

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 (4ª 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**

Relatório de pesquisa desenvolvida 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

RESUMO

O descarte excessivo e a disposição incorreta de resíduos orgânicos constituem fatores agravantes para o aumento de problemas ambientais, como a emissão de gases na atmosfera e a proliferação de vetores de doenças. Os resíduos orgânicos de origem doméstica e agroindustrial, como as cascas de frutas, apresentam um potencial uso para a extração de matéria prima para e produtos com alto valor agregado. Neste contexto, as cascas de maracujá são consideradas fonte de substâncias pécicas, as quais possuem diversas aplicações na indústria de alimentos e de bebidas como aditivo alimentar. A pectina é um importante polissacarídeo encontrado na natureza, o qual é responsável pela adesão das células e resistência mecânica da parede celular vegetal. O objetivo deste trabalho foi extrair e purificar a pectina a partir de cascas de maracujá amarelo, utilizando um método de extração baseado em princípios da química sustentável. Objetivos estabelecidos deste trabalho vieram a ser alcançados através da análise e experimentação laboratorial. O método de extração utilizado neste trabalho foi o refluxo, visando extrair o material vegetal e lavagens com etanol para a purificação do mesmo. Os resultados do presente trabalho indicam um rendimento aproximado de 10%, inferiores ao esperado a partir de análises da literatura científica. Os níveis de esterificação e a capacidade de reter água caracterizam o produto conforme o esperado. Com isso, o projeto possibilita a expansão de estratégias de otimização de extração da pectina de resíduos agroindustriais e sua aplicação de forma mais sustentável.

Palavras-chave: extração; pectina; cascas; método sustentável

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

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.

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 em 2016 (toneladas)
Norte	703.489
Nordeste	54.604
Sudeste	489.898
Sul	98.821
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: Componentes do maracujá em porcentagem

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).

As substâncias pécticas, com ênfase na pectina, são utilizadas comumente como aditivos das classes de emulsificantes e estabilizantes na indústria farmacêutica e de alimentos. Um grande interesse no seu uso é atribuído 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).

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). São utilizados, principalmente, métodos com uso de ácidos inorgânicos fortes, o denominado “método convencional”, este que apesar de obter rendimento satisfatório na extração, pode ocasionar na hidrólise da pectina, alterando a estrutura da mesma e alterando suas características. Além disso, deve ser levado em conta o impacto ambiental causado por estes reagentes devido principalmente à sua força ácida (OLIVEIRA, 2013).

A fim de sanar os problemas do método convencional, em um âmbito geral, algumas estratégias alternativas são exploradas para a extração da pectina de resíduos agroindustriais. Dentre estas, inclui-se a utilização de ácidos orgânicos com menor agressividade ao meio ambiente e a estrutura da pectina, resultando em uma prática que contempla princípios da Química Verde. Neste contexto, métodos alternativos são propostos como substitutos aos métodos convencionais, em escalas laboratorial e industrial.

Diante do exposto, o grupo identificou que a extração de pectina das cascas do maracujá é uma prática interessante uma vez que através da aplicação de um método mais limpo de extração, contemplam-se alguns princípios da química verde. Neste sentido, o uso de matéria prima de fonte renovável e a não utilização e geração de compostos tóxicos, para a extração de substâncias pécnicas. Assim, foram propostas comparações pertinentes para a otimização deste processo. O entendimento das propriedades físico-químicas e tecnológicas da pectina extraída da casca de maracujá, possibilitaram a correlação de dados e o direcionamento de seu uso em aplicações tecnológicas em futuros trabalhos. A partir destas considerações foram elaboramos os objetivos:

- 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 a capacidade de retenção de água da pectina obtida por ambos métodos de extração.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pectinas

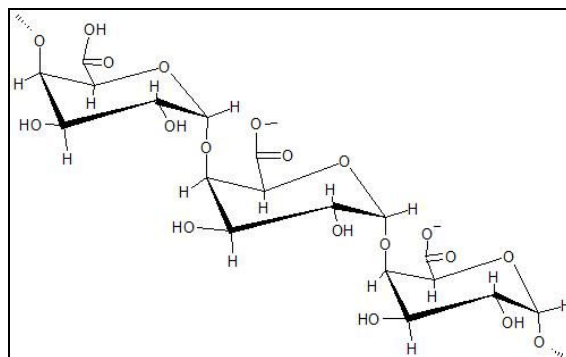
As pectinas são macromoléculas orgânicas complexas e heterogêneas, formadas principalmente por monômeros do ácido D-galacturônico unidos por ligações glicosídicas¹

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.

(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 pécicas compreendem compostos como protopectina, ácidos pécicos 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 pécicos não possuem o grupo metoxila ($\text{CH}_3\text{O}-$) 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. No organismo humano, a pectina auxilia na digestão, facilita a síntese de lipídios e proteínas e ajuda na regulação da absorção de carboidratos (CARDOSO, 2018).

Figura 1: Estrutura química da Pectina



Fonte: Adaptado de PINHEIRO (2007)

2.1.1 Estrutura química das substâncias pécicas

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

² Compostos de um grande número de unidades de monossacarídeos

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* PEDROLI, 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.

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.

2.1.2 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 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

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

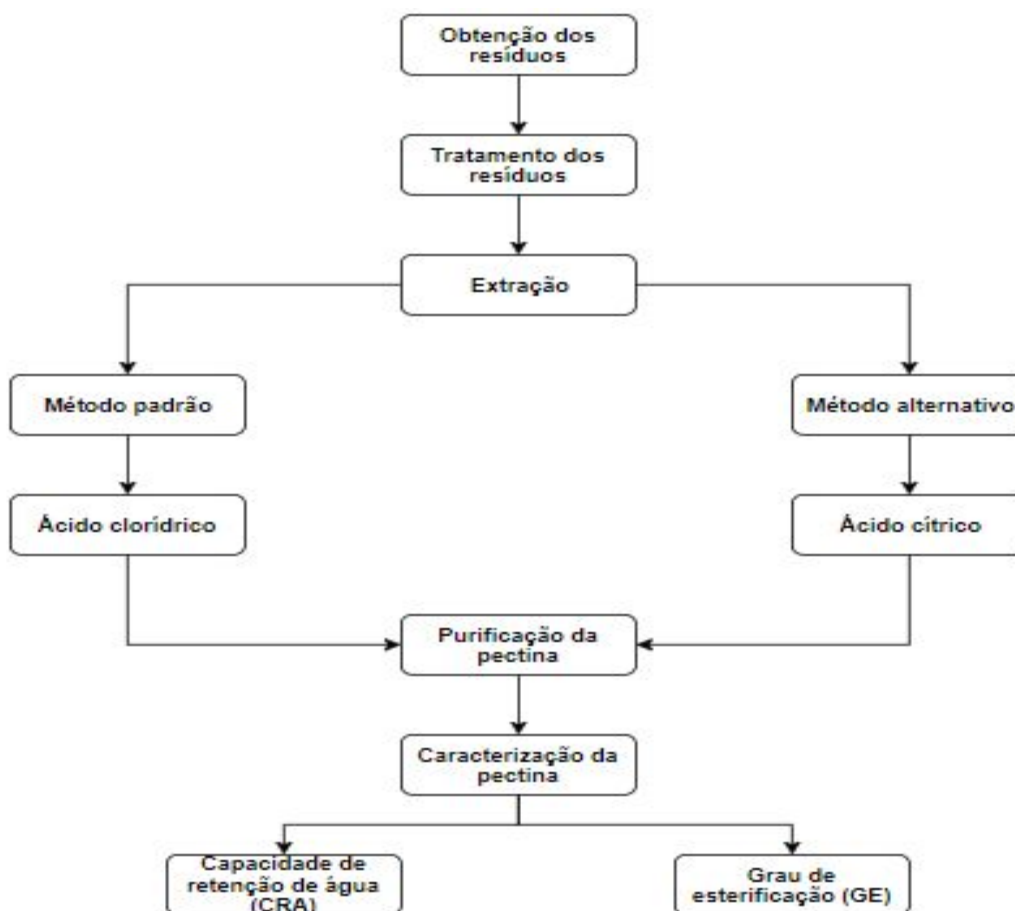
moléculas (WONG, 1995). Portanto, o grau de metoxilação tem sido considerado um parâmetro chave para a formação do gel, visto que ele influencia diretamente o mecanismo de gelificação (AGODA-TANDJAWA *et al.*, 2012; NGOUÉMAZONG *et al.*, 2012). Pectinas de alto grau de metoxilação formam géis em meio 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 que 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).

3 METODOLOGIA

A partir das pesquisas na literatura e as definições dos métodos de extração e caracterização da pectina encontrados, o desenvolvimento do presente projeto cumpriu as etapas representadas na Figura 2.

Figura 2 -Etapas e métodos realizados no desenvolvimento do projeto.



Fonte: Autoria própria.

3.1 Obtenção e tratamento de resíduos

A fim de obter resíduos do processamento do maracujá (cascas), o grupo entrou em contato com estabelecimentos locais de alimentação os quais geram estes resíduos orgânicos na elaboração de alimentos e bebidas. No entanto, não foram obtidos fornecedores e

alternativamente, os resíduos foram gerados em nível doméstico pelo grupo de pesquisa. A partir desta obtenção, as cascas foram submetidas ao processo de branqueamento, onde o material vegetal (cascas) é submetido 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 (polifenol oxidases e pectinases), 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 das cascas, (SILVA, *et al*, 1999). Após isso, as cascas foram secas em estufa à 50 °C por 12 horas, até peso constante. Então, foram trituradas e transformadas em farinha da casca de maracujá para que ocorra uma melhor extração, devido à maior superfície de contato (PINHEIRO, 2007).

Figura 3: Etapas de tratamento prévio das cascas de maracujá para extração de pectina.



Fonte: Autoria própria.

3.2 Planejamento experimental e adaptações

A escolha do maracujá deveu-se por sua grande produtividade no Brasil e ao fato de as cascas da fruta apresentarem os maiores teores de pectina quando compara a outras frutas. Além disso, pode-se levar em consideração de que as cascas são a maior parte do resíduo agroindustrial gerado pelo maracujá.

Quanto aos ácidos escolhidos para realizar a extração, que grande parte das extrações utilizavam o ácido clorídrico como o meio ácido. Enquanto o ácido cítrico foi escolhido após uma discussão entre a orientadora, com o enfoque de procurar uma melhoria na extração,

pensando assim o grupo decidiu usar um ácido fraco e logo foi decidido o uso do ácido cítrico, uma vez que o mesmo já é existente na própria fruta.

As variáveis foram definidas através de leitura de artigos, ressaltando principalmente o de Pinheiro (2007), que traz um quadro com resultados de extrações, o mesmo mostrava que foram feitas extrações com concentrações e variações de tempos, logo o grupo analisou a tabela e fez um balanço entre a extração que obteve melhor rendimento e grau de esterificação. Posteriormente, após o início das extrações, em questão de rendimento o grupo decidiu padronizar para 60 minutos (tempo) e 3,0 % (concentração do ácido).

Houve uma divergência do método escolhido para as extrações em relação a centrifugação, onde a centrífuga do campus não atingia o RPM necessário para a separação da solução e suas impurezas, este sendo necessário 6000 rpm e utilizado 4000 rpm.

Devido ao baixo rendimento das extrações, não houve pectina suficiente para realizar todas as caracterizações físico-químicas propostas pelo grupo, que seriam o grau de esterificação, a capacidade de retenção de água, a capacidade de retenção de óleo e a capacidade emulsificante, portanto o grupo com o auxílio da professora orientadora decidiu priorizar o grau de esterificação e a capacidade de retenção de água, já que, estas são as características prioritariamente importantes, em questão da aplicação industrial da pectina. (BOWERS, 1992 apud COELHO, 2008).

O último objetivo do trabalho visava a comparação das características físico-químicas da pectina extraída da casca de maracujá com as da pectina comercial, o grupo tinha como premissa comprar a pectina comercial e realizar análises visando comparar com a pectina extraída, porém devido a empecilhos encontrados, o grupo não adquiriu a substância comercializada. Como forma de circular o problema, optou-se por recorrer às referências científicas e bibliográficas para a comparação desejada.

3.3 Extração da pectina - método adaptado

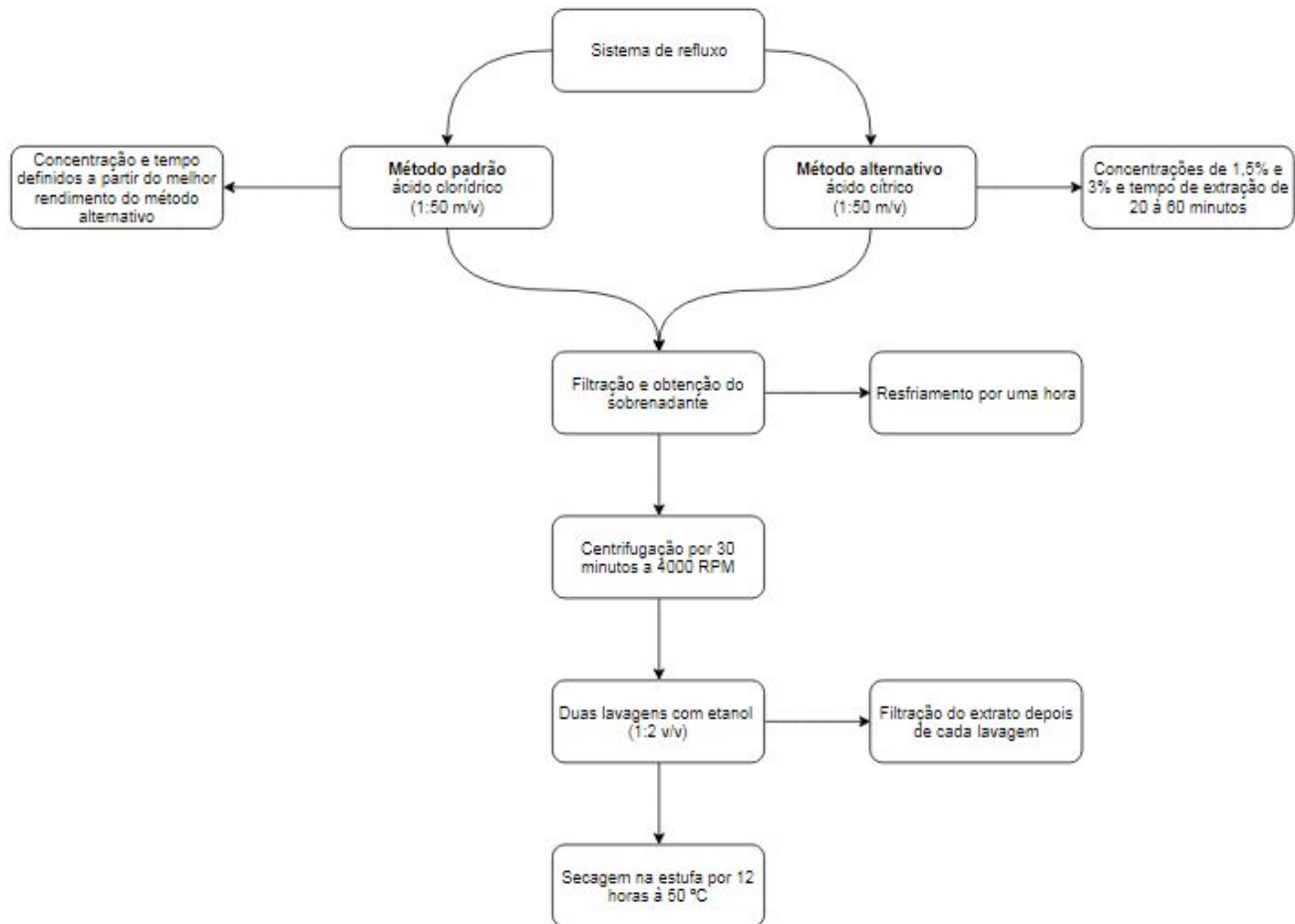
Tratando das metodologias para a extração da pectina, o grupo optou por um método convencional e um método alternativo, com o objetivo de comparar a eficiência de extração de

ambas as metodologias e compará-las com a pectina comercial quanto a características físico-químicas.

As cascas foram submetidas a um processo manual de diminuição de tamanho a fim de facilitar o processo sua secagem em estufa (50 °C) e de trituração para a obtenção de farinha. Para a extração de pectina foi utilizado um sistema de refluxo com o material vegetal seco e a solução extratora (ácido cítrico 1,5% ou 3%) na proporção de 1:50 (m/v). As variáveis de tempo e temperatura de extração escolhidas foram, respectivamente, de 20 ou 60 min e 94 °C considerando as etapas sequenciais de filtração e centrifugação (4000 rpm, 30 min) para a separação dos resíduos sólidos do extrato péctico. A purificação da pectina foi realizada pela adição de etanol ao extrato (1:2, v/v), foi utilizado o agitador magnético para auxiliar a interação das moléculas, o processo de agitação levou 10 minutos, então a solução de ácido cítrico + pectina foi posta para repouso na geladeira por 14h à 4°C, promovendo assim a precipitação das substâncias pécticas de interesse. Após o repouso na geladeira a solução foi filtrada a vácuo e, com o sobrenadante, foi realizada mais uma purificação, nesta o sobrenadante foi colocado em tubos falcon e com o volume deste foi utilizado 1:2 de etanol e homogeneizado, novamente foi feita a filtração a vácuo e o sobrenadante foi submetido à secagem em estufa (50°C) por aproximadamente 14h.

Então com o melhor rendimento das extrações com o ácido cítrico, concentração do ácido de 3% e extração à 60 minutos, foi feita a extração com ácido clorídrico visando a comparação destas, o método utilizado para a extração com ácido clorídrico foi o mesmo para o ácido cítrico para que fosse possível uma comparação da extração de ambos os ácidos nas mesmas condições.

Figura 4: Fluxograma apresentando os métodos empregados para extração



Fonte: Autoria própria

3.3 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.

3.3.1 Grau de esterificação

Para determinar o grau de esterificação, o grupo utilizou o método de titulação ácido-base (BOCHEK, ZABILOVA e PETROPAVLOVSKII, 2001, *apud* PINHEIRO, 2007, p. 40). Uma pequena porção da pectina extraída e seca foi colocada em um béquer, após isso foi umedecida. Posteriormente adicionou-se 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:

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

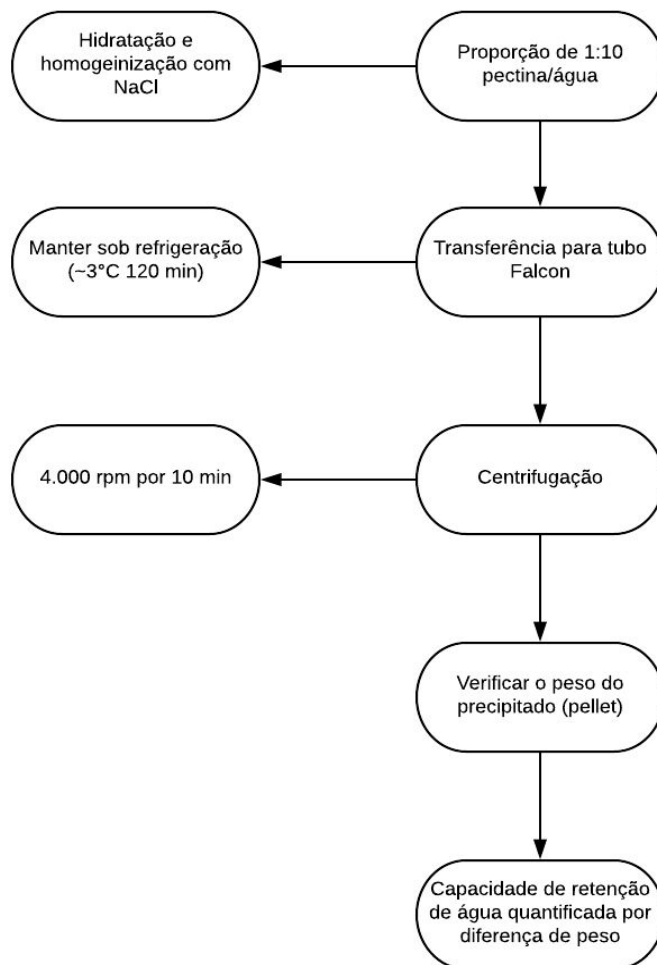
Equação 1: Cálculo do grau de esterificação

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

3.3.2 Capacidade de retenção de água (CRA)

A capacidade de retenção de água foi realizada de acordo com o método descrito por Bortoluzzi (2009) adaptado. Para isso, uma amostra de peso conhecido foi hidratada e homogeneizada em solução salina (2,5% de NaCl), seguindo uma proporção de 1 g de pectina para 10 mL de solução salina (1:10). A amostra foi transferida para microtubos do tipo eppendorf e mantida sob refrigeração (~ 3 °C) durante 120 minutos. Após este período de tempo, a amostra foi centrifugada (4.000 rpm por 10 minutos) e o sobrenadante obtido descartado. O peso do precipitado (*pellet*) foi verificado e a retenção de água quantificada por diferença de peso. A capacidade de reter água é expressa em quantidade de água que pode ser retida por grama de pectina (g de H₂O/g de pectina).

Figura 5 - Fluxograma apresentando as etapas do método para quantificar a capacidade de retenção de água



Fonte: Autoria própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após as análises laboratoriais, o grupo obteve dados de extração e caracterizações, todos feitos em duplicata, que foram tabelados, junto com média e desvio padrão.

4.1 Extração e rendimento de pectina

Como o principal objetivo do trabalho foi comparar e buscar otimizar a extração da pectina através de metodologias alternativas, o grupo realizou extrações variando a concentração

de ácido cítrico e também do tempo em que o material vegetal (farinha das cascas) permaneceu no sistema sob refluxo (90°C).

As extrações foram realizadas conforme o método descrito anteriormente, com duas concentrações diferentes de ácido (1,5% e 3%) e com variações de tempo, utilizando-se de 5 g de farinha e 250 mL de ácido (1:50). Na primeira extração, com duração de 20 minutos, onde houve um baixo rendimento (6,8%) comparado com a referência (31,55%) (PINHEIRO, 2007), o grupo decidiu triplicar o tempo de extração. Assim, foi obtida uma extração moderadamente mais eficiente (9,4%). Ao final, obtivemos os dados apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 - Rendimento das extrações (média ± desvio padrão).

Extração	Pectina 1,5% 20 minutos	Pectina 1,5% 60 minutos	Pectina 3% 20 minutos	Pectina 3% 60 minutos	Pectina 3% 60 minutos (HCl)
Rendimento primeira extração (%)	6,8%	9,0%	7,6%	9,4%	10,8%
Rendimento segunda extração (%)	6,6%	8,2%	7,0%	9,2%	9,4%
Média (%)	6,7% ± 0,10	8,6% ± 0,40	7,3% ± 0,30	9,3% ± 0,10	10,1% ± 0,70

Fonte: Autoria própria

Com as extrações realizadas, o grupo observou que o fator que proporcionou maior variação de rendimento foi o tempo, visto que nas duas concentrações houve uma alteração de pelo menos 1,9%. Como mostrado no quadro acima, a pectina que foi extraída com ácido cítrico 1,5% em 20 minutos teve um rendimento de 1,9% menor quando comparada com a mesma concentração em 60 minutos. No entanto, a concentração do ácido também é um dado relevante, pois se forem comparados os rendimentos, a pectina extraída com 1,5% do ácido e com 3% no mesmo tempo (20 e 60 min), a maior concentração de ácido possibilitou um aumento de aproximadamente 0,6% no rendimento. Portanto, para obter-se uma extração ideal é necessário

repetir a extrações inúmeras vezes para então fazer uma curva de rendimento entre tempo e concentração do ácido.

Observa-se também que em relação às referências utilizadas, a extração teve um rendimento relativamente baixo, tendo 31,55% de rendimento na extração de 20 minutos da referência, e aproximadamente 6,7% na extração realizada pelo grupo. Além disso, ao final das extrações a pectina apresentou um aspecto de muita rigidez em sua estrutura, o que dificultou o esfarelamento do material para as análises quanto ao grau de esterificação e CRA. Partindo dessa observação, o grupo realizou uma discussão sobre a utilização do material como um plástico, já que o polímero apresentou uma alta resistência mecânica, porém tal utilização foi descartada devido ao seu baixo rendimento.

A extração com ácido clorídrico seguiu a mesma metodologia das extrações com ácido cítrico, porém as concentrações de ácido e tempo de extração foram baseados na melhor condição de extração com o uso de ácido cítrico, a qual proporcionou um melhor rendimento (3% de ácido e 60 minutos).

Uma característica observada logo após a extração com ácido clorídrico foi a coloração que a pectina obteve, tendo coloração mais escura que a pectina extraída com ácido cítrico (Figura 6). O escurecimento é causado principalmente pela reação de Maillard. A reação de Maillard é uma reação química entre um aminoácido ou proteína e um carboidrato redutor, favorecida pelo aumento de temperatura, obtém-se produtos complexos que dão cor, odor e sabor aos alimentos, no caso dos nossos testes, obteve-se a coloração escura. Considerando de que há proteínas (1,07%) e carboidratos (8,3%) como componentes da casca do maracujá (OLIVEIRA, 2002) e que, no processo de purificação ainda restem seus resíduos, há condições ideais para a sua ocorrência.

Outra característica observada foi a resistência mecânica desta pectina, pois enquanto a extraída com ácido cítrico demonstrou ser muito resistente, esta apresentou muita fragilidade, podendo ser facilmente esfarelada para a realização das análises.

Figura 6: Diferença de coloração entre os extratos da pectina com ácido cítrico e ácido clorídrico.



Fonte: Autoria própria.

4.2 Caracterizações físico-químicas

4.2.1 Grau de esterificação

A partir da titulação ácido-base, foram obtidos os dados de grau de esterificação apresentados no Quadro 4.

Quadro 4: Dados obtidos das análises do grau de esterificação (duplicata, desvio padrão e média).

Extração	Pectina 1,5% ácido cítrico de 20 minutos	Pectina 1,5% ácido cítrico de 60 min	Pectina 3% ácido cítrico de 20 minutos	Pectina 3% ácido cítrico de 60 min	HCl
Grau de esterificação	48%	38%	52%	47%	70%
Duplicata	41%	38%	51%	44%	68%
Média	44,5%±4,94	38%±0,00	51,5%±0,7	45,5% ±2,12	69%±1,00

Fonte: Autoria própria

Observando o quadro acima, é possível ver uma grande faixa de variedade do grau de esterificação, que fica entre 38% e 70% (considerando a média e o desvio padrão). Uma diferença considerável nos valores é vista na mudança do ácido usado para extração, o que segundo Coelho (2008) interfere diretamente no grau de esterificação.

O grau de esterificação está ligado a capacidade da pectina de formar um bom gel. As pectinas com baixo teor de metoxilação (BTM) diferenciam-se das com alto teor de metoxilação (ATM) principalmente por ter proporção de metóxilo baixo e, conseqüentemente, mais grupos carbóxi livres, adquirindo assim, ligações iônicas com cátions bivalentes (principalmente o cálcio). Além disso, os géis formados pela pectina BTM apresentam menor sensibilidade a mudanças de pH e tem um maior número de sólidos solúveis (COELHO, 2008).

Dos resultados obtidos, 2 amostras demonstraram ser pectinas ATM (pectina extraída com ácido cítrico 3%/20 minutos e a pectina extraída com HCl), ou seja, com grau de esterificação superior a 50% as outras 3 amostras, BTM (grau de esterificação menor ou igual a 50%).

Comparando os resultados obtidos com o que Pinheiro (2007), podemos ver que há diferenças entre os graus de esterificação da pectina extraída neste trabalho (Quadro 5). De acordo com este dado da literatura observa-se que o aumento da concentração de ácido

promoveu uma diminuição do grau de esterificação do produto final. Enquanto que em nosso trabalho, essas diferenças não foram consideradas significativas, o que indica uma preservação do produto final.

Quadro 5: Dados sobre grau de esterificação encontrados em referência

	Ác. Cítrico 60 minutos 1,5%	Ác. Cítrico 60 minutos ~3,0%
Grau de esterificação da referência (%)	47,62	27,69

Fonte: Pinheiro, 2007

4.2.2 Capacidade de retenção de água (CRA)

Ao fim desta análise, o grupo obteve como resultado para as pectinas extraídas com uso do ácido orgânico, toda a água retida no produto, sendo a pectina extraída por 20 min com a concentração de 1,5% de Ácido Cítrico, aparentando ter uma melhor consistência em relação às outras.

Uma hipótese é de que a melhor capacidade de retenção é obtida com o menor contato com o ácido, pois quanto maior o potencial de ionização do ácido maior a ocorrência da hidrólise, o que dificulta a formação de egg box, dificultando a retenção da água.

A pectina extraída com HCl apresentou deficiência na retenção de água, pois não houve formação de gel e, aparentemente a pectina ficou dispersa na água. Isso pode se dar pela hidrólise total como resultado da ação de um ácido forte, como o HCl. Para uma maior precisão da caracterização, seria necessária uma maior quantidade de pectina, tendo em vista que as análises foram realizadas na menor escala possível, com quantidades muito baixas do produto.



Figura 7: Análise de CRA; na esquerda a pectina extraída com ácido clorídrico e as demais com ácido cítrico

Fonte: Autoria própria.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a execução da presente pesquisa, retornamos aos objetivos, onde fora possível realizar grande parte dos mesmos, apenas não conseguindo concluir dois deles e parcialmente um.

- Comparar o rendimento da pectina extraída da casca de maracujá por ambos os métodos de extração (ácido clorídrico vs ácido cítrico)

Este objetivo foi corroborado, visto que era o mais importante, e apesar do baixo rendimento comparado com as referências, as proporções se mantiveram parecidas com as alterações de tempo e concentração dos ácidos

- Caracterizar a pectina extraída quanto ao grau de esterificação.

Este objetivo foi concluído, e sendo a caracterização mais demorada, conseguimos os resultados esperados de acordo com as nossas referências

- Avaliar as capacidades de retenção de água extraída por ambos métodos de extração

Este objetivo foi concluído, apesar da pouca quantidade de pectina para a caracterização, que obrigou o grupo a realizar as análises na menor escala possível.

- Avaliar a capacidade emulsificante da pectina extraída por ambos os métodos de extração.

Este objetivo não foi concluído devido ao baixo rendimento e, portanto, a falta de pectina necessária para realizar esta caracterização.

- Comparar as características físico-químicas da pectina extraída da casca de maracujá com as da pectina comercial.

Este objetivo não foi concluído devido a problemas na compra da pectina comercial, onde foi realizada a encomenda do produto e não houve a entrega do mesmo, e mesmo o grupo buscando outras fontes para fazer a encomenda, os estabelecimentos vendiam apenas em uma quantidade que seria muito maior que a necessária que acarreta diretamente no preço do produto impossibilitando a realização da compra e enfim a comparação entre pectina comercial e extraída da casca do maracujá

Além disso, as hipóteses formuladas - também no início do trabalho - puderam ser refutadas ou corroboradas como pode ser visto a seguir.

- É possível otimizar a extração de pectina da casca de maracujá com o uso de um ácido orgânico (método alternativo).

Pela discussão realizada pelo grupo, chega-se à conclusão de que sim, é possível otimizar a extração de pectina da casca de maracujá com o uso de um ácido orgânico, pois apesar do ácido inorgânico (ácido clorídrico) ocasionar em um maior rendimento nas extrações, o mesmo tem uma capacidade de retenção de água muito baixa em comparação a pectina extraída com o

ácido orgânico, portanto, mesmo que o rendimento seja maior acaba não compensando, devido a qualidade muito inferior do produto, ainda tem a parte dos riscos que os trabalhadores correm, ficando expostos a um contaminante altamente tóxico, ainda podemos dizer que não é de muito benefício o seu uso em relação à indústria pois seu preço é maior que o de um ácido cítrico, por exemplo.

- O uso do ácido cítrico é uma alternativa viável para garantir a eficiência na extração da pectina quando comparado ao uso de ácido clorídrico;

Esta hipótese é parcialmente correta, pois varia de acordo com as suas necessidades, por exemplo, caso você procure por um rendimento alto porém uma pectina sem muita qualidade em relação às suas características físico-químicas, ou seja, prezando pela quantidade e não qualidade, então a utilização do ácido clorídrico seria para você, porém, caso você queira um rendimento razoável e uma pectina de qualidade boa, visando qualidade ao invés de quantidade, então a utilização do ácido cítrico seria melhor.

- As características físico-químicas da pectina extraída da casca do maracujá não diferem significativamente da pectina comercial.

Não é possível confirmar a veracidade desta hipótese, pois, como já foi relatado anteriormente no trabalho, houveram problemas na compra da pectina comercial.

Por fim, os resultados desta pesquisa foram parcialmente satisfatórios, abrindo um viés de uso do presente trabalho para uma continuação, buscando contemplar os objetivos não alcançados e além disso, encontrar uma possível aplicação nova para o conteúdo que foi extraído.

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/>. 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-em-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](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.

OLIVEIRA, Lenice Freiman de et al. **Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* F. Flavicarpa) para produção de doce em calda.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, [s.l.], v. 22, n. 3, p.0-0, dez. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612002000300011>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612002000300011>. Acesso em: 19 nov. 2018.

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 setembro 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 setembro 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 outubro 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 novembro 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](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.