

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

THAYSE RENATA TREVISOLI

**CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ E OTIMIZAÇÃO DA
EXTRAÇÃO DE PECTINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2014

THAYSE RENATA TREVISOLI

**CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ E OTIMIZAÇÃO DA
EXTRAÇÃO DE PECTINA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos, do Departamento Acadêmico de Alimentos – DALIM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior

CAMPO MOURÃO

2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão

Departamento Acadêmico de Alimentos
Engenharia de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ E OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE PECTINA

por

THAYSE RENATA TREVISOLI

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado dia 7 de agosto de 2014 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior

Prof^a. Dr^a. Adriana Droval

Prof. Dr. Alberto Cavalcanti Vitorio

Nota: O documento original e assinado pela banca examinadora encontra-se na coordenação de Engenharia de Alimentos da UTFPR campus Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que nos protege e sonda todos os dias, por ter me concedido força, saúde e sabedoria para superar todas as dificuldades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior, pelo empenho, dedicação total, apoio, paciência, suporte e incentivo para realização deste trabalho. Minha formação, inclusive pessoal, não teria sido a mesma sem a sua pessoa.

À minha família, que apesar de todas as dificuldades, me apoiaram, sempre com muito amor e carinho, me fazendo entender que o sucesso do futuro depende da constante dedicação no presente.

À todos os professores que cumpriram com dedicação as aulas ministradas.

Agradeço aos colegas de classe que me ajudaram na conclusão do trabalho, e aos amigos que fiz durante o período de graduação, com certeza vou levá-los pra sempre em meu coração.

À Marcos Vieira e Mateus Ferreira de Souza, pela disponibilidade e grande ajuda nas pesquisas e análises.

E a todos que direta ou indiretamente participaram ou contribuíram para esse estudo se tornar possível, o meu muito obrigado.

RESUMO

TREVISOLI, Thayse Renata. **Caracterização Da Farinha De Casca De Poncã E Otimização Da Extração De Pectina**. 2014. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

Alguns resíduos gerados na industrialização ainda possuem potencial de uso e por representarem fontes de nutrientes podem ser usados em alimentação animal ou humana. A poncã é comercializada na forma in natura e como matéria-prima na produção de sucos. As cascas, bagaço e sementes representam um resíduo que pode ser reutilizado. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a farinha obtida da casca de poncã e otimizar um processo de extração de pectina. A farinha de casca de poncã apresentou coloração alaranjada clara ($L = 71,96 \pm 0,57$; $a = 8,67 \pm 0,20$ e $b = 33,66 \pm 0,50$), umidade média de $10,64 \pm 0,36$ % e teores (em base seca) de cinzas de $2,71 \pm 0,09$ %, proteínas de $7,29 \pm 0,33$ %, lipídios de $2,67 \pm 0,09$ % e carboidratos de $87,33 \pm 0,68$ %. Dentre os ácidos graxos saturados ($364,85 \pm 5,22$ mg/g de lipídios totais, LT), houve predominância do ácido palmítico ($182,64 \pm 3,17$ mg/g LT) e para os monoinsaturados ($74,73 \pm 1,21$ mg/g LT), do ácido palmitoléico ($20,27 \pm 0,71$ mg/g LT). Os ácidos graxos poli-insaturados ($490,24 \pm 9,08$ mg/g LT) foram representados pelos ácidos linoléico, da família ômega-6 (n-6) ($351,88 \pm 7,69$ mg/g LT) e alfa-linolênico, da família ômega-3 (n-3) ($138,36 \pm 1,92$ mg/g LT) com a razão n-6/n-3 ($2,54 \pm 0,04$) classificada como ideal considerando o consumo equilibrado de lipídios. Na caracterização do comportamento higroscópico da farinha de casca de poncã, o teor de umidade inicial do material foi de $10,64$ g.100 g⁻¹. O equilíbrio gravimétrico foi atingido após 16 e 10 dias quando os experimentos foram conduzidos a 25 °C e 35 °C, respectivamente. Foi adotada a utilização do aparelho sonificador como proposta de diferencial na metodologia clássica de extração de pectina, onde os resultados para rendimento percentual de pectina extraída não foram considerados estatisticamente significativos ao nível de significância avaliado. Porém, verificou-se porcentagens de grau de esterificação mais elevados (em torno de 76%) com um tempo de extração intermediário (aproximadamente 8 minutos) e nos níveis extremos de relação amostra/solvente (0,055 e 0,015 g/mL).

Palavras chave: Poncã, Pectina, Extração, Sonicação.

ABSTRACT

TREVISOLI, Thayse Renata. **Characterization of Ponkan peel flour and optimization of pectin extraction**. 2014. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

Some waste generated in industrialization still have potential use and represent sources of nutrients can be used in animal or human consumption. The tangerin is marketed in the form and nature as raw material in juice production. The peel, pulp and seeds represent a residue that can be reused. The objective of this study was to characterize the flour obtained from the tangerine ponkan peel and optimize a process of pectin extraction. The peel flour showed clear orange color ($L = 71.96 \pm 0.57$, $a = 8.67 \pm 0.20$ and $b = 33.66 \pm 0.50$), average moisture of 10.64 and 36% (dry basis) ash of $2.71 \pm 0.09\%$, protein $7.29 \pm 0.33\%$, lipid $2.67 \pm 0.09\%$ and 87.33 ± 0 carbohydrate 68%. Among the saturated fatty acids (364.85 ± 5.22 mg / g total lipid, LT), were predominantly palmitic acid (182.64 ± 3.17 mg / g LT) and monounsaturated (74.73 ± 1.21 mg / g LT) of palmitoleic acid (20.27 ± 0.71 mg / g LT). The polyunsaturated fatty acid (490.24 ± 9.08 mg / g LT) are represented by linoleic acids, omega-6 family of (n-6) (351.88 ± 7.69 mg / g LT) and alpha -linolenic acid, omega-3 family of (n-3) (138.36 ± 1.92 mg / g LT) with the n-6/n-3 ratio (2.54 ± 0.04) whereas the ideal classified as balanced intake of lipids. The characterization of the hygroscopic behavior of the ponkan peel flour showed initial moisture content of $10.64 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. The gravimetric balance was achieved after 16 and 10 days when the experiments were conducted at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and $35 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Using the sonicator apparatus as proposed in the differential method for extraction of pectin, the results for percentage yield of extracted pectin were not considered statistically significant at level of significance reported. However, it was found higher percentages of degree of esterification higher (around 76%) with an intermediate extraction time (approximately 8 minutes), and the extremes of sample/solvent relationship (0.055 and $0.015 \text{ g} / \text{mL}$).

Keywords: Ponkan, Pectin, Extraction, Sonication.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da Poncã	15
Figura 2 - Fase inicial da extração de lipídios por metodologia de Bligh & Dyer. Agitação da amostra com clorofórmio, metanol e água.	20
Figura 3 - Exemplo de ambiente com solução saturada e amostra para determinação de comportamento higroscópico.	22
Figura 4 - Maceração da farinha da casca de poncã em água acidificada.....	24
Figura 5 - Suspensão da Farinha da casca de poncã em água acidificada.	24
Figura 6 - Filtragem da solução.....	25
Figura 7 - Adição de dois volumes de etanol ao filtrado e formação de precipitado..	25
Figura 8 - Filtragem do Precipitado.	26
Figura 9 - Farinha da Casca da Poncã, após trituração em moinho de facas.....	28
Figura 10 - Peneiras utilizadas para padronização da farinha da casca da Poncã. ..	29
Figura 11 - Etapa de separação e fases apolar (superior) e polar (inferior) na esterificação dos ácidos graxos a ésteres metílicos.....	30
Figura 12 - Cromatograma dos ésteres metílicos de ácidos graxos de farinha de casca de poncã.	31
Figura 13 - Equilíbrio higroscópico de farinha de casca de poncã a 25 °C (○) e 35 °C (▲) para diferentes umidades relativas do ar.....	31
Figura 14 - Amostra armazenada a 84% e 25 °C com crescimento de bolor.	32
Figura 15 - Amostra armazenada a 82% e 35 °C com crescimento de bolor.	33
Figura 16 - Extração com aquecimento e agitação vigorosa.....	34
Figura 17 - Extração utilizando sonificador.	35
Figura 18 - Precipitado de pectina formado utilizando extração com sonificador.....	35

Figura 19 - Superfície de resposta para o rendimento (em porcentagem) de pectina da farinha de casca e poncã em função do tempo de extração e da relação amostra/solvente36

Figura 20 - Superfície de resposta para o grau de esterificação (%) de pectina da farinha de casca e poncã em função do tempo de extração e da relação amostra/solvente37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos matemáticos utilizados para ajusta os dados de umidade de equilíbrio.....	22
Tabela 2 - Fatores utilizados e seus respectivos níveis codificados e não codificados	26
Tabela 3 - Delineamento fatorial completo com três repetições no ponto central	27
Tabela 4 - Composição química da farinha de casca de poncã.....	29
Tabela 5 - Parâmetros calculados, R^2 , P (%) e se para ajuste dos dados de equilíbrio de umidade de casca de poncã com modelos matemáticos selecionados a duas temperaturas	33
Tabela 6 - Análise de variância para o rendimento (em porcentagem) de pectina da farinha de casca de poncã em função do tempo de extração e da relação amostra/solvente	36
Tabela 7 - Análise de variância para o Grau de Esterificação (em porcentagem) de pectina da farinha de casca e poncã em função do tempo de extração e da relação amostra/solvente	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	TANGERINA (<i>Citrus reticulata</i>)	14
3.2	RESÍDUOS	15
3.3	PECTINA	16
3.3.1	Extração da pectina	17
3.3.2	Aplicações	18
4	MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	19
4.1	MATERIAL	Erro! Indicador não definido.
4.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ	19
4.3	ANÁLISE COLORIMÉTRICA	20
4.4	COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	21
4.5	COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO	21
4.6	OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DA PECTINA DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ	23
4.6.1	Delineamento experimental	26
4.6.2	Determinação do grau de esterificação da pectina	27
4.7	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ	28
5.2	EXTRAÇÃO DA PECTINA DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ	34
6	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

1 INTRODUÇÃO

A tangerina é comercializada na forma *in natura* e como matéria-prima na produção de sucos. As cascas, bagaço e sementes representam um resíduo que pode ser reutilizado. Assim sendo, a casca de poncã pode ser utilizada na forma de farinha como matéria-prima na indústria de alimentos e como alternativa na redução do desperdício.

Devido ao sabor e aroma, os frutos cítricos são bastante aceitos, constituindo também fonte de minerais e vitaminas. A citricultura brasileira tem ampla importância para o agronegócio sendo que, dentre os frutos produzidos em maior proporção são: as laranjas, as tangerinas e os híbridos, os limões, as limas, *grapefruit* ou pomelos. As tangerinas e híbridos compõem o segundo grupo de frutos cítricos mais expressivo do ponto de vista da indústria (COELHO, 1996).

O valor nutritivo das tangerinas varia de acordo com a espécie, mas é sempre fonte considerável de vitaminas A, B e C e, em menor grau, de sais minerais como cálcio, potássio, sódio, fósforo e ferro (LEITE JR., 1992).

Entre as variedades mais cultivadas de tangerina destacam-se a Satsuma, Mexerica, Poncã, Dancy e Cravo, além dos híbridos Murcot e Lee (FIGUEIREDO, 1991).

A poncã (*Citrus reticulata*) é descrita como uma cultivar de frutos pouco suculentos, grandes, de forma globulosa e suavemente achatada, casca fina e pouco aderente, sabor e odor suaves, a casca e a polpa de coloração alaranjada que conferem ao fruto a aceitação pelo consumidor. O fruto possui raras sementes, em média de cinco a oito, fator importante para as variedades cítricas que são consumidas *in natura* (PIO et al., 2001). O peso dos frutos é em média de 200 g e o suco corresponde a cerca de 43% do peso dos frutos, com teores médios de sólidos solúveis totais de 10,8% (FIGUEIREDO, 1991; VILAS-BOAS et al., 1998). O amadurecimento dos frutos é de precoce a meia estação, entre abril e junho (PASSOS et al., 1977).

A poncã é mais cultivada no Brasil por apresentar frutos de boa qualidade e obter boa aceitação no mercado de frutas *in natura*. A área plantada no Brasil ultrapassa 53.244 hectares, representando uma produção superior a 1.004.727 toneladas. Essa produção concentra-se principalmente no sudeste e sul do país, sendo São Paulo o principal produtor, com uma produção de 382.765 toneladas, em

uma área cultivada de 13.664 hectares. O Paraná encontra-se em terceiro lugar na classificação nacional, produzindo 165.313 toneladas, em uma área cultivada de 10.077 hectares (IBGE, 2011).

Uma opção com finalidade ambiental e comercial para o decréscimo de produção de resíduos (principalmente das cascas) de algumas frutas, como as cítricas, incide na produção de ingredientes funcionais, como a pectina, empregada como aditivo da alimentação humana (KLIEMANN et al., 2009).

Industrialmente, o isolamento e a purificação da pectina abrange uma série de etapas que podem envolver a extração, filtração, troca iônica, concentração, precipitação, secagem, dentre outras (MARONI, 1992). A pectina pode ser produzida a partir da mistura do extrato líquido com álcool, sendo precipitada, seca e triturada (MAY, 1990). As principais fontes para a produção comercial são os resíduos das indústrias de suco de maçã e de cítricos. No Brasil, predomina a produção comercial de pectina a partir da indústria de frutos cítricos (JACKIX, 1988).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Caracterizar a farinha obtida da casca de poncã e otimizar um processo de extração de pectina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter a farinha da casca de poncã;
- Realizar a caracterização química da farinha de casca de poncã;
- Determinar os parâmetros colorimétricos da farinha de casca de poncã;
- Obter o perfil de ácidos graxos da farinha de casca de poncã;
- Estudar o equilíbrio higroscópico da farinha de casca de poncã;
- Estudar as melhores condições experimentais de extração de pectina da farinha de casca de poncã.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TANGERINA (*Citrus reticulata*)

As tangerinas ocupam uma extensa faixa de adequação climática entre as frutas cítricas, pois são plantas que toleram níveis de temperaturas altos e baixos, sendo consideradas o segundo grupo de frutos cítricos de maior relevância na citricultura mundial. As árvores desses frutos têm estatura mediana e possuem espinhos, com copa cheia e arredondada, as folhas são pequenas e de coloração verde-escura, as flores são brancas e pequenas possuindo um perfume suave (REIS et al., 2000).

A planta é natural da Índia, expandiu-se rapidamente por meio do oriente até ser levada para a Europa por volta de 1805 e para os Estados Unidos em 1892 (HODGSON, 1967). Do estado americano da Flórida, ela foi introduzida no Estado de São Paulo, em 1947. O Brasil encontra-se em quarto lugar na produção mundial deste fruto, onde a maior porcentagem da produção de tangerinas (mais que 60%) referem-se a “Poncã” (CCSM, 2001).

O grupo das tangerinas abrange diferentes espécies e híbridos que se caracterizam pelo tipo e porte da planta, sabor e aroma dos frutos e, principalmente, pela maior facilidade de retirada da casca, em relação aos outros citros, como laranjas, limões, pomelos e cidras (ROSSI, 1999).

A tangerina Poncã é considerada um fruto pouco suculento, grande, de forma globosa e suavemente achatada, casca fina e que se desprende facilmente, possuindo polpa alaranjada e macia, poucas sementes, sabor e odor delicados (PASSOS et al., 1977; FIGUEIREDO, 1991). Tem polpa de cor alaranjada e textura frouxa. O suco corresponde a 43% do peso dos frutos, com teores médios de sólidos solúveis totais de 10,8%. A cultivar apresenta maturação dos frutos de meia estação, de maio a julho (PIO, 2001).



Figura 1- Estrutura da Poncã

A fruta apresenta vitaminas B1 e B2 em abundância, importantes à saúde do sistema nervoso, pele, olhos, cabelos, fígado e boca. São ricas em fibras, sais minerais, como magnésio, potássio, cálcio e fósforo e ainda o beta-caroteno, aumentando a resistência às infecções. Pode ajudar no combate ao envelhecimento juntamente com uma dieta saudável, diminuindo os riscos de câncer e doenças cardiovasculares e neurodegenerativas bem como, o Alzheimer, pois possuem compostos antioxidantes, que atuam na inativação dos radicais livres (PELISSARI, 2013).

Os frutos são empregados para consumo *in natura* e utilizados na industrialização, obtendo-se uma variedade de produtos processados, como sucos, óleos essenciais, pectina e rações (VILELA, 2014).

Por possuir coloração atrativa, sabor doce, fácil descascamento e tamanho significativo dos frutos em relação aos demais encontrados no mercado, a 'Poncã' apresenta ampla aceitação dos consumidores (FIGUEIREDO, 1991).

3.2 RESÍDUOS

Além de indicar possíveis problemas ao meio ambiente, os resíduos sólidos geram prejuízos de matérias-primas e energia, uma vez que podem conter substâncias de valor agregado. Utilizando a técnica apropriada, os subprodutos

podem ser transformados em produtos comerciais ou matérias-primas para tecnologias secundárias (PELIZER, PONTIERI, MORAES, 2007).

O acréscimo expressivo das agroindústrias tem gerado um aumento na produção de resíduos. A indústria de suco de frutas produz de grande quantidade desses rejeitos e isso ocasiona possíveis problemas para acondicionamento final. Esses subprodutos podem ser potencialmente aproveitados como constituintes de ração animal. Todavia, o teor de fibra dietética possibilita o desenvolvimento de novos produtos funcionais para a indústria de alimentos (FERRARI; COLUSSI; AYUB, 2004, FIGUEROLA et al., 2005; LOUSADA JÚNIOR et al., 2006).

Uma alternativa interessante pode ser a produção de pectina como solução parcial para o tratamento de resíduos sólidos. O volume descartado pode atingir um decréscimo que varia de 40 a 70%, dependendo da fruta de origem (KERTESZ, 1951).

3.3 PECTINA

A pectina consiste em um polissacarídeo de alto peso molecular, composto, sobretudo do metil éster de ácido poligalacturônico, que contém grupos metoxila. As características fundamentais da pectina são o seu poder de geleificação, o seu grau de esterificação que incide na temperatura na qual o gel é formado durante o resfriamento e o intervalo de pH para sua performance (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

Faz parte da parede celular de plantas dicotiledôneas, sendo responsável pela união em meio as células e pela resistência mecânica da parede celular. A agregação de pectina entre celulose e hemicelulose determina a protopectina nos tecidos vegetais. Por ser de natureza insolúvel, a protopectina é facilmente hidrolisada por aquecimento, utilizando meio ácido, dando origem a pectina (THAKUR; SINGH; HANDA, 1997; ORDOÑEZ-PEREDA, 2005).

As substâncias pécticas incidem no conjunto de galacturonoglicanos, onde grupos carboxila são esterificados com metanol em proporções distintas. Esses conjuntos estão localizados nas paredes celulares e nas lamínulas das paredes celulares vegetais agregadas à celulose. A dimensão e o grau de esterificação são características úteis para definir as propriedades das pectinas, especificamente sua competência de formar géis na presença de açúcar e ácido, ou íons cálcio (PEREDA et al, 2005).

A pectina na área de alimentos tem a importância comumente atribuída à formação de géis e podem ser amplamente utilizadas na fabricação de gomas, geléias, produtos lácteos, entre outros (THAKUR; SINGH; HANDA, 1997; WILLATS; KNOX; MIKKELSEN, 2006).

Por existir uma grande quantidade de matérias-primas, há também diferenças no poder de geleificação da pectina. A pectina comercial em pó pode ser considerada como de pectina de alto poder de metoxilação (HM ou AM), com percentagem de grupos esterificados na cadeia (grau de esterificação ou DE) maior que 50%, entretanto na prática, entre 50 e 75%, ou de baixa metoxilação (LM ou BM), com grau de esterificação abaixo de 50%, e na prática entre 20 e 45% (SRIAMORNSAK, 2003; OFSP, 2005; WILLATS; KNOX; MIKKELSEN, 2006).

As pectinas consideradas de baixo teor de grupos metoxílicos (7%) não tem capacidade de formar géis da mesma forma que as pectinas de alto teor de grupos metoxílicos, porém gelificam facilmente em presença de íons divalentes, não sendo necessário adição de ácido e sacarose (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

Em virtude da capacidade de geleificação depender da massa molar e grau de esterificação, pectinas de fontes distintas não oferecem o mesmo resultado de formação de gel devido as variações nestes parâmetros. Como decorrência, a detecção de uma grande quantidade de pectina em uma fruta não é satisfatória para considerá-la como fonte comercial de pectina (THOMAS, 2003).

3.3.1 Extração da pectina

São utilizados métodos químicos e enzimáticos para a extração das substâncias pécticas. A extração da pectina consiste em um procedimento de múltiplos estágios físicos e químicos nos quais a hidrólise, a extração e a solubilização de macromoléculas do tecido vegetal são influenciadas por múltiplos fatores como pH, temperatura, tempo de extração e ácido utilizado (PAGAN et al., 2001). Da forma mais simples, a pectina pode ser adquirida a partir da mistura do extrato líquido com etanol, sendo precipitada, seca e triturada (MAY, 1990).

A extração à quente em meio ácido é a metodologia utilizada nas indústrias para obter pectina a partir dos resíduos industriais de sucos de frutas (THIBAUT et al, 1991). Para esse procedimento podem ser utilizados diferentes ácidos. Alguns países proíbem a utilização de ácidos minerais, onde os mesmos são substituídos

por ácido cítrico, láctico ou tartárico (SAKAI, 1993). As condições são variáveis, mas a maioria dos autores recomenda, um pH na faixa de 1,5 a 3,0 por 30 minutos a 6 horas, para uma faixa de temperatura de 60 a 100 °C (VORAGEM, 1995; SAKAI, 1993).

Outro método que vem ganhando espaço em pesquisas é a utilização da sonicação. Os fundamentos para aplicação da sonicação em processos de extração estão relacionados com as ondas de choque resultantes da aplicação do campo acústico sobre um meio material. Essas ondas acentuam a interação entre o solvente e a superfície dos sólidos, aumentando, na solução, a concentração das espécies presentes no material analisado. Entre as vantagens a utilizar ultrassom, podem ser consideradas a redução do tempo de reação, redução do consumo de reagentes, a seletividade, o favorecimento de reações, a simplificação de sistemas reacionais e a redução de custos (VENTURINI et al., 2012).

3.3.2 Aplicações

As propriedades mais importantes da pectina para a nutrição humana estão relacionadas à sua capacidade de formação de géis e de ligar íons, sendo solúveis em água quente (CUMMING, 1976). Em água, formam soluções altamente viscosas, mesmo quando utilizadas em baixas concentrações. Na presença de sacarose e ácido, em proporções apropriadas, formam géis muito estáveis (BOBBIO; BOBBIO, 1995). As pectinas não são hidrolisadas pelas enzimas digestivas, mas podem ser amplamente fermentadas pela microbiota intestinal (JANUZZI, 2010).

Atualmente, a pectina também está sendo utilizada como fibra dietética solúvel por apresentar efeitos fisiológicos benéficos ao organismo humano que incluem principalmente a redução dos níveis de colesterol e glicose no sangue (TERPSTRA et al., 1998; FIETZ; SALGADO, 1999; PIEDADE; CANNIATTI-BRAZACA, 2003).

Para utilização não alimentar, a pectina é conveniente na produção de produtos especiais, como filmes biodegradáveis e comestíveis, adesivos, substitutos de papel, espumas e plastificantes, agentes de superfície para produtos médicos, materiais para implantes biomédicos e sistemas de liberação de fármacos (MOHNEN, 2008).

4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

4.1 MATÉRIA- PRIMA

Foram utilizadas cascas (7,5 kg) de tangerinas do tipo Poncã adquiridas de produtores paranaenses, colhidas no mês de julho de 2013. Foram selecionados os frutos maduros e sem danos aparentes. Os frutos foram lavados em água corrente e descascados manualmente. As cascas foram lavadas e submetidas a um branqueamento em água (100 °C por 3 min) para inativação das enzimas e em seguida foram secas em estufa com circulação de ar (60 °C por 24 h). Depois de secas, as cascas foram trituradas em moinho de facas tipo Willey e a farinha resultante foi padronizada em conjunto vibratório de peneiras.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ

A umidade da farinha da casca de poncã ($\text{g de água} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de sólido seco) foi determinada por secagem em estufa por 24 h a 105 °C (AOAC, 2010). O conteúdo de lipídios totais foi determinado pela metodologia de Bligh e Dyer (1959) (Figura 2), com uma mistura de clorofórmio, metanol e água (1:2:0,8 e 2:2:1,8, v/v, antes e depois da dissolução da amostra, respectivamente), determinando o teor de lipídios totais em $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de amostra. O conteúdo de proteínas foi determinado pelo procedimento de Kjeldahl usando 6,25 como fator de conversão de nitrogênio para proteína (AOAC, 2010). O conteúdo total de carboidratos foi determinado subtraindo os valores de umidade, proteínas, lipídios e cinzas (%) de cem (100) (WATT; MERRILL, 1999). A determinação do valor energético (kcal) foi realizada através da soma dos resultados da multiplicação dos fatores de conversão (9,0) para lipídios e (4,0) para carboidratos e proteínas (BRASIL, 2003).



Figura 2- Fase inicial da extração de lipídios por metodologia de Bligh & Dyer. Agitação da amostra com clorofórmio, metanol e água.

4.3 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Os parâmetros de cor das amostras foram medidos com um espectrofotômetro de reflectância difusa MiniScan EZ (HunterLab, MSEZ-4000S, USA). O instrumento, com sensor ótico geométrico de esfera, utilizando ângulo de observação de 2°, iluminante principal D75 e escala CIE Lab. O eixo L^* representa a luminosidade, de 0 (preto) a 100 (branco). Os parâmetros a^* e b^* , que expressam, respectivamente, o eixo verde/vermelho ($-a^*/a^*$) e o eixo azul/amarelo ($-b^*/b^*$), foram utilizados para calcular os parâmetros da escala $L^*C^*h^*$ (Equações 1 e 2). A saturação (C^*) corresponde ao grau de pureza de uma cor em relação à mistura com o cinza e o ângulo de tom (h^*) representa as diferentes cores existentes (CIE, 1986; HUNTERLAB, 2000).

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{Equação 1})$$

$$h^* = \arctan(b^*/a^*) \quad (\text{Equação 2})$$

4.4 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Para a determinação da composição de ácidos graxos dos lipídios totais da farinha de casca de poncã, primeiramente foram preparados os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) seguindo a metodologia proposta por Hartman e Lago (1973), modificada por Maia e Rodriguez-Amaya (1993), os quais foram separados por um cromatógrafo em fase gasosa (marca Finnigan, modelo 9001, EUA), equipado com detector de ionização em chama, e coluna capilar de sílica fundida SGE BPX70 (60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, e 0,25 μm de filme de cianopropil polifenileno-siloxano). O fluxo de H_2 (gás de arraste) foi de 1,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, de N_2 (make up) de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para o detector de ionização em chama foram utilizados 35 e 350 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 e de ar sintético, respectivamente. O volume injetado foi de 1,0 μL com divisão de amostra (split) de 1:80. A temperatura do injetor foi de 250 $^\circ\text{C}$, e do detector de 255 $^\circ\text{C}$. A coluna foi aquecida inicialmente a 185 $^\circ\text{C}$, permanecendo assim por 10 min, quando sua temperatura foi elevada a uma taxa de 4 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a 240 $^\circ\text{C}$, a qual foi mantida por mais 1,25 min. O tempo total da análise foi de 25 min. As áreas correspondentes aos picos dos cromatogramas foram obtidas por integração com o software Clarity Lite (DataApex, 2.7.03.498, República Checa). Os ácidos graxos foram quantificados em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipídios totais por padronização interna usando o éster metílico do ácido tricosanóico (23:0Me, Sigma, EUA). Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos (189-19, Sigma, EUA). Os cálculos foram efetuados de acordo com Visentainer (2012).

4.5 COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO

As isotermas de sorção de umidade da farinha da casca de poncã foram obtidas experimentalmente a partir da metodologia adaptada do procedimento estático proposto por Kimura e Maeda (1993), que utilizaram potes plásticos hermeticamente fechados, com umidade relativa constante. Soluções salinas saturadas (LiCl , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 , NaCl , KCl) foram usadas para criar atmosferas com umidade relativa controlada variando de 11% a 84%, de acordo com Kitic et al. (1986).

Duas amostras de farinha de casca de poncã (aproximadamente 1 g) foram dispostas em recipientes com 40 mm de diâmetro. Os recipientes foram acondicionados em potes (170 mm x 170 mm x 120 mm) contendo as soluções saturadas (Figura 3). Cada ambiente foi tampado e transferido para uma estufa, nas temperaturas controladas de 25 ± 1 °C e 35 ± 1 °C. Com a finalidade de verificar a confiabilidade dos resultados, todos os ensaios foram realizados em duplicata, nas mesmas condições.



Figura 3 - Exemplo de ambiente com solução saturada e amostra para determinação de comportamento higroscópico da farinha da casca de poncã.

A predição do comportamento higroscópico da farinha da casca de poncã foi realizada através da utilização de modelos matemáticos teóricos (Tabela 1), propostos por diversos autores (LEWICKI, 2008).

Tabela 1- Modelos matemáticos utilizados para ajusta os dados de umidade de equilíbrio da farinha da casca de poncã

Modelo	Equação
BET (Brunauer, Emmet, Teller)	$Ue = x_m C a_w / [(1 - a_w)(1 + (C - 1)a_w)]$
GAB (Guggenheim, Anderson, DeBoer)	$Ue = (x_m C K a_w) / [(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)]$

Onde:

U_e = conteúdo de umidade de equilíbrio (g de água/g de matéria seca);

x_m = conteúdo de umidade na monocamada (g de água/g de matéria seca);

a_w = atividade de água;

C, K = constantes das equações.

Para verificar a qualidade do ajuste de cada modelo matemático, foi realizada análise de regressão não-linear, através do método de Gauss-Newton, utilizando o programa computacional STATISTICA 7.1. A seleção dos modelos ocorreu de acordo com o coeficiente de determinação (R^2), do erro percentual (P) e do erro padrão (SE), calculados conforme definido a seguir:

$$P(\%) = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

$$SE = \left[\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{N - p} \right]^{0.5} \quad (\text{Equação 4})$$

onde Y e \hat{Y} são os valores de umidade de equilíbrio experimental e calculado pelo modelo, respectivamente, N é o número de dados experimentais e p é o número de constantes no modelo. Um modelo é considerado aceitável se o valor de P for menor que 10%, se apresentar alto valor de R^2 e baixos valores de SE (LEWICKI, 2008).

4.6 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DA PECTINA DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ

A obtenção da pectina da farinha de casca de poncã seguiu a metodologia proposta por Canteri (2010), com algumas modificações. Cerca de 50 g da farinha foram suspensos em uma solução (1 L) de água acidificada (pH 2,5). Após 30 minutos em maceração, o pH foi ajustado para 2,5 com uma solução de ácido cítrico (1 mol.L⁻¹) (Figuras 4 e 5). Como proposta à substituição da extração convencional, foi escolhida após testes preliminares, a utilização de um aparelho sonicador (Fisher Scientific - Ultrasonic Dismembrator 120 W) com ponta de 1/8", amplitude de 100% e

trabalhando em regime de pulsos (30 s de sonicação/10 s de pausa). As variáveis de processo escolhidas estão detalhadas no item 4.6.1.



Figura 4 - Maceração da farinha da casca de poncã em água acidificada.



Figura 5 - Suspensão da Farinha da casca de poncã em água acidificada.

Depois de resfriamento em banho de gelo, a solução foi filtrada à vácuo e armazenada a 4 °C (Figura 6). Para a formação do gel de pectina, foram adicionados dois volumes de etanol (96 °GL) e o precipitado formado foi coletado e armazenado em saco de tecido, imerso em acetona por 15 h e seco em estufa a 40 °C até massa constante (Figuras 7 e 8). O material seco foi triturado, homogeneizado e peneirado.

Como respostas, foram avaliados o rendimento e o grau de esterificação. O percentual de pectina extraída (rendimento) foi calculado a partir da razão entre a massa (base seca) da pectina desidratada em pó e a massa da matéria-prima (farinha) desidratada.



Figura 6 - Filtragem da solução.



Figura 7 - Adição de dois volumes de etanol ao filtrado e formação de precipitado.



Figura 8 - Filtragem do Precipitado.

4.6.1 Delineamento experimental

Para avaliar as condições de extração da pectina da farinha da casca da poncã, foi utilizado um delineamento fatorial com três níveis e dois fatores (3^2), conforme testes preliminares e condições propostas em literatura (BAGHERIAN et al., 2011; KARAMAN et al., 2012; XU et al., 2013). As variáveis de processo escolhidas foram o tempo (fator 1) e a proporção amostra/solvente (g/mL) (fator 2). Na Tabela 2 são mostrados os níveis codificados e não codificados dos fatores.

Tabela 2 - Fatores utilizados e seus respectivos níveis codificados e não codificados

Fator	Nível		
	-1	Ponto central	+1
Tempo (min)	5	10	15
Amostra/Solvente (g/mL)	1/60	1/40	1/20

Na Tabela 3 é mostrado o delineamento experimental para as condições propostas expresso na forma de variáveis codificadas. Se os valores das variáveis-

resposta obtidos nas condições dos pontos centrais forem estatisticamente iguais, poderá ser confirmada a viabilidade do processo (NIST/SEMATECH, 2003).

Tabela 3 - Delineamento fatorial completo com três repetições no ponto central

Experimentos	Níveis das variáveis independentes codificadas	
	Fator 1	Fator 2
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	+1
4	0	-1
5	0	+1
6	+1	-1
7	+1	0
8	+1	+1
9	0	0
10	0	0
11	0	0

4.6.2 Determinação do grau de esterificação da pectina

Conforme a metodologia proposta por Bocek, Zabivalova e Petropavlovskii (2001), amostras de pectina (0,05 g) foram dissolvidas em água destilada (50 mL) por 12 à 15h em uma estufa (50 °C) em frascos fechados. A solução foi titulada com hidróxido de sódio (0,05 mol.L⁻¹) até pH 8,5 ± 0,2. O volume gasto na titulação foi nomeado V1. O processo de saponificação foi conduzido por adição de 10 mL de solução NaOH 0,5 mol.L⁻¹ (30 min a 30 °C). A solução foi então neutralizada pela adição de 10 mL de HCl 0,05 mol.L⁻¹. O excesso de HCl foi titulado com NaOH 0,05 mol.L⁻¹ e o resultado expresso como volume final (V2). O grau de esterificação foi calculado conforme a Equação 5.

$$\text{Grau de esterificação (\%)} = [V2/(V1 + V2)].100 \quad (\text{Equação 5})$$

4.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, com exceção dos testes de equilíbrio higroscópico, que foram conduzidos em duplicata. Os resultados foram expressos como médias e desvio padrão e comparados utilizando o Teste de Tukey a 5 % de significância.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ

Depois de secas, as cascas foram trituradas em moinho de facas e a farinha resultante padronizada em conjunto vibratório de peneiras apresentou diâmetro médio de partícula de 0,127 mm (Figuras 9 e 10). Canteri-Schemin et al., 2005, estudaram a influência do tamanho da partícula no rendimento da pectina extraída do bagaço de maçã e verificaram melhores resultados (até aproximadamente 15% de rendimento médio) com menores dimensões (0,106 mm de diâmetro de partícula).



Figura 9 - Farinha da Casca da Poncã, após trituração em moinho de facas.



Figura 10 - Peneiras utilizadas para padronização da farinha da casca da Poncã.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados da caracterização química da farinha de casca de poncã obtida.

Tabela 4 - Composição química da farinha de casca de poncã

Composição	Resultados (g.100g ⁻¹)*	
	Base úmida	Base seca
Umidade	10,64 ± 0,36	-
Cinzas	2,42 ± 0,08	2,71 ± 0,09
Proteínas	6,52 ± 0,29	7,29 ± 0,33
Lipídios	2,38 ± 0,08	2,67 ± 0,09
Carboidratos	78,04 ± 0,61	87,33 ± 0,68
Valor energético (kcal.100g ⁻¹)		402,51

NOTA: * Os valores representam as médias ± o desvio padrão das determinações em triplicata.

A RDC 263 da Anvisa (BRASIL, 2005) estabelece que as farinhas devem possuir no máximo 15% de umidade. Para ser comercializado como farinha, o produto precisa ser originário de partes vegetais comestíveis. Apesar do material obtido no presente trabalho ser proveniente da casca, adotou-se o termo “farinha” como convenção para facilitar a comparação com outros materiais similares, inclusive com a legislação.

Munhoz, Sanjinez-Argandoña e Soares Jr. (2010), obtiveram farinha de goiaba para extração de pectina e encontraram alguns parâmetros similares, em torno de 12% de umidade e 2 % de cinzas. Ao caracterizar a farinha da casca de maracujá antes da obtenção da pectina, Canteri (2010), encontrou teores

aproximados de 5% de umidade, 7% de cinzas, 4% de proteínas, 0,6% de lipídios e um valor calórico médio de 250 kcal.100 g⁻¹. Verifica-se no presente trabalho um valor calórico mais alto, quando comparado com outros autores. A diferença pode ser atribuída à utilização do teor superestimado dos carboidratos, sem descontar o conteúdo de fibras presentes na amostra.

Com relação à caracterização colorimétrica, a farinha de casca de poncã apresentou coloração alaranjada clara, evidenciada pelos parâmetros $L^* = 71,96 \pm 0,57$; $a^* = 8,67 \pm 0,20$; $b^* = 33,66 \pm 0,50$; $C^* = 34,76 \pm 0,45$ e $h^* = 75,55 \pm 0,31$.

Vale et al. (2006) verificaram valores menores para luminosidade (L^*) para frutos de tangerinas Poncã de 42,26 e valores maiores para intensidade de amarelo ($+b^*$) de 34,31.

O óleo obtido da determinação da fração lipídica (Figura 11) foi submetido à quantificação dos ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa. Dentre os ácidos graxos saturados ($364,85 \pm 5,22$ mg.g⁻¹ de lipídios totais), houve predominância do ácido palmítico ($182,64 \pm 3,17$ mg.g⁻¹ de lipídios totais), e para os monoinsaturados ($74,73 \pm 1,21$ mg.g⁻¹ de lipídios totais), do ácido palmitoléico ($20,27 \pm 0,71$ mg.g⁻¹ de lipídios totais). Os ácidos graxos poli-insaturados ($490,24 \pm 9,08$ mg.g⁻¹ de lipídios totais) foram compostos pelos os ácidos linoléico, da família ômega-6 (n-6) ($351,88 \pm 7,69$ mg.g⁻¹ de lipídios totais) e alfa-linolênico, da família ômega-3 (n-3) ($138,36 \pm 1,92$ mg.g⁻¹ de lipídios totais), com a razão n-6/n-3 ($2,54 \pm 0,04$) classificada como ideal considerando o consumo equilibrado de lipídios (SIMOPOULOS, 2008) (Figura 12).

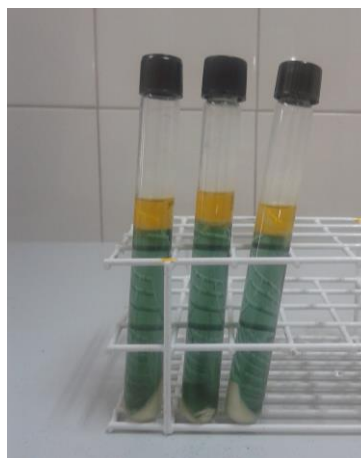


Figura 11 - Etapa de separação e fases apolar (superior) e polar (inferior) na esterificação dos ácidos graxos a ésteres metílicos.

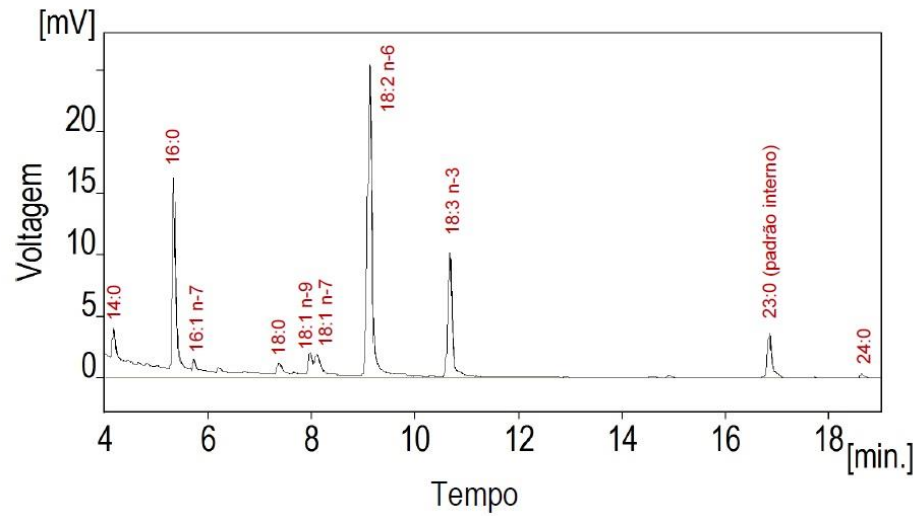


Figura 12 - Cromatograma dos ésteres metílicos de ácidos graxos de farinha de casca de poncã.

Na caracterização do comportamento higroscópico da farinha de casca de poncã, o teor de umidade inicial do material foi de $10,64 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. O equilíbrio gravimétrico foi atingido após 16 e 10 dias quando os experimentos foram conduzidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $35 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. As isotermas de equilíbrio de umidade para a farinha de casca de poncã obtidas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $35 \text{ }^\circ\text{C}$ são mostradas na Figura 13.

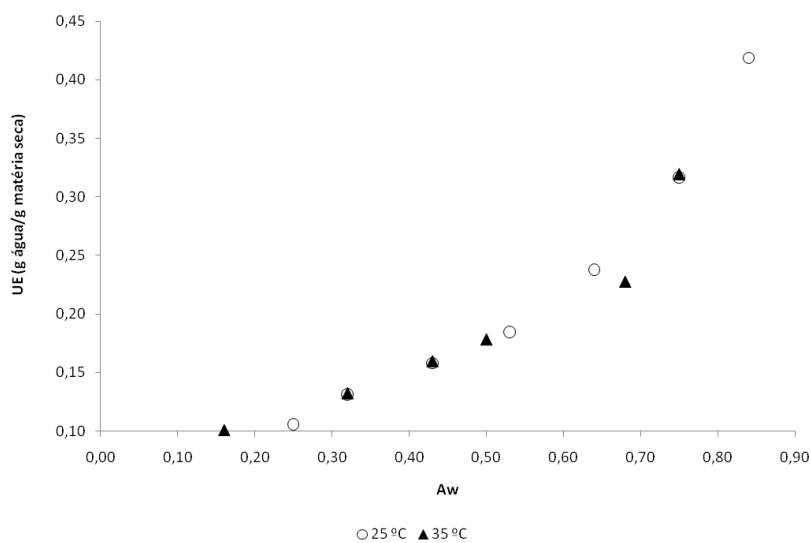


Figura 13 - Equilíbrio higroscópico de farinha de casca de poncã a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (○) e $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (▲) para diferentes umidades relativas do ar.

Os dados experimentais mostram que sob atividade de água constante, o teor de umidade de equilíbrio decresce com o aumento da temperatura. O comportamento pode ser atribuído a uma diminuição no número de sítios ativos disponíveis para ligações com a água, ocasionando alterações na matriz alimentícia com o aumento da temperatura (GOULA et al., 2008).

Bejar et al (2012) encontraram valores de umidade de equilíbrio de aproximadamente $0,5 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ para cascas de laranja armazenadas a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sob uma atividade de água de 0,8. No presente trabalho, foi encontrado aproximadamente $0,33 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de umidade de equilíbrio a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob a mesma atividade de água. Essa diferença pode ser atribuída às distintas matérias-primas utilizadas, ao método de obtenção das amostras e principalmente às temperaturas utilizadas.

Nas duas temperaturas estudadas, foi observado através de análise visual que com o aumento da umidade relativa, as amostras apresentaram aglomeração e escurecimento. As amostras armazenadas a 84% e 82% ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $35 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) que apresentaram crescimento de bolores e foram descartadas antes de atingir a umidade de equilíbrio (Figuras 14 e 15).

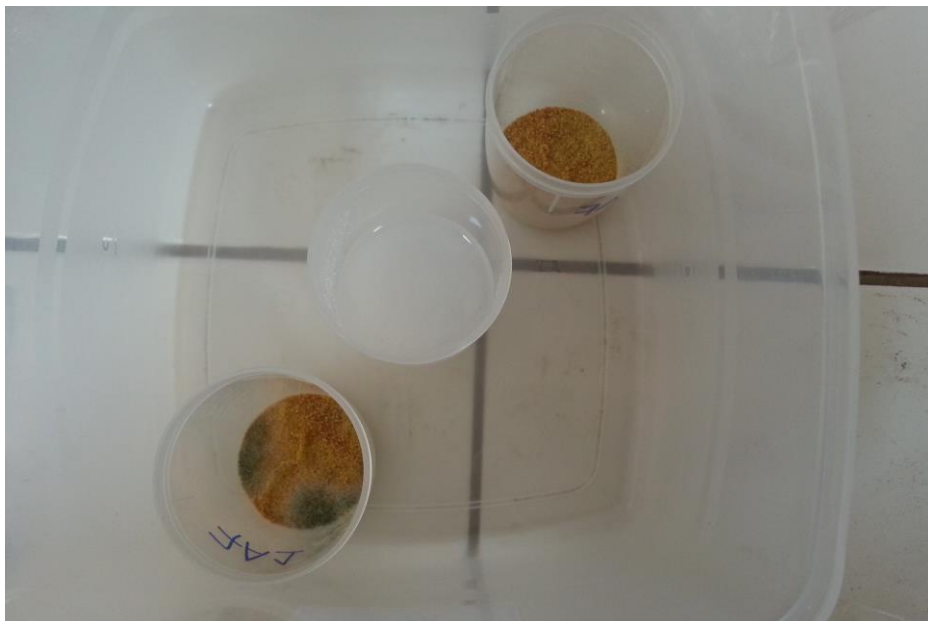


Figura 14 - Amostra armazenada a 84% e 25°C com crescimento de bolor.

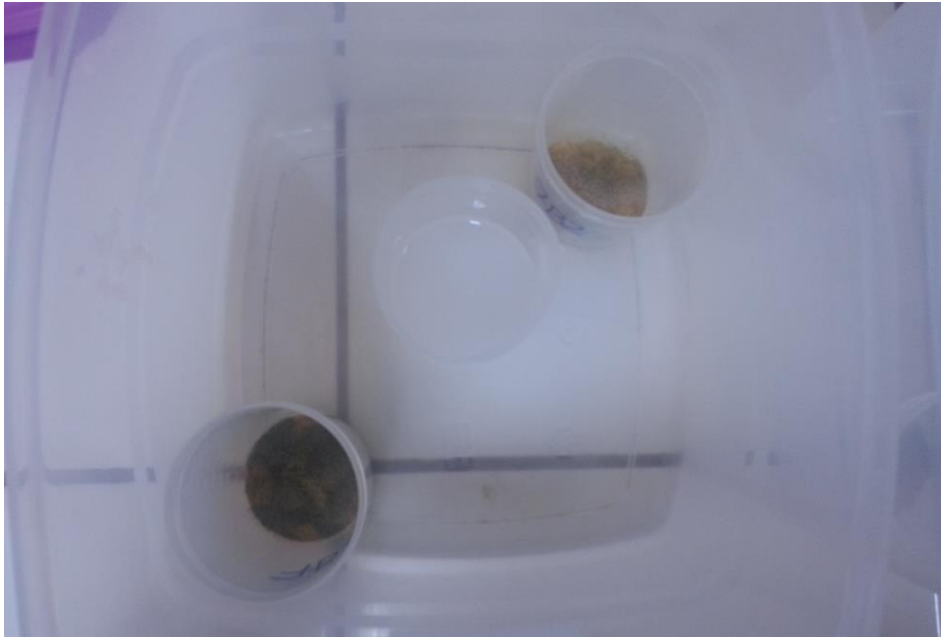


Figura 15 - Amostra armazenada a 82% e 35°C com crescimento de bolor.

Na Tabela 5 são mostrados os parâmetros dos modelos matemáticos utilizados para ajustar os dados de equilíbrio higroscópico para a farinha de casca de poncã sob diferentes umidades relativas e temperaturas.

Tabela 5 - Parâmetros calculados, R^2 , P (%) e se para ajuste dos dados de equilíbrio de umidade de farinha de casca de poncã com modelos matemáticos selecionados a duas temperaturas

MODELO	25 °C				DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS
	PARÂMETRO	R^2	P (%)	SE	
BET	$x_m = 8,903$ $C = 3,027$ $n = 0,016$	0,949	1,113	$2,2 \times 10^{-2}$	Sistemática
GAB	$x_m = 0,109$ $C = 12,38$ $K = 0,89$	0,992	0,165	8×10^{-3}	Randomizada
MODELO	35 °C				DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS
	PARÂMETRO	R^2	P (%)	SE	
BET	$x_m = 0,728$ $C = 19,56$ $n = 0,039$	0,987	0,1537	$8,6 \times 10^{-3}$	Randomizada
GAB	$x_m = 0,091$ $C = 186,63$ $K = 0,93$	0,970	0,370	$1,3 \times 10^{-2}$	Sistemática

Os modelos estudados apresentaram bom ajuste (P menor que 10% e variando entre 0,165 e 1,11). Os valores de R^2 variaram de 0,949 a 0,992 e SE de

$1,3 \times 10^{-2}$ a $8,6 \times 10^{-3}$. O modelo de GAB foi o que melhor representou os dados de equilíbrio de umidade a 25 °C. Conforme relatado por Timmermann, Chirife e Iglesias (2001), o modelo de GAB foi recomendado como fundamental para a representação das propriedades higroscópicas pelo *European Project Group COST 90 on Physical Properties of Food*. A recomendação foi feita baseada na capacidade do modelo de GAB de representar adequadamente os comportamentos de sorção de umidade em uma ampla faixa de atividade de água em alimentos (de 0,1 a 0,9). O teor de umidade da monocamada (x_m) também pareceu ser mais apropriadamente predito pelo modelo de GAB (Tabela 5).

5.2 EXTRAÇÃO DA PECTINA DA FARINHA DE CASCA DE PONCÃ

Foi realizado um teste de extração da pectina da farinha da casca de poncã através de uma metodologia convencional (Canteri, 2010) (Figura 16), que sugere o emprego do aquecimento (97 °C) com agitação vigorosa (30 min) e obteve-se um rendimento de aproximadamente 6,8 %.



Figura 16 - Extração com aquecimento e agitação vigorosa.

Em outro teste, a pectina foi extraída com a substituição do aquecimento com agitação, por um aparelho sonicador, onde o tempo de sonicação foi de 3 min e amplitude de 100%, em um regime de pulsos (30 s de sonicação/10 s de pausa) obtendo-se um rendimento aproximado de 5,9 %. A partir do resultado positivo, foi

adotada a utilização do aparelho sonificador como proposta de diferencial na metodologia clássica (Figuras 17 e 18).

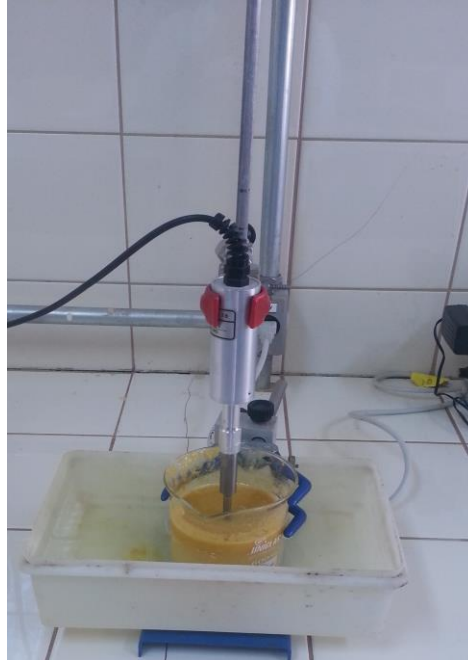


Figura 17 - Extração utilizando sonificador.



Figura 18 – Precipitado de pectina formado utilizando extração com sonificador.

Na Figura 19 é mostrada a superfície de resposta obtida para o rendimento percentual de pectina extraída da casca de poncã. As condições máximas de

rendimento (próximas de 10%) foram observadas para curtos períodos de tempo de extração (até 6 minutos) e proporções intermediárias da relação amostra/solvente (0,025 a 0,045 g/mL). Ainda, verifica-se uma tendência a aumento no rendimento de extração também sob um tempo de processo superior a 14 minutos, sem influência da relação amostra/solvente. Mesmo assim, os resultados não foram considerados estatisticamente significativos ao nível de significância avaliado (Tabela 6).

$$\text{Rendimento (\%)} = -9,83 + 2,40x - 0,08x^2 + 1326,3y - 16308y^2 - 191,1xy + 2008,8xy^2 + 6,84x^2y - 62,4x^2y^2$$

$$R^2 = 0,923$$

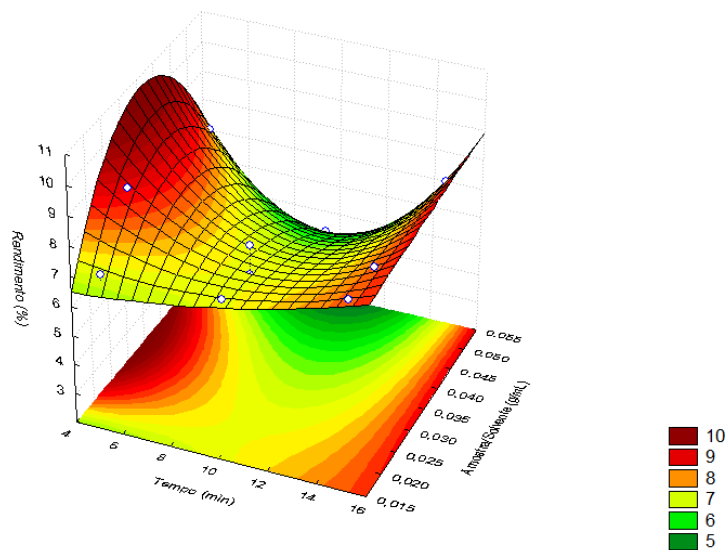


Figura 19 - Superfície de resposta para o rendimento (em porcentagem) de pectina da farinha de casca e poncã em função do tempo de extração e da relação amostra/solvente

Tabela 6 - Análise de variância para o rendimento (em porcentagem) de pectina da farinha de casca de poncã em função do tempo de extração e da relação amostra/solvente

FATOR	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	VALOR F	VALOR p
Tempo (min)	2,347301	2	1,173	3,069973	0,245702
Amostra/Solvente (g/mL)	2,460771	2	1,230	3,218377	0,237058
Tempo x Amostra/solvente	2,595646	4	0,648	1,697388	0,403310
Erro puro	0,7646	2	0,382		
Soma de quadrados total	9,955818	10			

Segundo Kalapathy e Proctor (2001), tempos de extração longos favorecem a degradação da molécula de pectina, principalmente quando associada à alta concentração de ácido. Canteri-Schemin (2003) verificou comportamento

semelhante das variáveis independentes (concentração de ácido cítrico e tempo de extração) para a extração de pectina de bagaço de maçã com ácido cítrico, na qual os efeitos lineares foram positivos e os quadráticos negativos.

Na Figura 20 é mostrada a superfície de resposta para o grau de esterificação (em porcentagem) da pectina extraída da casca de poncã. Verificam-se porcentagens de grau de esterificação mais elevadas (em torno de 76%) com um tempo de extração intermediário (aproximadamente 8 minutos) e nos níveis extremos de relação amostra/solvente (0,055 e 0,015 g/mL). Ao ser analisada a tabela de Análise de Variância dos resultados obtidos (Tabela 7), verifica-se que houve influência significativa das condições de processo estudadas sobre o grau de esterificação da pectina extraída.

$$\text{Grau de Esterificação (\%)} = 77,431 + 0,55x - 0,033x^2 - 281,92y + 4399,78y^2 - 0,609xy$$

$$R^2 = 0,671$$

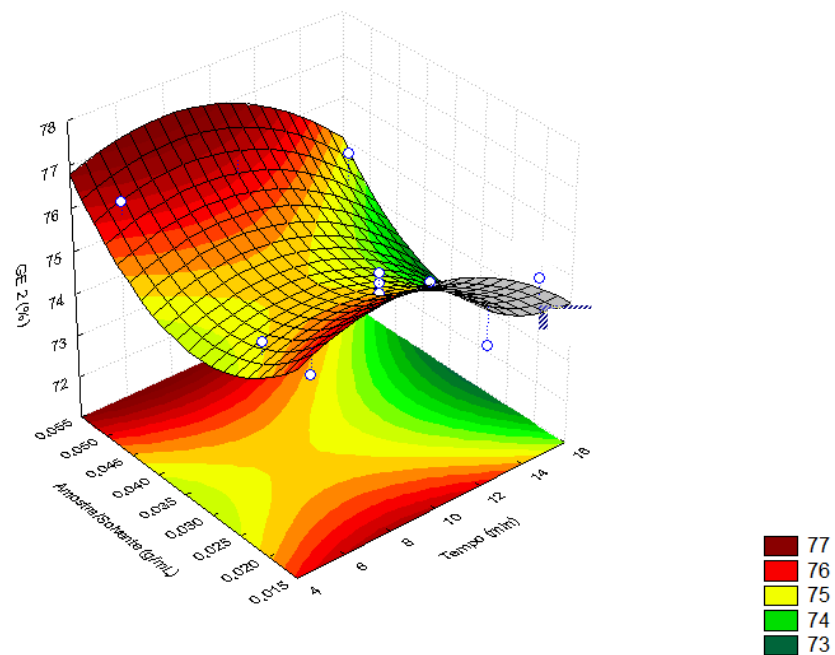


Figura 20- Superfície de resposta para o grau de esterificação (%) de pectina da farinha de casca e poncã em função do tempo de extração e da relação amostra/solvente

Tabela 7 - Análise de variância para o Grau de Esterificação (em porcentagem) de pectina da farinha de casca e poncã em função do tempo de extração e da relação amostra/solvente

FATOR	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	VALOR F	VALOR p
Tempo (min)	4,285164	2	2,142582	40,47699	0,024110
Amostra/Solvente (g/mL)	2,385378	2	1,192689	22,53191	0,042495
Tempo x Amostra/solvente	0,011169	1	0,011169	0,21101	0,691076
Falta de ajuste	2,765666	3	0,921889	17,41603	0,054789
Erro puro	0,105867	2	0,052933		
Soma de quadrados total	8,737673	10			

Para a extração da pectina da casca do maracujá amarelo os autores Kulkami & Vijayanand (2010) obtiveram o grau de esterificação de 88,2% e utilizaram o ácido clorídrico como extrator. Canteri (2010), encontrou grau de esterificação de 78% usando ácido nítrico como extrator e Pinheiro (2007), que obteve o grau de esterificação de 78,59% e utilizou como extrator o ácido cítrico.

6 CONCLUSÃO

A farinha e casca de poncã apresentou teores de composição centesimal que possibilitam sua utilização para obtenção de produtos derivados. Com relação à caracterização colorimétrica, a farinha de casca de poncã apresentou coloração alaranjada clara. Dentre os ácidos graxos determinados, para os saturados houve predominância do ácido palmítico, e para os monoinsaturados, o ácido palmitoléico.

Os dados experimentais mostram que sob atividade de água constante, o teor de umidade de equilíbrio decresce com o aumento da temperatura. Nas duas temperaturas estudadas, foi observado através de análise visual que com o aumento da umidade relativa, as amostras apresentaram aglomeração, escurecimento e desenvolvimento de bolores.

Os resultados de rendimento de extração da pectina não foram considerados estatisticamente significativos ao nível de significância avaliado levando em conta as variáveis estabelecidas. Houve influência significativa das condições de processo estudadas somente sobre o grau de esterificação da pectina, onde foram observadas porcentagens de grau de esterificação mais elevados com um tempo de extração intermediário e nos níveis extremos de relação amostra/solvente.

A pectina extraída com alto grau de esterificação sugere o potencial de utilização da casca da poncã, minimizando os resíduos gerados, aproveitando-os em matéria-prima para as indústrias de alimentos, químicas e farmacêuticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC international**. 18. ed. Gaithersburg, 2010.

BAGHERIAN, H.; ASHTIANI, Z. F.; FOULADITAJAR, A.; MOHTASHAMY, M. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, p.1237-1243, 2011.

BEJAR, A. K., MIHOUBI, N. B., AND KECHAOU, N. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. **Food Chemistry**, v. 132, p. 1728–1735, 2012.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2. Ed. São Paulo: Varela, 1995, 223 p.

BOCHEK, A. M.; ZABIVALOVA, N. M.; PETROPAVLOVSKII, G. A. Determination of the Esterification Degree of Polygalacturonic Acid. **Russian Journal of Applied Chemistry**, n. 74, v. 5, p. 96-799, 2001.

BRASIL. Ministério Da Saúde. Resolução RDC n.º 360 de 23 de dezembro de 2003. Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 26 de dezembro de 2003.

BRASIL. Resolução RDC n.º. 263, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico sobre Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set. 2005.

CANTERI, M. H. C. Caracterização comparativa entre pectinas extraídas do pericarpo de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). **Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos)**, UFPR, Curitiba, PR 2010.

CANTERI-SCHEMIN, M. H. Obtenção de pectina alimentícia de bagaço de maçã. 70f, **Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)**, UFPR, Curitiba, 2003.

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, n. 2, p. 259-266, 2005.

CCSM - Centro de Citricultura Sylvio Moreira. Dados: A polêmica dos números citrícolas. **Informativo Centro de Citricultura**, Cordeirópolis, v. 68 , p.3, 2001.

CIE. **CIE Publications**. 15.2.CIE, Viena, Áustria, 1996.

COELHO, Y. S. Tangerina para exportação: aspectos técnicos da produção. Brasília: **Embrapa**, 1996. 42 p. (Frupep. Série Publicações técnicas n. 24).

CUMMINGS, J. H. What is fiber? In: SPILLER, G. A.; AMEN, R. J., eds. **Fiber in human nutrition**. New York: Plenum Press, p. 1-19, 1976.

FERRARI, R. A., COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá-aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 101-102, abr. 2004.

FIETZ, V. R.; SALGADO, J. M. Efeito da pectina e da celulose nos níveis séricos de colesterol e triglicerídeos em ratos hiperlipidêmicos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 3, p. 318-321, 1999.

FIGUEIREDO, J. O. Variedades copa de valor comercial. In: RODRIGUEZ, O.; VIÉGAS, F.; POMPEU JUNIOR, J.; AMARO, A. A. (Eds.). **Citricultura brasileira**. 2. ed. Campinas: Fundação Campinas, v. 1, p. 228-264, 1991.

FIGUEROLA, F.; HURTADO, M. L.; ESTÉVEZ, A. M.; CHIFFELE, I.; ASSENJO, F. Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. **Food Chemistry**, v. 91, p. 395-401, 2005.

GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K.G.. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p.73-83, 2008

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 474-476, 1973.

HODGSON, R. W. Horticultural varieties of citrus. In: REUTHER, W.; WEBBER, H. J.; BATCHELOR, L. D. **The citrus industry**. Berkelly: University of California, 1967. v. 1, cap. 4, p. 431-591.

HUNTERLAB. What is color and how is measured. **Applications Note**, v. 12, n. 5, p.1-8, 2000.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agrícola Municipal**, 2011. Acesso em: 19 nov. 2013.

JACKIX, M. N. H. **Doces, geleias e frutas em calda**. Campinas: Unicamp; São Paulo: Ícone, 1988. 172p.

JANUZZI, A. G. V. A. **Características físico-químicas, microbiológicas e sensoriais de produto tipo presunto cozido desenvolvido com adição de fibras solúveis e insolúveis**. 2007.

Disponível em: <www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/MBSA-72JQVR>. Acesso em: 19 jul. 2014.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yeld and purity of soy hull pectin. **Food Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 393-396, 2001.

KARAMAN, S.; YILMAZ, T. M.; ERTUGAY, F. M.; BASLAR, M.; KAYACIER, A. Effect of ultrasound treatment on steady and dynamics shear properties of glucomannan based salep dispersions: Optimization of amplitude level, sonication time and temperature using response surfasse methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 928-938, 2012.

KERTESZ, Z. I. **The pectic substances**. New York: Interscience, 1951. 628 p.

KIMURA, I. A., MAEDA, M. Determinação de isothermas de adsorção de umidade: influência da concentração da solução e da variação no volume de recipiente. **Boletim da Sociedade Brasisleira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 79-87, 1993.

KITIC, D.; JARDIM, D. C. P.; FAVETTO, G. J.; RESNIK, S. L.; CHIRIFE, J. Theoretical prediction of the water activity of standard saturated salt solutions of various temperatures. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 1037-1041, 1986.

KLIEMANN, E.; SIMAS, K. N.; AMANTE, E. R.; PRUDÊNCIO, E. S.; TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; AMBONI, R. D. M. C. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis* flavicarpa) using response surfacemethodology. **International Journal of Food Science and Technology**, n. 44, p. 476–483, 2009.

KULKAMI, S. G.; VIJAYANAND, P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. flavicarpa L.). **Food Science and Technology**. n. 43, p. 1026–1031, 2010.

LEITE JÚNIOR, R. P. Cultivares de copa e porta-enxertos. In: INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Citricultura no Paraná**. Londrina, 1992. cap. 4, p. 91-116. (Circular, 72).

LEWICKI, P. P. **Data and Models of Water Activity**. II: Solid Foods. CRC Press, Boca Raton, 2008.

LOUSADA JUNIOR, J. E.; COSTA, J. M. C.; NEIVA, J. N. M.; RODRIGUEZ, N. M. Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 1, p. 70-76, 2006.

MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Avaliação de um método simples e econômico para a metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 53, p. 27-35, 1993.

MARONI, C. Pectina e suas aplicações na indústria de alimentos. In: MARONI, C. **Curso sobre as propriedades de hidrocoloides e aplicações**. Campinas: ITAL, 1992.

MAY, C. D. Industrial pectins: sources, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, n. 15, p. 79-99, 1990.

MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 11, p. 266–277, 2008.

MUNHOZ, C. L.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; SOARES JÚNIOR, M. S. Extração de pectina de goiaba desidratada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, p. 119-125, 2010.

NIST/SEMATECH. **E-handbook of Statistical Methods**, 2003. Disponível em: <http://www.itl.nist.gov/div989/handbook/tool aids/pff/5-pri.pdf>

Office Federal de la Sante Publique – OFSP. **Gèlifiants et épaississants**, 2005. Disponível em:

<http://www.bag-anw.admin.ch/SLMB_Online_PDF/Data%20SLMB_MSDA/Version%20F/40_Gelifiants.pdf>. Acesso em 23 fev. 2014.

ORDOÑEZ-PEREDA, J. A. Carboidratos. **Tecnologia dos alimentos**: componentes dos alimentos e processos. São Paulo: Artmed, v. 1, p. 63-79, 2005.

PAGÁN, J.; IBARZ, A.; LLORCA, M.; PAGÁN, A.; BARBOSA-CÁNOAS, G. V. Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace. **Food Research International**, v. 34, n. 7, p. 605-612, 2001.

PASSOS, O. S.; COELHO, Y. S.; CUNHA SOBRINHO, A. P. Variedades copa e porta enxerto de citros. In: ENCONTRO NACIONAL DE CITRICULTURA, 4., 1977, Aracaju. **Anais**. Aracaju: [s.n.], 1977. p. 21-41.

PELISSARI, L. Q. Tangerina ponkan é rica em antioxidantes e diminui o risco de Alzheimer. **Centrais de abastecimento do Espírito Santo – CEASA/ES**. Disponível em: <www.ceasa.es.gov.br> Acesso em 31 Ago. 2013.

PELIZER, L. H.; PONTIERI, M. H.; MORAES, I. O. Utilização de resíduos agroindustriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of Technology Management & Innovation**, v. 2, n. 01, p. 118-127, mar. 2007.

PEREDA, J. A. O.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005. v. 1. 294 p.

PIEIDADE, J.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Comparação entre o efeito do resíduo do abacaxizeiro (caules e folhas) e da pectina cítrica de alta metoxilação no nível de colesterol sanguíneo em ratos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 149-156, 2003.

PINHEIRO, E. R. Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulisflavicarpa*): Otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química. **Dissertação (Mestrado em ciências do alimento)**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PIO, R. M.; KEIGO, M.; FIGUEIREDO, J. O. de. Características do fruto da variedade Span Americana (citrus reticulata Blanco): uma tangerina do tipo 'Poncã' de maturação precoce. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 23, n. 2, p. 325-329, 2001.

REIS, J. M. R.; LIMA, L. C.; VILAS-BOAS, E. V. B.; CHITARRA, A. B. Relação entre o grau de coloração da casca e algumas características de qualidade de tangerina 'Ponkan'. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 24, p. 182-186, dez. 2000.

ROSSI JR., C. Aspecto da cultura de tangerinas no Sul de Minas Gerais. **Laranja**, Cordeirópolis, v. 20, n. 2, p. 409-417, 1999.

SAKAI, T.; SAKAMOTO, T.; HALLAERT, J. & VANDAMME, E. **Appl. Micr.**, v. 39, p. 213, 1993.

SIMOPOULOS, Artemis P. The ômega-6/ômega-6 fatty acids, genetic variation, and cardiovascular disease. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**. v. 17, p. 131-134, 2008.

SRIAMORNSAK, P. Silpak. **Univ. Int. J.**, v. 3, p. 206, 2003.

TERPSTRA, A. H. M.; LAPRE, J. A; DE VRIES, H. T.; BEYNEM, A. C. Dietary pectin with high viscosity lowers plasma and liver cholesterol concentration and plasma cholesteryl ester protein activity in hamsters. **The Journal of Nutrition**, v. 128, n. 11, p. 1944-1949, 1998.

THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and uses of pectin: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47-73, 1997.
THIBAULT, J. F., SAULNIER, L., AXELOS, M. A. V; RENARD, C. M. G. C. Difficultés expérimentales de l'étude des macromolécules pectiques. **Bulletin de la Société Botanique Française**, n. 314, p. 319-337, 1991.

THOMAS, M.; GUILLEMIN, F.; GUILLON, F.; THIBAULT, J. F. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 361, 2003.

TIMMERMANN, O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 19-31, 2001.

VALE, A. A. S.; SANTOS, C. D.; ABREU, C. M. P.; CORRÊA A. D.; SANTOS, J. A. Alterações química, físicas e físico-químicas da tangerina 'Ponkan' (*Citrus reticula* Blanco) durante o armazenamento refrigerado. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 4, p. 778-786, 2006.

VENTURINI, T.; BENCHIMOL, L. R., BERTUOL, D. A., ROSA, M. B., MEILI, L. Estudo Da Secagem E Extração De Sementes De Mamão (*Carica Papaya L.*), **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental REGET/UFSM**, Santa Maria, n. 5, p. 950 - 959, 2012.

VILAS-BOAS, E. V. de B.; REIS, J. M. R.; LIMA, L. C.; CHITARRA, A. B.; RAMOS, J. D. Influência do tamanho sobre a qualidade da tangerina, variedade Ponkan, na cidade de Lavras - MG. **Revista Universitária de Alfenas**, Alfenas, v. 4, p. 131-135, 1998.

VILELA, P. Tangerina: A facilidade do descascamento e o aroma típico desta fruta são os maiores atrativos para o consumo. **Fruticultura - Serviço Brasileiro de Apoio às Micros e Pequenas Empresas (SEBRAE)**. Disponível em <<http://www.sebrae.com.br/setor/fruticultura/o-setor/frutas-de-g-a-z/tangerina>> Acesso em 13 maio 2014.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, p. 274-279, 2012.

VORAGEN, G. J.; PILNIK, W.; THIBAUT, J. F.; AXELOS, M. A. V.; RENARD, C. M. G. C. Pectins, in: **Food polysaccharides and their applications**, cap. 10, Stephen A. M. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1995.

WATT, B.; MERRILL, A.L. **Composition of Foods: Raw, Processed, Prepared, USDA Nutrient Data Laboratory**. Bethesda, MD: USDA, 1999.

WILLATS, W. G. T.; KNOX, J. P.; MIKKELSEN, J. D. Pectin: new insights into and old polymers are starting to gel. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, n. 3, p. 97-104, 2006.

XU, Y., ZHANG, L., BAILINA, Y., GE, Z., DING, T., YE, X., LIU, D., Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel, **Journal of Food Engineering**, 2013,

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.11.004>.> Acesso em: 15 nov. 2013.