



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Campus Campo Mourão
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM ALIMENTOS



FRANCIELI APARECIDA DO NASCIMENTO

EXTRAÇÃO DA PECTINA DO MARACUJÁ-AMARELO (*Passiflora edulis f. flavicarpa*)

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
Agosto/2014

FRANCIELI APARECIDA DO NASCIMENTO

EXTRAÇÃO DA PECTINA DO MARACUJÁ-AMARELO (*Passiflora edulis f. flavicarpa*)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito final à obtenção do Grau de Graduação em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof^a. Dra. Stéphanie Caroline Beneti



TERMO DE APROVAÇÃO

EXTRAÇÃO DA PECTINA DO MARACUJÁ-AMARELO (*Passiflora edulis f. flavicarpa*)

Por

FRANCIELI APARECIDA DO NASCIMENTO

Este trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 11 de Agosto de 2014 como requisito para a obtenção do título de Tecnóloga em Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Stéphanie Caroline Beneti – UTFPR

Orientador (a)

Prof. Dra. Fernanda Vitória Leimann - UTFPR

Banca Examinadora

Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves - UTFPR

Banca Examinadora

Dedico,

Aos meus pais, Ailton Pereira do Nascimento e Josefa Lourdes do Nascimento, pelo amor, suporte, força e incentivo, sempre.

À, minha irmã Gizelle Faria do Nascimento, pelo carinho, apoio e amizade.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Primeiramente a Deus por ser presença viva em minha vida e por te me dado forças para não desistir diante de todas as dificuldades.

A todos que contribuíram para realização dessa etapa de minha vida, meu sincero reconhecimento e agradecimento, em especial:

- Aos professores do departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos que me passaram seus conhecimentos e me orientaram durante toda minha jornada acadêmica na Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- Principalmente à minha orientadora Prof^a. Dra. Stéphanie Caroline Beneti, por toda sua dedicação, incentivo, atenção e vontade de ajudar durante a realização deste trabalho.
- Ao meu amigo Anderson Clayton da Silva por cooperar na elaboração das análises da pesquisa no laboratório.
- Ao pessoal do laboratório de Apoio.

RESUMO

Devido ao grande crescimento das indústrias de suco de polpa de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) tem-se estudado algumas alternativas para o problema da geração de resíduo. A indústria hoje gera um volume elevado de cascas como resíduos que são utilizados apenas como alimentação, mas poderiam ser utilizadas como matéria-prima para extração de pectina que tem alto valor agregado, comparado ao destino atual que é a ração animal. Sendo assim as cascas do Maracujá-amarelo, foram utilizadas como matéria-prima para extração de pectina. Normalmente as pectinas são extraídas com água acidificada com ácido fosfórico, acético, sulfúrico, nítrico ou clorídrico. A extração com estes ácidos apresenta inúmeras desvantagens, tais como poluição da água e corrosão. Soluções de ácidos fortes podem provocar a hidrólise parcial das pectinas, liberando moléculas que podem não ser precipitadas pela adição posterior com álcool, diminuindo o rendimento de pectina. Assim, surge a necessidade de estudos para identificação das condições ideais de extração com ácidos orgânicos, como exemplo o ácido cítrico, para a obtenção de uma pectina de alto grau de esterificação, beneficiando a indústria de alimentos sob o ponto de vista econômico e ambiental. O objetivo deste trabalho foi comparar o rendimento e a qualidade do grau de esterificação da pectina extraída com ácido cítrico em diferentes condições de tempo, pH, temperatura de reação e o uso da agitação. Para a esterificação, o melhor resultado encontrado nos experimentos foi de 63,80% na condição de pH = 2, 95 °C e 50 minutos de extração com agitação. O produto analisado foi avaliado como sendo uma pectina com alto grau de extração.

Palavra chave: Extração; Pectina; Maracujá; Ácido Cítrico. resíduos

ABSTRACT

Due to the large growth of the juice pulp of the yellow passion fruit (*Passiflora edulis f. Flavicarpa*) industries, the focus of this study was to investigate some alternatives to the problems of waste generation. Today, the industry generate a large volume of waste of the passion fruit shells that are used only in animal feed but, it could be used as raw material to pectin extraction which has a high added-value. Thus, the yellow passion fruit shells were used as raw material to pectin extraction. Normally pectins are extracted with acidified water with phosphoric, acetic, sulfuric, nitric or chloridric acid. The extraction with these acids presents several drawbacks such as water pollution and corrosion. Strong acid solutions can cause partial hydrolysis of the pectin chains, releasing molecules that cannot be precipitated by alcohol addition and then decreasing the extraction yield. Therefore, it is observed the necessity of additional studies to identify the ideal conditions to pectin extract by organic acids such as citric acid, to obtain a product with high esterification degree, thereby favoring the food industry economic and environmentally. The aim of this work was to compare the yield and quality of the esterification degree of the pectin extracted with citric acid in different conditions of time, pH, reaction temperature and agitation. For the esterification reaction, the best result of the experiments was 63.80% yield in the pH = 2.0 at 95 °C in 50 minutes of extraction with the agitation condition.

Keywords: Extraction; Pectin; Passion fruit; Citric acid, Wosti.

LISTA DE FÍGURAS

FIGURA 1: Estrutura geral da pectina.....	15
FIGURA 2: Estrutura histológica do maracujá – amarelo (<i>Passiflora edulis f. flavicarpa</i>).....	17
FIGURA 3: Casca do maracujá seca em estufa de circulação de ar à 70 °C por 24 horas utilizada nos ensaios	24
FIGURA 4: Processo de extração da pectina em reator.	23
FIGURA 5: Pectina precipitada obtida após a centrifugação	25
FIGURA 6: Gráfico de Pareto para rendimento em pectina com os efeitos estimados para as variáveis do processo.	31
FIGURA 7: (a)Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do pH e temperatura de reação no rendimento da pectina extraída do maracujá.....	34
FIGURA 8: (a) Superfície de resposta (b) Curvas de Contorno para interação do tempo e temperatura de reação no rendimento da pectina extraída do maracujá. ...	36
FIGURA 9: (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do pH e tempo de reação no rendimento da pectina extraída do maracujá.	37
FIGURA 10: Gráfico de Pareto para o grau de esterificação da pectina com os efeitos estimados para as variáveis do processo.	38
FIGURA 11: (a) Superfície de resposta e (b) Curva de contorno para interação do pH e temperatura de reação no grau de esterificação da pectina extraída do maracujá.....	41
FIGURA 12: (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação tempo e temperatura de reação no grau de esterificação da pectina extraída do maracujá.....	42
FIGURA 13: (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Controle para interação do pH e tempo de reação no grau de esterificação da pectina extraída do maracujá. ..	43

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Quantidade produzida, valor da produção, área plantada e área colhida da lavoura permanente de maracujá no ano de 2005.	17
TABELA 2: Níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental para os dois reatores.....	22
TABELA 3: Matriz do planejamento experimental completo com variáveis real e codificado.	22
TABELA 4: Matriz do planejamento completo com os resultados obtidos para o rendimento e o grau de esterificação da Pectina extraída do maracujá em chapa de aquecimento sem agitação.....	26
TABELA 5: Análise de variância para a recuperação de pectina.	27
TABELA 6: Análise de variância para o grau de esterificação da pectina extraída. .	28
TABELA 7: Matriz do planejamento completo com os resultados obtidos para o rendimento e o grau de esterificação da Pectina extraída do maracujá em reator com controle de temperatura e agitação	29
TABELA 8: Análise de variância ANOVA para recuperação de pectina com 95% de confiança.	32
TABELA 9: Coeficientes de regressão para o modelo de extração ácida da pectina da casca do maracujá amarelo com reator agitado.	32
TABELA 10: Resultados de desvio padrão para rendimento da pectina extraída no modelo codificado.....	33
TABELA 11: Análise de variância ANOVA para esterificação de pectina com 95% de confiança.	39
TABELA 12: Coeficientes de regressão, Erro padrão e valores p para o modelo de esterificação da pectina da casca do maracujá amarelo.	39
TABELA 13: Resultados de desvio padrão para grau de esterificação no modelo codificado.	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo Geral.....	13
2.2	Objetivo Específico.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	Pectina	14
3.2	Maracujá.....	15
3.3	Extração da Pectina	18
3.4	Grau de Esterificação	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1	Casca do Maracujá.....	21
4.2	Reagentes Químicos	21
4.3	Metodologia Utilizada Para Extração.....	21
4.4	Determinação do Grau de Esterificação	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1	Planejamento de experimentos sem agitação.....	26
5.1.1	Rendimento para Pectina.....	27
5.1.2	Resultados para Pectina Esterificada	28
5.2	Planejamento de experimento em reator agitado.....	29
5.2.1	Resultados para Rendimento da pectina Extraída.....	30
5.2.2	Resultados para Pectina esterificada.....	37
6	CONCLUSÃO.....	45
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1 INTRODUÇÃO

A fruticultura ocupa lugar de destaque no agronegócio, pois é um importante ramo da agricultura, sendo responsável pela produção de alimentos de alto valor nutritivo. Tendo em vista os aspectos econômicos e sociais atraindo a preferência de um número cada vez maior de agricultores (SPILLER, 2012).

O Brasil é um grande produtor agroindustrial e merece destaque tanto na produção quanto no desperdício de seus subprodutos, onde grande quantidade de produtos e resíduos, em grande parte aproveitável, são simplesmente descartados no lixo, sem possibilidade de retorno, provocando perdas irrecuperáveis na economia, esses resíduos tornam-se agentes poluidores do meio ambiente ou são utilizados em pequenas escalas para alimentação de animais (SANTOS & JANDREY, 2009; SANTOS, 2011).

Uma alternativa que vem se destacando desde o início da década de 70, consiste no aproveitamento dos resíduos de certas frutas (principalmente cascas) como matéria-prima para a produção de alimentos funcionais que vem sendo incluídos na alimentação humana, como por exemplo, as pectinas, que até o presente momento têm sido isoladas, com propósitos comerciais, a partir de cascas de frutas cítricas (laranja, limão e bagaço de maçã), há grande interesse pelas indústrias farmacêuticas e cosméticas, além de materiais de limpeza e revestimentos biodegradáveis, tanto na utilização da pectina quanto a exploração das sementes que também geram grandes volumes de resíduos e é uma excelente fonte de óleo vegetal (SPILLER, 2012; PINHEIRO, 2007).

Os frutos verdes são ricos em pectina, sendo que a grande concentração da enzima poligacturonase (PG) presente nos frutos maduros hidrolisa a pectina. As poligalacturonases são responsáveis também pelo amolecimento dos frutos maduros (WASCHECK et al., 2008), justificando a hidrólise da pectina presente inicialmente nos frutos verdes, reduzindo assim a quantidade de pectina nos frutos maduros.

Filho e Jackix (1996) estudaram dentre os resíduos industriais de maracujá, que a casca, especificamente, pode ser usada como fonte de pectina, e que vários pré-tratamentos da casca, como secagem e branqueamento, não alteram significativamente a qualidade da pectina.

A importância econômica do Maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), no Brasil e exterior, está associada exclusivamente à produção de suco

concentrado ou alimentos elaborados a partir da polpa como matéria-prima, sendo poucos os trabalhos que evidenciam a importância do aproveitamento dos resíduos do maracujá (cascas e sementes) descartados pela indústria (SANTOS & JANDREY, 2009).

Tendo em vista as características da pectina do maracujá amarelo, buscou-se utilizá-la neste trabalho com a finalidade de extração da pectina a partir das cascas, buscando um produto de maior valor agregado quando comparado ao uso das cascas como ração animal.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Extrair a pectina do maracujá utilizando ácido cítrico para acidificação da água de extração.

2.2 Objetivo Específico

- Extrair pectina do maracujá usando ácido cítrico;
- Investigar a influência das variáveis do processo como concentração de ácido cítrico que resulta na alteração do pH do meio, temperatura e tempo de extração;
- Avaliar a extração da pectina referente a quantidade de pectina extraída e grau de esterificação usando dois reatores distintos, um sem agitação para extração de pectina e outro com agitação investigando as mesmas variáveis de processo.
- Caracterizar quanto às suas propriedades físico-químicas;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pectina

Nos últimos anos há um interesse crescente na utilização da pectina, devido a sua utilização como agente geleificante e estabilizante em alimentos, por ser uma fibra dietética e um componente importante das paredes celulares de plantas e conter uma substância com atividades farmacêuticas reconhecidas. O consumo mundial de pectina é de 18.000 a 19.000 toneladas/ano. Devido às evidências de que a pectina reduz níveis plasmáticos de colesterol e regula a glicose sanguínea, há um aumento no consumo de alimentos e produtos alimentares com altos teores desta fibra solúvel. O teor de pectina varia de 15 a 25 g/100g de acordo com o tipo de tecido das plantas, sendo a maçã, beterraba e girassol, as principais fontes dessa fibra. A quantidade de pectina em frutas cítricas e outras frutas variam dependendo do clima, do solo e outros fatores, como método de extração e maturidade do fruto (KLIEMANN, 2006).

A pectina comercial é obtida a partir da extração com água ácida do albedo de frutas cítricas (20% a 30% de pectina) e de polpa de maçã (10% a 15% de pectina). As frutas possuem paredes celulares que contêm uma grande variedade de polissacarídeos. Os polissacarídeos são polímeros constituídos de monossacarídeos unidos em longas cadeias. Polissacarídeos são formas de armazenamento de açúcares, as paredes celulares dos frutos e vegetais contêm frequentemente celulose e dois outros tipos de polissacarídeos, as pectinas e as hemiceluloses. Os compostos pécticos são constituídos de resíduos de ácido α -galacturônico, o qual é um derivado da glicose (INGREDIENTES & ADITIVOS, 2012).

A estrutura química da pectina é constituída de uma cadeia principal linear de unidades repetidas de ácido D-galacturônico ligados covalentemente por ligações α -(1, 4), onde os grupos carboxílicos podem ser metil esterificados em diferentes extensões. Essa cadeia pode ser interrompida por unidades de L-ramnose através de ligações α -(1, 2), às quais estão ligadas cadeias laterais por açúcares neutros, principalmente unidades de galactose e arabinose (SANTOS & JANDREY, 2009). Geralmente encontra-se 19,5% de pectina na polpa cítrica seca, também é marcante

o volume de compostos pécnicos em frutos verdes e maduros (WASCHECK et al., 2008). A estrutura da pectina pode ser observada na Figura 1.

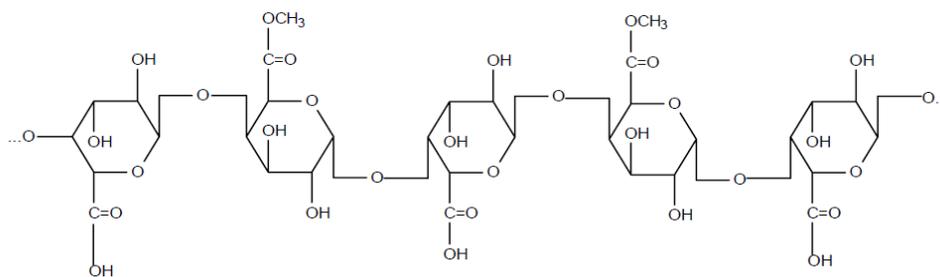


FIGURA 1: Estrutura geral da pectina.

Fonte: COELHO, 2008.

As pectinas constituem um grupo de substâncias com expressivo interesse pela indústria de alimentos. Nas últimas décadas, estes compostos vêm sendo utilizados essencialmente na forma de pó, devido a sua capacidade de atuar como agentes geleificantes, usados principalmente na elaboração de geleias (COELHO, 2008).

A qualidade da matéria-prima é fundamental para se obter um produto final de boa qualidade. Além de influenciar nos custos das operações de preparo para o processamento, influi altamente no rendimento e conseqüentemente, terá reflexos no custo final do produto. O aumento da produção de pectina no mundo trouxe novas fontes de materiais pectíneos. Para sustentar a viabilidade da produção de pectina, deve-se cuidar da matéria-prima a ser utilizada, pois são produtos perecíveis (e na sua grande maioria, resíduos) que podem ser atacados por bolores, os quais produzem uma variedade de enzimas pécnicas: desesterificadas (pectina metil esterase) e degradantes (poligalacturonase, pectinaliase), que podem prejudicar a qualidade da matéria-prima que será utilizada na obtenção da pectina (KLIEMANN, 2006).

3.2 Maracujá

Originário da América tropical, o maracujá é largamente cultivado e processado em todo mundo. O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), sendo a região nordeste o mais importante pólo produtor do país (PINHEIRO, 2007).

Embora o maracujá tenha uma grande produção na América do Sul e na África, o volume comercializado no mercado mundial de frutas ainda é pequeno quando comparado com de produtos de exportação. O maracujá fresco é consumido em nichos de mercado na América do Norte e Europa, formados por grupos étnicos já culturalmente familiarizados com a fruta. Por ser uma fruta exótica ao mercado externo, o volume transacionado ainda é pequeno e os preços elevados. Estes mesmos preços têm limitado as quantidades demandadas pelo consumidor (MATSUURA & FOLEGATTI, 2002).

Atualmente, cerca de 90% das cascas e sementes do maracujá provenientes das indústrias de sucos e polpas são descartados. Como a quantidade de resíduos provenientes do processamento do suco de maracujá é bastante expressiva, à necessidade de soluções viáveis para o seu reaproveitamento, principalmente devido a grande quantidade de fibras, pectina e óleo descartados, podendo reaproveitar estes subprodutos aumentando a renda familiar para os produtores e reduzindo resíduos. Sendo assim a casca do maracujá deveria ser vista como matéria-prima para extração de pectina uma vez que é comparável a outras pectinas comerciais, como a dos frutos cítricos, (TIBURTINO-SILVA et al., 2008; PINHEIRO, 2007). O maracujá é utilizado na elaboração de vários produtos existentes no mercado, resultando na produção de grande volume de sementes e cascas, as quais representam mais da metade do peso total do fruto (PINHEIRO, 2007). A estrutura da fruta pode ser vista na Figura 2.

Santos e Jandrey (2009) estudaram que as cascas e sementes provenientes do processo de esmagamento da fruta para obtenção do suco, são utilizadas por produtores rurais na suplementação animal, porém, sem muita informação técnica a respeito. Como a quantidade de resíduos é muito grande, seus subprodutos podem agregar valor, havendo, portanto, um interesse econômico, científico e tecnológico do maracujá.

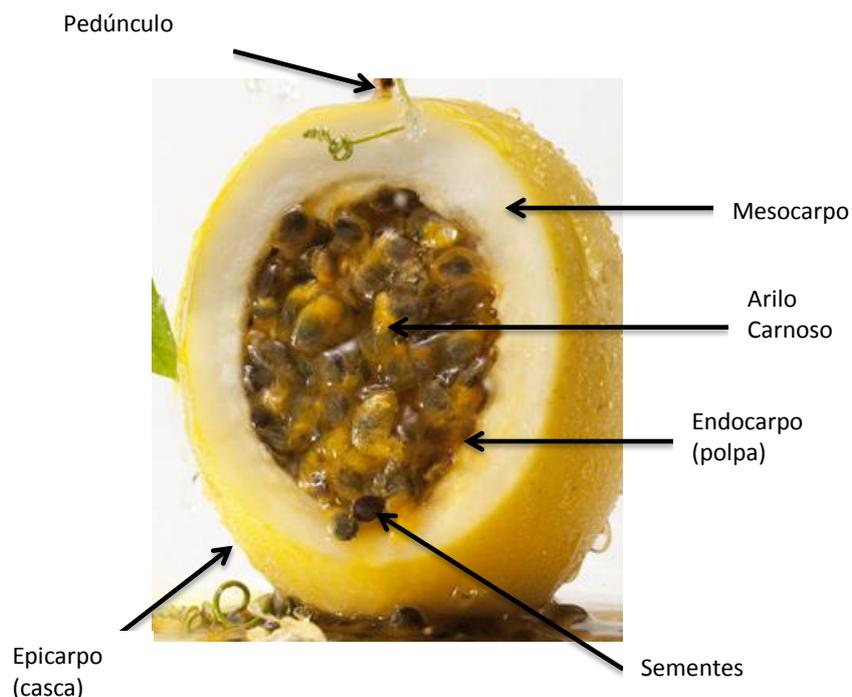


FIGURA 2: Estrutura histológica do maracujá – amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*).

Pinheiro (2007) pesquisou que o Brasil é o maior produtor mundial, com produção de 480 mil toneladas e área de aproximadamente 36 mil hectares. A Bahia é o principal produtor, seguido por Espírito Santo, Pará, Minas Gerais, Sergipe, São Paulo e Ceará, conforme demonstrado na Tabela 1.

TABELA 1: Quantidade produzida, valor da produção, área plantada e área colhida da lavoura permanente de maracujá no ano de 2005.

Brasil, Região Geográfica e Unidade da Federação	Quantidade produzida (Toneladas)	Valor da produção (Mil Reais)	Área plantada (Hectare)	Área colhida (Hectare)
Brasil	479.813	309.939	35.856	35820
Norte	51.077	21.000	5.118	5.104
Nordeste	244.343	161.373	19.553	19.553
Sudeste	151.096	107.291	8.593	8.586
Sul	13.714	9.384	1.021	1.021
Centro-Oeste	19.583	10.891	1.571	1.556

Fonte: PINHEIRO, 2007.

A importância econômica do fruto do maracujazeiro no Brasil e no exterior está associada exclusivamente à produção de suco concentrado ou alimentos elaborados com a polpa como matéria-prima, como doces e outras formulações, refrescos, geleias, mousses e sorvetes (SANTOS E JANDREY, 2009).

3.3 Extração da Pectina

O processo de extração é a operação mais importante para obter a pectina do tecido vegetal. A extração de pectina é um processo de múltiplos estágios físico-químicos, nos quais a hidrólise e extração de macromoléculas do tecido vegetal e sua solubilização sofrem influência de diversos fatores, entre eles, temperatura, pH e tempo de extração (KLIEMANN, 2006) .

As pectinas de uso comercial podem ser obtidas na forma líquida ou sólida. O método usual para a obtenção de pectina consiste na extração com solução aquosa ácida (pH 3 a 4); no entanto, diversos outros procedimentos têm sido propostos, como o uso de solventes orgânicos inertes, neutros e miscíveis em água, em temperaturas moderadas; tratamento prévio com solução de íons cálcio e posterior extração com solução de ácido oxálico; extração com uso de meio alcalino e um agente sequestrante, seguida de aquecimento; ou ainda, através do uso de microrganismos que liberam enzimas capazes de extrair a pectina sem degradá-la (COELHO, 2008). A pectina extraída com água pode ser precipitada para recuperá-la da solução alcoólica, a partir da mistura do extrato líquido com álcool, sendo precipitada, seca e triturada (MUNHOZ et al., 2008).

O processo de extração básica resulta em pectinas de baixo grau de esterificação, como resultado da saponificação dos grupos ésteres, enquanto que o processo de extração ácida geralmente resulta em pectinas de alto grau de esterificação, próximo do grau de esterificação de ocorrência natural. As pectinas também podem ser extraídas da parede celular por agentes quelantes de cálcio, como oxalato de amônio e EDTA (PINHEIRO, 2007).

A condição de extração tem efeitos não apenas na extração propriamente dita, mas também no rendimento e na estrutura química do material extraído. Diversas propostas têm sido abordadas visando definir o pH inicial de extração da pectina, a fim de garantir maiores rendimentos. É notadamente reconhecido que a

redução do pH inicial de extração permite obter melhores rendimentos, sendo essa a forma mais conveniente para aplicação em escala industrial. Porém, a redução extrema pode ser desfavorável, visto que pode acelerar a degradação do polímero e a desesterificação da pectina (SPILLER, 2012).

Assim, muitos pesquisadores têm se preocupado em identificar condições ideais de extração com ácidos orgânicos, como o ácido cítrico, para a obtenção de uma pectina de alta qualidade, beneficiando a indústria de alimentos sob o ponto de vista econômico e o meio ambiente (PINHEIRO, 2007).

3.4 Grau de Esterificação

A propriedade do gel da pectina é influenciada pelo seu grau de esterificação e pela sua massa molar. O grau de esterificação está relacionado com a velocidade de formação do gel e a força do gel depende do tamanho da molécula, com baixa massa molar essa pectina é incapaz de formar gel em qualquer direção (KLIEMANN, 2006). O grau de esterificação da pectina depende diretamente da fonte e do método de extração empregado. A metilação total corresponde a um conteúdo de metoxilo de 16,3%. No geral, as pectinas extraídas de vegetais apresentam conteúdos em metoxilo compreendidos entre 10 e 12% (COELHO, 2008).

Usado como critério de classificação das pectinas, grau de esterificação é a medida da proporção dos grupos de ácido galacturônico metilados, em relação ao total de grupos de ácido galacturônico presentes na molécula de pectina. O grau de esterificação e a massa molar da pectina têm influência nas propriedades do gel. A velocidade de formação do gel está relacionada com o grau de esterificação, já a força do gel depende do tamanho da molécula (SANTOS & JANDREY, 2009).

As pectinas são subdivididas, em função do grau de esterificação ou grau de metoxilação (GM). Pectinas com GM > 50% são denominadas de pectinas com alto teor de metoxilas (ATM), aquelas com GM < 50% são denominadas de pectinas com baixo teor de metoxilas (BTM). Em ambos os casos, os grupos carboxilas remanescentes estão presentes como uma mistura na forma de ácidos livres (-COOH) e sais (-COO⁻ Na⁺). O grau de amidação indica a porcentagem de grupos carboxilas na forma amida. Os graus de metoxilação e de amidação influenciam fortemente as propriedades funcionais, tais como: solubilidade, capacidade de

geleificação, temperatura e condições de geleificação das pectinas (CANGANI et al., 2009) .

Pectinas com grau de metoxilação acima de 50%, chamadas de alta metoxilação, formam gel após aquecimento em soluções com concentração de açúcar superior a 55% e pH abaixo de 3,5. Por outro lado, géis formados com pectina de baixa metoxilação (abaixo de 50%) requerem a presença de íons cálcio, estendendo seu uso aos alimentos de baixa caloria como agentes geleificantes (KLIEMANN, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Casca do Maracujá

As cascas do maracujá – amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) foram gentilmente doadas pela indústria COAPROCOR, localizada na cidade de Corumbataí – Pr, Brasil, no mês de janeiro de 2014, onde a mesma gera uma grande quantidade de resíduos com o beneficiamento de polpa maracujá e de outras frutas. A empresa doou apenas as cascas do maracujá, ou seja, a polpa e as sementes já haviam sido extraídas, restando apenas a casca fina e o albedo que consiste na parte branca aderida a casca do maracujá (como já apresentado anteriormente na Figura 2), onde contém a pectina, não restando sementes e nem polpa líquida aderida. As análises do trabalho foram realizadas nos laboratórios da UTFPR.

4.2 Reagentes Químicos

Os reagentes químicos utilizados nos experimentos e análises foram de grau analítico. Nos experimentos foi utilizado ácido cítrico Marca NUCLEAR fabricado em Casa da Química Indústria e Comercio LTDA, em solução com água destilada em diferentes pH e álcool etílico 96% para fazer a precipitação da pectina, solução NaOH 0,1 N e HCl 0,1 N para realização da análise do grau de esterificação.

4.3 Metodologia Utilizada Para Extração

Para avaliação da extração de pectina em diferentes reatores um com agitação e outro sem agitação, utilizou-se uma técnica de planejamento fatorial de experimentos e análise das superfícies de respostas quando possível, o planejamento delineado foi 2^3 completo, ou seja, variáveis em 2 (dois) níveis e 3 (três) variáveis. A Tabela 2 apresenta os níveis das variáveis estudadas no planejamento e que foi utilizado para os dois reatores.

TABELA 2: Níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental para os dois reatores.

Nível	-1	0	+1
pH	2	3	4
Tempo (min)	10	30	50
Temperatura (°C)	65	80	95

Com os níveis definidos na Tabela 2, foi possível construir a matriz do planejamento completo utilizado nos experimentos com valores reais e codificado entre parênteses que pode ser observado na Tabela 3.

TABELA 3: Matriz do planejamento experimental completo com variáveis real e codificado.

Experimento	pH	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
1	4 (1)	95 (1)	50 (1)
2	4 (1)	95 (1)	10 (-1)
3	4 (1)	65 (-1)	50 (1)
4	4 (1)	65 (-1)	10 (-1)
5	2 (-1)	95 (1)	50 (1)
6	2 (-1)	95 (1)	10 (-1)
7	2 (-1)	65 (-1)	50 (1)
8	2 (-1)	65 (-1)	10 (-1)
9*	3 (0)	80 (0)	30 (0)

* Condição de ponto central realizado em triplicata, por experimentos independentes.

A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para avaliar as variáveis que apresentaram influencia na extração da pectina, bem como validar o modelo de extração e o grau de esterificação da pectina. Todos dados foram tratados pelo programa estatístico Statistica[®] 7.0 da Stat Soft, no módulo de Planejamento de Experimentos (“Experimental design”).

O primeiro planejamento foi realizado em chapa de aquecimento, porém com esse método o controle de temperatura se mostrou inadequado devido a grandes oscilações de temperatura e o impedimento da utilização da agitação, o que aumentaria a transferência de calor e massa, pois proporciona maior contato entre as fases sólida (farinha de maracujá) e líquida (água acidificada), o que poderia aumentar a extração de pectina, sendo assim, um reator com controle de

temperatura e que permite agitação constante do meio de extração foi construído em vidro e operado em série, e as análises do planejamento foram mantidas. Um reator foi montado com um banho termostático e foi agitado com barras de agitação magnética. O reator construído e montado em série pode ser observado na Figura 3.



FIGURA 3: Processo de extração da pectina em reator.

As cascas do maracujá foram cortadas em pedaços menores espalhadas em bandejas e levadas ao forno para iniciar o processo de secagem. As cascas foram secas em estufa de circulação forçada NOVA ÉTICA 400/8D a 70 °C durante 24 horas até o peso constante, após a secagem as cascas apresentaram-se como mostra a Figura 4. As cascas secas foram trituradas em moinho de facas MARCONI MA048 até obtenção de uma farinha fina, denominada de farinha da casca do maracujá, a qual foi utilizada como matéria-prima para todos os ensaios, a farinha de maracujá foi armazenada em sacos de polietileno e congelada a -18 °C. Com a farinha de maracujá obtida a partir da casca e do albedo do maracujá seco foram realizados os experimentos com o objetivo de extrair a maior quantidade de pectina e com maior grau de esterificação.

A pectina foi extraída em diferentes experimentos variando pH (2, 3 e 4), temperatura (65, 80 e 95 °C) e tempo (10, 30 e 50 min) de extração, sendo respeitada a proporção de 1/30 de solvente/soluto, ou seja, para cada 1g de farinha de maracujá, 30 mL de água acidificada com ácido cítrico foi utilizado.



FIGURA 4: Casca do maracujá seca em estufa de circulação de ar à 70 °C por 24 horas utilizada nos ensaios

Após o período de extração, a solução foi filtrada no kitassato, utilizado papel de filtro em funil de bunchner por filtração a vácuo e resfriada a 4 °C. Em seguida, a solução de pectina extraída foi separada por precipitação com álcool etílico 96%, a quantidade de etanol varia de acordo com a solução, sendo utilizado o dobro da mesma (1: 2 v/v) e centrifugada a 6.000 rpm por 30 minutos na centrífuga refrigerada NOVA TÉCNICA NT825, cada experimento foi colocado em uma placa de petri, esse processo pode ser observado nas Figura 5. Logo após a centrifugação a pectina precipitada foi seca a 45 °C por 24 horas em estufa de circulação forçada NOVA ÉTICA 400/8D até peso constante, após a secagem ela foi pesada novamente para a quantificação da pectina extraída. As amostras de pectina extraída pelos diferentes experimentos foram caracterizadas quanto ao rendimento e grau de esterificação.

A metodologia utilizada para as análise de pH foram de acordo com Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).



FIGURA 5: Pectina precipitada obtida após a centrifugação

4.4 Determinação do Grau de Esterificação

O grau de esterificação (DE) das amostras de pectinas foi determinado pelo método de titulação potenciométrica de acordo com Kliemann (2006). A pectina seca (0,2 g) foi colocada em um copo de Becker e umedecida com etanol 95%. Água destilada aquecida a 40 °C (20 mL) foi adicionada ao polímero que foi dissolvido com agitação por 2 horas. A solução resultante foi titulada com NaOH 0,1 N na presença de fenolftaleína até mudança de coloração e o resultado foi anotado como titulação inicial (Ti). Depois, adicionou-se 10 mL da solução de NaOH 0,1 N à amostra neutralizada de ácido galacturônico e agitou-se esta solução por mais 2 horas para saponificação dos grupos carboxílicos esterificados do polímero. Então 10 mL de HCl 0,1 N foi adicionado. O excesso de HCl foi titulado com NaOH 0,1 N. O número de grupos carboxílicos esterificados foi calculado a partir do volume de NaOH 0,1 N gasto na titulação final (Tf). O grau de esterificação foi calculado usando a equação 1:

$$\%DE = \frac{Tf}{(Ti + Tf)} * 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde, Ti: total mL de NaOH usado na titulação inicial; Tf: total mL de NaOH usado na titulação final.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Planejamento de experimentos sem agitação

Os resultados obtidos para o rendimento em pectina e o grau de esterificação a partir as análises de extração de pectina utilizando a matriz do planejamento completo com as variáveis reais e codificadas realizadas em chapa de aquecimento e sem agitação estão apresentados na Tabela 4, onde pode-se notar que houve reprodutibilidade das análises no ponto central do planejamento, não apresentando uma variação significativa, sendo assim não havendo necessidade de realização de todos os experimentos em duplicata, podendo ser válido o planejamento apenas a partir da triplicata de ponto central, já que a mesma é reprodutível.

TABELA 4: Matriz do planejamento completo com os resultados obtidos para o rendimento e o grau de esterificação da Pectina extraída do maracujá em chapa de aquecimento sem agitação.

Exp.	pH	Temp. (°C)	Tempo (minutos)	Rendimento da pectina (%)	Grau de Esterificação (DE) (%)
1	4 (1)	95 (1)	50 (1)	3,90	36,00
2	4 (1)	95 (1)	10 (-1)	5,44	33,80
3	4 (1)	65 (-1)	50 (1)	5,62	29,60
4	4 (1)	65 (-1)	10 (-1)	6,26	38,10
5	2 (-1)	95 (1)	50 (1)	7,38	41,80
6	2 (-1)	95 (1)	10 (-1)	6,28	30,00
7	2 (-1)	65 (-1)	50 (1)	6,52	25,90
8	2 (-1)	65 (-1)	10 (-1)	6,78	46,00
9*	3 (0)	80 (0)	30 (0)	6,34	44,00
10*	3 (0)	80 (0)	30 (0)	6,40	44,00
11*	3 (0)	80 (0)	30 (0)	5,98	43,00

* Condição de ponto central realizado em triplicata.

O planejamento com a chapa de aquecimento sem agitação não teve resultado esperado, pois não foi possível confirmar a interação das variáveis, os resultados foram todos muito parecidos mesmo em temperatura, pH e tempo diferentes, não houve diferença significativa entre os valores. Para os valores obtidos, referente ao grau de esterificação, pode-se notar que estes valores variaram entre 25% e 46%, isso quer dizer que a pectina obtida foi de baixo grau de esterificação, não sendo uma pectina com o grau de esterificação esperado, sendo que para um produto de boa qualidade deveria ter um resultado acima de 50%. O procedimento em chapa de aquecimento apresenta oscilações de temperatura, sendo difícil de controlar a mesma, o procedimento ocorreu sem agitação o que pode ter influenciado no resultado negativo quanto ao grau de esterificação da pectina, sendo assim de baixa qualidade.

5.1.1 Rendimento para Pectina

Os resultados para o planejamento completo realizado em chapa de aquecimento sem agitação para rendimento em pectina foram tratados utilizando o pacote de dados do programa Statistica®, a análise de variância (ANOVA) foi realizada para tratamento dos dados como apresentado na Tabela 5.

TABELA 5: Análise de variância para a recuperação de pectina.

	SQ	GL	QM	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	7,15	6	1,19	5,65	6,16
Resíduos	0,84	4	0,21		
Falta de ajuste	0,74	2	0,37		
Erro puro	0,10	2	0,05		
Total	8,00	10			

R² = 0,89

Com os dados obtidos para o rendimento de pectina, não possível validar um modelo empírico com 95% de confiança, como pode ser visto pela Tabela 5, para a validade do modelo seria necessário que o $F_{\text{calculado}}$ fosse maior que o F_{tabelado} o que não ocorreu com o tratamento dos dados. Sendo assim, o modelo não é válido com 95% de confiança $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ e com o coeficiente de correlação (R^2) de

0,89. Pela análise de variância é possível avaliar que não há diferenças significativas entre as variáveis para o rendimento da pectina extraída, sendo assim não é possível validar modelo.

5.1.2 Resultados para Pectina Esterificada

Os dados experimentais para o grau de esterificação realizado em chapa de aquecimento sem agitação foram tratados com o programa Statistica[®] e a análise de variância (ANOVA) também foi realizada e apresentada na Tabela 6.

TABELA 6: Análise de variância para o grau de esterificação da pectina extraída.

	SQ	GL	QM	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	259,90	6	43,32	0,80	6,16
Resíduos	215,10	4	53,77		
Falta de ajuste	214,43	2	107,22		
Erro puro	0,67	2	0,33		
Total	475,00	10			

$R^2 = 0,5471$

Assim como aconteceu para como tratamento dos dados para o rendimento em pectina, o modelo não pode ser validado com a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança, pois no teste F se $F_{\text{calculado}}$ para a regressão for menor que o F_{tabelado} , o modelo não é válido. A Tabela 6 apresenta os resultados para a ANOVA, sendo que o modelo empírico não é válido com 95% de confiança $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ e com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,5471. Pela análise da ANOVA é possível avaliar que não há diferenças significativas entre as variáveis para o grau de esterificação da pectina extraída, sendo assim não é possível validar modelo.

Como os resultados obtidos em chapa de aquecimento sem agitação não foram os esperados, um novo reator com controle de temperatura e agitação foi construído tentando atingir os objetivos propostos pelo trabalho para conseguir uma pectina com maior grau de esterificação e maior recuperação.

5.2 Planejamento de experimento em reator agitado

Para a confirmação e garantir resultados confiáveis para as análises, às mesmas foram repetidas em reator com controle de temperatura e com agitação, evitando assim a oscilação da temperatura, e obtendo as informações necessárias para resultados claros validando assim o modelo empírico e avaliando o quanto cada variável influenciou no procedimento de extração e no grau de esterificação da pectina.

A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento completo com variáveis reais e codificadas com os resultados para o rendimento em pectina e para o grau de esterificação, ambos obtidos com o reator com controle de temperatura e com agitação.

TABELA 7: Matriz do planejamento completo com os resultados obtidos para o rendimento e o grau de esterificação da Pectina extraída do maracujá em reator com controle de temperatura e agitação

Exp.	pH	Temp. (°C)	Tempo (min.)	Rendimento (%)	Grau de Esterificação (DE) (%)
1	4 (1)	95 (1)	50 (1)	4,90	45,90
2	4 (1)	95 (1)	10 (-1)	5,32	36,40
3	4 (1)	65 (-1)	50 (1)	3,14	45,40
4	4 (1)	65 (-1)	10 (-1)	3,20	46,29
5	2 (-1)	95 (1)	50 (1)	7,38	63,80
6	2 (-1)	95 (1)	10 (-1)	6,78	57,10
7	2 (-1)	65 (-1)	50 (1)	4,68	53,30
8	2 (-1)	65 (-1)	10 (-1)	4,08	55,50
9*	3 (0)	80 (0)	30 (0)	6,64	53,30
10*	3 (0)	80 (0)	30 (0)	6,26	51,70
11*	3 (0)	80 (0)	30 (0)	6,60	53,30

* Condição de ponto central em triplicata com experimentos independentes.

5.2.1 Resultados para Rendimento da pectina Extraída

A Tabela 7 mostra que o experimento 5 com as condições de operação (pH 2, 95 °C e 50 minutos) apresentou o melhor rendimento de pectina, e melhor grau de esterificação, com um rendimento de 7,38% e um grau de esterificação de 63,80%, valor próximo ao rendimento encontrado por Tiburtino-Silva et al. (2008) que foi de 6,30 %, e ao de Santos e Silva (2010) que encontrou um rendimento de 6,8% e um grau de esterificação 62,55%, em condições concentração do ácido cítrico (1%), temperatura (80 °C) e tempo de (40 min), o grau de esterificação obtido para a pectina da casca do maracujá amarelo também está de acordo com os encontrados por Canteri-Schemin et al. (2005), que obtiveram pectina com alto grau de esterificação (68,84%) a partir do bagaço de maçã utilizando ácido cítrico como extrator em condições de extração temperatura (97 °C), tempo (30 minutos) e pH 2,5. Segundo Kliemann (2006) as condições de extração influenciam não somente no rendimento de pectina, mas também a estrutura química do produto final.

Santos et. al., 2009, obteve um bom resultado extraíndo pectina frutos de *Campomanesia Xanthocarpa* B. (Gabioba) com ácido cítrico 5%, sob refluxo em condensação à 97°C durante 60 minutos, conseguiu um rendimento de 21% de pectina com um grau de esterificação de 62,41%, considerada uma pectina de alto grau de esterificação. Munhoz (2008) fez um estudo extraíndo e analisando as características da pectina obtida de diferentes frações de goiaba CV Pedro Sata e os maiores rendimentos nas extrações de pectina das farinhas da polpa e da polpa com casca de goiaba foram obtidos com solução de ácido cítrico a 5% e tempo de extração de 60 minutos à uma temperatura de 97 °C, o maior rendimento foi 12,77% essas pectinas apresentaram-se de baixa esterificação, com 38,94% para a polpa e 40,9% para a polpa com a casca de goiaba.

Estes resultados demonstram o sucesso da extração de pectina da casca do maracujá com ácido cítrico em reator com controle de temperatura e com agitação, fornecendo potenciais benéficos para extração industrial de pectina, tanto do ponto de vista econômico como ambiental. A partir dos resultados obtidos para o rendimento em pectina os dados foram tratados e um gráfico de efeitos foi construído para melhor ilustrar os efeitos das variáveis que pode ser observado na Figura 6.

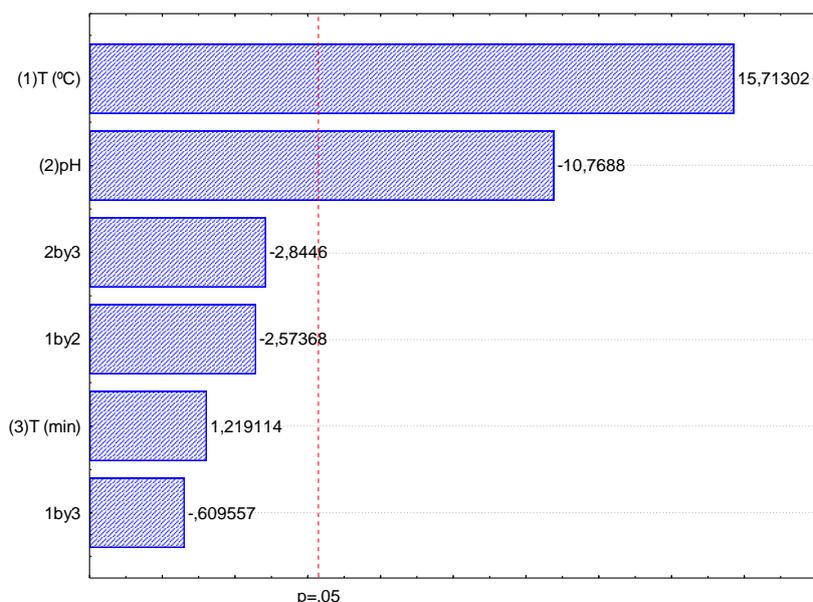


FIGURA 6: Gráfico de Pareto para rendimento em pectina com os efeitos estimados para as variáveis do processo.
 Erro Puro= 0,0436.

Através da Figura 6 que apresenta o efeito das variáveis do processo nota-se que para extrações de pectina com o ácido cítrico, a temperatura apresentou efeito positivo significativo com 95% de confiança para a extração de pectina, indicando que quanto maior a temperatura utilizada para extração maior será o rendimento, já o pH apresenta um efeito negativo o que pode ser confirmado pelos resultados da Tabela 7 que apresenta um maior rendimento em pH baixo, sendo assim, quanto mais baixo o pH melhor e recuperação em pectina, sendo indesejáveis pH elevado. O tempo não apresentou efeito significativo em 95% de confiança, resultado também esperado já que a condição do experimento 5 com pH 2, 95 °C e 50 min conseguiu recuperar 7,38% de pectina e a condição do experimento 6 com (pH 2, 95 °C e com 10 minutos) de extração conseguiu a segundo maior recuperação em pectina entre os experimentos foi de 6,78%, as interações entre as variáveis também não apresentaram efeitos significativos com 95% de confiança.

Para validação do modelo foi realizada a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança, assim na análise de variância se $F_{\text{calculado}}$ para a regressão for maior que o F_{tabelado} , o modelo é válido. A Tabela 8 apresenta os resultados para a ANOVA, sendo que o modelo é válido com 95% de confiança e com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,719, assim o modelo ajusta a variação dos dados e 71,90% é a

variação explicada. Pelo modelo é possível avaliar que há diferenças significativas entre as variáveis para o rendimento da pectina extraída e $F_{\text{calculado}}$ é duas vezes maior que F_{tabelado} comprovando assim a validade do modelo estatístico codificado.

TABELA 8: Análise de variância ANOVA para recuperação de pectina com 95% de confiança.

	SQ	GL	QM	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	15,82	2	7,91	10,26	4,46
Resíduos	6,17	8	0,77		
Falta de ajuste	6,08	6	1,01		
Erro puro	0,09	2	0,04		
Total	21,99	10			

$R^2 = 0,719$

Como os resultados da análise de variância confirmando que o modelo é válido foi construída a Tabela 9 com os coeficientes de regressão significativos para o modelo codificado, todos os dados obtidos foram conseguidos com o auxílio do programa Statística[®].

TABELA 9: Coeficientes de regressão para o modelo de extração ácida da pectina da casca do maracujá amarelo com reator agitado.

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	T (5)	P
Interação.	5,36	0,06	85,17	0,000138
(1) T (°C)	1,16	0,07	15,71	0,004026
(2)pH	-0,79	0,073	-10,77	0,008513

$R^2 = 0,719$

A partir dos dados dos coeficientes de regressão significativos é possível obter um modelo linear codificado para o rendimento em pectina com as variáveis que influenciam significativamente o rendimento em pectina em reator com controle de temperatura e agitação. A equação 2 apresenta o modelo linear codificado válido para o rendimento em pectina.

$$\text{Rendimento em pectina} = 5,362 + 1,16 * T(^{\circ}\text{C}) - 0,795 * \text{pH} \quad \text{Eq. 2: Modelo Codificado}$$

A Tabela 10 apresenta os valores para as variáveis codificadas e os resultados do rendimento real, obtido experimentalmente e do rendimento calculado pelo modelo codificado gerado pelo programa Statistica[®] e do desvio padrão relativo para ambos os resultados do rendimento da pectina extraída, pode-se notar que o desvio padrão é menor que 5%, então o modelo codificado é válido e pode ser utilizado dentro do intervalo de codificação entre 1 e -1.

TABELA 10: Resultados de desvio padrão para rendimento da pectina extraída no modelo codificado.

Exp.	pH	Temp.	Tempo	Rendimento (Real)	Rendimento (calculado)	Desv. Padrão
1	1	1	1	4,9	5,73	0,58
2	1	1	-1	5,32	5,73	0,29
3	1	-1	1	3,14	3,41	0,19
4	1	-1	-1	3,2	3,41	0,15
5	-1	1	1	7,38	7,32	0,04
6	-1	1	-1	6,78	7,32	0,38
7	-1	-1	1	4,68	5,00	0,22
8	-1	-1	-1	4,08	5,00	0,65
9*	0	0	0	6,64	5,36	0,90
10*	0	0	0	6,26	5,36	0,63
11*	0	0	0	6,6	5,36	0,87

*Condição de ponto central realizada em triplicata em experimentos distintos.

Como o modelo estatístico pode ser validado com 95 % de confiança, as superfícies de resposta foram construídas interagindo as variáveis duas a duas, da mesma forma que foram feitas para as curvas de contorno, elas facilitarão uma melhor visualização das regiões de maior rendimento para a pectina e indicando para a região em que os experimentos apresentam os melhores resultados, rendimentos, neste caso para as condições de extração.

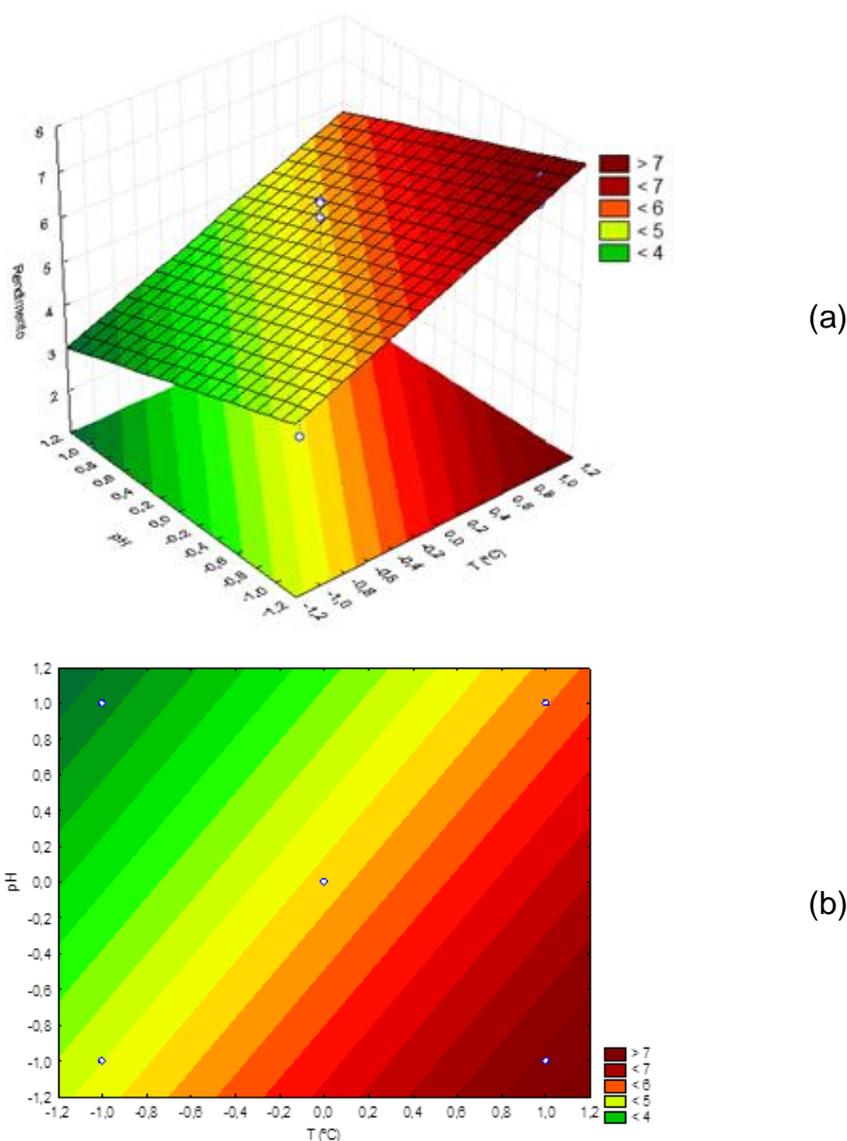


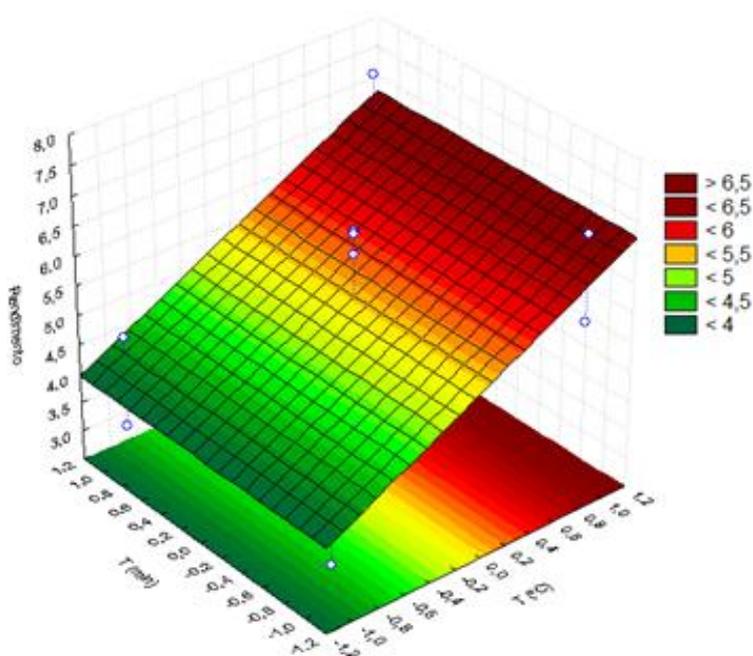
FIGURA 7: (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do pH e temperatura de reação no rendimento da pectina extraída do maracujá

Pela Figura 7 é possível observar uma região ótima para o rendimento da pectina, que se encontra na região de maior temperatura e de menor pH, ou seja pH 2 e temperatura de 95°C, pois pelo planejamento são as regiões que tendem aos maiores rendimentos.

A Figura 8 apresenta a superfície de resposta (a) e a curva de contorno (b) para a interação do tempo e temperatura para o rendimento da pectina, analisando a figura pode-se observar que o tempo não teve influência na extração tendo em vista que houve as maiores recuperações tanto em 10 quanto em 50 minutos de extração,

O efeito da variável tempo não foi significativo sobre o rendimento, ao nível de 5%, o conteúdo de pectina será o mesmo tanto em 10 minutos quanto 50 minutos, porém a variável temperatura novamente mostrou que temperaturas elevadas são de fundamental importância para a obtenção dos maiores rendimentos.

A Figura 9 apresenta a superfície de resposta (a) e a curva de contorno (b), através da curva de controle pode-se observar que quanto menor o pH maior o rendimento porém não foi possível determinar em que momento a variável tempo foi determinante, tendo em vista que o melhores rendimentos da pectina extraída foram em pH mais baixo, porém o tempo de extração foi relevante tanto em (10 min) quanto em (50 min).



(a)

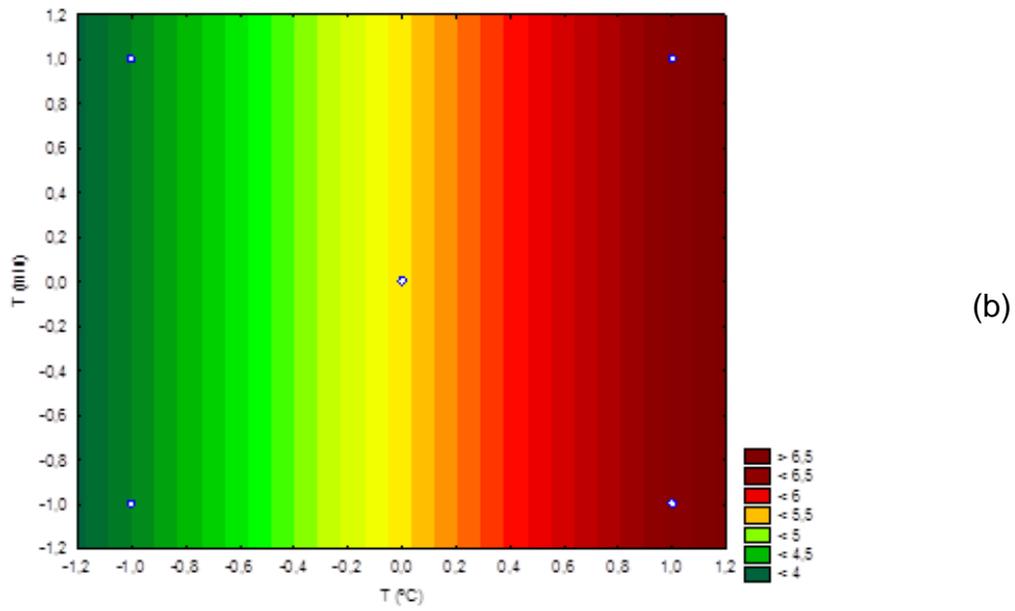
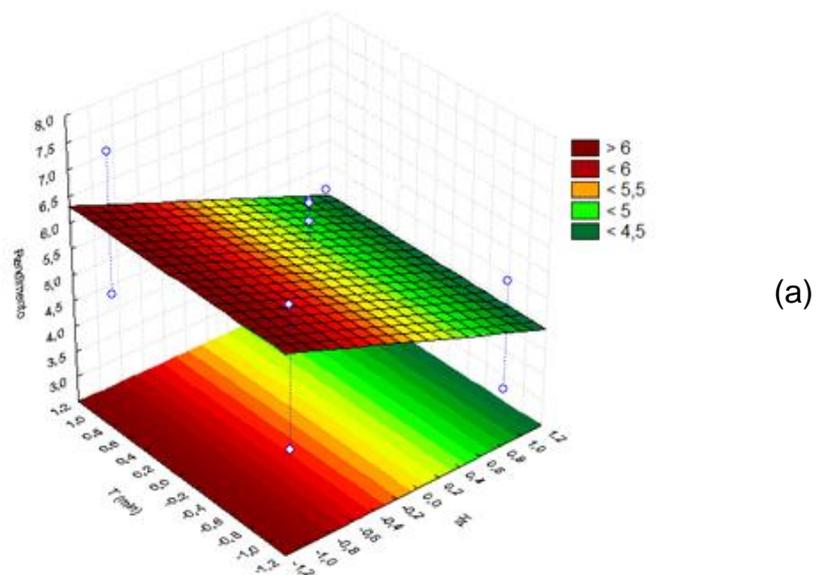


FIGURA 8: (a) Superfície de resposta (b) Curvas de Contorno para interação do tempo e temperatura de reação no rendimento da pectina extraída do maracujá.



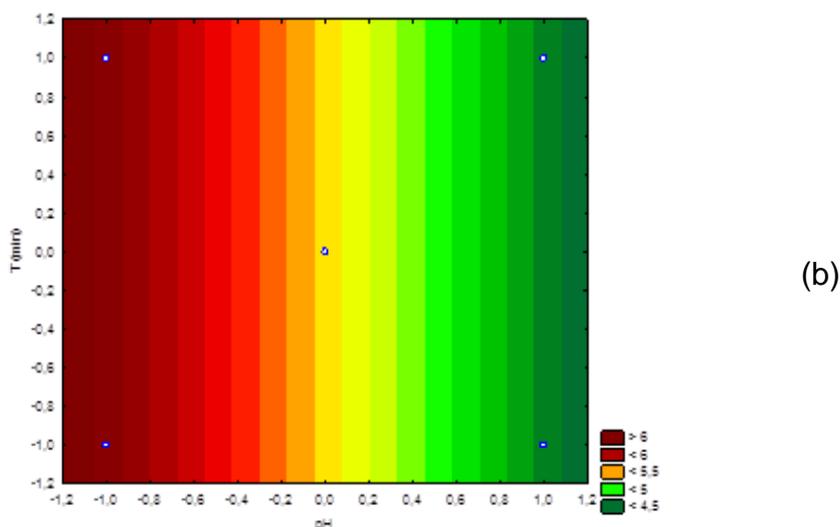


FIGURA 9: (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do pH e tempo de reação no rendimento da pectina extraída do maracujá.

As figuras apresentadas, tem regiões de ótimo bem definidas, e em todos os casos a região do ótimo para o rendimento de pectina extraída a partir da farinha obtida da casca e do albedo do maracujá não é a região do ponto central, sendo assim encontra-se os melhores resultados nas condições em que se tem um pH menor e temperatura de extração mais elevada. Já no caso do tempo de extração não houve diferença significativa em 95% de confiança nos tempos entre 10 e 50 min, o que se pode fazer é fixar o tempo de extração num tempo mínimo de 10 minutos de reação, economizando tempo de reação e gasto energético em se manter uma reação a 95 °C por um longo tempo.

5.2.2 Resultados para Pectina esterificada

De posse dos resultados dos experimentos, tentou-se reproduzir os resultados utilizando Softer Statística[®], módulo de Planejamento de Experimentos (“Experimental design”), para o grau de esterificação da pectina extraída com ácido cítrico, foram tratados e um gráfico de Pareto para visualização de efeitos foi construído para melhor ilustrar os efeitos das variáveis que pode ser observado na Figura 10, assim foi possível avaliar a real significância das variáveis no planejamento.

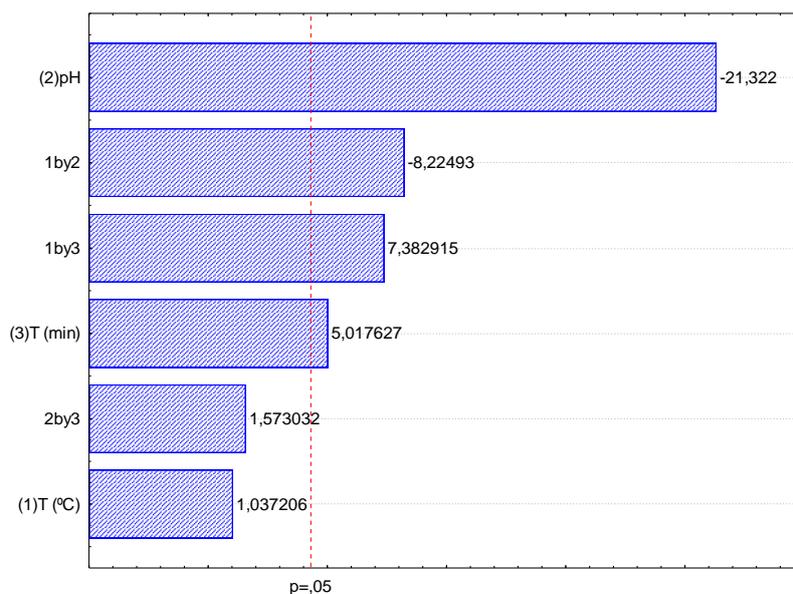


FIGURA 10: Gráfico de Pareto para o grau de esterificação da pectina com os efeitos estimados para as variáveis do processo.

Erro puro= 0,8533

Através da Figura 10 que apresenta o efeito das variáveis do processo nota-se que para grau de esterificação da pectina com o ácido cítrico a variável tempo apresentou efeito positivo significativo para grau de esterificação, indicando que quanto maior o tempo utilizado maior será o grau de esterificação, já o pH apresenta um efeito negativo o que pode ser confirmado pelos resultados da Tabela 7 que apresenta um maior grau de esterificação em pH baixo, sendo assim, quanto mais baixo o pH e maior o tempo de extração melhor é grau de esterificação em pectina, sendo indesejáveis pH elevado. A temperatura não apresentou efeito significativo em 95% de confiança, apesar de ter efeito positivo não apresenta influência no grau de esterificação.

Para validação do modelo foi realizada a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança, assim na análise de variância se $F_{\text{calculado}}$ para a regressão for maior que o F_{tabelado} , o modelo é válido. A Tabela 11 apresenta os resultados para a ANOVA, sendo que o modelo é válido com 95% de confiança e com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,9686, assim o modelo ajusta a variação dos dados e 96,86% é a variação explicada. Pelo modelo é possível avaliar que há diferenças significativas entre as variáveis para o grau de esterificação da pectina extraída e $F_{\text{calculado}}$ é bem maior que F_{tabelado} comprovando assim a validade do modelo estatístico codificado.

TABELA 11: Análise de variância ANOVA para esterificação de pectina com 95% de confiança.

	SQ	GL	QM	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	514,59	5	102,92	32,79	5,05
Resíduos	15,69	5	3,14	5,46	19,16
Falta de ajuste	13,98	3	4,66		
Erro puro	1,71	2	0,85		
Total	530,28	10			

$R^2 = 0,9704$

Como os resultados da análise de variância confirmando que o modelo é válido foi construída a Tabela 12 com os coeficientes de regressão significativos para o modelo codificado, todos os dados obtidos foram conseguidos com o auxílio do programa Statistica®.

TABELA 12: Coeficientes de regressão, Erro padrão e valores p para o modelo de esterificação da pectina da casca do maracujá amarelo.

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	T (5)	P
Interação	51,09	0,28	183,43	0,000030
(1) T (°C)	0,34	0,33	1,04	0,408593
(2) pH	-6,96	0,33	-21,32	0,002192
(3) T (min)	1,64	0,33	5,02	0,037499
1 by 2	-2,69	0,33	-8,22	0,014462
1 by 3	2,41	0,33	7,38	0,017856

$R^2 = 0,9704$

A partir dos dados dos coeficientes de regressão significativos é possível obter um modelo linear codificado para o grau de esterificação em pectina com as variáveis que influenciam significativamente o grau de esterificação da pectina obtida em reator com controle de temperatura e agitação. A equação 3 apresenta o modelo linear codificado valido para grau de esterificação em pectina.

$$\text{Esterificação da pectina} = 51,09 + 0,339 * (T^{\circ}C) - 6,96 * pH + 1,64 * T(\text{min}) - 2,68 * T(^{\circ}C) * pH + 2,41 * T(^{\circ}C) * T(\text{min})$$

Eq. 3: Modelo Codificado

A Tabela 13 apresenta os valores para as variáveis codificadas e os resultados do grau de esterificação real, obtido experimentalmente e do grau de esterificação calculado pelo modelo codificado gerado pelo programa Statistica® e do desvio padrão relativo para ambos os resultados do grau de esterificação da pectina extraída, pode-se notar que o desvio padrão é menor que 5 %, então o modelo codificado é válido e pode ser utilizado dentro do intervalo de codificação entre 1 e -1.

TABELA 13: Resultados de desvio padrão para grau de esterificação no modelo codificado.

Exp.	pH	Temp.	Tempo	Esterificação (real)	Esterificação (Calculado)	Desvio padrão
1	1	1	1	45,9	45,8	0,04
2	1	1	-1	36,4	37,7	0,95
3	1	-1	1	45,4	45,7	0,21
4	1	-1	-1	46,29	47,2	0,67
5	-1	1	1	63,8	65,1	0,93
6	-1	1	-1	57,1	57,0	0,06
7	-1	-1	1	53,3	54,3	0,68
8	-1	-1	-1	55,5	55,8	0,21
9	0	0	0	53,3	51,1	1,56
10	0	0	0	51,7	51,1	0,43
11	0	0	0	53,3	51,1	1,56

Como o modelo estatístico pode ser validado com 95% de confiança, as superfícies de resposta foram construídas interagindo as variáveis duas a duas, da mesma forma que foram feitas para as curvas de contorno, elas facilitarão uma melhor visualização das regiões de maior grau de esterificação para a pectina e indicando para a região em que os experimentos apresentam os melhores resultados, grau de esterificação, neste caso para as condições de extração.

Na Figura 11 a superfície de resposta (a) e a curva de controle (b) mostra que o ponto ótimo para o grau de esterificação encontra-se em menor pH do ácido cítrico, nos níveis estudados mostra que há interação entre o pH e a temperatura, porém efeito negativo, e que o grau de esterificação da pectina não sofre influencia da variável Temperatura. Neste estudo a resposta do grau de esterificação foram

valores altos tendo em vista que valor é maior que 50%, em experimentos realizados (95 °C), apesar da variável temperatura não ter efeito significativo com 95% de confiança, estudos comprovam que grandes temperaturas, ou seja, acima de 100 °C podem degradar a pectina trazendo efeito negativo para o grau de esterificação, e pH mais baixo, ou seja (2) é a variável de maior importância neste sistema.

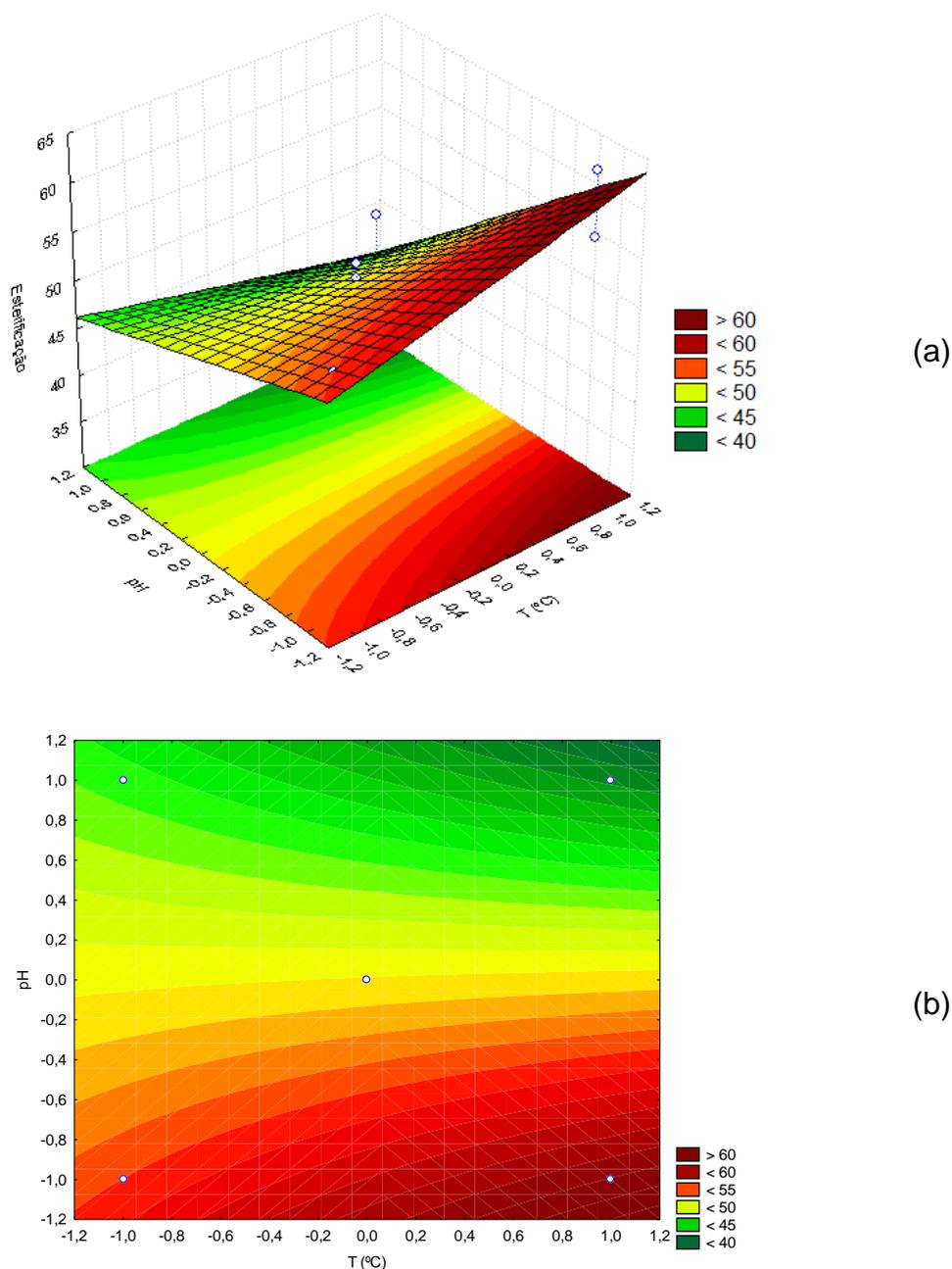


FIGURA 11: (a) Superfície de resposta e (b) Curva de contorno para interação do pH e temperatura de reação no grau de esterificação da pectina extraída do maracujá.

A Figura 12 apresenta superfície de resposta (a) e a curva de controle (b) para o ácido cítrico, o efeito de interação temperatura e tempo de extração foi

significativo, ou seja, quando a temperatura aumenta, mantendo o tempo de extração no nível positivo, a resposta é de um aumento no grau de esterificação, apesar da temperatura não ter efeito significativo com 95% de confiança é observado um ganho significativo de grau de esterificação com a variação dos níveis do tempo de extração. Portanto a variável tempo de extração se mostrou mais importante neste sistema apresentando efeito significativo e positivo.

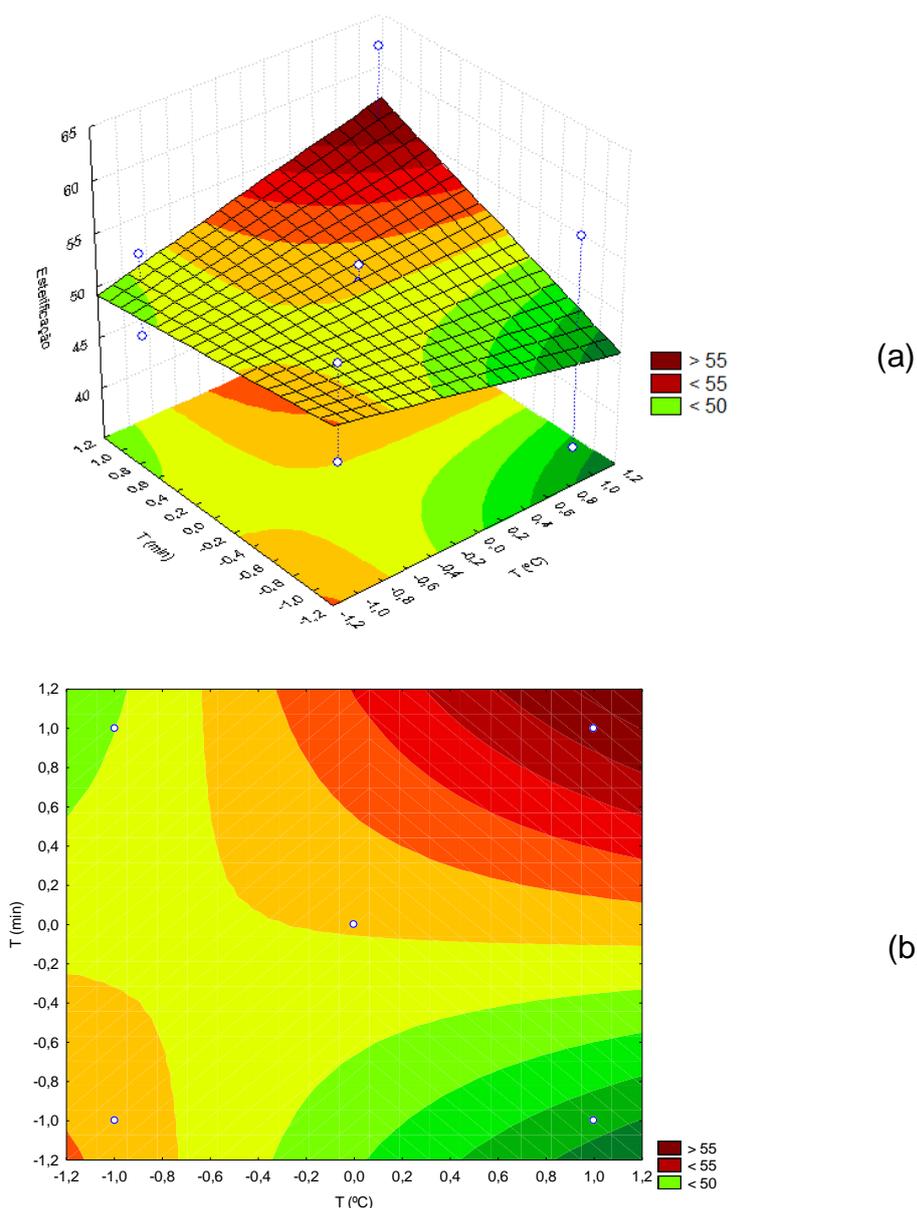


FIGURA 12: (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação tempo e temperatura de reação no grau de esterificação da pectina extraída do maracujá

Na Figura 13 apresenta superfície de resposta (a) e a curva de controle (b), para a extração com ácido cítrico, o efeito de interação pH e tempo de extração não foi significativo, apesar do tempo ter efeito positivo e significativo com 95% de

confiança no grau de esterificação percebe-se a partir desta superfície que a interação do pH e o tempo de extração não contribuiu para o aumento no grau de esterificação. O tempo de extração por sua vez, é relativamente importante no aumento do grau de esterificação da pectina extraída, e produz um efeito significativo tratando-se da interação com a variável temperatura.

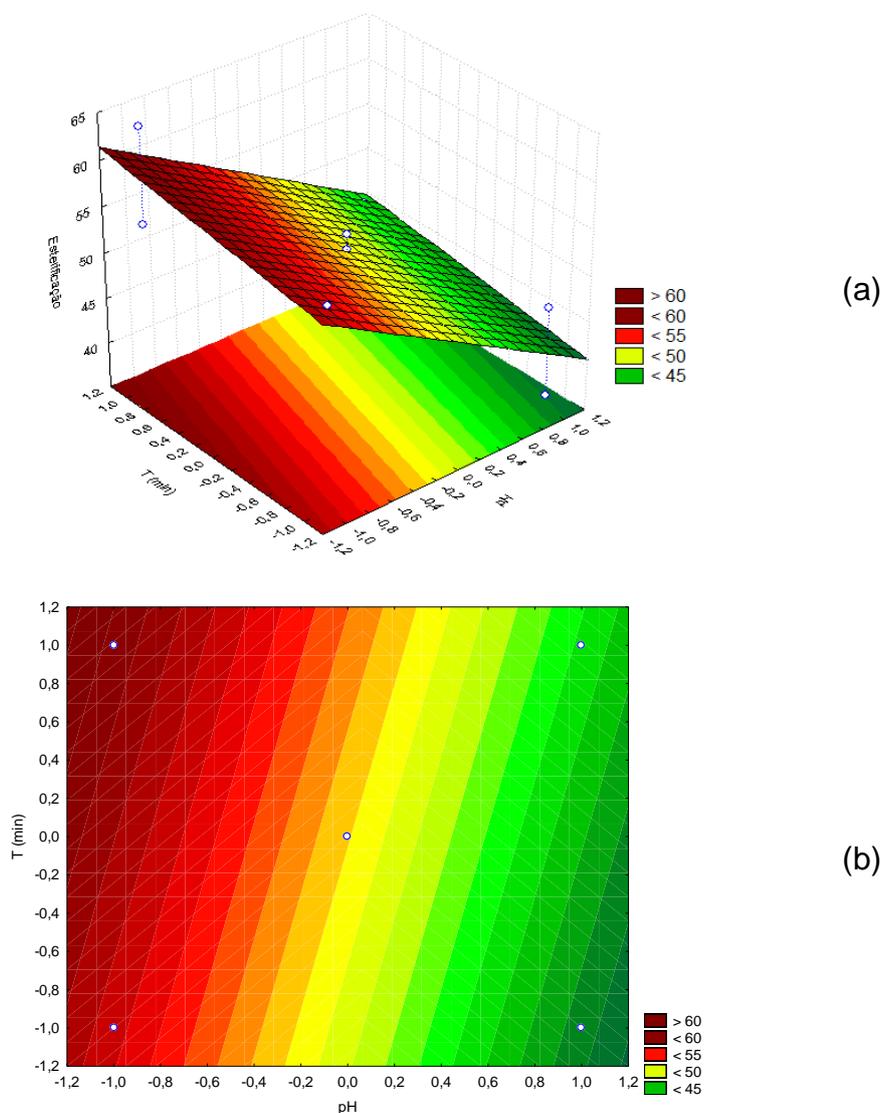


FIGURA 13: (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Controle para interação do pH e tempo de reação no grau de esterificação da pectina extraída do maracujá.

Observando os gráficos nota-se que a temperatura e o tempo têm grande influencia no grau de esterificação. Entretanto, estudos indicam que temperaturas acima de 100 °C, ou seja, relativamente muito altas de extração podem degradar a pectina diminuindo a quantidade a ser precipitado com álcool, e qualidade no grau de esterificação devido à formação de um gel fraco, o que ocasiona redução no

rendimento final da pectina. Assim como ácidos teoricamente muito fortes podem degradar a pectina.

6 CONCLUSÃO

Contudo, foi possível observar que o método de extração escolhido é muito importante, além do controle das variáveis, para garantir uma pectina com alta qualidade. A quantidade bem como as características da pectina obtida sofreu a influência de vários fatores, tais como: o processo de extração, tipo de ácido, pH para condução da reação, temperatura e tempo de extração.

Entre os dois reatores utilizados para realização das análises, os reatores agitados e encamisados com controle de temperatura apresentaram os melhores resultados, isso pode ter sido favorecido devido a mutua mistura entre as fases sólidas (partículas da farinha de maracujá, que são insolúveis em água) e a fase líquida (ácido cítrico), o que favoreceu um maior rendimento para a pectina, assim como uma pectina de melhor qualidade devido ao alto grau de esterificação.

Considerando o processo de extração com o ácido cítrico e com o reator agitado, o rendimento de pectina foi favorecido pela diminuição do pH. O melhor rendimento para o ácido cítrico (7,38%) foi encontrado nas condições de (pH 2, temperatura 95 °C e tempo 50 min). Para esterificação, o melhor resultado encontrado nos experimentos foi (63,80%), foi encontrado nas condições de (pH 2, temperatura 95 °C e tempo 50 min.), sendo considerada uma pectina de alto grau de esterificação pois encontra-se com um valor acima de 50%. O experimento central também se manteve acima de 50 % do grau de esterificação, também sendo uma boa condição para operação do processo de extração, pois utiliza (pH 3, 80 °C e 30 min) com 53,3% de grau de esterificação. Sendo assim a escolha do método de extração é essencial para obtenção de um produto de qualidade, ou seja, que possa ser comparada à pectina comercial. Como o processo industrial de extração da pectina é realizado frequentemente com ácido clorídrico e sulfúrico, que são altamente poluentes, surge a importância destes estudos identificação as condições ideais de extração com ácido cítrico para a obtenção de uma pectina de alto grau de esterificação que seja viável para a indústria, gerando o mínimo de poluentes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADITIVOS & INGREDIENTES. **Pectinas: Utilização nos Alimentos.** Pectinas,2012. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/365.pdf>. Acesso em 22 Ago. 2013.
2. BRUNINI, M. A.; OLIVEIRA, A. L.; VARANDA, D. B. **Avaliação da qualidade de polpa de goiaba 'Paluma' armazenada a -20°C.** Rev. Bras. Frutic. vol.25 nº.3 Jaboticabal, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452003000300008>. Acesso em 22 Ago. 2013.
3. CANGANI, A. P.; CAMPOS, A.D. C.; BORBA, FABIOLA. D. L.; YAMATO, M. A. C. **Determinação do Teor de Pectina.** Relatório apresentado à disciplina de Bioquímica de Alimentos, turma C do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Abril de 2009. Disponível em:<<http://www.ebah.com.br/content/ABAAA8YkAG/pectina#>>.Acesso em 09 Dez. 2013.
4. CANTERI-SCHEMIN, M.H., FERTONANI, H.C.R., WASZCZYNSKYJ, N., WOSIACKI, G. Extraction of pectin from apple pomace. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 259-266, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/babt/v48n2/23766.pdf>>. Acesso em 23 Mai. 2013.
5. COELHO, M. T. **Pectina: Características e Aplicações em Alimentos.** Seminário (Disciplina de Seminários em Alimentos) – Departamento de Ciência dos Alimentos, Curso de Bacharelado em Química de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008. 32f. Disponível em: <<http://quimicadealimentos.files.wordpress.com/2009/08/pectina-caracteristicas-e-aplicacoes-em-alimentos.pdf>>. Acesso em 22 Ago. 2013.

6. FILHO, J.F. L.; JACKIX, M. N. H. **Utilização da Casca do Maracujá amarelo (*P. Edulis* f. *Flavicarpa*, *Degener*) Na Produção de Geléia.** ISSN 0103. Março, 1996. Disponível em: <http://www.cnpat.embrapa.br/cnpat/cd/jss/acervo/Bp_017.pdf>. Acesso em 22 Ago. 2013.
7. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
8. KLIEMANN, E. **Extração e Caracterização da Pectina da Casca do Maracujá Amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*).** Dissertação (Pós-Graduação). Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Obtenção do Grau de Mestre em Ciência dos Alimentos. Florianópolis, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/88507/227381.pdf?sequence=1>>. Acesso em 03 de Mai. 2014.
9. PINHEIRO, E. R. **Pectina da Casca do Maracujá Amarelo (*Passiflora Edulis f. Flavicarpa*): Otimização da Extração com Ácido Cítrico e Caracterização Físico-Química.** Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Ciências e Tecnologia De Alimentos. Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos - Florianópolis, 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89913/241988.pdf?sequence=1>> <http://www.scielo.br/pdf/cta/v30n1/aop_3256.pdf>. Acesso em 22 Ago. 2013.
10. MATSUURA, F.C. A. U.; FOLEGATTI, M. I. S. **Maracujá: Pós-colheita.** Embrapa Mandioca Fruticultura (Crua das Almas, BA) – Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2002. Disponível em: <http://livraria.sct.embrapa.br/liv_resumos/pdf/00069540.pdf>. Acesso em 13 Dez. 2013.

11. MUNHOZ, C. L. **Efeito das Condições e extração sobre o Rendimento e Características da Pectina Obtida de Diferentes Frações de Goiaba CV Pedro Sato**. 57 f. : Il., figs., tabs. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás. Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos – Goiânia, 2008. Disponível em: <http://bdtd.ufg.br/tesesimplificado/tde_arquivos/7/TDE-2010-04-22T113314Z-751/Publico/Claudia%20munhoz.pdf>. Acesso em 14 de Jul. 2014.
12. MUNHOZ, C. L.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; SOARES-JÚNIOR, M. S. **Extração de pectina de goiaba desidratada**. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v30n1/aop_3256.pdf>. Acesso em 22 Ago. 2013.
13. SANTOS, M. S.; CARNEIRO, P. I. B.; WOSIACKI, G.; PETKOWICZ, C. L. O.; CARNEIRO, E. B. B. **Caracterização Físico-química, Extração e Análise de Pectinas de Frutos de *Camponesia Xanthocarpa B.* (Gabioba)**. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 30, n. 1, p. 101-106, jan./mar. 2009. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/2657/2310>>. Acesso em 14 de Jul.2014.
14. SANTOS, F. F. **Estudo da Casca de Maçã Argentina**. Trabalho de conclusão de curso (graduação). Universidade tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão. Acervo 664.02 – S237e, 2011.
15. SANTOS, C. I. S.; JANDREY, P. H. **Beneficiamento e Caracterização de Sub-Produtos da Indústria de Maracujá: Aproveitamento da Casca**. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação). Universidade tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão. Acervo 664.02 – S237b, 2009.
16. SANTOS, I. F.; SILVA, J. L. **Comparação de metodologias para a extração de Pectina da Casca do Maracujá (*Passiflora Edulis f. Flavicarpa*) & Geléias de Abacaxi Elaboradas com Pectina de Maracujá (*Passiflora Edulis f. Flavicarpa*) e diferentes teores de resíduos de cascas de**

abacaxi (*Ananás comosus*) in natura. Trabalho de conclusão de curso (graduação). Universidade tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão. Acervo 664.02 – S237c, 2010.

17. SPILLER, S. H. **Pectina de goiaba: avaliação de métodos de extração e análise de esterases durante o amadurecimento (solubilização de membranas e eletroforese).** 2012. 101 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012. Disponível em: <[http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/454/1/DISSERTACAO_Pectina%20de%20goiaba%20%20avalia%C3%A7%C3%A3o%20de%20m%C3%A9todos%20de%20extra%C3%A7%C3%A3o%20e%20an%C3%A1lise%20de%20esterases%20durante%20o%20amadurecimento%20\(solubiliza%C3%A7%C3%A3o%20de%20membranas%20e%20eletroforese\).pdf](http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/454/1/DISSERTACAO_Pectina%20de%20goiaba%20%20avalia%C3%A7%C3%A3o%20de%20m%C3%A9todos%20de%20extra%C3%A7%C3%A3o%20e%20an%C3%A1lise%20de%20esterases%20durante%20o%20amadurecimento%20(solubiliza%C3%A7%C3%A3o%20de%20membranas%20e%20eletroforese).pdf)>. Acesso em 22 Ago. 2013.
18. TIBURTINO-SILVA, L. A.; BRITO, V. H. S.; REZENDE, I. W.; CEREDA, M.P. **Comparações entre metodologias para extração de pectina em maracujá (*passiflora edulis f. flavicarpa*).** CeTeAgro - Centro de Tecnologia e Análise do Agronegócio, do Instituto São Vicente. Campo Grande, MS, 79117-900. UCDB – Universidade Católica Dom Bosco. Revista Brasileira de Agroecologia - Vol. 3 -Suplemento especial, 2008. Disponível em: <<http://www.aba-agroecologia.org.br/ojs2/index.php/rbagroecologia/article/download/7604/5472>>. Acesso em 22 Ago. 2013.
19. WASCHECK, R. C.; DUTRA, A. R.; GRANDSIRE, C. O.; ALMEIDA, C.; OLIVEIRA, S.; MOREIRA, L. **Pectina: Um Carboidrato Complexo e suas Aplicações.** Estudos, Goiânia, v. 35, n. 3, p. 343-355, maio/jun. 2008. Disponível em: <<http://seer.ucg.br/index.php/estudos/article/viewFile/737/557>>. Acesso em 22 Ago. 2013.