

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE SANTA CATARINA - CAMPUS JARAGUÁ DO SUL - CENTRO
TÉCNICO INTEGRADO EM QUÍMICA (3ª FASE)

EDUARDO CORRÊA DE ALMEIDA
EDUARDO RENGEL
GUSTAVO PONSTEIN DÖGE
HIGOR AZEVEDO
JOÃO VITOR TERNUS DIVIN PSCHIEDT
RICARDO WILLIAN MINATTI

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PECTINA OBTIDA DE RESÍDUOS DO
MARACUJÁ AMARELO

JARAGUÁ DO SUL

2018

EDUARDO CORRÊA DE ALMEIDA
EDUARDO RENGEL
GUSTAVO PONSTEIN DÖGE
HIGOR AZEVEDO
JOÃO VITOR TERNUS DIVIN PSCHIEDT
RICARDO WILLIAN MINATTI

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PECTINA OBTIDA DE RESÍDUOS DO
MARACUJÁ AMARELO**

Projeto de pesquisa desenvolvido no eixo formativo diversificado “Conectando os Saberes” do Curso Técnico em Química (Modalidade Integrado) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – Campus Jaraguá do Sul

Orientadora: Débora Martins Martinez

Coordenador: Júlio Eduardo Bortolini

JARAGUÁ DO SUL

2018

SUMÁRIO

1 TEMA	5
2 DELIMITAÇÃO DO TEMA	5
3 PROBLEMA	5
4 HIPÓTESES	6
5 OBJETIVOS	6
5.1 Objetivo Geral	6
5.2 Objetivos Específicos	6
6 JUSTIFICATIVA	7
7 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
7.1 Maracujá	8
7.2 Pectina	9
7.2.1 Estrutura química das substâncias pécticas	10
7.2.2 Aplicações tecnológicas da pectina	11
7.2.3 Grau de metoxilação e grau de esterificação	11
7.2.4 Propriedade espessante	13
7.2.5 Propriedade gelificante	16
7.2.6 Métodos de extração	18
8 METODOLOGIA	18
8.1 Obtenção e tratamento das cascas de maracujá	19
8.2 Extração da pectina	20
8.2.1 Método convencional - uso de ácido inorgânico	20
8.2.2 Método alternativo - uso de ácido orgânico	21
8.3 Caracterização físico-química	22
8.3.1 Grau de esterificação	22
8.3.2 Capacidade de retenção de água (CRA)	23
8.3.3 Capacidade de retenção de óleo (CRO)	24
8.3.4 Capacidade emulsificante (CE)	25

9 CRONOGRAMA	26
REFERÊNCIAS	26

1 TEMA

Obtenção de pectina a partir de resíduos orgânicos agroindustriais.

2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Extração e caracterização físico-química de pectina proveniente da casca de maracujá.

3 PROBLEMA

O descarte excessivo e a disposição incorreta de resíduos orgânicos no meio ambiente constituem fatores importantes para o aumento dos problemas ambientais. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2017), o descarte desses resíduos desencadeia a geração de chorume (líquido escuro, poluente e de forte odor), na emissão de gás metano na atmosfera (inflamável) e incita o aumento de vetores de doenças. Assim, é inegável a necessidade da implementação de métodos para a gestão e tratamento de resíduos orgânicos, e alternativamente, a sua utilização para a obtenção de produtos de valor agregado.

A pectina é um importante polissacarídeo encontrado na natureza, o qual é responsável pela adesão das células e pela resistência mecânica da parede celular vegetal. Este polissacarídeo é um dos principais componentes das cascas de frutas cítricas, portanto, abundante em resíduos orgânicos domésticos e agroindustriais. Por isso, o setor agroindustrial tem um viés de uso desse material, na extração e produção de emulsificantes e geléias (PINHEIRO, 2007).

Segundo Pagán et al. (2001), as pectinas são usualmente extraídas por métodos os quais utilizam meios aquosos com ácidos fortes, sendo necessário altas temperaturas, na faixa de 80 - 100 °C. Estes métodos são os mais conhecidos e, geralmente, são escolhidos no momento da extração. No entanto, existem implicações no uso de ácidos fortes (ex.: ácido clorídrico). De modo geral, os ácidos inorgânicos podem acarretar problemas ambientais se não forem neutralizados. Além disso, outras desvantagens de seu uso são a corrosão de equipamentos e a decomposição da pectina. Esta última, justifica-se em períodos prolongados e altas temperaturas no processos de extração. Por último, o risco de contaminação torna a pectina imprópria para consumo na alimentação humana (RALET e THIBAUT, 1994 *apud* PINHEIRO, 2007).

4 HIPÓTESES

- É possível otimizar a extração de pectina da casca de maracujá com o uso de um ácido orgânico (método alternativo).
- O uso do ácido cítrico é uma alternativa viável para garantir a eficiência na extração da pectina quando comparado ao uso de ácido clorídrico;
- As características físico-químicas da pectina extraída da casca do maracujá não diferem significativamente da pectina comercial.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo Geral

Extrair a pectina da casca do maracujá amarelo e caracterizar suas propriedades físico-químicas.

5.2 Objetivos específicos

- Comparar o rendimento da pectina extraída da casca de maracujá por ambos os métodos de extração (ácido clorídrico vs ácido cítrico).
- Caracterizar a pectina extraída quanto ao grau de esterificação.
- Avaliar as capacidades de retenção de água e de óleo da pectina extraída por ambos métodos de extração.
- Avaliar a capacidade emulsificante da pectina extraída por ambos os métodos de extração.
- Comparar as características físico-químicas da pectina extraída da casca de maracujá com as da pectina comercial.

6 JUSTIFICATIVA

A quantidade de resíduos orgânicos provenientes de materiais vegetais são gerados nas atividades do setor agroindustrial e em perdas pós-colheita. Os resíduos são geralmente direcionados e descartados em aterros ou depósitos, onde sofrem decomposição natural, sem sofrer algum tipo de tratamento ou serem utilizados para outros fins. Neste contexto, nota-se a subutilização de recursos renováveis de alguns produtos com valor agregado, uma vez que resíduos orgânicos de frutas, por exemplo, são fontes de substâncias de interesse nos setores químico, alimentício e farmacêutico. Dentre os compostos de interesse nestas áreas encontram-se as substâncias pécnicas.

As substâncias pécnicas, com ênfase na pectina, são utilizadas comumente como aditivos das classes de emulsificantes e estabilizantes na indústria farmacêutica e de alimentos. A pectina é extraída geralmente de cascas de frutas cítricas, embora outras fontes vegetais como maçã, ameixa, goiaba, e maracujá possam ser utilizadas para a sua extração, dentre outros materiais vegetais (PINHEIRO, 2007). Um grande interesse no uso da pectina é atribuída à atividade prebiótica, especialmente atribuídos aos produtos de sua hidrólise, os quais podem ser utilizados como ingredientes funcionais. Os prebióticos são compostos que resistem à digestão e absorção no metabolismo, os quais servem de substrato para a microbiota intestinal, contribuindo para a manutenção de seu equilíbrio (MOURA, 2015).

Atualmente o Brasil é o líder mundial em produção de maracujá. A fruta apresenta cerca de 65% a 70% de sua composição descartada como resíduo orgânico, uma vez que o interesse comercial é a polpa para a obtenção de diversos produtos (OLIVEIRA, 2012 apud SILVA, N, 2015, p.18). Diante do exposto, o grupo identificou que a casca do maracujá é uma matéria prima interessante para o estudo da extração de substâncias pécnicas, em vista da grande produção nacional da fruta e métodos de extração acessíveis, propondo comparações pertinentes para a otimização deste processo. Além disso, o entendimento das propriedades físico-químicas e tecnológicas da pectina extraída da casca de maracujá, possibilitará relacionar seu uso à aplicações tecnológicas em futuros trabalhos.

7 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

7.1 Maracujá

O maracujá, com origem na América tropical, é amplamente cultivado e transformado em todo o mundo. No Brasil, a produção de maracujá é vasta e, notoriamente, uma das maiores do mundo (Tabela 1) (IBGE, 2016).

Tabela 1: Quantidade de maracujá, em toneladas, produzida em 2016.

Brasil e Grande região	Quantidade produzida (toneladas)
Brasil	703.489
Norte	54.604
Nordeste	489.898
Sudeste	98.821
Sul	44.729
Centro-Oeste	15.437

Fonte: IBGE, 2016

O maracujá amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa), dentre várias outras espécies nativas no Brasil, se destaca por ser o mais cultivado do país. Em grande parte, esse fruto é usado na produção de suco. Porém já é utilizada na fabricação de diversos produtos presentes nos mercados, criando uma grande formação de resíduos (cascas ou sementes), que compõem grande parte do maracujá, como pode-se observar na tabela abaixo. (Tabela 2) (PINHEIRO, 2007).

Tabela 2: Composição geral do maracujá

Maracujá (Partes)	Componente (%)
Casca	50,3
Suco	23,2
Sementes	26,2

Fonte: Adaptado de FERRARI et al., 2004 *apud* PINHEIRO, 2007

A casca do maracujá contém vários componentes, dentre eles a pectina, que se assemelha com a da laranja, por ser constituída majoritariamente de ácido galacturônico. As propriedades gelificantes da pectina da casca do maracujá pode ser comparada às da pectina de frutas cítricas, usada comercialmente na produção de geleias (MANICA, 1981 *apud* PINHEIRO, 2007).

7.2 Pectina

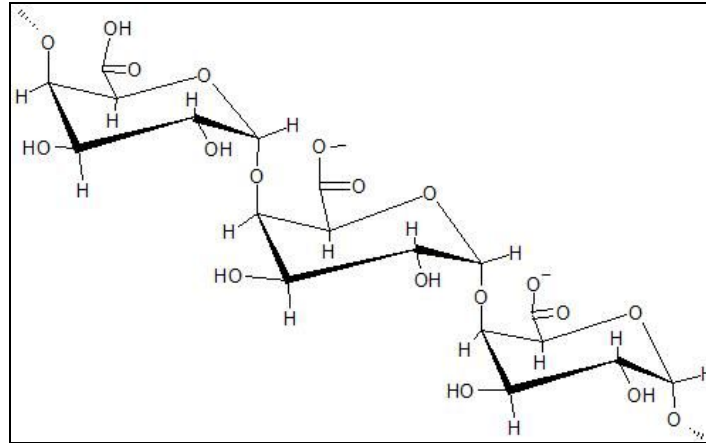
As pectinas são macromoléculas orgânicas complexas e heterogêneas, formadas principalmente por monômeros do ácido D-galacturônico unidos por ligações glicosídicas¹ (MOURA, 2015) (Figura 1). Nos vegetais, a pectina tem a função de cimentação intercelular e atua de forma conjunta com outros polissacarídeos, como a celulose e a hemicelulose. Foi descoberta em 1825 na França e recebeu o nome do grego *pectos*, que significa rígido, como sua função, dar consistência.

As substâncias pécticas compreendem compostos como protopectina, ácidos pécticos e ácidos pectínicos. A protopectina está presente em vegetais e frutas verdes, é insolúvel em água e possui uma estrutura compacta, enquanto que os ácidos pécticos não possuem o grupo metoxila (CH₃O-) e são solúveis em água. Esses ácidos são formados pela ação da enzima pectina metil esterase que catalisa a degradação de protopectinas. A pectina possui um alto potencial para criar géis e, quando combinado com um açúcar, pode atuar como espessantes, emulsificantes e estabilizantes, os quais são amplamente utilizados na indústria de alimentos e farmacêutica

¹ É a ligação química entre dois carboidratos com a liberação de água para o meio, e é feita através da condensação de um hemiacetal (carbono assimétrico) de um carboidrato com uma hidroxila de outro carboidrato

(CARDOSO, 2018). No organismo humano, a pectina auxilia na digestão, facilita a síntese de lipídios e proteínas e ajuda na regulação de absorção de carboidratos.

Figura 1: Estrutura química da Pectina



Fonte: Adaptado de PINHEIRO (2007)

7.2.1 Estrutura química das substâncias pécticas

A pectina é formada principalmente pelas estruturas homogalacturonanas (HG) e as ramnogalacturonanas do tipo I (RG-I) e do tipo II (RG-II).

As HG são polissacarídeos² lineares unidos através de ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4), representadas por uma cadeia de ácido D-galacturônico. (KASHYAP *et al*, 2001, *apud* STOCK, 2013, p. 22). De acordo com Pedrolli (2008, p. 15), as HG apresentam diferentes graus de esterificação: podem ser completamente metil-esterificadas (formam as pectinas), parcialmente metil-esterificadas (formam os ácidos pectínicos) e as isentas de metoxilação (ácidos pécticos). As três formas são comumente designadas como pectina (ROMBOUTS, PILNIK, 1980; NAIDU, PANDA, 1998; LANG, DÖRNENBURG, 2000, *apud* PEDROLLI, 2008, p. 15)

As RG-I consistem em cadeias de polímeros que se alternam entre ácido galacturônico e fragmentos de ramnose unidos por ligações β (1 \rightarrow 4) em que os polímeros de galactose, arabinose e arabinogalactana são encontrados como cadeias laterais.

² Compostos de um grande número de unidades de monossacarídeos

As RG-2 são polímeros complexos compostos de ácido D-galacturônico, ramnose, galactose e diversos outros açúcares (MARTÍNEZ *et al.*, 2010, *apud* STOCK, 2013, p. 22).

Estas estruturas são formadas principalmente por repetições do ácido D-galacturônico, um ácido de açúcar³ pertencente a classe dos ácidos urônicos, que de acordo com Leopoldo (2016, p. 9) é obtido pela oxidação na última hidroxila dos monossacarídeos (C-6). Este ácido pode ser utilizado para produzir compostos químicos como surfactantes ou tensoativos e outros de grande valor agregado por meio de biocatálise como o ácido múcico e o ácido L-galacturônico (RICHARD e HILDITCH, 2009, p. 597-604; MOJZITA *et al.*, 2010, p. 169-175, *apud* STOCK, 2013, p. 34) , além de sua utilização na indústria alimentícia como acidificante.

7.2.2 Aplicações tecnológicas da pectina

Com base no fato de que a pectina possui composição e arranjo molecular diversos, constata-se que esta molécula possui aplicações tecnológicas variadas, sendo uma de suas principais aplicações a de agente emulsificante em alimentos processados. A habilidade da pectina formar géis confere uma de suas principais propriedades funcionais na tecnologia de alimentos, sendo amplamente adicionada em produtos doces, geleias, entre outros (MOURA, 2015).

Mais recentemente, as substâncias pécticas têm sido estudadas por propriedades bioquímicas relacionadas aos efeitos na saúde humana. Dentre as propriedades de interesse estão a de diminuição dos níveis de colesterol e de glicose sanguínea, por exemplo. Além disso, a pectina pode ser utilizada como componente funcional com propriedade prebiótica (MOURA, 2015).

7.2.3 Grau de metoxilação e grau de esterificação

O grau de metoxilação da estrutura da pectina é determinado como a relação de unidades de ácidos galacturônicos esterificados por unidade de ácido galacturônico total. O grau de esterificação está associado ao grau de metoxilação, pois este último relaciona-se com o número

³ Monossacarídeos que possuem um grupo carboxila (BRETT & WALDRON, 1990, *apud* CHITARRA, 1998, p. 126)

de grupos carboxílicos esterificados. Por isso, as pectinas são comercialmente classificadas em alto teor de metoxilação, quando contêm acima de 50% de seus grupos carboxílicos esterificados, e de baixo teor de metoxilação, quando valores iguais ou inferiores a 50% destes grupos apresentam-se esterificados (TURQUOIS *et al.*, 1999).

A quantidade de grupos metoxila exerce um importante papel na capacidade de gelificação da pectina, sendo critério para designar as propriedades físicas ou funcionais destas moléculas (WONG, 1995). No entanto, o grau de metoxilação tem sido considerado um parâmetro chave para a formação do gel, visto que ele influencia diretamente o mecanismo de gelificação (AGODA-TANDJAWA *et al.*, 2012; NGOUÉMAZONG *et al.*, 2012). Pectinas de alto grau de metoxilação formam géis em meio ácido ($\text{pH} < 3,5$) e na presença de altas concentrações de açúcar ($> 55\%$ de sólidos solúveis – usualmente 65%). A função do açúcar é reduzir a atividade de água do meio, proporcionando maior interação entre as cadeias de pectina adjacentes. Enquanto o pH contribui para reduzir a dissociação iônica dos grupos carboxílicos, permitindo a formação de zonas de junção que estabilizam o gel. Para pectinas de alto grau de metoxilação, as zonas de junção são estabilizadas por ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos não dissociados e por interações hidrofóbicas entre os grupos metílicos (MONGE *et al.*, 2008; FISHMAN e COOKE, 2009; HOLM *et al.*, 2009; YOO *et al.*, 2009; LIANG *et al.*, 2012). Essas interações são influenciadas pela temperatura do sistema. As baixas temperaturas favorecem as ligações de hidrogênio, enquanto as interações hidrofóbicas são mais dominantes em temperaturas mais elevadas (KASTNER *et al.*, 2012).

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

requerem uma certa quantidade de grupos carboxílicos dissociados (FRAEYE *et al.*, 2009; FRAEYE *et al.*, 2010; NGOUÉMAZONG *et al.*, 2012).

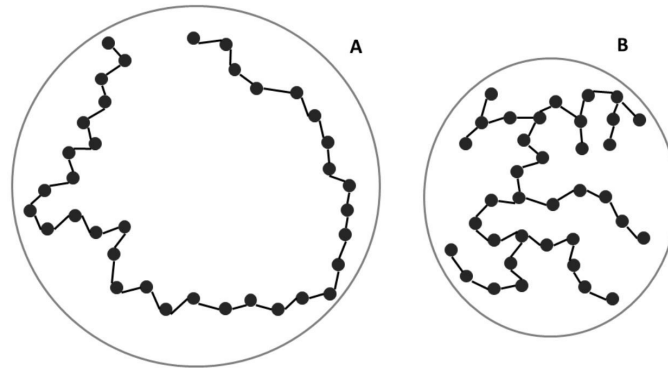
7.2.4 Propriedade espessante

Os hidrocolóides, mais conhecidos como agentes espessantes, são aditivos alimentares que, por meio do aumento de viscosidade do sistema, melhoram a textura de produtos alimentícios na forma de suspensões, soluções e emulsões. São constituídos principalmente de polissacarídeos hidrossolúveis, podendo ou não ser naturais (ex.:carragena, gomas guar, arábica, xantana e dextrana); e os obtidos a partir de modificações químicas dos polissacarídeos naturais (pectinas, amido, gelatina e carboximetilcelulose) (OLIVEIRA, 2013).

A pectina atua como colóide hidrofílico e, em virtude de seu elevado peso molecular e interações com as moléculas de água, aumentam o volume e a viscosidade das soluções em que é adicionada. Assim, as propriedades reológicas das pectinas em solução são essenciais aplicações onde necessita-se de espessantes ou agentes emulsificantes, para suprir a redução de carboidratos, lipídeos, sais, em alimentos destinados para fins especiais (SATO *et al.*, 2008; FISSORE *et al.*, 2012 *apud* OLIVEIRA, 2013). Avaliar as propriedades reológicas das pectinas é um dos principais métodos para verificar o potencial de aplicação tecnológica de pectinas extraídas de diferentes fontes e por técnicas de extração diversificadas. Neste sentido, nota-se que tanto o método de extração quanto a matéria-prima utilizada são igualmente importantes nas propriedades reológicas das pectinas (OLIVEIRA, 2013).

Mais especificamente, a viscosidade de uma solução de pectina depende de uma série de fatores, pois depende da estrutura do polímero, da massa molar, dos fenômenos de agregação, do grau e padrão de esterificação (distribuição das esterificações ao longo da cadeia), bem como de fatores físico-químicos (pH, temperatura e força iônica das soluções) (ARAÚJO, 2011). Entretanto, a capacidade espessante das pectinas está diretamente associado com o volume hidrodinâmico das partículas, que é função do tamanho e da disposição da cadeia macromolecular, em um solvente específico (PANCHEV *et al.*, 2010; CANTERI *et al.*, 2012; GUO *et al.*, 2012 *apud* OLIVEIRA, 2013). Na Figura 2, onde estão representados homopolímeros (A e B) de mesma massa molar, entretanto com graus diferentes de ramificação.

Figura 2- Representação de homopolímeros com diferentes graus de ramificação. (A): Polímero linear (maior volume hidrodinâmico); (B): Polímero ramificado (menor volume hidrodinâmico).



Fonte: OLIVEIRA, 2013.

“Quanto maior o número de interações entre as cadeias do polímero e as moléculas do solvente, maior é o volume hidrodinâmico. Pectinas altamente ramificadas formam emaranhamentos mais densos e ocupam menor volume em solução do que aquelas mais lineares e de mesma massa molar, apresentando, portanto, menor viscosidade intrínseca” (OLIVEIRA, 2013)

A disposição das moléculas de pectina, portanto, tem grande influência nas propriedades reológicas dos sistemas pécticos. O impacto da massa molar das pectinas sobre a viscosidade foi demonstrada por Koubala et al. (2009 apud OLIVEIRA, 2013).

“Em estudo com pectinas extraídas de diferentes fontes, eles verificaram correlação significativa ($p < 0,05$) entre a viscosidade da solução e a massa molar de pectinas extraídas, a uma taxa de deformação de 100 s^{-1} . De fato, a massa molar de polissacarídeos pode ser estimada a partir da viscosidade intrínseca, a qual é uma medida do volume hidrodinâmico ocupado pela macromolécula” (OLIVEIRA, 2013).

A capacidade espessante das pectinas também pode ser influenciado pelo grau de metoxilação. A existência de grupos ésteres metílicos na cadeia de ácido galacturônico (-COOCH₃) pode comprometer a associação entre as cadeias adjacentes, regulando assim as interações intermoleculares. Com isso, a formação de zonas de junção entre as cadeias é retardada, ocasionando menor resistência ao fluxo (MIN *et al.*, 2011 *apud* OLIVEIRA, 2013). Além disso, nas pectinas de baixo grau de metoxilação, os grupos carboxílicos livres podem interagir através de ligações cruzadas com cátions divalentes acarretando um incremento da viscosidade (CHRISTIAENS *et al.*, 2012 *apud* OLIVEIRA, 2013). No entanto, a presença de grupos esterificados também pode favorecer o aumento da viscosidade. Outro parâmetro importante nas propriedades reológicas é o teor de ácido galacturônico, este pode resultar em aumento da capacidade espessante das pectinas.

Procedendo do método de extração, pectinas obtidas de uma mesma fonte e a uma mesma concentração podem originar soluções com grandes diferenças, tanto na viscosidade quanto no comportamento reológico. Generalizando, os agentes extratores mais agressivos tais como os ácidos clorídrico, nítrico e fosfórico, causam mais danos à estrutura das pectinas, principalmente a despolimerização⁴, resultando em uma menor capacidade espessante (KOUBALA *et al.*, 2009).

Outras variáveis que afetam a capacidade espessante das pectinas são a origem botânica, o agente extrator e as condições de extração selecionadas. Assim, a partir de um mesmo material vegetal, variando as condições de extração é possível obter pectinas com melhores propriedades espessantes. As condições ideais de tempo, temperatura e pH ou concentração do agente extrator podem variar de forma significativa. Desta maneira, estas devem ser cuidadosamente investigadas, pois influenciam as características estruturais do polissacarídeo, tais como grau de metoxilação, teor de ácido galacturônico e massa molar, comprometendo ou não a suas características funcionais ou tecnológicas.

⁴ A despolimerização consiste na reversão de um polímero para o seu monômero, ou para um polímero de menor peso molecular. Esta reversão pode ocorrer quando o polímero se encontra exposto a temperaturas muito elevadas, a determinados produtos químicos ou à humidade. (INFOPÉDIA, 2003-2018)

7.2.5 Propriedade gelificante

Os agentes gelificantes são compostos com a capacidade de conferir textura mais consistente ao sistema (solução, suspensão), que caracterizam um gel. Este consiste em um sistema estabilizado por meio de interações hidrofílicas e hidrofóbicas entre as cadeias poliméricas, denominadas zonas de junção.

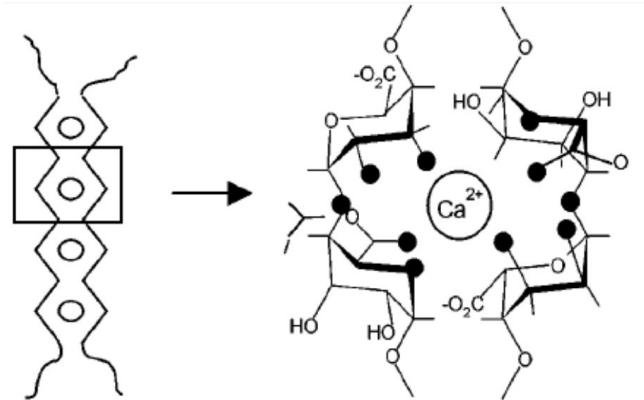
O processo de gelificação das pectinas é um tanto quanto complexo e depende de fatores intrínsecos (relacionados ao polissacarídeo) e extrínsecos (relacionado ao sistema) (KASTNER *et al.*, 2012 *apud* OLIVEIRA, 2013). A massa molecular da pectina, o grau e o padrão de grupos carboxílicos metoxilados no domínio HG (Homogalacturonana), a distribuição ao longo da cadeia de unidades de repetição como resíduos de ácido galacturônico e ramnose⁵, além das cadeias laterais ou ramificadas. Compreendem os fatores intrínsecos. Por outro lado, os fatores extrínsecos incluem a concentração de co-solutos como açúcares (sacarose) e a presença de cálcio, o pH do meio, a força iônica e a temperatura (OLIVEIRA, 2013).

O processo de gelificação das pectinas de baixo grau de metoxilação com íons de cálcio dá-se pela formação de zonas de junção, segundo o modelo “*egg-box*” (GRANT *et al.*, 1973 *apud* OLIVEIRA, 2013). Segundo este modelo, as zonas de junção são formadas pela ligação cooperativa entre duas cadeias de ácidos galacturônicos não metoxilados por íons de cálcio, que se encontram localizados nos interstícios das cadeias, semelhante a uma caixa de ovo corrugada (OLIVEIRA, 2013).

Para que ocorra a formação de uma zona de junção estilo “*egg-box*” estável, é necessário que os resíduos de ácido galacturônico dissociados se organizem em blocos, necessitando ter um número mínimo de grupos carboxílicos livres consecutivos (aproximadamente 6 - 20 unidades). A necessidade de que os resíduos de ácido α -D-galacturônico dissociados estejam organizados em blocos demonstra que não é apenas o grau de desmetoxilação das pectinas que deve ser considerado na gelificação, mas também, o padrão desta desmetoxilação para que a obtenção de propriedades gelificantes do polímero (OLIVEIRA, 2013).

⁵ A ramnose é um desoxiaçúcar naturalmente encontrado em muitos glicosídeos vegetais e em lipopolissacarídeos de algumas bactérias gram-negativas, como as do gênero *Mycobacterium*. Pode ser classificada como metilpentose ou 6-desoxihexose (EDUCALINGO, 2010).

Figura 3 - Representação esquemática do modelo "egg-box"



Fonte: (MARTINEZ, 2013)

Outros fatores, como a presença de grupos acetila ($-\text{COCH}_3$) na cadeia da pectina, influenciam nestas propriedades. De modo geral, um grau elevado de acetilação prejudica o processo de formação do gel, pois os grupos acetil promovem impedimento estérico, diminuindo consideravelmente a força de ligação da pectina com os íons Ca^{2+} , e a capacidade de realizar interações hidrofílicas e hidrofóbicas (FRAEYE et al., 2010 apud OLIVEIRA, 2013). Por outro lado, quanto maior a massa molar do polímero maior é a capacidade da pectina em realizar interações intermoleculares, favorecendo a gelificação.

A concentração de pectina também é uma variável das características reológicas do gel. Em baixas concentrações, as ligações iônicas intramoleculares são dominantes, porém não favorecem a gelificação. Com o aumento da concentração do polissacarídeo, as interações intermoleculares passam a ocorrer, favorecendo a formação de zonas de junção entre as cadeias de pectina. As propriedades reológicas de géis de pectinas também podem ser afetadas pela presença de outros polímeros no meio, tais como a celulose, pectinas de diferentes graus de metoxilação e proteínas (OLIVEIRA, 2013).

7.2.6 Métodos de extração

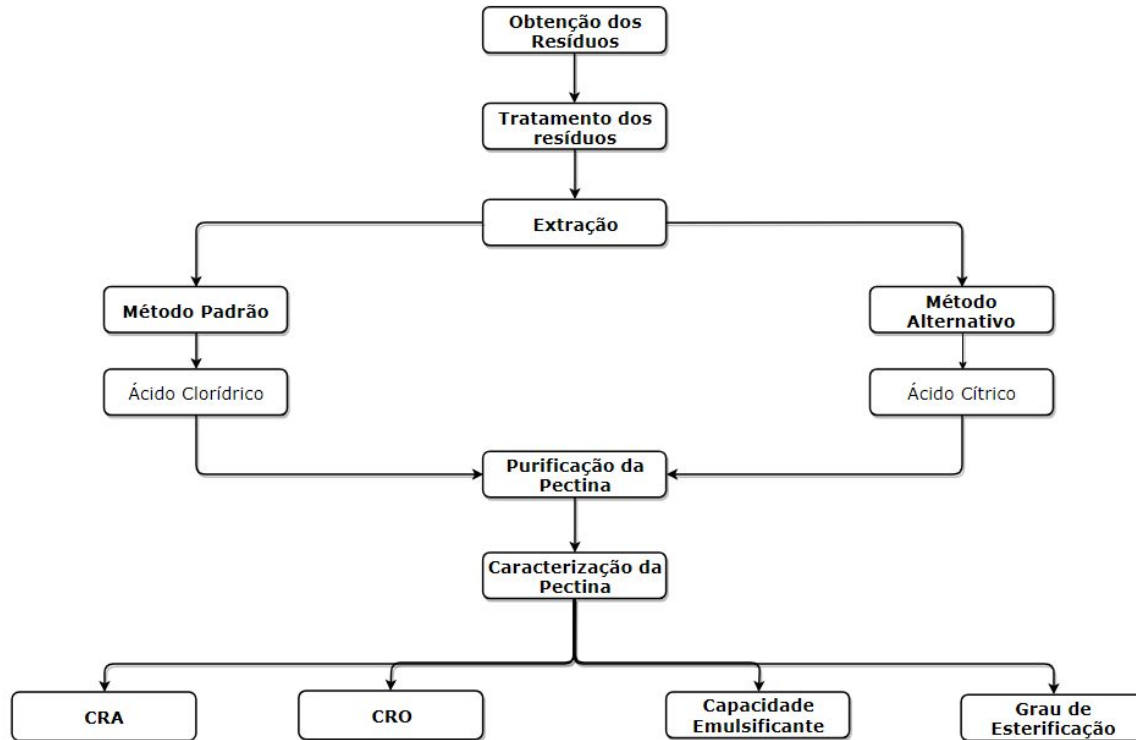
Para a extração da pectina é indispensável a utilização de substâncias químicas, como ácidos, bases, entre outros (KOUBALA *et al.*, 2008 *apud* OLIVEIRA, 2013). Porém, na escala industrial, ocorre a “extração ácida convencional”, onde opta-se pelo emprego de soluções de ácidos fortes (ácidos clorídrico, sulfúrico, nítrico ou fosfórico) com aquecimento. De forma alternativa, encontra-se o uso de ácidos orgânicos, como o ácido cítrico (PINHEIRO *et al.*, 2008 *apud* OLIVEIRA, 2013). De modo geral, as extrações utilizam pHs baixos (entre 1 a 3), temperaturas de 60 °C até 100 °C e tempo variável (20 - 360 min) (KOUBALA *et al.*, 2008a,b; YAPO., 2009; QIU *et al.*, 2010; BAGHERIAN *et al.*, 2011 *apud* OLIVEIRA, 2013). Basicamente, o processo total de extração resume-se nas etapas de extração, purificação do extrato, e isolamento da pectina por processos de precipitação, seguido de secagem (YEOH *et al.*, 2008 *apud* OLIVEIRA, 2013). A precipitação pode ser efetuada pela adição de etanol e repetidas lavagens com o solvente seguida de pela centrifugação e/ou filtração. A última etapa é a de secagem à temperaturas inferiores à 50 °C. (EMAGA *et al.*, 2008; PINHEIRO *et al.*, 2008; MUNHOZ *et al.*, 2010; VRIESMANN *et al.*, 2012 *apud* OLIVEIRA, 2013).

A escolha do método de extração influencia no tipo de substâncias pécticas obtidas e sobretudo, em fatores externos e ambientais. Neste caso, o método convencional, com uso de ácidos fortes inorgânicos, é extrema para a estrutura da pectina (podendo causar a hidrólise) e também ao meio ambiente, pela presença de resíduos que dependem de um tratamento para seu descarte (OLIVEIRA, 2013). A fim de melhorar o processo, em um âmbito geral, algumas estratégias e alternativas são exploradas. Dentre elas, a utilização de ácidos orgânicos com menor toxicidade, resultam em uma medida aliada aos conceitos de Química Verde. Neste contexto, métodos alternativos são objetos de estudo como substitutos aos métodos convencionais para aplicação industrial.

8 METODOLOGIA

A partir das pesquisas na literatura e as definições dos métodos de extração e caracterização da pectina, o desenvolvimento do presente projeto compreenderá as etapas representadas na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma apresentando as etapas e métodos do projeto.



(CRA): capacidade de retenção de água; (CRO): capacidade de retenção de óleo.

Fonte: Própria do grupo

8.1 Obtenção e tratamento de resíduos

Para a obtenção das cascas de maracujá o grupo entrará em contato com estabelecimentos de alimentação local em busca de fornecedores dos resíduos do maracujá (cascas) que sejam oriundos da produção de alimentos e bebidas. Alternativamente, as frutas poderão ser adquiridas no comércio local e as cascas separadas da polpa da fruta. A partir desta separação, as cascas serão submetidas ao processo de branqueamento. Este consiste no aquecimento do material vegetal à temperatura de 100 °C por 5 minutos, sendo resfriado rapidamente à uma temperatura de ~ 4 °C. O processo inibe o excessivo amolecimento do tecido vegetal e a ação de enzimas, bem como o desenvolvimento de microrganismos que possam alterar a qualidade da matéria prima pela ação de enzimas pectinolíticas. Assim, o método garante a conservação de frutas, como o maracujá, em que a colheita do ocorre nos meses de fevereiro até abril na região sul

(SILVA, *et al*, 1999). Após isso, os resíduos serão armazenados em congelador (~ 18 °C) para que, posteriormente, sejam triturados e transformados em farinha da casca de maracujá. O material seco em estufa (~ 50 °C) será utilizado na etapa de extração da pectina (PINHEIRO, 2007).

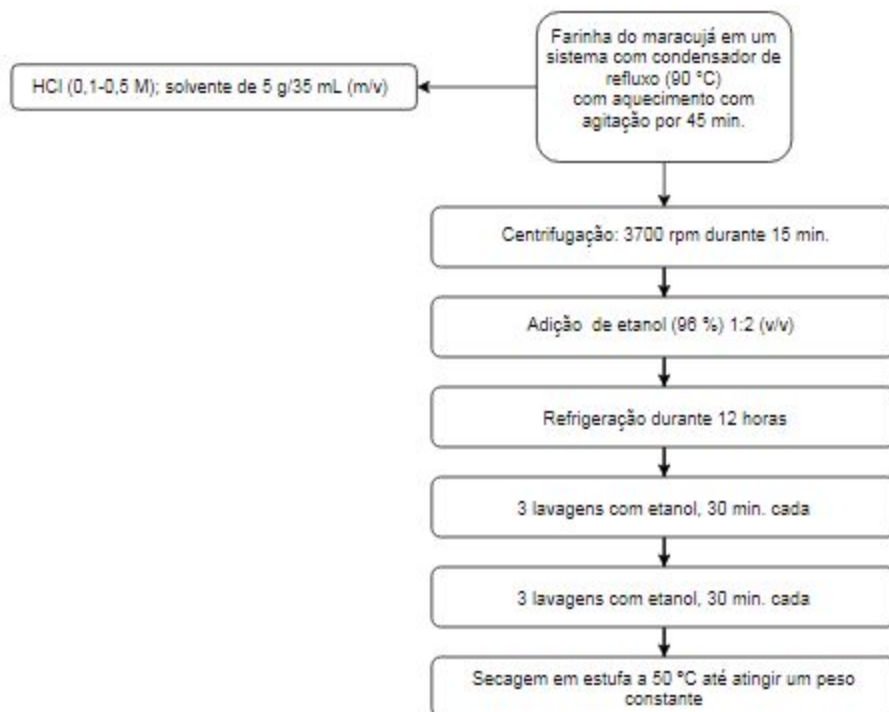
8.2 Extração da pectina

Tratando das metodologias para a extração da pectina, o grupo optou por um método convencional e um método alternativo, com o objetivo de comparar a eficiência de extração de ambas as metodologias e compará-las com a pectina comercial quanto a características físico-químicas.

8.2.1 Método convencional - uso de ácido inorgânico

A extração de método convencional acontecerá de acordo com a metodologia proposta por (MOURA,2015 p.14). A pectina será extraída em um sistema com condensador de refluxo (90 °C), utilizando o ácido clorídrico (0,1-0,5 M), na proporção de material vegetal e solvente de 5 g/35 mL (m/v) (ex.: 50 g de cascas de maracujá para 350 mL de HCl em solução). A solução do ácido e o material vegetal serão mantidos no sistema sob agitação e aquecimento por 45 minutos. Após a extração será necessária a realização da centrifugação da mistura (15 minutos, 3700 rpm). Ao fim do procedimento o sobrenadante será descartado e ao material será adicionado etanol (96 %) numa proporção 1:2 (v/v) a fim promover a precipitação das pectinas. A mistura será mantida por 12 horas sob refrigeração. Após uma nova centrifugação, fração pectica será submetida a uma nova lavagem com etanol (3 lavagens) 30 min entre cada lavagem. O extrato será mantido à temperatura ambiente no processo de lavagem e em seguida o material será seco em estufa à 50 °C até atingir um peso constante.

Figura 5 - Fluxograma apresentando as etapas do método de extração utilizando o HCl

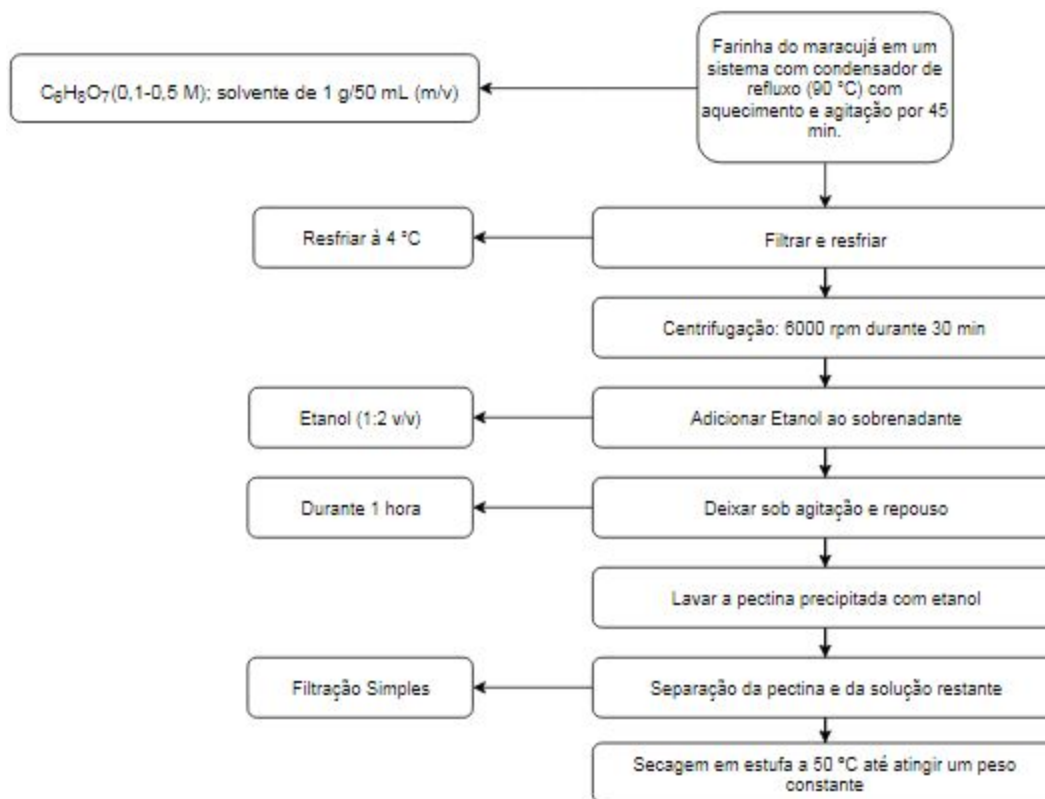


Fonte: Própria do grupo

8.2.2 Método alternativo - uso de ácido orgânico

A extração da pectina será realizada com o método proposto por Pinheiro (2007), com modificações. Neste método serão utilizadas concentrações variadas de ácido cítrico (0,1-0,5 M) para a extração do material vegetal, em sistema com condensador de refluxo à temperatura de 90 °C (1:50 m/v) por 45 min. O extrato será filtrado e resfriado à 4 °C. Este filtrado (com a presença de pectina) será centrifugado por 30 minutos a 6000 rpm e o sobrenadante descartado. Será adicionado etanol (1:2 v/v) ao sobrenadante seguido de agitação e repouso 1 hora para que ocorra a precipitação da pectina. A pectina precipitada será lavada com etanol, separada por filtração à vácuo e seca em estufa (50 °C) até atingir um peso constante.

Figura 6 - Fluxograma apresentando as etapas do método de extração com o ácido $C_6H_8O_7$



Fonte: Própria do grupo

8.3 Caracterização físico-química da pectina

Quanto à caracterização físico-química da pectina extraída, serão determinados o grau de esterificação, a capacidade de retenção de água e de óleo, e a capacidade emulsificante.

8.3.1 Grau de esterificação (Titulação Potenciométrica)

Para determinar o grau de esterificação, o grupo utilizará o método de titulação potenciométrica (BOCHEK, ZABILOVA e PETROPAVLOVSKII, 2001, *apud* PINHEIRO, 2007, p. 40). Uma pequena porção da pectina já extraída e seca será colocada em um becker, após isso é umedecida. Depois deve-se adicionar 20 mL de água destilada aquecida a 40 °C e dissolver o polímero com agitação durante 2 horas. Após isso, o produto é titulado com NaOH

0,1M com fenolftaleína, os resultados são anotados como titulação inicial (Ti). Em seguida serão adicionados 10 mL da solução de NaOH (0,1 M) na amostra neutralizada. Deve-se manter agitação por 2 horas para promover a saponificação dos grupos carboxílicos esterificados do polímero. Mais 10mL de HCl 0,1M será adicionado, e o seu excesso será titulado com NaOH 0,1 M. Por fim, o grau de esterificação será calculado através da equação 1:

$$\% De = \left[\frac{Tf}{(Ti+Tf)} \right] \times 100$$

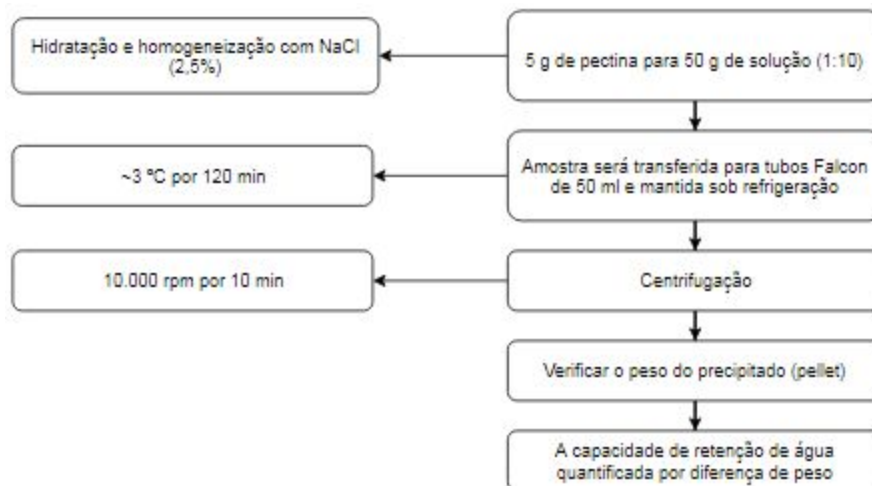
Equação 1: Cálculo do grau de esterificação

Ti= volume de NaOH utilizado na titulação inicial; Tf= volume de NaOH utilizado na titulação final

8.3.2 Capacidade de retenção de água (CRA)

A capacidade de retenção de água será realizada de acordo com o método descrito por Bortoluzzi (2009). Para isso, uma amostra de peso conhecido será hidratada e homogeneizada em solução salina (2,5% de NaCl), seguindo uma proporção de 10g de pectina para 100 g de solução (1:10). A amostra será transferida para tubos Falcon de 50 ml e mantida sob refrigeração (~ 3 °C) durante 120 minutos. Após este período de tempo, a amostra será centrifugada (10.000 rpm por 10 minutos) e o sobrenadante obtido descartado. O peso do precipitado (*pellet*) será verificado e a retenção de água quantificada por diferença de peso. A capacidade de reter água será expressa em quantidade de água que pode ser retida por grama de pectina (g de H₂O/g de pectina).

Figura 7 - Fluxograma apresentando as etapas do método para quantificar a capacidade de retenção de água

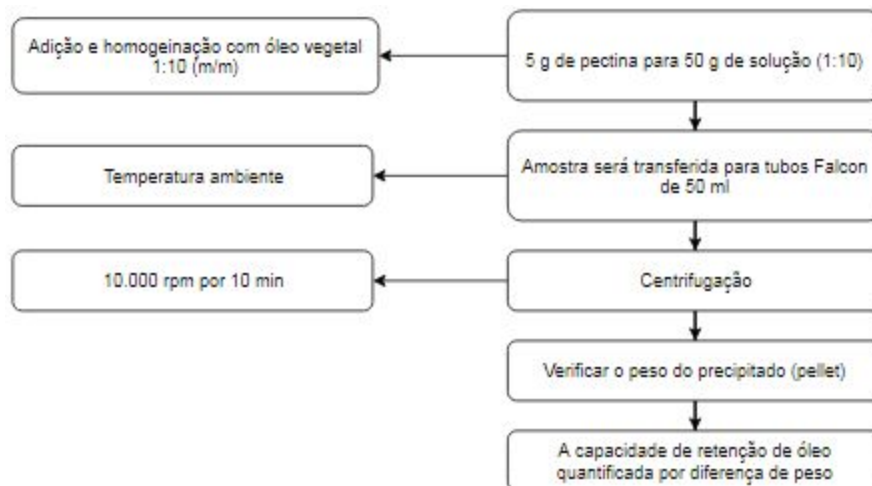


Fonte: Própria do grupo

8.3.3 Capacidade de retenção de óleo (CRO)

A análise será realizada por um método adaptado de Bortoluzzi (2009), utilizado anteriormente para a análise da CRA. Para uma amostra de peso conhecido de pectina será adicionado óleo vegetal (ex.: óleo de soja) na proporção 1:10 (m/m) e homogeneizado sob agitação. Após este período, a mistura será transferida para tubos Falcon para a etapa de centrifugação à temperatura ambiente (10.000 rpm por 10 minutos). O sobrenadante será removido e o *pellet* resultante terá a massa estimada. A CRO será calculada pela diferença de peso final e inicial da amostra de pectina e o resultado em quantidade de óleo que pode ser retida por g de pectina (g de óleo/g de pectina).

Figura 8 - Fluxograma apresentando as etapas do método para quantificar a capacidade de retenção de óleo



8.3.4 Capacidade emulsificante (CE)

A atividade emulsificante da pectina extraída da casca do maracujá será analisada segundo o método apresentado por Barros et al. (2008), com modificações. Uma solução de pectina ($1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) será misturada ao óleo vegetal na proporção 4:6, o que caracteriza uma emulsão água em óleo (A/O) e homogeneizada por 2 minutos. As misturas obtidas serão transferidas para provetas e armazenadas à temperatura ambiente durante 4 dias. Em intervalos de tempos regulares (24 h) as amostras serão avaliadas quanto à homogeneização como parâmetro de estabilidade da emulsão. Para isso, serão efetuadas medidas da altura emulsificada (AE) e da altura total (AT) dos líquidos (ou fases) nos tubos. A Capacidade emulsificante (CE) será estimado pela fórmula

$$CE (\%) = \left(\frac{AE}{AT} \right) \times 100$$

CE: Capacidade Emulsificante; AE: Altura Emulsificada; AT: Altura dos Líquidos.

9 CRONOGRAMA

As atividades previstas para o desenvolvimento do projeto estão indicadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Cronograma para o desenvolvimento das atividades do projeto de pesquisa.

Atividades 2018/2	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
Tratamento da matéria prima	x				
Extração da pectina (otimização)	x	x	x		
Caracterização físico química		x	x	x	
Tratamento dos dados		x	x	x	
Elaboração do relatório	x	x	x	x	x
Elaboração do banner				x	x
Apresentação do trabalho					x

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Júlio Maria A.. **Química de alimentos: teoria e prática**. 5. ed. Viçosa: Ufv, 2011

BARROS, Francisco Fábio Cavalcante; QUADROS, Cedenir Pereira de; PASTORE, Gláucia Maria. **Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por *Bacillus subtilis* em manipueira**. Campinas: Unicamp, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v28n4/a34v28n4.pdf>>. Acesso em: 04 jun. 2018.

BORTOLUZZI, Rodicler Cerezoli. **Aplicação de fibra obtida da polpa da laranja na elaboração de mortadela de frango**.2009. 83 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Alimentos e Nutrição Experimental, Universidade de São Paulo - Usp, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9131/tde-13072009-214817/publico/TeseRodiclerBortoluzzi.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2018.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Gestão de Resíduos Orgânicos**. 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/gestao-de-residuos-orgânicos>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

CARDOSO, Mayara. **Pectina**. Disponível em: <www.infoescola.com/bioquimica/pectina/amp/>. Acesso em: 23 mar. 2018.

COELHO, Miguel Telesca. **Pectina: Características e Aplicações em Alimentos**. 2008. Disponível em: <<https://quimicadealimentos.files.wordpress.com/2009/08/pectina-caracteristicas-e-aplicacoes-e-m-alimentos.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2018.

despolimerização in Artigos de apoio Infopédia [em linha]. Porto: Porto Editora, 2003-2018. [consult. 2018-05-16 18:35:14]. Disponível na Internet: [https://www.infopedia.pt/apoio/artigos/\\$despolimerizacao](https://www.infopedia.pt/apoio/artigos/$despolimerizacao)

EDUCALINGO. **Significado de "ramnose" no dicionário português**. 2010. Disponível em: <<https://educalingo.com/pt/dic-pt/ramnose>>. Acesso em: 10 de junho de 2018.

MARTINEZ, Renata Miliani. **Preparação e caracterização de partículas coloidais de pectina cítrica e de peptonas vegetais para aplicação em cosméticos**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266621/1/Martinez_RenataMiliani_M.pdf>. Acesso em: 03 de junho de 2018.

MOURA, Fernanda Aline de. **Propriedades físico-químicas e efeito prebiótico de pectina hidrolisada obtida de resíduos agroindustriais**. 2015. 77 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/3416/MOURA,_FERNANDA_ALINE_DE.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 13 maio 2018.

OLIVEIRA, Anderson do Nascimento. **Pectinas de casca de manga (*Mangífera indica* L.) cv. ubá: otimização da extração, caracterização físico-química e avaliação das propriedades espessantes e gelificantes**. 2013. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/487/textocompleto.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 31 maio 2018.

PAGÁN, J. et al. **Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace**. Food Research International, v. 34, n. 7, p. 605-612, 2001.

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

PINHEIRO, Eloísa Rovaris. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*): otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química**

. 2007. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89913/241988.pdf?se>>. Acesso em: 22 maio 2018.

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

SILVA, Elisângela Conte da; CARDOSO, Nina Rosa Martins. **Branqueamento**. 1999. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/afeira/operacoes-unitarias/preliminares/branqueamento>>. Acesso em: 14 maio 2018

SILVA, Neiton Carlos da. **Desidratação de resíduos do processamento de maracujá-amarelo por diferentes metodologias**. 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15251/1/DesidratacaoResiduosProcessamento.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2018.

Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA (Org.). **Tabela 1613 - Área destinada à colheita, área colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção das lavouras permanentes**. 2016. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1613#resultado>>. Acesso em: 22 maio 2018.

STOCK, Daniele. **Conversão de pectina cítrica a ácido D-Galacturônico usando pectinases produzidas por fermentação no estado sólido**. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/31663/R_-_D_-_DANIELE_STOCK.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 12 abr. 2018

TURQUOIS, T.; RINAUDO, M.; TARAVEL, F.R.; HEYRAUD, A. **Extraction of highly gelling pectic substances from sugar beet pulp and potato pulp: influence of extrinsic parameters on their gelling properties**. Food Hydrocolloids, v.13, p.255-262, 1999.