natura* (menor valor de EC₅₀). Para AT, os tratamentos com ultrassom apresentaram menores valores e não houve diferença entre os pré-tratamentos, entretanto não foi verificado o efeito da interação. No geral, o uso de congelamento resultou em valores medianos, que estão relacionados com o dano celular causado pela formação dos cristais de gelo e perda de turgescência da casca de jabuticaba e exsudado no descongelamento. Nos tratamentos com uso de secagem em geral, obtiveram-se os menores resultados para as variáveis estudadas (exceto AT e DE), fato que pode ser explicado pela degradação térmica dos compostos durante o processo. Sendo assim, nota-se que, se a casca de jabuticaba for utilizada logo após o despolpamento, não é necessário o uso de pré-tratamentos, que devido ao gasto energético teria um custo mais elevado, podendo assim ser utilizada a casca *in natura* para a extração dos compostos bioativos estudados.

Se o objetivo da extração for extração de antocianinas, o rendimento obtido no processo de secagem à temperatura de 38 °C é similar aos demais tratamentos, porém inviabiliza a extração sequencial de pectina que tem rendimentos inferiores aos obtidos usando a amostra *in natura* ou congelada.

Diferente do esperado, os tratamentos submetidos ao ultrassom apresentaram rendimentos menores ou iguais aos tratamentos submetidos apenas à agitação, o que pode ser

explicado pelo fato de que cavitação, causada pelas ondas ultrassônicas, pode ter degradado os compostos de interesse nas condições avaliadas neste experimento. Evidências experimentais sugerem que a degradação é causada por forças hidrodinâmicas da cavitação; tensão de cisalhamento na interface das bolhas pulsando, ou efeito térmico associado com efeito químico da cavitação (MARTINES; DAVOLOS; JAFELICCI JÚNIOR, 2000).

Por meio da análise colorimétrica é possível correlacionar os valores das coordenadas com a concentração de antocianinas no extrato e no resíduo da extração. Sobre a significância estatística das análises de cor realizadas, tem-se que para extrato apenas o uso ou não de ultrassom e a interação para o parâmetro L^* não foram significativos. Já para resíduo, a interação para parâmetro L^* , o uso ou não de ultrassom e a interação do parâmetro h° não apresentaram efeito significativo. Foi considerado para avaliar a significância para as variáveis o valor-p menor que 0,05, que pode ser observado nas Tabelas de ANOVA que se encontram no Apêndice A.

Nas Tabelas 5, 6 e 7 estão apresentados os resultados de análise colorimétrica para cascas de jabuticabas pré-tratadas e *in natura*, para extratos e resíduos da primeira extração, respectivamente.

Tabela 5 - Resultados obtidos para os parâmetros L^* , C^* , h° , a^* e reconstituição de cor para as cascas de jabuticaba pré-tratadas e *in natura*.

Tratamento	L^*	C^*	h°	a^*	Cor Reconstituída
<i>In natura</i>	23,74b	10,09b	7,31b	10,00b	
Congelada	17,26c	7,88c	15,42a	7,79c	
Seca	35,79a	19,04a	7,83b	18,36a	

Média; n=3. Os valores médios com letras comuns na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Fonte: Da autora (2022).

Na análise de cor da matéria prima (TABELA 5), os parâmetros L^* , C^* e a^* apresentaram maiores valores para casca seca, seguida de *in natura* e, por fim, congelada. Enquanto para o parâmetro h° a casca congelada apresentou maior valor e diferiu significativamente das demais.

É possível perceber que a cor da casca seca é mais clara e sua cor mais intensa (L^* e C^* maiores), enquanto a cor da casca congelada é mais escura e menos intensa (L^* e C^* menores). Isso indica que o pré-tratamento da casca de jabuticaba influencia na coloração da casca da jabuticaba, uma vez que compostos podem ser degradados ou modificados durante o pré-

tratamento. O parâmetro a^* mostra que a casca seca apresenta coloração mais avermelhada, e isso pode ser explicado pelo fato de que durante a secagem ocorrem reações bioquímicas e há concentração de compostos que antes estavam solubilizados na água, assim como ocorreu nos extratos.

Tabela 6 - Resultados obtidos de cor para os parâmetros L^* , C^* e h° e reconstituição da cor para extratos da casca de jabuticaba na primeira extração.

Pré-Tratamento	<i>In natura</i>	Congelamento	Secagem
L^*			
CV (%) = 18,90			
Com agitação	38,65ab	44,48 ^a	25,10b
Com ultrassom	47,79a	55,14 ^a	26,49b
C^*			
CV (%) = 2,68			
Com agitação	91,59Aa	77,03Ab	60,75Ac
Com ultrassom	83,45Ba	50,32Bc	62,88Ab
h°			
CV (%) = 4,18			
Com agitação	41,92Aa	31,02Ab	42,46Ba
Com ultrassom	27,03Bb	12,26Bc	43,18Ba
Cor Reconstituída			
Com agitação			
Com ultrassom			

Média; n=3. Os valores médios com letras minúsculas comuns na mesma linha e maiúsculas comuns na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey para variável analisada. CV = coeficiente de variação.

Fonte: Da autora (2022).

Em relação ao parâmetro L^* foram encontrados valores baixos (TABELA 6), o que indica amostras escuras e não houve diferença significativa entre uso ou não de ultrassom. Para agitação, não houve diferença significativa entre as cascas *in natura* e pré-tratadas. Para ultrassom, casca seca diferiu das demais com valor menor, indicando amostra mais escura.

Quanto à intensidade de cor (C^*), que indica a intensidade do composto mais presente (MINOLTA, 2007), o tratamento de casca *in natura* com agitação apresentou maior valor, mostrando uma cor mais intensa. Tanto para agitação quanto para ultrassom, casca *in natura* apresentou maior valor. Para cascas *in natura* e congeladas, o uso de ultrassom resultou em extratos menos intensos; para casca seca, não houve diferença significativa entre o uso de ultrassom e agitação. Em relação ao ângulo de tonalidade (h°), os extratos dos tratamentos de

secagem não apresentaram diferenças significativas entre si quanto ao uso de ultrassom e agitação. Já para cascas *in natura* e congelada, o uso de agitação resultou em maiores ângulos. Cascas congeladas apresentaram menores ângulos, tanto para agitação quanto para ultrassom.

Ao avaliar os três parâmetros, L^* , C^* e h° , de forma individual não é possível visualizar as diferenças entre as amostras, porém é possível fazer uma relação entre esses parâmetros e reconstituir a cor que pode ser apresentada de uma forma mais didática e visível. Sendo assim, é possível notar que os tratamentos com ultrassom para casca *in natura* e congelada apresentaram cores menos intensas e com menor tonalidade, como citado anteriormente.

Tabela 7 - Resultados obtidos de cor para os parâmetros L^* , C^* e h° e reconstituição da cor para resíduos da casca de jabuticaba na primeira extração.

Pré-Tratamento	<i>In natura</i>	Congelamento	Secagem
L^* CV (%) = 6,14			
Com agitação	19,27Ac	25,16Ab	33,40Aa
Com ultrassom	17,78Ac	22,61Ab	32,66Aa
C^* CV (%) = 12,55			
Com agitação	22,33Aa	6,78Ac	13,42Ab
Com ultrassom	14,82Ba	2,20Bb	13,52Aa
h° CV (%) = 17,59			
Com agitação	14,80ab	11,78b	19,84a
Com ultrassom	10,20b	13,78ab	17,36a
Cor Reconstituída			
Com agitação			
Com ultrassom			

Média; n=3. Os valores médios com letras minúsculas comuns na mesma linha e maiúsculas comuns na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey para variável analisada. CV = coeficiente de variação.

Fonte: Da autora (2022).

Dos dados da análise de cor dos resíduos (TABELA 7) observa-se que para L^* os tratamentos com casca seca apresentaram valores mais altos apontando cores mais claras, seguidos de cascas congeladas e *in natura*. Em relação ao uso ou não de ultrassom, não foi encontrada diferença significativa para cada pré-tratamento.

Quanto aos valores de C^* dos resíduos, foi relatada diferença significativa entre as amostras de cascas *in natura* e congeladas quanto ao uso de ultrassom ou agitação, e o uso de

ultrassom resultou em resíduos menos intensos. Para casca seca, não houve diferença significativa entre o uso de ultrassom e agitação, e o mesmo comportamento foi visto para os extratos. O tratamento de casca *in natura* com agitação apresentou maior valor de C*, mostrando uma cor mais intensa. Em relação ao ângulo de tonalidade (h°), não houve diferença significativa entre uso ou não de ultrassom. Os maiores ângulos foram encontrados para secagem.

Através da relação feita entre os três parâmetros para obtenção de uma cor visível para o resíduo da primeira extração, é possível perceber que os tratamentos de casca *in natura* apresentaram cor mais intensa e escura. Já os tratamentos com secagem apresentaram cores menos intensas, seguindo o mesmo padrão encontrado nos extratos e indicando uma possível degradação dos compostos presentes inicialmente na casca de jabuticaba.

Comparando os resultados de extratos e resíduos (TABELAS 6 e 7), para a saturação (C*), os resultados foram bastante condizentes com o que se vê a olho nu, ou seja, os extratos apresentaram valores superiores aos resíduos, uma vez que o extrato é o líquido límpido filtrado da extração e o resíduo é a torta retida no filtro.

A Tabela 8 apresenta os resultados para o parâmetro a* encontrados no extrato e no resíduo.

Tabela 8 - Resultados obtidos de cor para a* de extratos e resíduos.

Pré-Tratamento	<i>In natura</i>	Congelamento	Secagem
Extrato CV (%) = 2,68			
Com agitação	68,15Aa	34,00Bc	44,77Ab
Com ultrassom	44,26Ba	39,16Ab	45,81Aa
Resíduo CV (%) = 12,16			
Com agitação	21,58Aa	6,60Ac	12,62Ab
Com ultrassom	14,58Ba	2,18Bb	12,88Aa

Média; n=3. Os valores médios com letras minúsculas comuns na mesma linha e maiúsculas comuns na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey para variável analisada. CV = coeficiente de variação.

Fonte: Da autora (2022).

A coloração vermelha indica a presença de pigmentos desse espectro, no caso da casca de jabuticaba as antocianinas. Neste estudo era desejado encontrar valores altos no extrato e proporcionalmente mais baixos no resíduo, uma vez que, durante a extração, os pigmentos presentes na casca foram extraídos e se encontram no extrato, e isso ocorreu para os tratamentos

com casca *in natura* e casca seca. O valor de a^* seguiu a ordem crescente: congelamento, secagem e *in natura*, para agitação, tanto no extrato quanto no resíduo. Já para uso de ultrassom, cascas *in natura* e seca não diferenciaram entre si, seguidas de casca congelada, sendo que esse comportamento ocorreu para extrato e resíduo.

Ainda é possível apontar uma correlação entre o parâmetro a^* do extrato e o teor de antocianinas totais (AT). No tratamento de casca *in natura* com agitação, o teor de AT foi o mais alto, assim como foram encontrados maiores teores de AT nesse mesmo tratamento (TABELA 3).

4 CONCLUSÃO

A extração sequencial de antocianinas e pectina da casca de jabuticaba *in natura* é uma opção viável, uma vez que a extração da pectina teve um rendimento de 94,8% em relação à fibra bruta, e será realizada de um resíduo que comumente seria descartado. O uso da casca de jabuticaba *in natura* tem a vantagem da diminuição dos custos das operações unitárias e do tempo de processamento. Quando se compara a casca *in natura* sob agitação e sob ultrassom, nota-se que o tratamento com ultrassom para CFT, AT, atividade antioxidante por DPPH e rendimento de pectina foi ineficaz, não se justificando a adição dessa etapa no processo. Quanto ao grau de esterificação da pectina, apenas o tratamento de casca *in natura* com ultrassom apresentou DE acima de 75%. Os pré-tratamentos mais indicados para extração de antocianinas são os que utilizaram agitação. Já em relação à extração sequencial da pectina do resíduo da primeira extração foi relatado efeito do pré-tratamento das cascas para agitação, sendo casca *in natura* a melhor forma de obtenção da pectina. Comparando os pré-tratamentos com uso de ultrassom, apenas para casca seca houve efeito significativo, com menor rendimento de pectina. Portanto, para a extração sequencial de AT e pectina, o melhor tratamento foi de casca *in natura* com agitação.

REFERÊNCIAS

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of analysis of AOAC International**. 18th ed. Washington: AOAC, 2016.

AVILA, L. B. *et al.* Recovery of bioactive compounds from jaboticaba peels and application into zein ultrafine fibers produced by electrospinning. **Polymers**, [Basel], v. 12, n. 12, p. 2916, Dec. 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33291430/>. Acesso em: 15 set. 2021.

BECKMAM, K. R. L. **Caracterização físico-química e extração de pectina da farinha da casca de banana verde tipo Cavendish (Musa AAA)**. 2019. 44 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2019.

BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de geleificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 38-44, jul./set. 1999. Disponível em: <https://revistapolimeros.org.br/article/doi/10.1590/S0104-14281999000300008>. Acesso em: 17 maio 2021.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT-Food Science and Technology**, [Amsterdam], v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643895800085>. Acesso em: 01 abr. 2021.

BRITO, L. L. R. *et al.* Extração de compostos fenólicos e de antocianinas da casca de Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) utilizando acetonitrila em processo assistido por ultrassom. In: SEMANA DE PESQUISA DA UNIVERSIDADE TIRADENTES, 18., 2016, Tiradentes. **Anais eletrônicos [...]**. Tiradentes: Instituto de Tecnologia e Pesquisa, 2016. Disponível em: <https://eventos.set.edu.br/sempesq/article/view/4065>. Acesso em: 05 nov. 2021.

CANTERI, M. H. G. *et al.* Pectina: da matéria prima ao produto final. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 149-157, abr. 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/xFQbJ6HR3QrCpL6dT9PbVrz/?lang=pt>. Acesso em: 17 ago. 2021.

CAVALCANTI, R. N. **Extração de antocianinas de resíduo de jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) utilizando líquido pressurizado e fluido supercrítico: caracterização química, avaliação econômica e modelagem matemática**. 2013. 197 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

CHAN, S.-Y.; CHOO, W.-S. Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 141, n. 4, p. 3752-3758, Dec. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814613008741>. Acesso em: 19 jan. 2021.

FEIDEN, T. **Extração assistida por ultrassom de antocianinas da casca de jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*)**. 2020. 41 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2020.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acribia, 2000. 1258 p.

FERREIRA, S. P. L. **Aproveitamento da casca de jaboticaba para o enriquecimento nutricional de pães de forma integrais**. 2017. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.

GENNADIOS, A. *et al.* Mechanical and barrier properties of egg albumen films. **Journal of Food Science**, [Malden], v. 61, n. 3, p. 585-589, May 1996. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.1996.tb13164.x>. Acesso em: 14 abr. 2021.

HOSSEINI, S. S.; KHODAIYAN, F.; YARMAND, M. S. Aqueous extraction of pectin from sour orange peel and its preliminary physicochemical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [Amsterdam], v. 82, p. 920–926, Jan. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813015301008>. Acesso em: 13 maio 2021.

INADA, K. O. P. *et al.* Screening of the chemical composition and occurring antioxidants in jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) and jussara (*Euterpe edulis*) fruits and their fractions. **Journal of Functional Foods**, [Amsterdam], v. 17, p. 422-433, Aug. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1756464615002868>. Acesso em: 19 ago. 2021.

JAFARI, F. *et al.* Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 157, p. 1315-1322, Feb. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861716312784>. Acesso em: 14 abr. 2021.

KOUBALA, B. B. *et al.* Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels. **Food Hydrocolloids**, [Oxford], v. 22, n. 7, p. 1345–1351, Oct. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X07001968>. Acesso em: 14 abr. 2021.

LIMA, A. de J. B. *et al.* Caracterização química do fruto jaboticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e suas frações. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caracas, v. 58, n. 4, p. 416-421, dic. 2008. Disponível em: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-06222008000400015. Acesso em: 17 fev. 2021.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. da. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 24, n. 1, p. 59-82, jan./jun. 2006. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/alimentos/article/view/5294>. Acesso em: 21 fev. 2021.

MAREČEK, V. *et al.* ABTS and DPPH methods as a tool for studying antioxidant capacity of spring barley and malt. **Journal of Cereal Science**, [London], v. 73, p. 40–45, Jan. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0733521016301886>. Acesso em: 02 abr. 2021.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 251-256, abr. 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/gTBJfM66ZcYw9LjnhRwqzPy/?lang=pt>. Acesso em: 15 jul. 2022.

McCREADY, R. M.; McCOMB, E. A. Extractions and determination of total pectin materials in fruits. **Analytical Chemistry**, [Washington], v. 24, n. 12, p. 1986-1988, Dec. 1952. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac60072a033>. Acesso em: 14 abr. 2021.

MEREGALLI, M. M. **Estudo comparativo de diferentes métodos de extração de compostos bioativos da casca do araçá-vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine)**. 2017. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2017.

MINOLTA. **Precise color communication: color control from perception to Instrumentation**. Japan: Minolta Co. Ltd., 2007.

MIRANDA, B. M. **Extração de bioativos da casca de jaboticaba: pectina e antocianinas**. 2019. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

NEVES, L. S. da S.; SANTOS, R. P. dos. **Extração de antocianinas da casca de jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* Berg.) assistida por ultrassom**. 2019. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Inhumas, 2019.

PALUDO, M. C. **Estudo da capacidade antioxidante (*in vitro*), quantificação das antocianinas e compostos fenólicos totais da jaboticaba sabará *Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg e sua geléia**. 2013. 151 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

RANGANNA, S. **Manual of analysis of fruit and vegetable products**. New Delhi: Tata McGraw Hill Publishing Company Ltd, 1977.

RESENDE, L. M.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Characterization of jaboticaba (*Plinia cauliflora*) peel flours and prediction of compounds by FTIR analysis. **LWT–Food Science and Technology**, [Amsterdam], v. 133, p. 110135, Nov. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643820311245>. Acesso em: 17 abr. 2022.

REZENDE, L. C. de. **Avaliação da atividade antioxidante e composição química de seis frutas tropicais consumidas na Bahia**. 2010. 118 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

SANTOS, D. T.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. Extraction of antioxidant compounds from Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins: Yield, composition and economical evaluation. **Journal of Food Engineering**, [Oxford], v. 101, n. 1, p. 23-31, Nov. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877410002852>. Acesso em: 14 abr. 2021.

SILVA, J.A. Tópicos da tecnologia de alimentos. São Paulo: Varela, 227p. 2000.

VORAGEN, A. G. J. *et al.* Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemistry**, [New York], v. 20, p. 263-275, Mar. 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11224-009-9442-z>. Acesso em: 09 fev. 2021.

WATERHOUSE, A. L. Polyphenolics: Determination of total phenolics. *In*: WROLSTAD, R. E. (ed.). **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

ARTIGO 2 – Otimização da extração sequencial de compostos fenólicos e pectina da casca de jabuticaba (*Plinia cauliflora*)

RESUMO

A jabuticaba (*Plinia cauliflora*) é um fruto muito apreciado e de importância nutricional encontrado principalmente no centro-sul do Brasil. Sua casca possui compostos bioativos de interesse comercial justificando o estudo de alternativas para a extração desses bioativos. Das substâncias de interesse encontradas na casca da jabuticaba, têm-se compostos fenólicos, com predominância de antocianinas, e pectina, que são extraídas de forma isolada. Este estudo teve como objetivo otimizar a extração de compostos fenólicos e antocianinas e estudar o efeito na extração sequencial da pectina do resíduo. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi usado para estudar o efeito da fração mássica do etanol (X_1) e do ácido clorídrico (X_2) numa solução aquosa na extração de compostos bioativos, analisando na fase extrato as variáveis dependentes: teor de antocianinas totais, conteúdo fenólico total e atividade antioxidante por ABTS e FRAP. A extração dos compostos fenólicos e antocianinas foi realizada numa incubadora com agitação (180 rpm), temperatura de extração de 25 ± 1 °C, relação massa de amostra/massa da solução (1:10) e tempo de extração (2 horas). A fase extrato foi separada do resíduo por centrifugação (3500 rpm por 10 minutos) e caracterizada. Do resíduo foi extraída a pectina (extração ácida: 3,5% de ácido cítrico a 97 °C, por 95 minutos; precipitação: álcool etílico 95% e 70%) e avaliado o efeito da extração prévia no rendimento e grau de esterificação da pectina. Foram avaliadas ainda, através da metodologia de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), as pectinas com maior e menor rendimento e maior e menor grau de esterificação. Frações mássicas de etanol próximas a 50% e o uso de ácido em pequenas quantidades oferecem extratos com maior teor de compostos fenólicos e antocianinas. Foram obtidas maiores atividades antioxidantes e maiores rendimentos de pectina em baixas concentrações de ácido na solução aquosa. Este estudo se mostrou promissor, uma vez que, durante a extração de antocianinas, não houve degradação da pectina, o que permitiu sua extração sequencial. A avaliação do espectro de FTIR confirma que o polímero extraído do resíduo é pectina.

Palavras-chave: Extração sequencial. Pectina. Planejamento fatorial. Compostos bioativos. Resíduos.

ABSTRACT

Jabuticaba (*Plinia cauliflora*) is a much appreciated fruit of nutritional importance found mainly in south-central Brazil. Its bark has bioactive compounds of commercial interest justifying the study of alternatives for the extraction of these bioactives. Of the substances of interest found in jabuticaba bark, there are phenolic compounds, predominantly anthocyanins, and pectin, which are extracted in isolation. This study aimed to optimize the extraction of phenolic compounds and anthocyanins and to study the effect on the sequential extraction of pectin from the residue. Central Composite Rotational Design (DCCR) was used to study the effect of the mass fraction of ethanol (X1) and hydrochloric acid (X2) in an aqueous solution in the extraction of bioactive compounds, analyzing in the extract phase the dependent variables: content of total anthocyanins, total phenolic content and antioxidant activity by ABTS and FRAP. The extraction of phenolic compounds and anthocyanins was performed in an incubator with agitation (180 rpm), extraction temperature of 25 ± 1 °C, sample mass/solution mass ratio (1:10) and extraction time (2 hours). The extract phase was separated from the residue by centrifugation (3500 rpm for 10 minutes) and characterized. Pectin was extracted from the residue (acid extraction: 3.5% citric acid at 97 °C for 95 minutes; precipitation: 95% and 70% ethyl alcohol) and the effect of the previous extraction on the yield and degree of esterification of the pectin. The pectins with higher and lower yields and higher and lower degrees of esterification were also evaluated using the Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) methodology. Mass fractions of ethanol close to 50% and the use of acid in small amounts provide extracts with a higher content of phenolic compounds and anthocyanins. Higher antioxidant activities and higher pectin yields were obtained at low acid concentrations in the aqueous solution. This study was promising, since, during the extraction of anthocyanins, there was no degradation of pectin, which allowed its sequential extraction. Evaluation of the FTIR spectrum confirms that the polymer extracted from the residue is pectin.

Keywords: Sequential extraction. Pectin. Factorial design. Bioactive compounds. Residues.

1 INTRODUÇÃO

As jabuticabas (*Plinia cauliflora*) são muitas vezes utilizadas para a produção de sucos, vinhos, licores, vinagre, geleias e compotas de frutas (ASCHERI; ASCHERI; CARVALHO, 2006; DONADO-PESTANA *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2019; SANTOS; VEGGI; MEIRELES, 2010; SATO; CUNHA, 2009). É um fruto tropical de grande valor nutricional, possuindo alto teor de carboidratos, fibras, vitaminas e flavonoides. Uma vez que a maior parte dos compostos bioativos da jabuticaba encontra-se em sua casca (LIMA *et al.*, 2008; MORALES *et al.*, 2016; NERI-NUMA *et al.*, 2018), deve-se buscar tecnologias sustentáveis ambientalmente na extração desses bioativos.

Dentre os compostos bioativos, têm-se destacado as antocianinas, que são pigmentos naturais da classe dos flavonoides e são responsáveis pela coloração que varia entre vermelho, laranja, púrpura e azul (MIRANDA, 2019; TARONE *et al.*, 2021; VALLS *et al.*, 2009). Possuem atividade antioxidante, que desempenha um papel fundamental na prevenção de doenças cardiovasculares, neurológicas, câncer e diabetes (TENG *et al.*, 2017), sendo de grande interesse pela indústria farmacêutica a obtenção de um extrato rico em antocianinas.

Na obtenção das antocianinas, a extração é uma das etapas mais importantes na recuperação desses pigmentos a partir de vegetais, sendo que diversos métodos de extração são utilizados, pois não existe um método padrão na literatura (FONTANA; ANTONIOLLI; BOTTINI, 2013). Os processos mais utilizados para recuperação de compostos fenólicos envolvem o uso de tecnologias de alto investimento e elevado custo de processamento, como técnicas de alta pressão e extração de líquido pressurizado (SANTANA; SANTOS; MEIRELES, 2019; TABARAKI; HEIDARIZADI; BENVIDI, 2012), que são realizadas em escalas laboratoriais. Com isso, têm sido crescente os estudos que minimizam os custos operacionais e sejam substitutos em potencial para extração de compostos bioativos (KUHN *et al.*, 2021; MIRANDA, 2019; TARONE *et al.*, 2021).

A substituição de solventes comumente utilizados na extração de compostos fenólicos, como metanol, por solventes verdes, e ainda sua mistura em soluções aquosas, tem sido promissora, garantindo uma melhor extração e menor impacto ambiental (MEREGALLI, 2017; PALUDO *et al.*, 2019; SOUZA, 2015). O uso desses solventes e sua combinação com outros fatores, como tempo e temperatura, pode facilitar a transferência de massa e melhorar a extração de compostos de interesse. Entretanto, o aumento da temperatura pode trazer riscos de degradação de compostos termolábeis pela ação do calor e possíveis reações com o material, prejudicando assim os rendimentos da extração (BARBA *et al.*, 2016). Meregalli (2017) avaliou

a cinética de secagem de casca de araçá-vermelho e notou que o processamento térmico, mesmo em temperatura abaixo de 40 °C, provoca degradação das antocianinas (84% de degradação em cascas secas comparadas à casca *in natura*). Takikawa (2014), Brito *et al.* (2016), Feiden (2020) e Marsiglia *et al.* (2021) também relataram que temperaturas acima de 40 °C podem diminuir significativamente o teor de antocianinas pela sua degradação térmica.

Devido à sua polaridade, as antocianinas fornecem melhores resultados em sua extração em etanol em meio acidificado. A escolha do ácido também deve ser avaliada, uma vez que a acidificação do solvente tem por objetivo a desnaturação das membranas celulares, favorecendo o processo de extração (MEREGALLI, 2017; NEVES; SANTOS, 2019; ROCKENBACH *et al.*, 2008). O solvente acidificado também evita a degradação e a oxidação das antocianinas por meio da estabilização do cátion flavínio (GRIGORAS *et al.*, 2012; SANTOS; VEGGI; MEIRELES, 2010).

Na casca de jabuticaba encontram-se teores de pectina na faixa de 4,5 a 8,31% em base seca (bs) (MORENO, 2010; SANTIAGO *et al.*, 2021), que é um polissacarídeo com propriedades tecnológicas como agentes espessantes, emulsificantes e gelificantes, que contribuem de forma geral para a qualidade da textura de produtos feitos com sua adição (MORRIS *et al.*, 2013). As fontes mais usuais para a extração de pectina comercial são cascas de cítricos (rendimentos de 15 a 20% - bs) e o bagaço de maçã (rendimentos de 20 a 35% - bs) (BECKMAM, 2019; THAKUR; SINGH; HANDA, 1997), entretanto, as pectinas extraídas apresentam características diferentes (grau de esterificação, tamanho das partículas, conteúdo de açúcares, teor de cinzas e outros) e têm consequentemente propriedades funcionais diferentes, o que justifica o estudo de fontes alternativas de extração (MUNHOZ; SANJINEZ-ARGANDOÑA; SOARES-JÚNIOR, 2010).

A extração da pectina pode ser realizada por meio aquoso ácido, básico, ou com agentes quelantes ou por ação de enzimas. A escolha do método e a definição dos parâmetros, como temperatura, pH e tempo, influenciam diretamente no rendimento de extração e nas propriedades da pectina extraída (JOYE; LUZIO, 2000; LIEW; CHIN; YUSOF, 2014; PEREIRA *et al.*, 2016; YANG; YU; MA, 2019). Na extração em presença de ácidos, geralmente as temperaturas aplicadas ficam em torno de 70 e 100 °C por tempo suficiente para remover uma determinada quantidade de pectina sem que haja perdas em sua natureza química (GANCZ; ALEXANDER; CORREDIG, 2006; MESBAHI; JAMALIAN; FARAHNAKY, 2005).

Antocianinas e pectinas são tradicionalmente extraídas de forma isolada, uma vez que, nas condições utilizadas na extração de pectina, as antocianinas são degradadas, enquanto na

extração de antocianinas o resíduo insolúvel é descartado (BANERJEE *et al.*, 2016; JOSHI; PREEMA DEVI, 2014; NOUR *et al.*, 2013). A extração simultânea desses dois compostos tem limitações significativas devido às diferenças nas condições ideais de extração, especialmente temperatura e tempo.

Processos anteriores à extração, como secagem e congelamento, podem alterar a configuração celular do alimento, facilitando ou dificultando a extração. Segundo Bueno *et al.* (2022, No prelo), o uso da casca de jabuticaba *in natura* apresentou resultados semelhantes aos de casca após secagem para extração de antocianinas e maior rendimento de extração sequencial de pectina do resíduo *in natura*. Meregalli (2017), por sua vez, encontrou valores superiores na extração de antocianinas de casca de jabuticaba *in natura*, quando comparadas com cascas secas, justificando o uso de casca de jabuticaba sem pré-tratamentos, ou seja, *in natura* para extração de antocianinas.

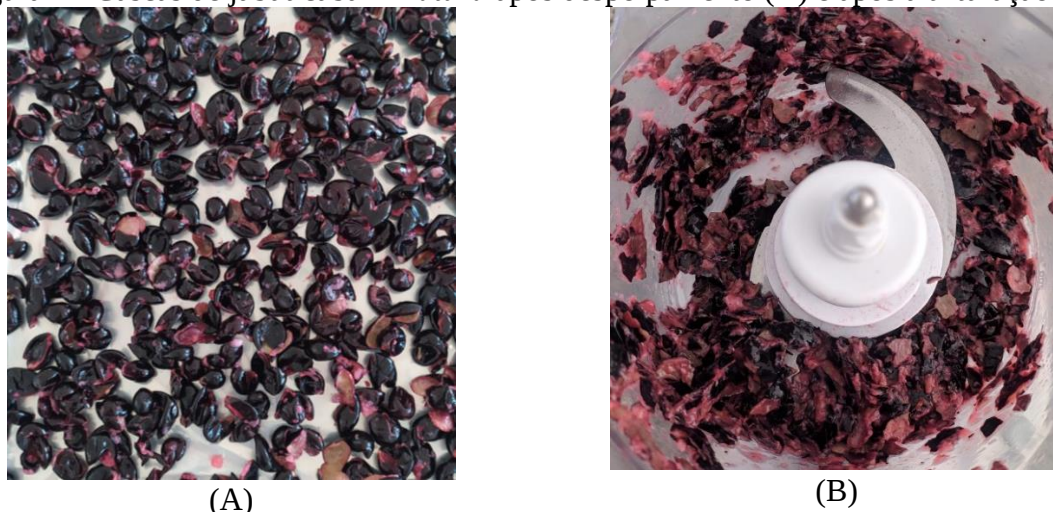
O objetivo deste trabalho foi otimizar a extração de compostos fenólicos e antocianinas da casca de jabuticaba utilizando planejamento experimental fatorial composto central rotacional com as variáveis independentes frações mássicas do etanol e do ácido clorídrico em solução aquosa, e avaliar o efeito na extração sequencial da pectina do resíduo. Foram avaliados o conteúdo fenólico total, antocianinas totais e a atividade antioxidante dos extratos e, também, o rendimento de pectina e o seu grau de esterificação (metoxilação).

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado nos laboratórios do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) da Universidade Federal de Lavras (UFLA). As jabuticabas da variedade Sabará foram adquiridas na Feira de Produtores Rurais de Lavras, na época da safra, de agosto a outubro de 2021.

Os frutos maduros foram selecionados quanto a defeitos e pragas, foram lavados com água corrente e higienizados em solução de hipoclorito de sódio (100 mg/L durante 10 minutos). Em seguida foram lavados em água destilada e drenados por 10 minutos. Após o despulpamento manual (FIGURA 1A), as cascas *in natura* foram trituradas em multiprocessador (Master Duo RI7638, Walita) por 30 segundos (FIGURA 1B) e encaminhadas, imediatamente, para as respectivas extrações e análises.

Figura 1 - Cascas de jabuticaba *in natura* após despulpamento (A) e após a trituração (B).



Fonte: Da autora (2022).

As análises para caracterização da casca foram realizadas e os resultados expressos em média $\pm$ desvio padrão. As determinações analíticas do teor de lipídeos, proteínas, cinzas e fibras alimentares, obtidas em base seca, foram realizadas de acordo com a metodologia oficial da AOAC (2016). A fração de carboidratos disponíveis ou totais foi determinada pelo método da diferença (100 - %umidade - %lipídios - %proteína - % fibra - % cinza) (FAO, 2003). Também foram determinadas ainda pectina total e solúvel (McCREADY; McCOMB, 1952).

2.1 Otimização da extração sequencial de compostos fenólicos e antocianinas e da pectina do resíduo

2.1.1 Delineamento experimental

O experimento foi realizado a partir de um planejamento composto central rotacional – DCCR 2^2 (níveis +1 e -1), dois pontos axiais (níveis $-\alpha$ e $+\alpha$) e três pontos centrais (nível zero), em que foram avaliados os efeitos da fração mássica de etanol (X_1) e fração mássica do ácido clorídrico (X_2) na solução aquosa na extração dos compostos de interesse e efeito na extração sequencial da pectina.

As variáveis fixas de extração foram temperatura de extração ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), relação massa de amostra/massa de solvente (1:10) e tempo de extração (2 horas), seguindo a metodologia de Bueno *et al.* (2022, no prelo). Os níveis das variáveis independentes codificados e reais estão citados na Tabela 1.

As variáveis dependentes (respostas) foram o teor de antocianinas totais, conteúdo fenólico total, atividade antioxidante do extrato da primeira extração, e teor de pectina e seu grau de esterificação obtidos da extração sequencial do resíduo.

Tabela 1 - Variáveis independentes do DCCR, com valores codificados e reais.

Variável codificada	-1,4142	-1	0	1	1,4142
X_1	21,716	30	50	70	78,284
X_2	0,2929	0,5	1	1,5	1,7071

X_1 = fração mássica do etanol em solução aquosa; X_2 = fração mássica do ácido na solução aquosa.

Fonte: Da autora (2022).

O *software Statistica 10.0* (STATISTICA ANALYSIS, 2010) foi utilizado para a análise estatística dos resultados.

2.1.2 Extração sequencial de compostos fenólicos e antocianinas da casca de jabuticaba e da pectina do resíduo

A amostra da casca de jabuticaba *in natura* usada na extração (5 g), previamente triturada, foi pesada em balança analítica (precisão de 0,001 gramas) e adicionada a 50 mL de solução aquosa etanólica acidificada com ácido clorídrico, segundo o delineamento experimental. Em seguida foi acondicionada em Erlenmeyer, fechada com tampa de silicone e

levada para a extração. A extração ocorreu numa incubadora (Marconi MA830/A), durante 2 horas e à temperatura de 25 ± 1 °C, sob agitação de 180 rpm. Transcorrido o tempo, a amostra foi centrifugada a 3500 rpm por 10 minutos sob refrigeração. Os extratos foram separados e armazenados em frascos de vidro âmbar em refrigerador (Brastemp GE FrostFree, 4 °C) para posterior quantificação de antocianinas, conteúdo fenólico total e atividade antioxidante. Os resíduos da extração foram deixados em capela para evaporação do solvente residual, por 24 horas, e em seguida foram encaminhados para extração e quantificação de pectina e determinação do grau de esterificação.

2.1.3 Quantificação das antocianinas

O teor de antocianinas totais foi determinado pelo método diferencial de pH proposto por Feiden (2020). O método baseia-se na transformação estrutural da antocianina como uma função do pH medido em pHmetro (TECNAL, Tec 3MP) em duas soluções tampão: cloreto de potássio em pH 1,0 (0,025 M) e acetato de sódio em pH 4,5 (0,4 M).

De acordo com o método, a diferença em absorbância das soluções de pH 1,0 e 4,5 é diretamente proporcional à concentração de AT. Em um tubo de ensaio de 10 mL foram adicionados 1,5 mL do extrato e 2,5 mL de tampão em pH 1, em outro tubo foram adicionados 1,5 mL do extrato e 2,5 mL do tampão em pH 4,5. Os tubos foram deixados no escuro por 30 minutos e em seguida foram lidas as absorbâncias das amostras nos comprimentos de 510 nm e 700 nm. Foi necessário realizar uma diluição de 1:10 com água destilada para o valor da absorbância ficar na faixa desejada.

A concentração de antocianinas totais (AT) foi expressa como mg de antocianinas totais em equivalentes de cianidina-3-glicosídeo por 100 g de casca seca, conforme apresentado na Equação 1. As determinações foram realizadas utilizando um espectrofotômetro (UV1600 Pró-análise).

$$AT = \frac{\left(\frac{[(A_{520} - A_{700})_{pH_{1,0}} - (A_{520} - A_{700})_{pH_{4,5}}] * M * DF * 1000}{\epsilon * L} \right)}{(100 - \text{umidade})} * 100 \quad (1)$$

Em que: M é a massa molar da cianidina-3-glucosídeo (449,2 g/mol), DF é o fator de diluição da amostra (1:10), ϵ é o coeficiente de extinção molar da cianidina-3-glicosídeo (26900 L/(mol.cm)), 1000 representa a conversão de g para mg, L é caminho óptico da cubeta (1 cm)

e umidade corresponde à umidade da casca necessária para realizar a conversão de base úmida para base seca.

2.1.4 Determinação do conteúdo fenólico total (CFT)

O conteúdo fenólico total foi determinado de acordo com o método adaptado de Folin-Ciocalteu (WATERHOUSE, 2002). Foi necessário realizar diluição dos extratos de 1:10 com água destilada para o valor da absorbância ficar na faixa desejada. 0,5 mL dos extratos diluídos foi misturado com 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10%) e 2 mL de solução de carbonato de sódio (4%). A mistura foi agitada e mantida a 25 °C durante 2 horas, no escuro.

A absorbância foi medida em espectrofotômetro com comprimento de onda a 750 nm, e para construção da curva de calibração foram utilizadas soluções aquosas de ácido gálico (0,025 - 0,275 mg. L⁻¹). Foi realizada a conversão para base seca através da umidade da casca. Os resultados foram expressos em equivalente de ácido gálico (EAG)/de amostra seca.

2.1.5 Determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS

A determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS•+ foi adaptada de Mareček *et al.* (2017). O método é baseado na capacidade de diferentes componentes extraídos da amostra de eliminar o ABTS•+ em comparação com um antioxidante padrão (Trolox) em uma curva de calibração. Uma solução de ABTS•+ foi preparada usando a mistura de reação de 5 mL de solução aquosa de ABTS (sal de diamônio 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico)) na concentração de 7 mM e 88 µL de 140 mM K₂S₂O₈. A solução de trabalho final de ABTS•+ foi obtida após 16 horas à temperatura ambiente no escuro. Essa solução foi então diluída com etanol absoluto para atingir a absorbância de 0,70 ± 0,05 a 734 nm. Foram preparadas quatro diluições aquosas diferentes da amostra do extrato. A fim de medir por espectrofotometria a atividade antioxidante das amostras, uma alíquota de 3 mL da solução radical e 30 µL de cada amostra foi misturada.

A curva de calibração foi construída usando 30 µL da solução Trolox nas concentrações de 100, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 µmol diluídos em etanol, cada um adicionado a 3 mL de ABTS•+ (6 minutos no escuro). A absorbância foi lida a 734 nm após 6 minutos usando um espectrofotômetro UV-Vis. A partir das diferentes diluições dos extratos, obteve-se uma regressão traçando a absorbância no eixo y e a diluição (mg/L) no eixo x. Para o cálculo da atividade antioxidante, a absorbância equivalente a 1.000 µmol do padrão Trolox (obtida da

equação de regressão da curva padrão) foi substituída na equação de regressão obtida para cada amostra. O valor da absorbância obtido corresponde à diluição da amostra (mg/L) equivalente a 1.000 μmol Trolox. O valor foi expresso em base seca, utilizando a umidade da casca. Os resultados foram expressos em micromoles de Trolox por grama de amostra em bs (μmol Trolox/g).

2.1.6 Determinação da atividade antioxidante pelo método FRAP

Para análise de atividade antioxidante pelo método FRAP foi utilizada a metodologia descrita por de Benzie e Strain (1996), com adaptações. Foram misturados 2,5 mL de uma solução de TPTZ 10 mM em HCl 40 mM, 2,5 mL de FeCl_3 20 mM e 25 mL de tampão acetato 0,1 M (pH 3,6) para obtenção de solução FRAP. Quatro diluições diferentes do extrato foram preparadas. Uma alíquota de 100 μL do extrato, de cada diluição, 300 μL de água destilada e 3 mL de reagente FRAP foram transferidos para um tubo de ensaio. As soluções obtidas foram homogeneizadas e incubadas a 37 °C/30 minutos.

A absorbância foi medida a 594 nm utilizando como branco o reagente FRAP. A curva de calibração foi preparada usando soluções aquosas de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações de 250, 500, 1000, 1500 a 2000 μmol . Os volumes das soluções para preparo do FRAP foram os mesmos citados no parágrafo anterior. A partir das quatro diferentes diluições dos extratos, obteve-se uma regressão traçando a absorbância (nm) no eixo y e a diluição (mg de casca/L) no eixo x. Para o cálculo da atividade antioxidante, a absorbância equivalente a 1.000 μmol do padrão (obtida da equação de regressão da curva padrão) foi substituída na equação de regressão obtida para cada amostra. O valor obtido corresponde à diluição da amostra (mg/L) equivalente a 1.000 μmol de sulfato ferroso. Foi realizada a conversão para base seca através da umidade da casca. O resultado foi dado em micromoles de sulfato ferroso por grama de amostra em base seca (μmol Sulfato ferroso/g).

2.1.7 Extração e quantificação da pectina

Após a evaporação do solvente residual do resíduo da casca de jabuticaba da extração de compostos fenólicos e antocianinas em capela, por 24 horas, foi extraída a pectina de acordo com a metodologia de Ranganna (1997). O solvente utilizado para a extração de pectina foi uma solução aquosa de ácido cítrico 1%. As amostras do resíduo da casca (4 g) foram misturadas em 200 mL de água destilada e adicionado o ácido (3,5% da massa da amostra do

resíduo da casca). As extrações foram realizadas à temperatura constante (97 °C) durante 95 minutos. Após extração ácida, as amostras foram resfriadas a 4 °C por duas horas, filtradas em tecido de poliéster, sendo descartado o sobrenadante. Ao filtrado, contendo pectina, foi adicionado álcool etílico (95%) na proporção 1:2 (uma parte de solução de pectina e duas partes de álcool). Após 1 hora foi realizada a separação da pectina na forma de precipitado, sendo separada por filtração. A pectina obtida foi lavada duas vezes com etanol a 95% e 70% e seca em estufa de secagem a 55 °C até peso constante. O rendimento de pectina foi obtido a partir da quantidade inicial da casca de jabuticaba utilizada em base seca (Equação 2).

$$Rendimento (\%) = \frac{Massa\ de\ pectina\ extraída}{Massa\ de\ amostra\ inicial} * 100 \quad (2)$$

Em que: Massa de Pectina extraída = massa de pectina obtida após extração e secagem em gramas; e Massa amostra inicial = massa da amostra inicial em base seca.

2.1.8 Determinação do grau de esterificação (DE) da pectina

O grau de esterificação da pectina extraída foi determinado pelo método de titulação descrita por Jafari *et al.* (2017), com pequenas modificações. Uma amostra de pectina (100 mg) foi suspensa em 2 mL de etanol e 20 mL de água destilada. Essa suspensão foi mantida em 40 °C sob agitação e, em seguida, titulada com solução de NaOH 0,1 N (primeiro título, V_1) até pH 8,5, medido em um pHmetro. Em seguida, 10 mL de solução de NaOH 0,1 N foram adicionados e o sistema foi agitado por 30 minutos a 40 °C, antes de adicionar 10 mL de solução de HCl 0,1 N e agitar por 30 minutos a 40 °C novamente.

A solução resultante foi titulada com solução de NaOH 0,1 N até pH 8,5 (segundo título, V_2). O grau de esterificação da pectina foi determinado conforme descrito na Equação 3 (HOSSEINI; KHODAIYAN; YARMAND, 2016):

$$DE (\%) = \frac{V_2(mL)}{V_1(mL) + V_2(mL)} * 100 \quad (3)$$

2.1.9 Eficiência

Através do *software Statistica*, considerando apenas as respostas que foram estatisticamente significativas, foi criada a variável resposta de eficiência, descrita na Equação 4.

$$Ef = CFT * AT * ABTS * \% \text{ de pectina} \quad (4)$$

O resultado foi recalculado para tornar a variável adimensional, sendo que maior valor encontrado foi fixado como um e o menor valor foi fixado como zero. Os demais valores foram interpolados. Todas as variáveis são diretamente proporcionais, ou seja, requerem valores maiores para uma maior eficiência.

2.2 Caracterização da pectina na condição de maior rendimento de pectina

2.2.1 Determinação do grau de esterificação (DE) da pectina por Espectrometria de Infravermelho

A pectina do resíduo da extração de antocianinas nas condições de maior e menor rendimento e maior e menor grau de esterificação encontradas foi avaliada quanto ao seu grau de esterificação pela metodologia de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Foram realizadas análises de espectroscopia vibracional no infravermelho, seguindo a metodologia de Craig *et al.* (2014) modificada, empregando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por reflectância total atenuada (ATR) a 45 ° com cristal de seleneto de zinco. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4.000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 56 varreduras. As análises foram realizadas no Centro de Análises e Prospecções Químicas (CAPQ), localizado no Departamento de Química/UFLA.

A determinação do grau de esterificação (DE) foi obtida utilizando a Equação 5.

$$DE = \left(\frac{AP_{est}}{APN_{est} + AP_{est}} \right) \times 100 \quad (5)$$

Em que: AP_{est} é a área dos picos dos grupos carboxílicos esterificados (~1740 cm⁻¹); APN_{est} é a área dos picos dos grupos carboxílicos não esterificados (~1640 cm⁻¹). Os valores das áreas sob as curvas foram determinados utilizando o *software* Origin8.0®.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de umidade em base úmida da casca da jabuticaba foi de $74,28 \pm 0,16\%$. A composição centesimal da casca da jabuticaba utilizada neste estudo, assim como os valores das frações de pectina solúvel, insolúvel e total, está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização da casca de jabuticaba em base seca.

Composição centesimal (g/100 g de casca)	
Lipídeos	$4,09 \pm 0,35$
Proteína	$4,28 \pm 0,17$
Fibra bruta	$12,47 \pm 0,09$
Cinzas	$4,52 \pm 0,14$
Carboidratos	$76,29 \pm 3,64$
Pectina solúvel (g/100 g de casca)	$2,85 \pm 0,05$
Pectina insolúvel (g/100 g de casca)	$6,40 \pm 0,71$
Pectina Total (g/100 g de casca)	$9,25 \pm 0,69$

Média $\pm$ Desvio padrão; n=3.

Fonte: Da autora (2022).

A fibra bruta apresentada na Tabela 2 (12,47 gramas/100 g de amostra seca) pode ser relacionada com o teor de pectina presente na casca, uma vez que a casca possui fibras, que são formadas por partes insolúveis (celulose, hemicelulose e lignina) e solúveis (pectinas, gomas e mucilagens) (BUENO *et al.* 2022, no prelo; FERREIRA, 2017; NEVES; SANTOS, 2019). Sendo assim, tem-se que 74% da fibra bruta quantificada na casca de jabuticaba é pectina.

A análise estatística dos resultados experimentais do DCCR foi utilizada para determinar o efeito da fração mássica de etanol (X_1) e fração mássica do ácido clorídrico (X_2) nas variáveis respostas. Na Tabela 3 são exibidos os resultados experimentais de conteúdo fenólico total, antocianinas totais, atividade antioxidante pelos métodos ABTS e FRAP, rendimento e grau de esterificação (DE) de pectina extraída sequencialmente do resíduo, e os níveis das variáveis codificadas para o planejamento DCCR. Na Tabela 4, têm-se os respectivos coeficientes de regressão (C.R), valores-p e os coeficientes de determinação (R^2). As Tabelas de ANOVA se encontram no Apêndice B.

Tabela 3 - Resultados das análises de compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas totais (AT), atividade antioxidante (ABTS e FRAP) do extrato e % de pectina e grau de esterificação (DE) do resíduo e eficiência da extração da casca de jabuticaba.

Ensaio	X ₁	X ₂	CFT (mg de GAE/g de amostra - bs)	AT (mg/100g de amostra - bs)	ABTS (µM de Trolox/g de amostra - bs)	FRAP (µM de sulfato ferroso/g de amostra - bs)	% de pectina (bs)	Grau de esterificação % (DE)	Eficiência (Ef)
1	-1	-1	41,447	2218,835	10682,196	237,371	6,14	88,5	0,94
2	1	-1	38,994	1494,914	16988,582	258,237	6,34	92,1	1,00
3	-1	1	41,855	2116,577	6886,907	253,433	6,56	67,2	0,47
4	1	1	40,765	1697,807	8342,558	252,536	10,20	81,5	0,91
5	-1,4142	0	35,315	1842,266	6738,561	233,768	8,82	88,6	0,44
6	1,4142	0	37,632	1454,335	6009,408	226,303	8,57	88,3	0,19
7	0	-1,4142	42,128	1929,916	17986,285	221,645	3,62	85,7	0,77
8	0	1,4142	42,537	2054,898	5893,463	214,809	5,60	92,1	0,21
9	0	0	40,902	1444,596	7653,592	222,597	4,39	85,7	0,00
10	0	0	41,719	1574,448	7328,982	219,456	4,27	86,8	0,02
11	0	0	42,537	1565,358	8133,943	212,654	4,52	85,7	0,14

Variáveis codificadas: X₁= fração mássica do etanol em solução aquosa; X₂= fração mássica do ácido na solução aquosa. Bs= base seca.

Fonte: Da autora (2022).

Tabela 4 - Estimativa do coeficiente de regressão (C.R.) e valor-p para conteúdo fenólico total (CFT), antocianinas totais (AT), atividade antioxidante (ABTS e FRAP) do extrato e pectina e grau de esterificação (DE) do resíduo e eficiência da extração.

	CFT (mg de GAE/g de amostra - bs)		AT (mg/100 g de amostra - bs)		ABTS (μ M de Trolox/g de amostra - bs)		FRAP (μ M de sulfato ferroso/g de amostra - bs)		% de pectina (bs)		Grau de esterificação % (DE)		Eficiência (Ef)	
	(R ² = 0,79)		(R ² = 0,92)		(R ² = 0,90)		(R ² = 0,40)		(R ² = 0,93)		(R ² = 0,29)		(R ² = 0,69)	
	C.R	valor-p	C.R	valor-p	C.R	valor-p	C.R	valor-p	C.R	valor-p	C.R	valor-p	C.R	valor-p
Média	41,72	0,000*	1528,13	0,000*	7705,49	0,001*	218,24	0,000*	4,393	0,000*	86,067	0,000*	0,125	0,036
X₁(L)	-0,067	0,952	-422,83	0,003*	1682,73	0,261	2,35	0,860	0,872	0,193	4,369	0,483	0,009	0,868
X₁(Q)	-4,564	0,015*	151,01	0,171	-547,46	0,743	24,93	0,158	4,630	0,001*	-0,792	0,913	0,121	0,116
X₂(L)	0,690	0,543	69,35	0,422	-7385,82	0,003*	0,17	0,990	1,770	0,028*	-5,712	0,368	-0,084	0,177
X₂(Q)	1,294	0,351	94,44	0,003*	5018,54	0,025*	13,12	0,423	0,545	0,466	-0,342	0,962	0,164	0,049*
X₁ X₂	0,681	0,667	152,58	0,232	-2425,37	0,253	-10,88	0,569	1,720	0,090	5,350	0,541	0,047	0,559

Variáveis codificadas: X₁= fração mássica do etanol em solução aquosa; X₂= fração mássica do ácido na solução aquosa. L indica o termo linear e Q indica o termo quadrático. Bs= base seca. (*) indicam variáveis estatisticamente significativas, a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2022).

As variáveis dependentes que apresentaram elevados coeficientes de determinação indicam uma confiabilidade da análise estatística, o que foi observado para conteúdo fenólico total ($R^2=0,79$), antocianinas totais ($R^2=0,92$), atividade antioxidante via ABTS ($R^2=0,90$), pectina ($R^2=0,93$) e *Ef* ($R^2=0,69$). A atividade antioxidante via FRAP ($R^2=0,40$) e o grau de esterificação ($R^2=0,29$), por outro lado, apresentaram coeficientes de determinação baixos. Também foi considerado para avaliar a significância das variáveis o valor-p menor que 0,05 (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

3.1 Conteúdo Fenólico Total

A extração de compostos fenólicos totais nos ensaios variou de 35,315 a 42,537 mg de GAE/g de amostra em base seca. Santos, Veggi e Meireles (2010) encontraram valores similares ao encontrado neste estudo para fenólicos totais (35,845 mg de GAE/g de amostra seca). Já Paludo (2013) encontrou valores inferiores, (12,20 mg de GAE/g de amostra seca), todos esses autores utilizaram etanol como solvente em extração convencional com agitação da casca de jabuticaba.

Em relação ao CFT, verificou-se (TABELA 4) que o termo quadrático da fração mássica de etanol na solução aquosa (X_1^2) teve efeito estatisticamente significativo ($p < 0,05$). O coeficiente de regressão do termo quadrático da fração mássica de etanol foi negativo indicando um ponto de máximo na região de estudo, ilustrado na Figura 2A.

Thoo *et al.* (2010), ao estudarem os efeitos da concentração de etanol na extração de compostos fenólicos de *Morinda citrifolia*, pelo método convencional de agitação, também obtiveram bons resultados com concentrações médias de etanol (40%). Pereira *et al.* (2018) avaliaram a interação entre tempo de extração e volume de solvente etanol na extração assistida por ultrassom de compostos fenólicos da casca de jabuticaba e encontraram efeito significativo para a variável de volume de solvente. Segundo os autores, a mistura binária de etanol e ácido clorídrico na proporção 9:1 (v/v) foi a mais eficaz na extração de compostos fenólicos. A proporção de ácido no solvente usada neste estudo foi muito menor, o que pode explicar a ausência de significância da variável.

Seke *et al.* (2021) também utilizaram um planejamento composto central rotacional para otimizar a relação entre o tempo de sonicação e a concentração de etanol na extração de compostos fenólicos de ameixa Natal (*Carissa macrocarpa*). Eles observaram que há um ponto de máximo, ou seja, o aumento do tempo de sonicação ou da concentração de etanol resulta em

aumento de compostos fenólicos até um certo nível, antes de começarem a diminuir. A concentração de etanol mais eficaz foi de 38%, valor próximo do encontrado neste estudo.

Ao analisar o ponto crítico em relação às variáveis, utilizando o *software Statistica*, identificaram-se as condições de 49% de etanol e 0,3 e 1,7% de ácido clorídrico na solução aquosa para extração de compostos fenólicos, indicando que extratos com percentuais de etanol próximos a 50 % são melhores para extração de compostos fenólicos, nessa matriz. É possível notar na Figura 2A que, para qualquer valor de X_2 , o valor de X_1 está no ponto central, que corresponde a 50% de etanol na solução aquosa, valor um pouco acima do encontrado na literatura. Essa diferença pode ser devido ao uso da casca de jabuticaba *in natura* com elevada umidade, que é removida pela solução etanólica, provocando a diminuição da concentração de etanol na solução.

3.2 Antocianinas totais

Os teores de antocianinas totais variaram de 1444,596 a 2218,835 mg/100 g de amostra em base seca (TABELA 3). Rocha *et al.* (2020), ao utilizarem a metodologia de superfície de resposta na extração de antocianinas de framboesa vermelha, com variáveis independentes de tempo e temperatura de extração e concentração de solvente etanol, perceberam que o uso de baixas concentrações de etanol resultavam em maiores teores de antocianinas totais. A extração mais eficaz para Rocha *et al.* (2020) fez-se com 37% de etanol.

Para a variável resposta antocianinas totais da casca jabuticaba foi significativo o efeito do termo linear da fração mássica do etanol na solução aquosa (X_1) e do termo quadrático da fração mássica do ácido na solução aquosa (X_2^2). O coeficiente do termo linear significativo é negativo, indicando uma proporcionalidade inversa entre as variáveis independente e dependente, ou seja, o uso de menores frações mássicas de etanol apresenta extratos com maiores teores de AT (TABELA 4). Ao mesmo tempo, o coeficiente do termo quadrático significativo é positivo, o que indica uma tendência de curvas de superfície resposta com ponto de mínimo na região estudada. A Figura 2B representa a superfície de resposta para AT e indica que frações mássicas de ácido próximas de 0,5 e 1,5%, simultaneamente com menores frações mássicas de etanol, são ideias para a maior extração de AT.

O ponto crítico, ponto de mínimo, obtido pelo *software Statistica*, para antocianinas totais foi 81,13% de etanol na solução aquosa e 0,85% de ácido na solução. Como o ponto obtido é de mínimo e deseja-se o máximo rendimento de extração de antocianinas totais, o

ponto não é de interesse. As regiões de máximo segundo a Figura 2B encontram-se em 22% de etanol e 0,3% de ácido, e 22% de etanol e 1,7% de ácido na solução aquosa.

3.3 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante via ABTS variou de 5893,463 a 17986,285 μmol de Trolox/g de amostra em base seca (TABELA 3). Pela análise da Tabela 4, os termos linear e quadrático da fração mássica do ácido clorídrico na solução aquosa (X_2 e X_2^2 , respectivamente) apresentaram efeito significativo. Analisando a Figura 2C pode-se notar que o efeito significativo do termo quadrático do ácido, com coeficiente positivo, faz com que a curva tenha uma região de mínimo, e o efeito significativo do termo linear, com coeficiente negativo, faz com que a diminuição de ácido na solução resulte em extratos com maior atividade antioxidante. Como o ponto crítico encontrado para o ácido é de mínimo, não pode ser considerado de interesse para obtenção de maiores rendimentos de extração. A região de maior atividade antioxidante se encontra próxima a 70% de etanol e 0,3% de ácido.

Marsiglia *et al.* (2021) avaliaram o processo de secagem das cascas de jabuticaba e caracterizaram a casca *in natura*, quanto à sua atividade antioxidante por ABTS, e obtiveram 394,44 μmol de Trolox/g de amostra fresca (2310,72 μmol de Trolox/g de amostra seca), valor próximo ao deste estudo.

Para a análise de atividade antioxidante via FRAP, no que se refere a análise estatística, verifica-se na Tabela 4 que nenhum efeito foi estatisticamente significativo, ou seja, nenhuma das variáveis independentes (fração mássica de etanol na solução aquosa e fração mássica de ácido na solução aquosa) tiveram efeito, obtendo-se um valor médio de 232,07 μmol de Trolox/g de amostra seca. Valores inferiores de atividade antioxidante via FRAP foram encontrados por Rufino *et al.* (2010), Inada *et al.* (2015) e Miranda (2019) em cascas de jabuticabas secas (87,9; 192 e 33,46 μmol FeSO₄/g). A diferença discrepante entre os valores da literatura e os deste estudo podem ser explicados pelo fato de que a secagem das cascas causa a degradação térmica dos compostos antioxidantes.

Variações na capacidade antioxidante de diferentes extratos podem ser atribuídas a diferenças do conteúdo bioativo e do solvente usado na extração. A diferença entre o comportamento de solvente puro comparado com misturas é atribuída com mudança de polaridade, capacidade de dissolver grupos específicos de compostos bioativos (SINGH *et al.*, 2014).

3.4 Rendimento e grau de esterificação da pectina

Os rendimentos de pectina variaram de 3,62 a 10,20% (TABELA 3). Para a variável resposta rendimento de pectina extraída sequencialmente da casca jabuticaba foram significativos os efeitos dos termos quadrático positivo da fração mássica do etanol na solução aquosa (X_1), indicando um ponto de mínimo na região estudada; e linear positivo da fração mássica de ácido na solução aquosa (X_2), indicando uma proporcionalidade direta entre as variáveis independente e dependente, ou seja, o uso de maiores frações mássicas de ácidos na primeira extração resulta em extratos com maiores teores de pectina (TABELA 4). Na Figura 2D observa-se que maiores concentrações de pectina extraída do resíduo se encontram na região de maiores valores das variáveis X_1 e X_2 (78% de etanol e 1,7% de ácido na solução aquosa).

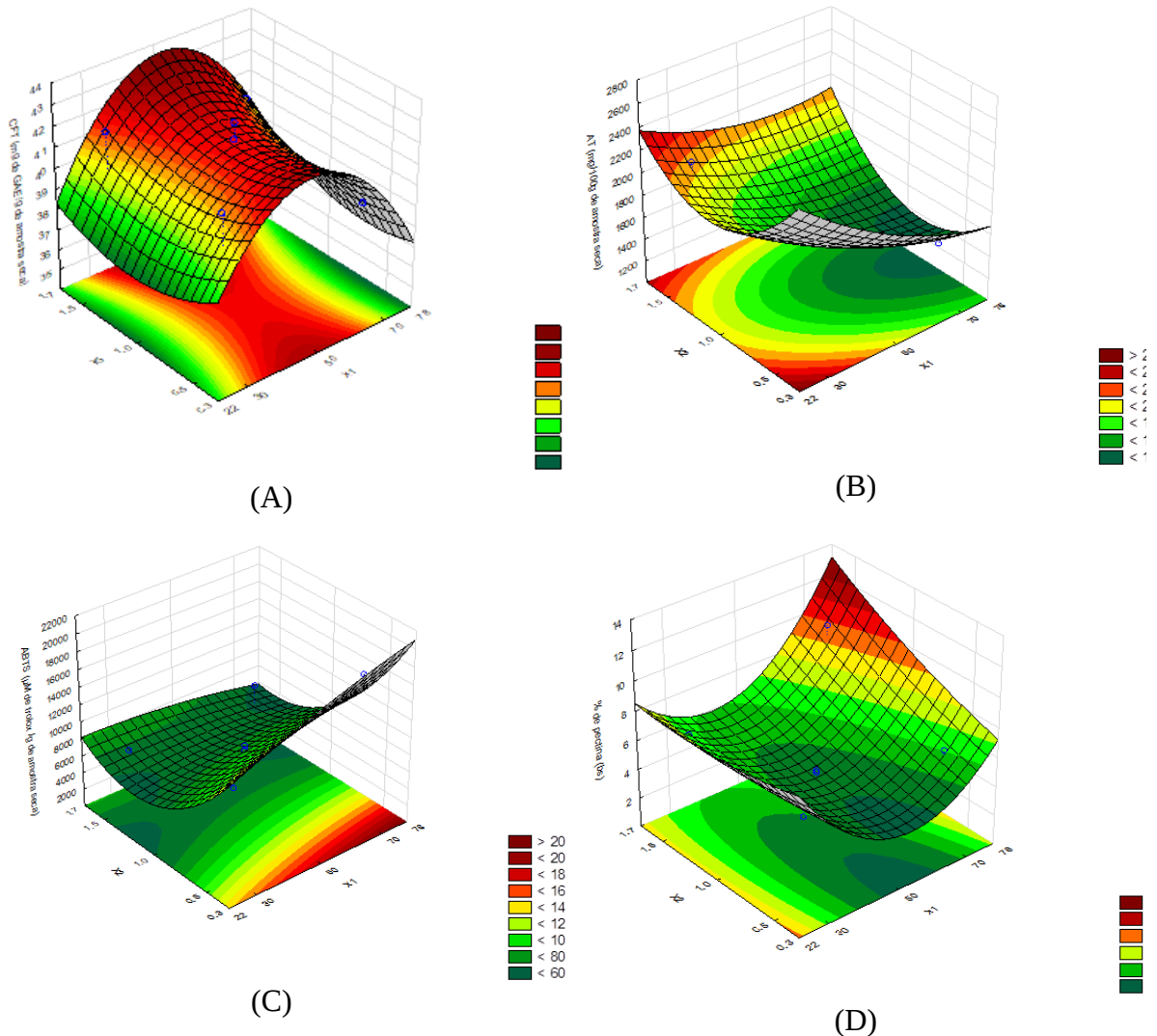
O uso de soluções com concentrações elevadas de etanol e ácido clorídrico, na primeira extração, provavelmente reduziu as perdas de pectina na primeira extração, pois a pectina é insolúvel em soluções etanólicas, e a acidez auxiliou na quebra de ligações da pectina com outros componentes permitindo uma maior extração do resíduo.

O ponto crítico obtido para rendimento da pectina é o ponto de mínimo e não é de interesse, uma vez que se deseja máximo rendimento de extração de pectina.

As pectinas podem ser classificadas quanto ao seu grau de esterificação, sendo que o grupo de pectinas que apresenta DE superior a 50% é considerado ATM (alto teor de metoxilação), enquanto o grupo de pectinas que apresenta DE inferior ou igual a 50% é considerado BTM (baixo teor de metoxilação) (CANTERI *et al.*, 2005). Os valores obtidos de DE mostraram que todos os ensaios possuem pectina com alto teor de metoxilação. No que se refere a análise estatística, verifica-se na Tabela 4 que nenhum efeito foi estatisticamente significativo, ou seja, nenhuma das variáveis independentes (fração mássica de etanol e fração mássica de ácido na solução aquosa) teve efeito sobre o grau de esterificação da pectina extraída sequencialmente.

Moreno (2010) avaliou a pectina de casca de jabuticaba quanto ao seu grau de esterificação e comparou com pectina ATM comercial, encontrando valores próximos (77,2 e 86,6%, respectivamente) aos citados neste estudo.

Figura 2 - Superfícies de resposta para conteúdo fenólico total (A), antocianinas totais (B), atividade antioxidante via ABTS (C) e rendimento de pectina (D) da casca de jabuticaba em função da fração mássica etanol (X_1) e de ácido (X_2) na solução aquosa.

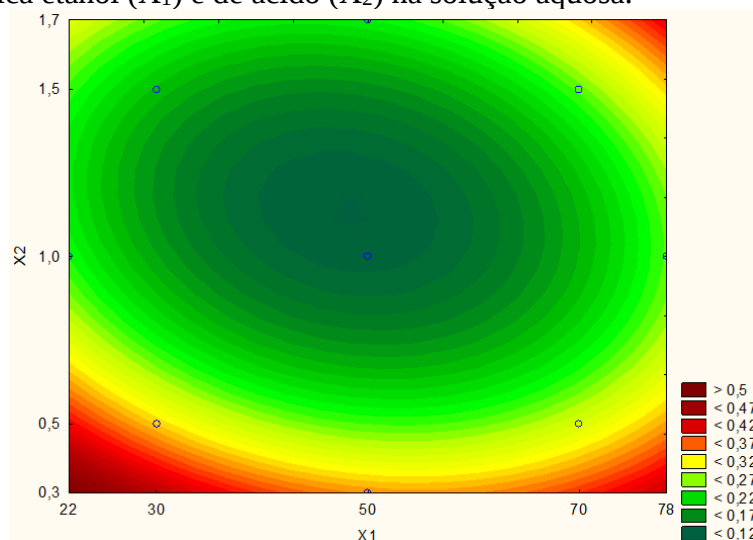


Fonte: Da autora (2022).

3.5 Eficiência (E_f)

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de E_f . Analisando os efeitos sobre a resposta eficiência (TABELA 4), verifica-se que o termo quadrático da fração mássica de ácido na solução aquosa (X_2^2) apresentou efeito estatisticamente significativo ($p < 0,05$). O fato de o coeficiente ser positivo indica que há uma região de mínimo, que não é de interesse, uma vez que são requeridos maiores valores de eficiência. Na Figura 3 tem-se que maiores eficiências se dão nos pontos de mínimo de ambas as variáveis (21% de etanol e 0,3% de ácido) e no ponto de máximo de etanol (78%), e mínimo de ácido (0,3%) na solução aquosa.

Figura 3 - Curva de contorno para Eficiência (E_f) da casca de jabuticaba em função da fração mássica etanol (X_1) e de ácido (X_2) na solução aquosa.



Fonte: Da autora (2022).

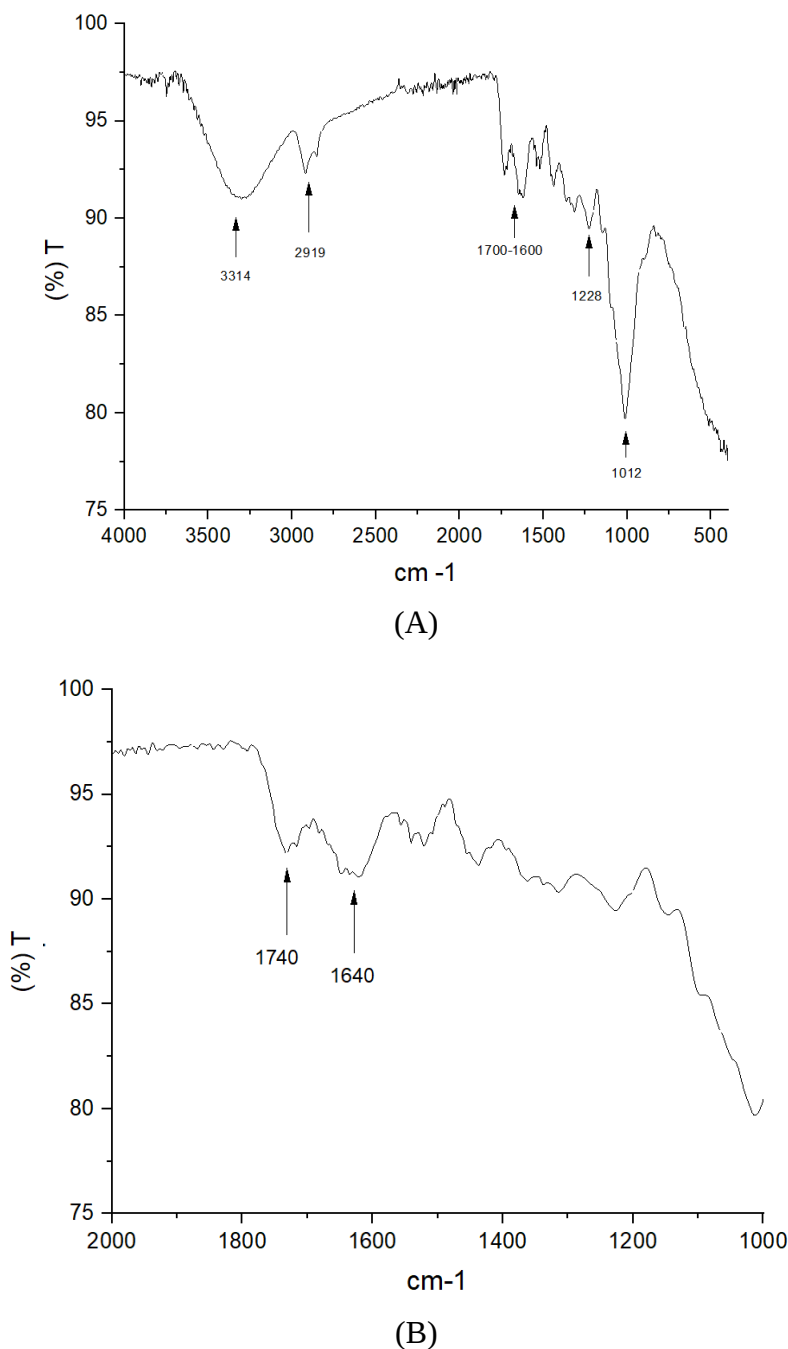
3.6 Determinação do grau de esterificação (DE) da pectina por Espectrometria de Infravermelho

A espectroscopia de Reflexão Total Atenuada (ATR) é a sucessora de muitas outras técnicas de amostragem, uma vez que é, em sua maioria, não destrutiva e muito fácil de aplicar, tornando-se adequada para analisar sólidos e líquidos em seus estados atuais (DA COSTA, 2016).

Na técnica, a luz infravermelha passa por um cristal de um determinado material (diamante, ZnSe ou germânio) e interage com a amostra, que é pressionada sobre o cristal. A partir disso, obtém-se um espectro, que mostra todas as características específicas da substância, enquanto a razão de intensidade das bandas de absorção observadas pode diferir de um espectro de transmissão tradicional devido a efeitos físicos (DA COSTA, 2016).

A Figura 4A apresenta o espectro de FTIR para o ensaio 4, que obteve maior rendimento de pectina (10,20%).

Figura 4 - Espectros de FTIR para o ensaio com maior rendimento de pectina (A) e dos picos dos grupos carboxílicos esterificados – 1740 cm^{-1} – e não esterificados – 1640 cm^{-1} (B).



Fonte: Da autora (2022).

Ao analisar o espectro na Figura 4A, o composto extraído pode ser identificado como pectina, pois apresenta bandas características desse composto, como: banda em 3314 cm^{-1} relacionado com os grupos OH presentes na molécula; banda em 2919 cm^{-1} referente a vibrações de CH (CH, CH_2 e CH_3); e bandas em 1733, 1621 e 1228 cm^{-1} que representam os estiramentos dos grupos carboxílicos. Para a amostra existe um pico em 1012 cm^{-1} que está

associado às vibrações C-C que compõem a base estrutural de pectinas (LIANG *et al.*, 2012), mas também é um estiramento comum à celulose e outras estruturas orgânicas contando anéis aromáticos. No caso da pectina, as ligações O-H se dão devido às ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular da cadeia de ácido galacturônico (SINGTHONG *et al.*, 2014).

Para pectinas é muito importante atentar para a banda esterificada C=O (1750 cm^{-1}) e o grupo carboxilato COO⁻ ($1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$), os quais estão relacionados à determinação do Grau de Esterificação (DE) desses compostos. Tais grupamentos são responsáveis por definir muitas de suas propriedades, como força e velocidade de formação de géis a partir de suas soluções (FELLAH *et al.*, 2009). O Ensaio 4 apresentou maior teor de pectina (10,20%) com grau de esterificação de 81,5%; e este valor foi confirmado através dos cálculos das áreas dos picos 1740 e 1640 cm^{-1} (FIGURA 4B e TABELA 5).

Foram avaliadas por FTIR as pectinas dos ensaios com menor rendimento (E7) de pectina e maior (E2 e E8) e menor (E3) grau de esterificação, possibilitando a comparação do grau de esterificação obtido via análise titulométrica *versus* análise pela espectrometria de infravermelho (TABELA 5).

Tabela 5 - Grau de esterificação de pectinas pelo FTIR.

Ensaio	DE via análise titulométrica (%)	DE via FTIR (%)
E2	92,1	91,77
E3	67,2	71,40
E4	81,5	83,54
E7	85,7	83,65
E8	92,1	90,72

DE = grau de esterificação.

Fonte: Da autora (2022).

Moreno (2010), Miranda (2019) e Resende, Oliveira e Franca (2020) encontraram bandas muito similares para pectina extraída da casca de jabuticaba. Mugwagwa e Chimphango (2019) encontraram espectro muito similar para pectinas extraídas de manga de forma sequencial à extração das antocianinas, assim como para pectina comercial, confirmando que o biopolímero extraído foi realmente a pectina.

4 CONCLUSÃO

O uso de casca de jabuticaba *in natura* para a extração sequencial de antocianinas e pectina se mostrou promissor. De acordo com o desenho experimental e a análise da superfície de resposta, foram obtidos modelos de superfície de resposta para as variáveis conteúdo fenólico total, antocianinas totais, atividade antioxidante via ABTS e rendimento de pectina e, a partir destas variáveis, foi calculado o valor da eficiência.

Os extratos com percentuais de etanol próximos a 50% são melhores para extração de compostos fenólicos. Já para extração de antocianinas totais, o uso de frações mássicas de ácido próximas de 0,5% e 1,5%, simultaneamente com baixos percentuais de etanol, são ideais. Baixas concentrações de ácido na solução resultam em extratos com maior atividade antioxidante. Soluções com concentrações elevadas de etanol e ácido clorídrico, na primeira extração, resultaram em maiores rendimentos de pectina. As maiores eficiências se dão nos pontos de mínimo de ambas as variáveis e no ponto de máximo de etanol e mínimo de ácido na solução aquosa.

Os valores encontrados para grau de esterificação das amostras indicam que todos os ensaios são do grupo de pectinas do tipo ATM (alto teor de metoxilação). A obtenção do espectro por meio de FTIR confirma que o biopolímero extraído do resíduo é pectina e os valores do grau de esterificação obtidos no FTIR confirmam os valores do método quantitativo.

REFERÊNCIAS

- ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. de. Caracterização da farinha de bagaço de jabuticaba e propriedades funcionais dos extrusados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 897-905, out./dez. 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/HVDtRRGpn43DYqwrKL76cK/?lang=pt>. Acesso em: 11 set. 2021.
- BANERJEE, J. *et al.* Lemon juice based extraction of pectin from mango peels: waste to wealth by sustainable approaches. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [Washington], v. 4, n. 11, p. 5915-5920, Sept. 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.6b01342>. Acesso em: 07 maio 2021.
- BECKMAM, K. R. L. **Caracterização físico-química e extração de pectina da farinha da casca de banana verde tipo Cavendish (*Musa AAA*)**. 2019. 44 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2019.
- BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "Antioxidant Power": The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, [San Diego], v. 239, n. 1, p. 70–76, July 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003269796902924>. Acesso em: 14 abr. 2021.
- BRITO, L. L. R. *et al.* Extração de compostos fenólicos e de antocianinas da casca de Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) utilizando acetona em processo assistido por ultrassom. In: SEMANA DE PESQUISA DA UNIVERSIDADE TIRADENTES, 18., 2016, Tiradentes. **Anais eletrônicos [...]**. Tiradentes: Instituto de Tecnologia e Pesquisa, 2016. Disponível em: <https://eventos.set.edu.br/sempesq/article/view/4065>. Acesso em: 14 abr. 2021.
- BUENO, T. M. *et al.* **Caracterização físico-química da casca de jabuticaba (*Plinia cauliflora*) e efeito do pré-tratamento da matéria prima na extração sequencial de antocianinas e pectina**. 2022. No prelo.
- CANTERI-SCHEMIN, M. H. *et al.* Extraction of pectin from apple pomace. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [Curitiba], v. 48, n. 2, p. 259-266, Mar. 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/babt/a/xS3NhspJ4CDv3Vbswc5zRRC/?lang=en&format=pdf>. Acesso em: 14 abr. 2021.
- CRAIG, A. P. *et al.* Application of elastic net and infrared spectroscopy in the discrimination between defective and non-defective roasted coffees. **Talanta**, Amsterdam, v. 128, p. 393–400, Oct. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003991401400366X>. Acesso em: 02 dez. 2021.
- DA COSTA, C. M. M. **Caracterização de alguns parâmetros de qualidade da polpa de fruta por FTIR-ATR**. 2016. 90 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2016.

DONADO-PESTANA, C. M. *et al.* Polyphenols from Brazilian native Myrtaceae fruits and their potential health benefits against obesity and its associated complications. **Current Opinion in Food Science**, [Oxford], v. 19, p. 42–49, Feb. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214799317302187>. Acesso em: 13 fev. 2021.

FEIDEN, T. **Extração assistida por ultrassom de antocianinas da casca de jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*)**. 2020. 41 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2020.

FELLAH, A. *et al.* Determining the degree of methylesterification of pectin by ATR/FT-IR: Methodology optimisation and comparison with theoretical calculations. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 78, n. 4, p. 847-853, Nov. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861709003609>. Acesso em: 16 nov. 2021.

FERREIRA, S. P. L. **Aproveitamento da casca de jaboticaba para o enriquecimento nutricional de pães de forma integrais**. 2017. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.

FONTANA, A. R.; ANTONIOLLI, A.; BOTTINI, R. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: Extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [Easton], v. 61, n. 38, p. 8987–9003, Sept. 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf402586f>. Acesso em: 13 abr. 2021.

GRIGORAS, C. G. *et al.* Sweet cherries anthocyanins: An environmental friendly extraction and purification method. **Separation and Purification Technology**, [Amsterdam], v. 100, p. 51–58, Oct. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586612004649>. Acesso em: 29 nov. 2021.

HOSSEINI, S. S.; KHODAIYAN, F.; YARMAND, M. S. Aqueous extraction of pectin from sour orange peel and its preliminary physicochemical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [Amsterdam], v. 82, p. 920–926, Jan. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813015301008>. Acesso em: 02 fev. 2022.

INADA, K. O. P. *et al.* Screening of the chemical composition and occurring antioxidants in jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) and jussara (*Euterpe edulis*) fruits and their fractions. **Journal of Functional Foods**, [Amsterdam], v. 17, p. 422-433, Aug. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1756464615002868>. Acesso em: 06 abr. 2022.

JAFARI, F. *et al.* Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 157, p. 1315-1322, Feb. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861716312784>. Acesso em: 14 abr. 2021.

JOSHI, V. K.; PREEMA DEVI, M. Optimization of extraction treatment and concentration of extract on yield and quality of anthocyanins from plum var. “Santa Rosa.”. **Indian Journal of Natural Products and Resources**, [India], v. 5, n. 2, p. 171–175, June 2014. Disponível em: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/29077/1/IJNPR%205\(2\)%20171-175.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/29077/1/IJNPR%205(2)%20171-175.pdf). Acesso em: 13 abr. 2021.

JOYE, D. D.; LUZIO, G. A. Process for selective extraction of pectins from plant material by differential pH. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 43, n. 4, p. 337-342, Dec. 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861700001910>. Acesso em: 30 abr. 2021.

KUHN, F. *et al.* Evaluation of green extraction methods on bioactive compounds and antioxidante capacity from *Bougainvillea glabra* bracts. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [Amsterdam], v. 19, Apr. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S235255412030601X>. Acesso em: 14 abr. 2021.

LIANG, R.-H. *et al.* Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn) seeds. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 87, n. 1, p. 76-83, Jan. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861711005893>. Acesso em: 30 mar. 2021.

LIEW, S. Q.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Extraction and characterization of pectin from passion fruit peels. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, [New York], v. 2, n. 1, p. 231–236, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210784314000345>. Acesso em: 14 abr. 2021.

LIMA, A. J. B. *et al.* Caracterização química da fruta jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e de suas frações. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 58, n. 4, p. 416–421, dic. 2008. Disponível em: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-06222008000400015. Acesso em: 02 fev. 2022.

MAREČEK, V. *et al.* ABTS and DPPH methods as a tool for studying antioxidant capacity of spring barley and malt. **Journal of Cereal Science**, [London], v. 73, p. 40–45, Jan. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0733521016301886>. Acesso em: 14 abr. 2021.

MARSIGLIA, W. I. M. de L. *et al.* Modelagem e simulação do processo de secagem das cascas de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*). **Research, Society and Development**, [Vargem Grande Paulista], v. 10, n. 3, p. 1-14, mar. 2021. Disponível em: https://redib.org/Record/oai_articulo3116255-modelagem-e-simula%C3%A7%C3%A3o-do-processo-de-secagem-das-cascas-de-jabuticaba-myrciaria-cauliflora. Acesso em: 02 fev. 2022.

MEREGALLI, M. M. **Estudo comparativo de diferentes métodos de extração de compostos bioativos da casca do araçá-vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine)**. 2017. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2017.

MIRANDA, B. M. **Extração de bioativos da casca de jabuticaba: pectina e antocianinas**. 2019. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

MORALES, P. *et al.* Non-fermented and fermented jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Mart.) pomaces as valuable sources of functional ingredients. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 208, p. 220–227, Oct. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814616305192>. Acesso em: 19 maio 2021.

MORENO, L. R. **Caracterização físico-química e potencial funcional da polpa, suco e casca de *Myrciaria cauliflora* Berg (Jabuticaba Sabará)**. 2010. 88 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

MORRIS, V. J. *et al.* The bioactivity of modified pectin fragments. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, [United Kingdom], v. 1, n. 1, p. 21–37, Jan. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212619813000089>. Acesso em: 14 abr. 2021.

MUGWAGWA, L. R.; CHIMPHANGO, A. F. A. Box-Behnken design based multi-objective optimisation of sequential extraction of pectin and anthocyanins from mango peels. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 219, p. 29–38, Sept. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486171930520X>. Acesso em: 07 jan. 2022.

MUNHOZ, C. L.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; SOARES-JÚNIOR, M. S. Extração de pectina de goiaba desidratada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 119–125, mar. 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/FdFYT9tJkhB7KKz5RK5KVwb/?lang=pt>. Acesso em: 19 mar. 2021.

NERI-NUMA, I. A. *et al.* Small Brazilian wild fruits: nutrients, bioactive compounds, health-promotion properties and commercial interest. **Food Research International**, [Amsterdam], v. 103, p. 345–360, Jan. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996917307330>. Acesso em: 25 abr. 2021.

NEVES, L. S. da S.; SANTOS, R. P. dos. **Extração de antocianinas da casca de jabuticaba (*Myrciaria jaboticaba* Berg.) assistida por ultrassom**. 2019. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Inhumas, 2019.

NOUR, V. *et al.* Anthocyanins profile, total phenolics and antioxidant activity of black currant ethanolic extracts as influenced by genotype and ethanol concentration. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 141, n. 2, p. 961–966, Nov. 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23790874/>. Acesso em: 19 maio 2021.

OLIVEIRA, G. P. *et al.* Origin and development of reproductive buds in jaboticaba cv. Sabará (*Plinia jaboticaba* Vell). **Scientia Horticulturae**, [Amsterdam], v. 249, p. 432–438, Apr. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304423819300962>. Acesso em: 05 abr. 2021.

PALUDO, M. C. **Estudo da capacidade antioxidante (*in vitro*), quantificação das antocianinas e compostos fenólicos totais da jaboticaba sabará *Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg e sua geleia**. 2013. 151 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

PALUDO, M. C. *et al.* Optimizing the extraction of anthocyanins from the skin and phenolic compounds from the seed of jaboticaba fruits (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg) with ternary mixture experimental designs. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 30, n. 7, p. 1506-1514, July 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/x3P9tZjt43CKd9Pbm3rr7Bd/?lang=en>. Acesso em: 18 ago. 2021.

PEREIRA, L. D. *et al.* Optimization of phenolic compounds extraction and a study of the edaphic effect on the physicochemical composition of freeze-dried jaboticaba peel. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 42, n. 4, p. 431-440, July/Aug. 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cagro/a/VrfJmqjDnZrmgSKbT5wp95g/?lang=en>. Acesso em: 21 maio 2022.

PEREIRA, P. H. F. *et al.* Pectin extraction from pomegranate peels with citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, [Amsterdam], v. 88, n. 5, p. 373–379, July 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813016303087>. Acesso em: 05 abr. 2021.

RANGANNA, S. **Manual of analysis of fruit and vegetable products**. New Delhi: Tata McGraw Hill Publishing Company Ltd, 1977.

RESENDE, L. M.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Characterization of jaboticaba (*Plinia cauliflora*) peel flours and prediction of compounds by FTIR analysis. **LWT–Food Science and Technology**, [Amsterdam], v. 133, Nov. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643820311245>. Acesso em: 07 fev. 2022.

ROCHA, R. *et al.* Extraction of Anthocyanins from red raspberry for natural food colorants development: Processes optimization and in vitro bioactivity. **Processes**, Basel, v. 8, n. 11, p. 1447-1466, Nov. 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/11/1447>. Acesso em: 02 mar. 2022.

ROCKENBACH, I. I. *et al.* Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) variedades Tannat e Ancelota. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 238-244, jan. 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/mKcBZGhDH6S3fLmJkW5qspj/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 14 abr. 2021.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**. 1st ed. Boca Raton: CRC Pres, 2014.

RUFINO, M. do S. M. *et al.* Bioactive compounds and antioxidante capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 121, n. 4, p. 996-1002, Aug. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814610001172>. Acesso em: 14 abr. 2021.

SANTANA, Á. L.; SANTOS, D. T.; MEIRELES, M. A. A. Perspectives on small-scale integrated biorefineries using supercritical CO₂ as a green solvent. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [Amsterdam], v. 18, p. 1-12, Aug. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2452223618301202>. Acesso em: 17 nov. 2021.

SANTIAGO, Â. M. *et al.* Valorização do resíduo da casca de jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) para produção da exo-poligalacturonase com *Aspergillus niger* CCT 0916. **Research, Society and Development**, [Vargem Grande Paulista], v. 10, n. 1, p. 1-9, jan. 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/348275064_ValORIZACAO_do_residuo_da_casca_de_jaboticaba_Myrciaria_cauliflora_para_producao_da_exo-poligalacturonase_com_AspERGILLUS_niger_CCT_0916. Acesso em: 14 abr. 2021.

SANTOS, D. T.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. Extraction of antioxidant compounds from Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins: Yield, composition and economical evaluation. **Journal of Food Engineering**, [Oxford], v. 101, n. 1, p. 23-31, Nov. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877410002852>. Acesso em: 19 maio 2022.

SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. Effect of particle size on rheological properties of jaboticaba pulp. **Journal of Food Engineering**, [Oxford], v. 91, n. 4, p. 566-570, Apr. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877408004986>. Acesso em: 05 abr. 2021.

SEKE, F. *et al.* Extraction optimisation, hydrolysis, antioxidant properties and bioaccessibility of phenolic compounds in Natal plum fruit (*Carissa Macrocarpa*). **Food Bioscience**, [Amsterdam], v. 44, Dec. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212429221005502>. Acesso em: 02 mar. 2022.

SINGH, M. *et al.* Influence of the solvents on the extraction of major phenolic compounds (Punicalagin, ellagic acid and gallic acid) and their antioxidant activities in pomegranate aril. **Journal of Food Science and Technology**, [New Delhi], v. 51, n. 9, p. 2070–2077, Sept. 2014. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25190865/>. Acesso em: 13 maio 2021.

SINGTHONG, J. *et al.* Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (*Cissampelos pareira*) pectin. **Carbohydrate Polymers**, [Oxford], v. 58, n. 4, p. 391-400, Dec. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486170400284X>. Acesso em: 19 jan. 2022.

TABARAKI, R.; HEIDARIZADI, E.; BENVIDI, A. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel antioxidants by response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, [Amsterdam], v. 98, p. 16–23, Sept. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586612003693>. Acesso em: 02 dez. 2021.

TAKIKAWA, A. Y. **Cinética de degradação térmica de antocianinas e seu impacto na cor e na capacidade antioxidante *in vitro* em frutas vermelhas**. 2014. 53 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

TARONE, A. G. *et al.* High-intensity ultrasound-assisted recovery of anthocyanins from jabuticaba by-products using green solvents: Effects of ultrasound intensity and solvent composition on the extraction of phenolic compounds. **Food Research International**, [Amsterdam], v. 140, Feb. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996920310735>. Acesso em: 19 maio 2022.

TENG, H. *et al.* Red raspberry and its anthocyanins: Bioactivity beyond antioxidant capacity. **Trends in Food Science & Technology**, [London], v. 66, p. 153-165, Aug. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224416305337>. Acesso em: 27 mar. 2022.

THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and uses of pectin: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [Philadelphia], v. 37, n. 1, p. 47-73, Feb. 1997. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9067088/>. Acesso em: 28 mar. 2022.

VALLS, J. *et al.* Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. **Journal of Chromatography A**, [Amsterdam], v. 1216, n. 43, p. 7143-72, Oct. 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19691963/>. Acesso em: 15 fev. 2022.

WATERHOUSE, A. L. Polyphenolics: Determination of total phenolics. In: WROLSTAD, R. E. (ed.). **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

YANG, J.-S.; MU, T.-H.; MA, M.-M. Optimization of ultrasound-microwave assisted acid extraction of pectin from potato pulp by response surface methodology and its characterization. **Food Chemistry**, [Oxford], v. 289, p. 351–359, Aug. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814619305047>. Acesso em: 02 fev. 2022.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Tabelas de ANOVA para as variáveis respostas do delineamento fatorial 3 x 2

Tabela 1 - ANOVA para resposta conteúdo fenólico total.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	1327,22	2	663,61	742,06	0,000
X2	901,11	1	901,11	1007,64	0,000
X1 x X2	490,09	2	245,05	274,01	0,000
Resíduo	10,73	12	0,89		
Total	2729,16	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 2 - ANOVA para resposta antocianinas totais.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	18147,04	2	9073,52	7,11	0,009
X2	265744,07	1	265744,07	208,38	0,000
X1 x X2	206,37	2	103,18	0,08	0,923
Resíduo	15303,16	12	1275,26		
Total	299400,64	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 3 - ANOVA para resposta atividade antioxidante via DPPH.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	249451,39	2	124725,70	329,29	0,000
X2	4974,47	1	4974,47	13,13	0,004
X1 x X2	3563,60	2	1781,80	4,70	0,031
Resíduo	4545,31	12	378,78		
Total	262534,78	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 4 - ANOVA para resposta atividade antioxidante via ABTS.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	10700097,73	2	5350048,86	13597,57	0,000
X2	283278,65	1	283278,65	719,98	0,000
X1 x X2	1527944,02	2	763972,01	1941,70	0,000
Resíduo	47721,48	12	393,46		
Total	12516041,87	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 5 - ANOVA para resposta rendimento de pectina.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	44,16	2	22,08	326,62	0,000
X2	2,78	1	2,78	41,15	0,000
X1 x X2	1,02	2	0,51	7,52	0,008
Resíduo	0,81	12	0,07		
Total	48,77	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 6 - ANOVA para resposta grau de esterificação.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	2308,64	2	1154,32	52,18	0,000
X2	656,43	1	656,43	29,67	0,000
X1 x X2	386,87	2	193,44	8,74	0,005
Resíduo	265,45	12	22,12		
Total	3617,39	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 7 - ANOVA para resposta L* do extrato.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	1847,76	2	923,88	17,99	0,000
X2	224,65	1	224,65	4,38	0,058
X1 x X2	74,12	2	37,06	0,72	0,506
Resíduo	616,12	12	51,34		
Total	2762,65	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 8 - ANOVA para resposta C* do extrato.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	2465,40	2	1232,70	339,82	0,000
X2	535,19	1	535,19	147,54	0,000
X1 x X2	641,53	2	320,77	88,43	0,000
Resíduo	43,53	12	3,63		
Total	3685,65	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 9 - ANOVA para resposta h° do extrato.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	1366,42	2	683,21	358,83	0,000
X2	541,97	1	541,97	284,65	0,000
X1 x X2	319,10	2	159,55	83,80	0,000
Resíduo	22,85	12	1,90		
Total	2250,34	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 10 - ANOVA para resposta a* do extrato.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	1160,07	2	580,03	379,97	0,000
X2	156,29	1	156,29	102,38	0,000
X1 x X2	740,94	2	370,47	242,69	0,000
Resíduo	18,32	12	1,53		
Total	2075,62	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 11 - ANOVA para resposta L* do resíduo.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	345,33	2	322,66	135,24	0,000
X2	11,44	1	11,44	4,80	0,049
X1 x X2	2,50	2	1,25	0,52	0,605
Resíduo	28,63	12	2,38		
Total	687,90	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 12 - ANOVA para resposta C* do resíduo.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	609,72	2	304,86	130,60	0,000
X2	71,92	1	71,92	30,811	0,000
X1 x X2	44,20	2	22,10	9,47	0,003
Resíduo	28,01	12	2,33		
Total	753,85	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 13 - ANOVA para resposta h° do resíduo.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	142,40	2	71,20	10,76	0,002
X2	12,99	1	12,99	1,96	0,187
X1 x X2	34,05	2	17,03	2,57	0,118
Resíduo	79,43	12	6,62		
Total	268,88	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

Tabela 14 - ANOVA para resposta a* do resíduo.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X1	571,30	2	285,65	140,12	0,000
X2	62,31	1	62,31	30,57	0,000
X1 x X2	40,76	2	20,38	10,00	0,003
Resíduo	24,46	12	2,04		
Total	698,83	17			

X1 = pré-tratamento (*in natura*, congelamento e secagem); X2 = uso de ultrassom ou não.

APÊNDICE B – Tabelas de ANOVA para variáveis respostas do DCCR

Tabela 1 - ANOVA para resposta conteúdo fenólico total.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X ₁ (L)	0,009	1	0,009	0,004	0,952
X ₁ (Q)	29,411	1	29,411	13,152	0,015
X ₂ (L)	0,951	1	0,951	0,425	0,543
X ₂ (Q)	2,365	1	2,365	1,058	0,351
X ₁ X ₂	0,464	1	0,464	0,208	0,668
Resíduo	11,181	5	2,236		
Total	52,761	10			

% de variação explicada (R^2) = 0,79

Tabela 2 - ANOVA para resposta antocianinas totais.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X ₁ (L)	357567,0	1	357567,0	28,40	0,00
X ₁ (Q)	32191,9	1	32191,9	2,56	0,17
X ₂ (L)	9617,8	1	9617,8	0,76	0,42
X ₂ (Q)	346076,3	1	346076,3	27,49	0,00
X ₁ X ₂	23279,2	1	23279,2	1,85	0,23
Resíduo	62954,9	5	12591,0		
Total	799540,2	10			

% de variação explicada (R^2) = 0,92

Tabela 3 - ANOVA para resposta atividade antioxidante via ABTS.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X ₁ (L)	5663130	1	5663130	1,61	0,26
X ₁ (Q)	423112	1	423112	0,12	0,74
X ₂ (L)	1090999517	1	1090999517	30,95	0,00
X ₂ (Q)	35555367	1	35555367	10,19	0,02
X ₁ X ₂	5882408	1	5882408	1,67	0,25
Resíduo	17626061	5	35255212		
Total	180153951	10			

% de variação explicada (R^2) = 0,90

Tabela 4 - ANOVA para resposta atividade antioxidante via FRAP.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X ₁ (L)	11,073	1	11,073	0,035	0,860
X ₁ (Q)	877,555	1	877,555	2,746	0,159
X ₂ (L)	0,060	1	0,060	0,000	0,990
X ₂ (Q)	243,130	1	243,130	0,761	0,423
X ₁ X ₂	118,404	1	118,404	0,371	0,569
Resíduo	1597,708	5	319,5417		
Total	2656,618	10			

% de variação explicada (R^2) = 0,40

Tabela 5 - ANOVA para resposta % de pectina.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X ₁ (L)	1,519	1	1,519	0,453	0,531
X ₁ (Q)	30,270	1	30,270	10,725	0,022
X ₂ (L)	6,267	1	6,267	1,663	0,254
X ₂ (Q)	0,420	1	0,420	0,071	0,800
X ₁ X ₂	2,958	1	2,958	2,586	0,169
Resíduo	3,368	5	0,674		
Total	45,411	10			

% de variação explicada (R^2) = 0,92

Tabela 6 - ANOVA para resposta grau de esterificação.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X ₁ (L)	38,176	1	38,176	0,573	0,483
X ₁ (Q)	0,885	1	0,885	0,013	0,913
X ₂ (L)	65,261	1	65,261	0,980	0,368
X ₂ (Q)	0,165	1	0,165	0,002	0,962
X ₁ X ₂	28,623	1	28,623	0,430	0,541
Resíduo	333,045	5	66,609		
Total	466,007	10			

% de variação explicada (R^2) = 0,29