

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DA MANGA UBÁ (*Mangifera indica* L.): UMA PERSPECTIVA PARA A OBTENÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF AGRICULTURAL BY-PRODUCTS FROM UBÁ MANGO (*Mangifera indica* L.): A PERSPECTIVE FOR OBTAINING NATURAL ANTIOXIDANTS

Karina Huber¹; José Humberto de Queiroz²; Ana Vlória Bandeira Moreira³;
Sônia Machado Rocha Ribeiro³

¹ Universidade de São Paulo – USP – Piracicaba - Brasil – karinahuber@yahoo.com.br

^{2,3,4} Universidade Federal de Viçosa – UFV - Viçosa - Brasil

Resumo

O Brasil enfrenta o problema de descarte da biomassa residual, a qual muitas vezes é rica em compostos polifenólicos. Esses são os bioativos mais comumente encontrados em frutas e hortaliças, considerados como potentes antioxidantes e, frequentemente a atividade antioxidante é superior nas cascas. O resíduo agroindustrial da manga Ubá (casca e sementes) foi caracterizado e a equivalência entre a atividade antioxidante do extrato hidroalcoólico da casca e de antioxidantes sintéticos (butil-hidroxianisol-BHA, butil-hidroxitolueno-BHT) foi comparada. O teor de fenólicos totais, determinado pelo reagente de Folin-Ciocalteu, foi de 107 mg de EAG/g de extrato seco. A atividade de retirada de radical (teste do DPPH) foi de 33 e 75% para os extratos a 934 e 1957 ppm, sendo equivalente a 100 ppm de BHT e 200 ppm de BHT + BHA combinados. A atividade antioxidante do extrato bruto é elevada. Futuros estudos merecem ser realizados para a obtenção de extratos mais concentrados em antioxidantes naturais.

Palavras-chave: compostos fenólicos; antioxidantes naturais; atividade antioxidante.

1 Introdução

O Brasil, por ser um país de grande atividade agrícola produz resíduos agroindustriais que geram impactos ambientais e, com isso, a busca de alternativas para a utilização da matéria orgânica gerada cresce em vários centros de pesquisa. Produtores e indústrias enfrentam o problema de descarte da biomassa residual que, embora seja biodegradável, necessita de um tempo mínimo para ser mineralizada, constituindo-se numa fonte de poluentes ambientais. Esses resíduos agroindustriais contêm várias substâncias biologicamente ativas que são desperdiçadas, a maioria delas ricas em compostos polifenólicos (CATANEO et al., 2008). Assim, a utilização eficiente

desses resíduos é importante, uma vez que pode gerar empregos, agregar valor aos subprodutos agroindustriais e prevenir problemas de poluição ambiental (MALACRIDA et al., 2007).

Os compostos bioativos mais comumente encontrados em frutas e hortaliças são as substâncias fenólicas, vitaminas C e E, e carotenóides, os quais são conhecidos como potentes antioxidantes e antagonistas naturais de patógenos (CHINNICI et al., 2004). Estas substâncias encontram-se nos vegetais na forma livre ou ligadas a açúcares e proteínas polifenólicos (CATANEO et al., 2008). Deve-se atentar que as evidências desse alto potencial antioxidante não está restrito à polpa de frutas; tendo sido demonstrado que tal atividade é frequentemente superior em cascas, pelo fato destas possuírem teor elevado de compostos fenólicos (LEONTOWICZ et al., 2003).

Estudos recentes têm apontado o uso de cascas de manga da variedade Ubá como fonte de compostos fenólicos, uma vez que ela contém um perfil variado de glicosídeos de xantona e de flavonóis (RIBEIRO, 2006). Os principais compostos fenólicos presentes na manga são os ácidos gálico e elágico, bem como galatos, galotaninos, taninos condensados, mangiferina, catequina, epicatequina e ácido benzóico nas sementes, e mangiferina e quercetina, na forma de aglicona e de glicosídeos na casca, evidenciando um maior potencial antioxidante nesta em relação à semente (RIBEIRO et al., 2008; SOONG; BARLOW, 2004).

Dentre as diversas classes de substâncias antioxidantes de ocorrência natural, os compostos fenólicos têm recebido muita atenção nos últimos anos, sobretudo por inibirem a peroxidação lipídica, a lipoxigenase in vitro (SOUSA et al., 2007), processos aterogênicos e câncer (HUANG et al., 1992; SHAHIDI; WANASUNDARA, 1992). Essa atividade antioxidante deve-se, principalmente, às suas propriedades redutoras, as quais desempenham um papel importante na neutralização ou sequestro de radicais livres ou quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (SOARES, 2002). Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura dessas substâncias (ALMEIDA-DORIA; REGITANO-D'ARCE, 2000). Portanto, o sinergismo entre os diferentes compostos fenólicos provenientes de fontes naturais pode adicionar efeito antioxidante mais potente do que um ou dois antioxidantes sintéticos combinados (ABDALLA et al., 2006).

De maneira geral, antioxidante é “qualquer substância que, presente em baixas concentrações quando comparada a do substrato oxidável, retarda ou inibe a oxidação deste substrato de maneira eficaz” (SHAMI; MOREIRA, 2004). Aplicando este conceito à indústria alimentícia, pode-se dizer que antioxidantes são substâncias que retardam ou previnem significativamente a oxidação de lipídios, principalmente os insaturados, ou de outras moléculas ao inibirem a iniciação ou propagação da reação de oxidação em cadeia e assim, evitam a formação

de compostos como aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos, que são potencialmente tóxicos à saúde humana (PASSOTTO et al., 1998). Nos sistemas biológicos as substâncias previnem ou reparam os danos oxidativos causados pelas espécies reativas de oxigênio, espécies reativas de nitrogênio, radicais derivados de tióis (RS•), espécies reativas de cloro, espécies reativas de carbono e complexos de metais de transição, principalmente Fe, Cu, Mn e Cr (ANDRADE et al., 2007; DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004; RUDNICKI et al., 2007; BECHARA, 2009).

A escolha do antioxidante para a preservação do alimento depende de propriedades tais como: eficácia em baixas concentrações (0,001% a 0,01%); ausência de efeitos indesejáveis na cor, odor, sabor e em outras características do alimento; compatibilidade com o alimento; estabilidade nas condições de processamento e armazenamento; e ausência de toxicidade, mesmo em concentrações muito superiores à existente no alimento (ARAÚJO, 2004; DECKER, 2005; RAMALHO; JORGE, 2006).

Além dos antioxidantes naturais, há os antioxidantes sintéticos, sendo que butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA) e o terc-butilhidroquinona (TBHQ) são bastante empregados como aditivos alimentares (RAMALHO; JORGE, 2006; BRASIL, 1988).

Porém, estudos realizados em animais evidenciaram que a exposição prolongada e aguda a estes compostos levou ao desenvolvimento de tumores de fígado, pâncreas e glândulas; aumento de H₂O₂ nos microsomas, alterando as funções hepáticas; carcinogênese no estômago de ratos; e adenomas e carcinomas em células hepáticas (JARDINI; FILHO, 2007). Assim, com o intuito de se evitar esses malefícios, mantendo-se, porém a estabilidade dos produtos cresce o número de propostas para que as indústrias alimentícias utilizem cada vez mais substâncias naturais com atividade antioxidante, ou mesmo que façam associações entre os antioxidantes naturais e os sintéticos (SOARES, 2002; PASSOTTO et al., 1998; KRANL et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2009).

Sabe-se que os antioxidantes naturais possuem a capacidade de melhorar a qualidade e a estabilidade dos alimentos, protegerem efetivamente o organismo contra os processos oxidativos que ocorrem naturalmente, serem uma alternativa economicamente mais viável e proporcionarem, ainda, benefícios adicionais à saúde dos consumidores por meio dos efeitos funcionais dos compostos bioativos polifenólicos (CATANEO et al., 2008; BECHARA, 2009; RODRIGUES et al., 2003).

Por estes motivos, o uso de antioxidantes sintéticos em alimentos é limitado; estando proibida a adição de TBHQ em alimentos no Canadá e na Comunidade Econômica Européia (RAMALHO; JORGE, 2006), além de a *Food and Agriculture Organization* (FAO) e a *World Health Organization* (WHO), constantemente alterarem, nos últimos anos, a ingestão diária aceitável (IDA) destas substâncias (SOARES, 2002). No Brasil, o uso destes antioxidantes em

alimentos é regulamentado pela Resolução nº 04, de 24 de novembro de 1988, que lista os limites máximos permitidos para a utilização de antioxidantes sintéticos em diversas classes de alimentos (BRASIL, 1988).

As evidências quanto à importância dos subprodutos de frutas e vegetais como fonte de fitoquímicos com atividade biológica sugerem a exploração de tal potencial como fonte de bioativos para a dieta humana (LIMA et al., 2004). Assim, a utilização do extrato obtido da casca de manga Ubá torna-se uma alternativa à obtenção de compostos com elevado potencial antioxidante haja vista o grande descarte desse subproduto pelas agroindústrias, especialmente na Zona da Mata Mineira, o que torna este um motivo de preocupações ambientais (SHUI; LEONG, 2006).

Diante da necessidade de explorar potenciais usos do resíduo do processamento de frutas, conduziu-se um estudo para caracterizar a composição química e avaliar o potencial antioxidante do resíduo agroindustrial da manga Ubá. Foi realizado um estudo preliminar de equivalência de atividade antioxidante do extrato hidroalcoólico da casca de manga com dois antioxidantes sintéticos utilizados na indústria de alimentos, o BHA e BHT.

2 Material e Métodos

Matéria-prima

Os resíduos provenientes da casca e do caroço foram coletados na safra de 2005/2006 e os constituídos somente por casca foram coletados na safra de 2007/2008 em agroindústria da Zona da Mata Mineira. O material foi submetido à secagem em estufa a 65° C, por 72 horas, e triturado em moinho, obtendo-se os farelos.

Caracterização do resíduo da safra de 2005/2006

Rendimento do resíduo

O percentual das partes do resíduo em relação à massa total do fruto foi avaliado. Para isso, foram utilizadas 20 mangas maduras da variedade Ubá adquiridas no mercado local, sendo obtidas as massas relativas ao fruto inteiro (expressas em gramas) e as partes separadas (expressos em percentual da massa total do fruto).

Composição química aproximada

Foram avaliados os teores de umidade, proteínas, lipídios, carboidratos, cinzas e fibras dos farelos obtidos da casca e do caroço segundo metodologias descritas pelo Instituto Adolfo Lutz (2005).

Teor de fenólicos totais

Para determinação do teor de fenólicos totais dos farelos da casca e do caroço da safra de 2005/2006, foram obtidos extratos hidroalcoólicos (BLOOR, 2001). A uma porção do farelo (0,5 grama) foram acrescentados 20 mililitros de uma mistura de metanol: água (60: 40 v/v), a qual foi submetida à agitação a 180 rpm, em temperatura ambiente (20°C), por 30 minutos. Posteriormente, a mistura foi centrifugada a 1.000 g por 10 minutos. O volume do sobrenadante foi completado para 25,0 mililitros, e uma alíquota do extrato foi utilizada para determinação de fenólicos totais.

O teor de fenólicos totais nos extratos foi estimado utilizando-se o reagente de Folin-Ciocalteu (SINGLETON et al., 1999). Uma alíquota de 100 µL de cada uma dessas soluções foi transferida para tubos de ensaio devidamente protegidos de luz, e a estas foram adicionados 0,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu e 0,5 mL de carbonato de sódio 7,5%, seguindo-se de agitação. Após 30 minutos em repouso, a absorvância foi lida em 765 nm. O teor de fenólicos totais foi determinado por interpolação das absorvâncias das amostras contra uma curva analítica de ácido gálico em concentrações variando de 0,005 a 0,08 g/L (R=0,9998), sendo os resultados expressos em miligramas de Equivalentes de Ácido Gálico (EAG)/100 gramas de resíduo. A absorvância, em 765 nm, foi lida em espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS (Kyoto, Japan).

Atividade antioxidante

Poder redutor

O poder redutor dos extratos dos resíduos provenientes da safra de 2005/2006 foi avaliado por meio da redução do ferricianeto a ferrocianeto por compostos doadores de elétrons contidos na amostra (OYAIZU, 1986). Nesse teste o produto da redução é visualizado por meio da formação do complexo $(\text{Fe}^{3+})_4 [\text{Fe}^{2+}(\text{CN})^6]_3$ após a adição de íons Fe^{3+} e mensurado por medida de absorvância em 700 nm. A mistura de reação continha 1,0 mililitro do extrato em cinco concentrações (1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm), 1,0 mililitro de tampão fosfato 0,2 mol/L, pH 6,6, e 1,5 mL de ferricianeto de potássio (1% m/v em água). A mistura foi incubada a 50°C por 30 minutos e a reação foi interrompida pela adição de 1,5 mililitros de ácido tricloroacético (10% m/v em água), seguido por centrifugação a 1.000 g por 10 minutos. Dois mililitros da camada superior do sobrenadante foram misturados com 2,0 mililitros de água destilada e 0,5 mililitro de cloreto férrico (0,1% m/v) em água, e a absorvância foi lida contra branco, que continha todos os reagentes, exceto a amostra. Valores de absorvância mais elevados indicam maior poder redutor. Ácido gálico e BHA a 100 ppm foram utilizados como controle positivo.

Atividade de retirada de radical

Para a determinação da atividade de retirada de radical (ARR) dos extratos da casca e do caroço, procedeu-se o monitoramento de retirada do radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) pelas amostras (BLOIS, 1958), por meio da medida do decréscimo da absorvância das soluções nas concentrações citadas acima (1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm). A absorvância foi lida em espectrofotômetro UV- visível Shimadzu (Kyoto, Japan) em 517 nm. O decréscimo da absorvância da mistura de reação contendo a amostra (Aba) em relação ao decréscimo da absorvância da mistura de reação sem a amostra (Abc) representa a porcentagem de atividade de retirada de radicais livres (%ARR), que foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\%ARR = \frac{Abc - Aba}{Abc} \times 100$$

Uma curva de atividade de retirada de radical foi obtida utilizando-se alíquotas de 200 µL da amostra (nas cinco concentrações testadas), as quais foram adicionadas a tubos de ensaios, contendo 1,5 mL de DPPH 0,2 mM, seguindo-se de agitação por 30 segundos. Após 30 minutos em repouso, em temperatura ambiente, sob proteção de luz, a absorvância da solução foi lida em 517 nm, tendo como branco apenas o solvente da amostra (etanol:água), e como controle o DPPH e o mesmo solvente.

Caracterização do extrato da casca proveniente da safra de 2007/2008

Obtenção dos extratos

Para avaliar o sistema de extração de melhor eficiência foram obtidos extratos a partir de 0,05 grama de amostra adicionada de 15 mL de mistura de solventes em concentrações variando de 0 a 100% perfazendo os gradientes de água:etanol (v/v) de 15:0; 12:3; 9:6; 6:9; 3:12; e 0:15. Seguindo essa otimização, submeteu-se à extração de 10 gramas de amostra em 300 mL de solvente etanol:água (60:40, v/v) sob agitação, por 60 minutos a 180 rpm. em temperatura ambiente.

O extrato seco foi obtido eliminando-se o etanol em evaporador rotativo a 78°C, obtendo-se o extrato aquoso, o qual foi liofilizado. O percentual de rendimento foi obtido pela seguinte equação: $R(\%) = (\text{massa do extrato} / \text{massa do resíduo}) \times 100$.

Determinação do teor de compostos fenólicos totais

A determinação do teor de fenólicos totais presentes nas amostras de extratos etanólicos do resíduo proveniente da safra de 2007/2008 foi feita por meio de método espectrofotométrico na região do visível, utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu (SINGLETON et al., 1999). O extrato seco da casca (120 mg) foi dissolvido em 10 mL de solvente (etanol:água, 60:40 v/v) e transferidos

para um balão de 100 mL, sendo o volume completado com água destilada para se obter solução a 1200 ppm. A partir desta, foram obtidas soluções de 1100, 1000, 600, 500 e 400 ppm. Uma alíquota de 100 µL de cada uma dessas soluções foi transferida para tubos de ensaio devidamente protegidos de luz, e a estas foram adicionados 0,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu e 0,5 mL de carbonato de sódio 7,5%, seguindo-se de agitação. Após 30 minutos em repouso, a absorvância foi lida em 765 nm. O teor de fenóis totais foi determinado por interpolação das absorvâncias das amostras contra uma curva analítica de Ácido gálico (5 a 100 ppm), e os resultados foram expressos em miligramas de equivalentes de ácido gálico (mg de EAG) por g de extrato seco.

Equivalência das atividades antioxidantes do extrato da casca e dos antioxidantes sintéticos

Para avaliação da atividade antioxidante procedeu-se o monitoramento de retirada do radical livre DPPH pelas amostras do extrato nas concentrações de 100 a 1.200 ppm, e pelos antioxidantes sintéticos utilizados na indústria alimentícia (BHA e BHT, isolados ou combinados), segundo metodologia descrita anteriormente.

Análise estatística

Os experimentos foram realizados com três repetições em triplicatas. Para a análise estatística foi utilizado o *software* ESTATISTICA, versão 6.0, sendo realizada análise de variância; quando esta foi significativa, os dados qualitativos foram avaliados por teste de média e os dados quantitativos, por regressão. Valores de $P < 0,05$ foram considerados significantes e comparáveis ou equivalentes quando $P > 0,05$.

3 Resultados e Discussão

Caracterização do resíduo da safra de 2005/2006

Rendimento do resíduo

O rendimento percentual do resíduo do processamento da manga Ubá foi de aproximadamente 57, 23, 15 e 5% para polpa, casca, caroço e semente, respectivamente (Tabela 1). O resíduo constituído de caroços e cascas perfaz um total de aproximadamente 43%, quando a separação é feita manualmente. Entretanto, no processo de despulpamento feito na agroindústria o volume de resíduo assumido é de aproximadamente 40%. A característica da variedade Ubá é de frutos pequenos e a média obtida para a massa está dentro da faixa de valores descritos na literatura para a referida variedade, que é de 100 a 150 gramas (RAMOS et al., 2005).

Tabela 1 – Massa dos frutos e rendimento dos resíduos do processamento da manga Ubá

Fruto inteiro (g)			Partes (%)			
Média ± DP	Mediana	Massa (mín.-máx.)	Polpa	Casca	Epicarpo	Semente
119,2 ± 11,44	118,2	95,0 - 137,7	56,6	23,2	14,8	5,5

Os valores são resultados de determinações feitas em 20 unidades de mangas.

Composição química aproximada

O principal componente dos farelos é constituído de fibras (Tabela 2), o que era esperado, pois cascas e envoltórios de semente (epicarpo) são tecidos de revestimento, os quais contêm elevado teor de celulose, hemicelulose e lignina (SOONG; BARLOW, 2004); o farelo do caroço apresentou maior teor de fibras. Ambos os farelos contêm baixos teores de lipídios, proteínas, cinzas e minerais.

A quantidade de fenólicos totais de aproximadamente 5% no material seco na casca e caroço é relevante, considerando que o farelo analisado continha ainda teores de umidade variando de 14,5 % (casca) a 17,0% (caroço) (Tabela 2). O teor de fenóis totais (FT) dos extratos do caroço (68,45 mg EAG/g) foi inferior ao descrito na literatura (HUANG et al., 1992) para o extrato hidroalcolóico de semente de manga (117 mg EAG/g) uma vez que, neste último, analisou-se apenas a amêndoa da semente e no presente estudo, o extrato foi obtido do caroço inteiro, contendo a amêndoa e o seu envoltório (pericarpo). Foi evidenciado, no presente estudo que, em condições de extração similares, o teor de compostos fenólicos foi 28% mais elevado no caroço do que na casca. O teor de FT do extrato do caroço de manga foi superior aos descritos para outras sementes, tais como tamarindo (94,5 mg EAG/g) e abacate (88,2 mg EAG/g).

Tabela 2 – Composição química dos farelos da casca e do caroço da manga Ubá

	PB ^a	Lipídio	Carboidrato	Umidade	Cinzas	Fibras	Cálcio	Fósforo	FT ^b
	(g 100 g ⁻¹)								
Casca	6,3	3,6	17,7	14,6	2,4	22,5	0,6	0,1	4,9
Caroço	3,9	4,6	24,7	17,1	1,3	47,5	0,3	0,1	6,8

^a Proteína Bruta; e ^b Fenólicos totais expressos como Equivalentes de Ácido Gálico (EAG).

Atividade antioxidante

Poder redutor

Os extratos dos farelos da casca e do caroço apresentaram poder redutor (PR) crescente até a concentração de 4.000 ppm. Com exceção da concentração de 2.000 ppm, na qual ambos os extratos mostraram *scores* comparáveis de PR, nas demais concentrações o extrato do caroço

apresentou maior PR que o da casca (Tabela 3). Em todas as concentrações testadas, ambos os extratos apresentaram PR estatisticamente mais elevado do que o BHA a 100 ppm. Em comparação com o ácido gálico, o extrato do caroço também mostrou valores superiores nas cinco concentrações avaliadas. O extrato da casca exibiu PR estatisticamente mais elevado do que o referido padrão em concentrações ≥ 2.000 ppm; na concentração de 1.000 ppm o extrato apresentou PR equivalente ao do ácido gálico.

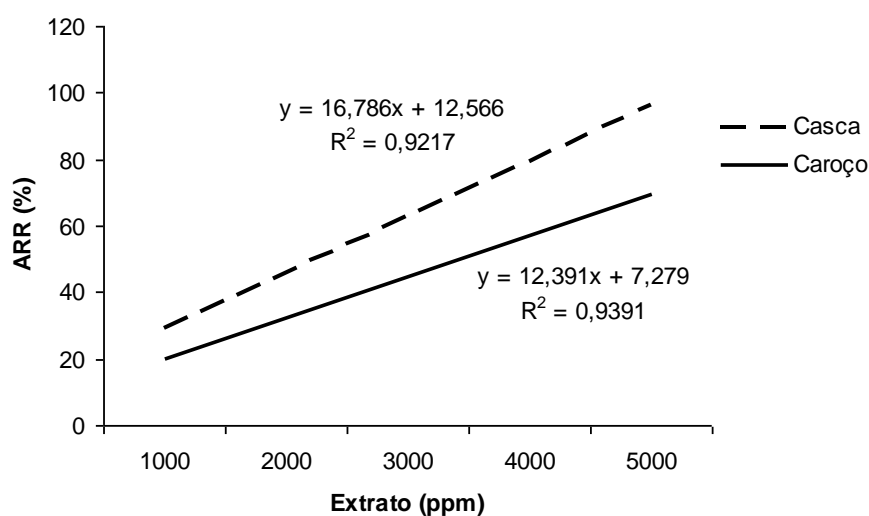
Tabela 3 – Atividade de retirada de radical (ARR) e poder redutor (PR) dos extratos da casca e do caroço em cinco concentrações

Concentração (ppm)	Amostra	ARR (%)	PR
1.000	Casca	22,9 ^{n.s}	0,6*
	Caroço	23,9 ^{n.s}	0,8*
2.000	Casca	53,3*	0,8 ^{n.s}
	Caroço	24,2*	0,9 ^{n.s}
3.000	Casca	60,3*	0,9*
	Caroço	45,7*	1,0*
4.000	Casca	88,9*	0,9*
	Caroço	60,7*	1,0*
5.000	Casca	89,1*	1,0*
	Caroço	67,7*	1,0*
100	Ácido gálico	18,8	0,6
100	BHA	7,7	0,3

Em cada concentração, * equivale a diferenças estatisticamente significantes pelo teste F ($p < 0,05$).

Verificou-se que a capacidade de eliminação do radical DPPH dos extratos da casca e do caroço foi dose-dependente na faixa de concentração utilizada no estudo (1.000 a 5.000 ppm) (Figura 1), sendo que o extrato da casca apresentou maior atividade antioxidante.

Figura 1- Atividade de Retirada do Radical DPPH em função da concentração dos extratos da casca e do caroço da manga Ubá, safra de 2005/2006.



A atividade de retirada de radical (ARR%) dos extratos foi superior ao BHA em todas as concentrações testadas. Nas concentrações de 1.000 ppm, ambos os extratos apresentaram ARR comparável ao ácido gálico a 100 ppm.

Caracterização dos extratos do resíduo da casca proveniente da safra de 2007/2008

Considerando que a casca apresentou maior atividade de retirada de radical, houve interesse em explorar se haveria grandes oscilações no perfil do resíduo agroindustrial da manga Ubá entre safras, considerando que, por serem metabólitos secundários, os teores de compostos fenólicos podem variar com os fatores climáticos e ambientais, influenciando a atividade antioxidante dos extratos. Foi analisado apenas o extrato da casca, considerando ainda que essa parte do resíduo apresenta maior potencial de viabilidade de uso imediato, considerando a logística atual da agroindústria.

Para a obtenção dos extratos, o sistema extrator metanol:água, utilizado no estudo da safra de 2005/2006, foi substituído por água:etanol pelo fato de o etanol ser mais apropriado para uso na área de alimentos.

Rendimento

O rendimento percentual médio do extrato bruto da casca foi de 43%. Trata-se de um rendimento muito superior ao descrito para os extratos etanólicos da casca de amêndoa-brava - *T brasiliensis* (6,0%) (SHAHIDI; WANASUNDARA, 1992) e de sementes de melão amarelo – *Curcumis melo* (4,4%) (MALACRIDA et al., 2007).

Teor de fenólicos totais

O teor de fenólicos totais do extrato das cascas provenientes da safra de 2007/2008 foi de 107 mg EAG/g de extrato seco, sendo muito superior ao encontrado em casca de maçãs (33 mg EAG/g) (WOLFE; LIU, 2003), que no entanto, analisou as amostras sem submeter ao processo de secagem.

Por serem metabólitos secundários, há a possibilidade de as plantas apresentarem oscilações nos teores de substâncias fenólicas de uma safra para outra, decorrentes de fatores ambientais circundantes e da própria planta, a saber: desenvolvimento vegetal, sazonalidade, índice pluviométrico, temperatura, ataques de pragas, poluição atmosférica, radiações e altitude (GOBBO-NETO; LOPES, 2007). Apesar do teor de FT do resíduo da safra 2007/2008 ter sido determinado no extrato seco e na safra de 2005/2006 o referido parâmetro ser referente ao material bruto, verifica-se que em ambas as safras o resíduo da casca contém quantidades expressivas de fenólicos totais. De fato, o manejo da cultura da manga Ubá na Zona da Mata Mineira utiliza técnicas

simples, sem o uso de agroquímicos, permitindo a ocorrência das defesas naturais da planta com o aumento da síntese de metabólitos secundários.

Atividade antioxidante do extrato do resíduo e a sua equivalência com os antioxidantes butil-hidroxianisol e butil-hidroxitolueno

A curva de atividade antioxidante do extrato da casca proveniente da safra de 2007/2008 (Figura 2), e a atividade antioxidante de BHA e BHT, isolados e combinados (Tabela 4), mostram que são necessárias maiores concentrações do extrato do resíduo de manga (1.367 ppm, 934 ppm e 1.957 ppm) para obter, respectivamente, a equivalência de atividade antioxidante com os antioxidantes sintéticos BHA (100 ppm), BHT (100 ppm), e BHA e BHT combinados (200 ppm). Isso pode ser explicado pelo fato de o extrato etanólico de manga Ubá ser bruto e assim, parte desse extrato ser constituído por outros compostos que não apresentam atividade antioxidante, como exemplo os açúcares, visto que na etapa de despulpamento da manga na agroindústria as cascas descartadas podem ter alguma parte da polpa. Assim, o extrato é constituído de uma mistura de compostos que podem ou não ter atividade antioxidante; enquanto que os antioxidantes sintéticos analisados são substâncias puras. Portanto, é relevante o potencial de utilização desse extrato como fonte de compostos antioxidantes, após a realização de outras etapas de purificação do mesmo.

Figura 2- Atividade de Retirada do Radical DPPH em função da concentração do extrato da casca da manga Ubá, safra de 2007/2008.

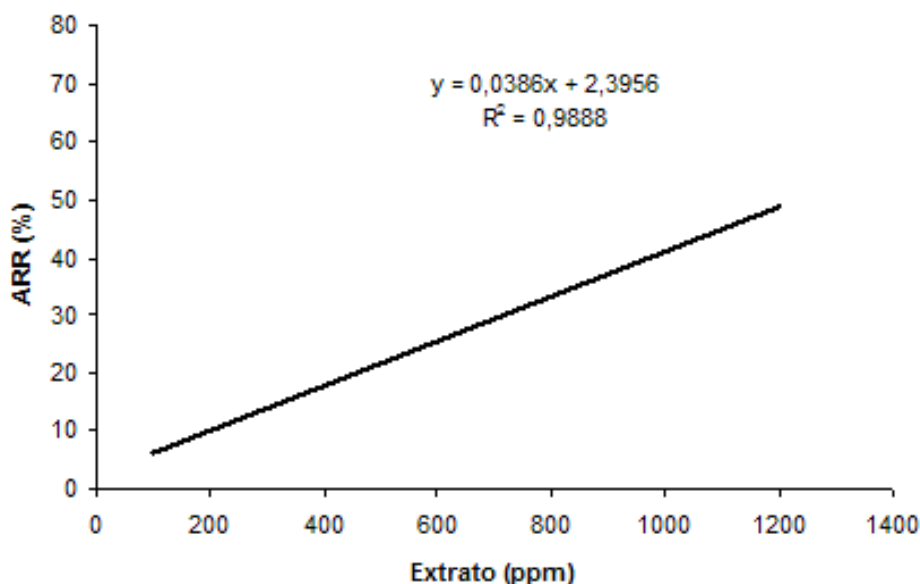


Tabela 4 - Atividade antioxidante de antioxidantes sintéticos e sua equivalência à atividade do extrato.

Antioxidante	Concentração (ppm)	ARR (%)	Equivalência de ARR (ppm)
BHA	100	55,2	1.367
BHT	100	38,5	934
BHA + BHT	200	77,9	1.957

A não utilização de subprodutos da industrialização da manga pode ser devido à falta de estudos sobre suas propriedades toxicológicas, embora estudos já demonstrem baixos níveis de componentes tóxicos em tais produtos e, conseqüentemente, baixa probabilidade de efeitos adversos ao organismo humano decorrente do consumo dos mesmos (HUANG et al., 1992). Estudo realizado com extrato da casca de oito tipos de frutas, consumidas na Tailândia, mostrou que os mesmos apresentaram elevada atividade antioxidante. Seis extratos não demonstraram efeitos citotóxicos em linhagens de células Caco-2 e células mononucleares de sangue periférico de humanos, apontando para a possibilidade de utilização dos bioativos como fonte de antioxidantes, sem prejuízos para a saúde humana (OKONOGI et al., 2007).

Outro estudo comprovou que a adição de extrato metanólico de semente de manga em leite pasteurizado promoveu aumento da vida de prateleira desse produto devido ao elevado teor de compostos fenólicos, que permitiu a redução da contagem total de bactérias, e inibiu o crescimento dos microorganismos do grupo coliforme, além de ter sido comprovado, nestas condições experimentais, sua utilização como aditivo de alimentos seguro à saúde humana (ABDALLA et al., 2006). Seus estudos mostraram ainda que, a adição de 800 ppm de extrato metanólico de semente de manga, isoladamente, em óleo de girassol apresentou o melhor efeito na redução dos níveis de peroxidação do mesmo, em se tratando de antioxidante de origem natural. Assim, a utilização dos subprodutos da industrialização da manga torna-se cada vez mais viável. Na União Européia, é permitida a utilização do óleo proveniente da semente da manga como substituto da manteiga de cacau (RUKMINI; VIJAYARAGHAVAN, 1984), além de ser notória a possibilidade de utilização da semente de manga como fonte de fibras solúveis e insolúveis, e de minerais para a dieta humana (LARRAURI et al., 1996).

Dessa forma, o resíduo agroindustrial da casca de manga tem um expressivo potencial de utilização como fonte alternativa de compostos fenólicos, uma vez que, nesse estudo, analisando material de duas diferentes safras, foi demonstrada atividade antioxidante do extrato bruto obtido de apenas uma etapa de extração e utilizando sistema extrator contendo água e etanol, sendo o último um solvente de baixo custo e toxicidade. O uso de antioxidantes naturais pode acrescentar os efeitos benéficos dos bioativos aos alimentos nos quais são adicionados, resguardando o consumidor da toxicidade dos antioxidantes sintéticos. Assim, os resultados apresentados neste trabalho estimulam a continuidade dos estudos com a casca da manga Ubá para se avaliar sistemas de extração dos compostos bioativos, a ação antioxidante de substâncias isoladas, potencial desses extratos para a preservação de alimentos, além da atividade biológica para reduzir riscos de doenças crônicas não transmissíveis.

Agradecimentos

À FAPEMIG pelo apoio financeiro; à Universidade Federal de Viçosa pela cessão da infraestrutura; à Tropical Indústria de Alimentos, Visconde do Rio Branco – MG, pela doação do resíduo agroindustrial.

Abstract

Brazil faces the problem of disposing the residual biomass, which is often rich in polyphenolic compounds. These are the bioactive more commonly found in fruits and vegetables, considered as potent antioxidants and antioxidant activity is often higher in the shells. Uba mango's agroindustrial residue (peel and seeds) was characterized and the equivalence between antioxidant activity of the peel aqueous-ethanolic extract and synthetic antioxidants (butylated hydroxyanisole-BHA, butylated hydroxytoluene-BHT) was compared. Total phenolic content, determined by the Folin-Ciocalteu method, was 107 mg of GAE/g peel dry extract. Radical-scavenging activity by the DPPH assay was 33 and 75% for 934 and 1957 ppm of the extract, being equivalent to 100 ppm of BHT and 200 ppm of BHT + BHA combined. Crude extract antioxidant activity is high. Further studies deserve to be conducted to obtain extracts more concentrates in natural antioxidants.

Key words: Phenolic compounds; natural antioxidants; antioxidant activity.

Referências

ABDALLA, A. E. M.; DARWISH, S. M.; AYAD, E. H. E.; EL-HAMAHMY, R. M. Egyptian mango by-product 2: antioxidant and antimicrobial activities of extract and oil from mango seed kernel. **Food Chemistry**, v. 103, n. 4, p. 1141-1152, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.10.026>

ALMEIDA-DORIA, R. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Antioxidant activity of Rosemary and orégano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612000000200013>

ANDRADE, C. A.; COSTA, C. K.; BORA, K.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G.; KERBER, V. A. Determinação do conteúdo fenólico e avaliação da atividade antioxidante de *Acacia podalyriifolia* A. Cunn. ex G. Don, *Leguminosae-mimosoideae*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 17, n. 2, p. 231-235, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-695X2007000200017>

ARAÚJO, J. M. A.; Antioxidantes. In: **Química de alimentos: teoria e prática**. Viçosa: Ed. Viçosa, 3. ed., 2004, cap. 2, 26p.

BECHARA, E. J. H. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 689-702, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300013>

BLOIS, M. S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. **Nature**, v. 181, p. 1199-1200, 1958. <http://dx.doi.org/10.1038/1811199a0>

BLOOR, S. Overview of methods for analysis and identification of flavonoids. **Methods Enzymology**, v. 335, p. 03-14, 2001.

BRASIL. **Resolução CNS/MS nº 04, de 24 de novembro de 1988**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos.htm>>. Acesso em fev. 2011.

CATANEO, C. B.; CALLARI, V.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Atividade antioxidante e conteúdo fenólico do resíduo agroindustrial da produção de vinho. **Ciências Agrárias**. v. 29, n. 1, p. 93-102, 2008.

- CHINNICI, F.; BENDINI, A.; GAIANI, A.; RIPONI, C. Radical scavenging activities of peels and pulps from cv. Golden delicious apples as related to their phenolic composition. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 52, p. 4684-4689, 2004. <http://dx.doi.org/10.1021/jf049770a>
- DECKER, E. A.; WARNER, K.; RICHARDS, M. P.; SHAHIDI, F. Measuring antioxidant effectiveness in Foods. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 53, p. 4303-4310, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/jf058012x>
- DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos. **Visão acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.
- GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 374-381, abr. 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200026>
- HUANG, M-T.; HO, C-T.; LEE, C. Y. Phenolic compounds in food and their effects on health. Washington: American Chemical Society, 1992.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ; **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4 ed., Brasília: MS, 2005.
- JARDINI, F. A.; FILHO, J. M. Avaliação da atividade antioxidante em diferentes extratos da polpa e sementes da romã (*Punica granatum*, L.). **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 1, 2007.
- KRANL, K.; SCHLESIER, K.; BITSCH, R.; HERMANN, H.; ROHE, M.; BOHM, V. Comparing antioxidative food additives and secondary plant products – use of different assays. **Food Chemistry**, v. 93, p. 171-175, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.11.012>
- LARRAURI, J.A.; RUPÉREZ, P.; BORROTO, B.; SAURA-CALIXTO, F. Mango peels as a new tropical fibre: preparation and characterization. **Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie**, v. 29, n. 8, p. 729-733, 1996.
- LEONTOWICZ, M.; GORINSTEIN, S.; LEONTOWICZ, H.; KRZEMINSKI, R.; LOJEK, A.; KATRICH, E.; CIZ, M.; MARTIN-BELLOSO, O.; SOLIVA-FORTUNY, S.; HARUENKIT, R.; TRAKHTENBERG, S. Apple and pear and pulp and their influence on plasma lipids and antioxidant potentials in rats fed cholesterol-containing diets. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 51, p. 5780-5785, 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/jf030137>
- LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; SILVA, G. S. B.; LIMA, D. E. S. Fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato aquoso de broto de feijão-mungo (*Vigna radiata* L.). **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 53-57, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-52732004000100006>
- MALACRIDA, C. R.; ANGELO, P. M.; ANDREO, D.; JORGE, N. Composição química e potencial antioxidante de extratos de sementes de melão amarelo em óleo de soja. **Revista Ciência Agronômica**, v. 38, n. 4, p. 372-376, 2007.
- OKONOZI, S.; DUANGRAT, C.; ANUCHPREEDA, S.; TACHAKITTIRUNGROD, S.; CHOWWANAPHOONPHON, S. Comparison of antioxidant capacities and cytotoxicities of certain fruit peels. **Food Chemistry**, v. 103, p. 839-846, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.034>
- OLIVEIRA, A. C.; VALENTIN, I. B.; GOULART, M. O. F.; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; TREVISAN, M. T. S. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 689-702, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300013>
- OYAIZU, M. Studies on products of the browning reaction. Antioxidative activities of browning reaction products prepared from glucosamine. **Eiyogaku Zasshi**, v. 44, p. 307-315, 1986. <http://dx.doi.org/10.5264/eiyogakuzashi.44.307>
- PASSOTTO, J. A.; PENTEADO, M. V. C.; MANCINI-FILHO, J. Atividade antioxidante do β-caroteno e da vitamina A. Estudo comparativo com antioxidante sintético. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 1, 1998.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000400023>
- RAMOS, A. M.; D'ARAÚJO, F. A. C.; REZENDE, P. M.; LELIS, F. M. V.; BENEVIDES, S. D.; PEREZ, R.; **Manga Ubá**. Boas práticas agrícolas para produção destinada à agroindústria. Viçosa: MG, 2005.
- RIBEIRO, S. M. R. **Potencial antioxidante do resíduo da agroindústria da manga (*Mangifera indica*, L.), variedade Ubá In Caracterização e avaliação do potencial antioxidante de mangas (*Mangifera indica* L.)**

cultivadas no estado de Minas Gerais. Viçosa, 2006. Tese (Doutorado em Bioquímica Agrícola)- Universidade Federal de Viçosa.

RIBEIRO, S. M. R.; BARBOSA, L. C. A.; QUEIROZ, J. H.; KNODLER, M.; SCHIEBER, A. Phenolic compounds and antioxidant capacity of brazilian mango (*Mangifera indica* L.) varieties. **Food Chemistry**, v. 110, p. 620-626, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.067>

RODRIGUES, H. G.; DINIZ, Y. S.; FAINE, L. A.; ALMEIDA, J. A.; FERNANDES, A. A. H.; NOVELLI, E. L. B. Suplementação nutricional com antioxidantes naturais: efeito da rotina na concentração de colesterol-HDL **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 3, 2003.

RUDNICKI, M.; DE OLIVEIRA, M. R.; PEREIRA, T. V.; REGINATTO, F. H.; DAL-PIZZOL, F.; MOREIRA, J. C. F. Antioxidant and antiglycation properties of *Passiflora alata* and *Passiflora edulis* extracts. **Food Chemistry**, v. 100, p. 719-724, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.043>

RUKMINI, C.; VIJAYARAGHAVAN, M. Tulpule, nutritional and toxicological evaluation of mango kernel oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 754, 1984.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, P. K. J. P. D. Phenolic antioxidants. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, n. 1, p. 67-103, 1992. <http://dx.doi.org/10.1080/10408399209527581>

SHAMI, N. J. I. E.; MOREIRA, E. A. M. Licopeno como antioxidante. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 227-236, 2004.

SHUI, G.; LEONG, L. P. Residue from star fruit as valuable source for functional food ingredients and antioxidant nutraceuticals. **Food Chemistry**, v. 97, p. 277-284, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.03.048>

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMAUUELA-RAVENTÓS, R. M. **Methods in Enzymology**. 1999. 299p.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p.71-81, jan/abr. 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-52732002000100008>

SOONG, Y. Y.; BARLOW, P. J. Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds. **Food Chemistry**, v. 88, p. 411-417, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.003>

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JÚNIOR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351-357, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200021>

WOLFE, K. L.; LIU, R. H. Apple peels as a value-added food ingredient. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 1676-1683, 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/jf025916z>

Submetido em 26 abr 2011, Aceito para publicação em 22 mai 2012.