



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Extração de Pectina da Casca do Maracujá Assistida por Ultrassom

Autor: Rafael Lutckmeier

Orientador: Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Co Orientador: Doutoranda Cibele Freitas de Oliveira

Porto Alegre, julho de 15.

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Resíduos da Indústria de Alimentos	3
2.2 Maracujá	4
2.2.1 Casca do Maracujá	5
2.3 Pectina	6
2.3.1 Estrutura e propriedades	7
2.3.2 Aplicações	9
2.4 Extração Convencional da Pectina	9
2.5 Métodos Alternativos de Extração – Ultrassom	10
2.5.1 Aspectos teóricos do ultrassom	11
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Farinha do Maracujá	13
3.2 Extração da pectina da casca do maracujá	14
3.2.1 Determinação do tempo de extração assistida por ultrassom	14
3.2.2 Determinação da amplitude e temperatura de extração assistida por ultrassom.	14
3.3 Análise estatística	15
4 Resultados	16
4.1 Determinação do tempo de extração assistida por ultrassom	16
4.2 Determinação da amplitude e temperatura de extração assistida por ultrassom	17
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	20
6 Referências	21

Agradecimentos

À minha família, pai, mãe, Felipe, Tiago, e a todos meus verdadeiros amigos, que de uma forma ou de outra sempre estiveram presentes, e tenho certeza que estão tão felizes quanto eu, por ter finalizado mais esta etapa.

À minha namorada Daniela pelo amor, carinho, apoio e jantas ao longo de todo TCC.

À minha orientadora, Professora Ligia Damasceno Ferreira Marczak, por ter acreditado em mim e ter me recebido em seu laboratório.

À doutoranda Cibele Freitas de Oliveira, pela dedicação e conselhos ao longo do projeto, mas principalmente pela paciência durante o período de escritas.

Ao novo amigo Diego, profundo conhecedor do LATEPA, pela ajuda nos ensaios e parceria nos finais de semana.

Ao pessoal da AMBEV que tocou a rotina nos dias que tive de me ausentar da filial.

A todas as pessoas citadas e aquelas que possa ter esquecido, o meu carinho e amizade.

MUITO OBRIGADO!

Resumo

A fruta maracujá compreende muitas espécies do gênero *Passiflora L.* e da família *Passifloraceae*, sendo que a variedade mais cultivada no Brasil é o maracujá amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener*), muito utilizado para a fabricação de suco. Em geral, o fruto possui um diâmetro entre 8 e 10 cm, casca amarela na maturidade, contém muitas sementes rodeadas por uma polpa amarela gelatinosa com um intenso aroma doce-ácido. Não somente a polpa, mas as sementes e a casca do maracujá são importantes para nutrição humana, pois contém diversos compostos bioativos com propriedades funcionais; devido a isso, a valorização dos subprodutos do processamento de frutas vem recebendo maior atenção nos últimos anos. A casca do maracujá, composta pelo epicarpo e mesocarpo, contém pigmentos, açúcares, ácidos orgânicos e fibras. Dentro deste contexto, destaca-se o elevado conteúdo de pectina presente na casca do maracujá; esta fibra solúvel é um dos principais constituintes estruturais da parede celular das plantas, sendo utilizada como agente geleificante, estabilizante e espessante. Sua aplicação na indústria de alimentos abrange os produtos lácteos, geleias, polpas de frutas, produtos cárneos, produtos de panificação, entre outros. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi realizar a extração da pectina a partir da farinha de casca do maracujá, empregando o auxílio de uma tecnologia emergente denominada ultrassom e comparar os resultados obtidos com a extração convencional. Os resultados mostraram que a extração assistida por ultrassom foi mais eficiente do que a extração convencional utilizando a mesma temperatura e tempo de extração. Os rendimentos de pectina observados para a extração convencional e extração assistida por ultrassom foram de 7,96 % e 12,67 % (b.s), respectivamente. A extração assistida por ultrassom pode ser uma alternativa para a extração da pectina da casca do maracujá, sendo que demanda menor tempo para alcançar maiores rendimentos, resultando em custos e impactos ambientais menores.

Palavras-Chaves: subprodutos, maracujá, extração, pectina, ultrassom.

Lista de Figuras

Figura 1 – Componentes do fruto maracujá	5
Figura 2 – Estrutura química da pectina.....	8
Figura 3 – Fluxograma de obtenção da farinha da casca do maracujá	13
Figura 4 – Perfil de temperatura obtido para extração da casca do maracujá utilizando diferentes tempos de aplicação do ultrassom	16
Figura 5 – Resultados dos testes para determinação do tempo de extração assistida por ultrassom	17
Figura 6 – Comparação entre a extração convencional e a extração assistida por ultrassom	18

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Produção brasileira de maracujá em 2012	4
Tabela 2 – Composição centesimal da casca do maracujá amarelo (<i>Passiflora edulis flavicarpa</i>).....	6
Tabela 3 – Teor de pectina em tecidos vegetais	7
Tabela 4 – Valores das variáveis independentes em diferentes níveis do planejamento fatorial 2 ²	15
Tabela 5 – Planejamento experimental e rendimento (base seca) da pectina extraída da casca do maracujá. Condições experimentais: pH 2, razão sólido:líquido 1:30 e 10 minutos.....	18

Lista de Abreviaturas e Siglas

A – Amplitude

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DE – Grau de esterificação

DM – Grau de metilação

FAO – Food and Agriculture Organization

EAU – Extração Assistida por Ultrassom

HG – Homogalacturonana

HM – Alto grau de metoxilação

HP – High pressure

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LM – Baixo grau de metoxilação

N – Concentração normal

RG-I – Ramnogalacturonana I

RG-II – Ramnogalacturonana II

T – Temperatura

US – Ultrassom

1 Introdução

O Brasil é um grande produtor agroindustrial e merece destaque tanto na produção quanto no descarte de seus subprodutos, que na maioria das vezes são denominados de resíduos. Os resíduos são normalmente descartados, no entanto, poderiam ser empregados para obtenção de novos compostos devido ao alto valor agregado que alguns resíduos agroindustriais apresentam. Dessa forma, o impacto ambiental seria reduzido e, ainda, ocorreria um aumento na disponibilidade de compostos provenientes de fontes naturais, como por exemplo, fibras, compostos antioxidantes e corantes. Vale destacar que é de extrema importância encontrar alternativas adequadas para a conversão dos resíduos em produtos próprios para o consumo humano (SEIXAS *et al.*, 2014).

O país é o maior produtor mundial de maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*), sendo a região nordeste o mais importante polo de produção nacional. Atualmente, cerca de 90 % das cascas e sementes de 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 e devido à quantidade de fibras presentes na casca, há a necessidade do aproveitamento deste resíduo. Assim, a casca do maracujá não deveria ser vista como resíduo, mas sim como matéria-prima para a elaboração de novos produtos.

Dentre as fibras presentes na casca do maracujá, destaca-se a pectina que tem sido isolada, principalmente, a partir de cascas de frutas cítricas (laranja, limão e bagaço de maçã) e apresenta inúmeros benefícios para a saúde, pois, além de reduzir o colesterol, auxilia no funcionamento do intestino (PINHEIRO, 2007; SPILLER, 2012). Esta fibra solúvel consiste em um polissacarídeo constituinte da parede celular de plantas, responsável pela adesão entre as células e pela resistência mecânica da parede celular (ORDOÑEZ-PEREDA, 2005). A extração convencional da pectina requer tempo e energia para o alcance de rendimentos satisfatórios tanto do ponto de vista de produtividade quanto econômico. Surge então a necessidade de desenvolvimento de novas técnicas para a extração de pectina a partir da casca do maracujá, visando à redução do tempo de processo, diminuição do uso de solventes orgânicos, além de elevar a eficiência da extração, com um maior rendimento de produto, obtendo assim, a redução dos custos de processo e ocasionando menor impacto ambiental (HUANG *et al.*, 2013; GONZÁLEZ-CENTENO *et al.*, 2015).

Existem técnicas que podem tanto aumentar o rendimento da pectina extraída quanto melhorar sua qualidade e poder de geleificação. Dentre as tecnologias alternativas para a extração de compostos presentes em tecidos vegetais, pode-se citar o uso de ultrassom combinado com o solvente de extração, que é uma das técnicas que vem sendo explorada em âmbito laboratorial e industrial devido a sua alta eficiência em extrair componentes, baixo consumo de solventes, operação simples e baixa poluição ao meio ambiente (GONZÁLEZ-CENTENO *et al.*, 2015; TAO *et al.*, 2014). Através do fenômeno da cavitação, o ultrassom aumenta a transferência de massa entre as interfaces devido à quebra da parede celular que permite maior penetração do solvente na matriz de extração.

A eficácia do processo de extração de pectina é grandemente influenciada pelos parâmetros do processo; assim, investigações são necessárias para elucidar as condições ideais para a extração deste polissacarídeo a partir da casca do maracujá. Dentro deste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a extração da pectina da casca do maracujá com aplicação de ultrassom, definir as melhores condições de processo e comparar com a extração convencional, verificando o rendimento para cada uma das técnicas empregadas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Resíduos da Indústria de Alimentos

A indústria de alimentos, em especial a de processamento de frutos, gera uma quantidade significativa de resíduos agroindustriais, sendo denominados de subprodutos, que necessitam de um destino adequado para evitar problemas ambientais (SENA & NUNES, 2006). A disposição de qualquer resíduo no meio ambiente seja por emissões de matéria ou de energia lançadas na atmosfera, nas águas ou no solo, deve ocorrer somente após tratamento, quando necessário, e em local adequado, a fim de condicionar os resíduos e enquadrá-los nos padrões estabelecidos pela legislação ambiental (AQUARONE, 1990). Tendo em vista o custo até a disposição final do resíduo, desde a secagem, armazenagem e transporte, surge a necessidade de explorá-lo, pois, algumas vezes, esses subprodutos apresentam alto valor agregado e podem ser transformados em matéria prima para a indústria de alimentos, diminuindo os impactos ambientais.

Segundo a Resolução CONAMA 313/202 (ANEXO I), resíduos sólidos industriais são todos os resíduos que resultem de atividades industriais e que se encontrem nos estados sólido, semissólido, gasoso – quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. A mesma resolução classifica os resíduos sólidos como perigosos, não inertes e inertes; ainda, é descrita uma classificação para resíduos de frutas (bagaço, mosto, casca, etc) que recebem o código A999, dentro da categoria classe II ou classe III, que comportam os resíduos não perigosos. Dentro da resolução, o resíduo classe I é considerado perigoso, e o classe II ou III não perigoso.

A demanda por produtos de origem vegetal vem aumentando nos últimos anos devido à preocupação dos consumidores em inserir na dieta alimentos naturais e nutritivos (OLIVEIRA *et al.*, 2002). Sabe-se que pelo conteúdo de compostos antioxidantes, as frutas podem proteger as células contra danos oxidativos e inibir a síntese de substâncias inflamatórias (WYNN *et al.*, 2010). Além disso, são alimentos ricos em fibras, possuem baixa densidade energética e aumentam a saciedade (BARRETO *et al.*, 2005). É importante destacar que o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de produtos de origem vegetal, destacando-se principalmente os estados de Minas Gerais, São Paulo, Bahia, Pernambuco, Alagoas e alguns estados do Norte e Nordeste (FERRARI, 2004).

A indústria do processamento de frutas tem como maior foco a produção de sucos naturais, concentrados, doces em conserva, polpas e extratos, os quais resultam em sementes e bagaços, gerando uma quantidade significativa de material que na maioria das vezes é considerado resíduo. Em geral, estima-se que, do total de frutas processadas, são gerados entre 30 e 40% de resíduos (LOUSADA JUNIOR *et al.*, 2006; MARTINS & FARIA, 2002); para o maracujá estes valores chegam em até 60 % somando cascas e sementes. Os resíduos gerados muitas vezes são considerados custos operacionais para as indústrias ou problemas ambientais. Parte dos resíduos são aproveitados para alimentação animal, tornando-se um importante fator de barateamento nos custos da produção (LOUSADA JÚNIOR *et al.*, 2006) ou, ainda, são simplesmente descartados (KOBORI & JORGE, 2005) sendo que poderiam ser utilizados para a elaboração de novos

produtos (PELIZER *et al.*, 2007), uma vez que possuem vitaminas, minerais, fibras e compostos antioxidantes, que são importantes para inúmeras funções fisiológicas. A utilização destes resíduos poderia minimizar problemas ambientais e contribuir para a geração de produtos com alto valor nutricional, evitando perdas de matéria prima e de energia.

2.2 Maracujá

A família *Passifloraceae* se desenvolve predominantemente em clima tropical reunindo cerca de 19 gêneros e 530 espécies, sendo *Passiflora* o gênero mais diverso, com aproximadamente 400 espécies. No Brasil ocorrem quatro gêneros e em torno de 130 espécies, a maioria do gênero *Passiflora* (BERNACCI, 2003). O maracujá amarelo (*Passiflora Edulis*) é o mais cultivado no mundo e, no Brasil, é o responsável por mais de 95 % da produção sendo utilizado, principalmente, no preparo de sucos e concentrados. O Brasil é o maior produtor do fruto do mundo e os últimos dados obtidos pelo IBGE em 2012 mostram que a produção brasileira chegou a 776.097 toneladas em uma área plantada de 57.848 hectares, sendo que a região de maior cultivo é a nordeste, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Produção brasileira de maracujá em 2012

Região Fisiográfica	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (t)	Rendimento médio (t/ha)	Participação na produção (%)
Norte	3.869	45.781	11,83	5,9
Nordeste	44.931	563.346	12,54	72,59
Sudeste	5.951	114.796	19,29	14,79
Sul	1.330	19.382	14,57	2,5
Centro-Oeste	1.766	32.792	18,57	4,23
BRASIL	57.848	776.097	13,42	100,0

Fonte: IBGE, 2012

A cultura do maracujá representa uma boa opção entre as frutas por oferecer o mais rápido retorno econômico, bem como a oportunidade de uma receita distribuída ao longo do ano. A grande maioria das outras frutas leva alguns anos para iniciar a produção, o que é incompatível com a necessidade imediata de renda dos produtores (MELLETTI *et al.*, 2010).

O maracujá apresenta proteínas, compostos antioxidantes, conteúdo elevado de fibras, alto conteúdo de vitaminas do complexo B e C, que são responsáveis pela manutenção da saúde emocional e mental do ser humano (MEDEIROS *et al.*, 2009), vitamina A, que combate os radicais livres, e sais minerais, como ferro, sódio, cálcio e fósforo. A combinação de todos os nutrientes é o que dá ao maracujá o poder antioxidante que melhora o funcionamento do organismo (JANEBRO, 2009).

2.2.1 Casca do Maracujá

O fruto é formado de pedúnculo, epicarpo (película externa ao redor do fruto), mesocarpo ou albedo (parte branca da casca após o epicarpo), endocarpo ou polpa (que contém o arilo carnoso) e sementes. As partes do fruto podem ser observadas na Figura 1.

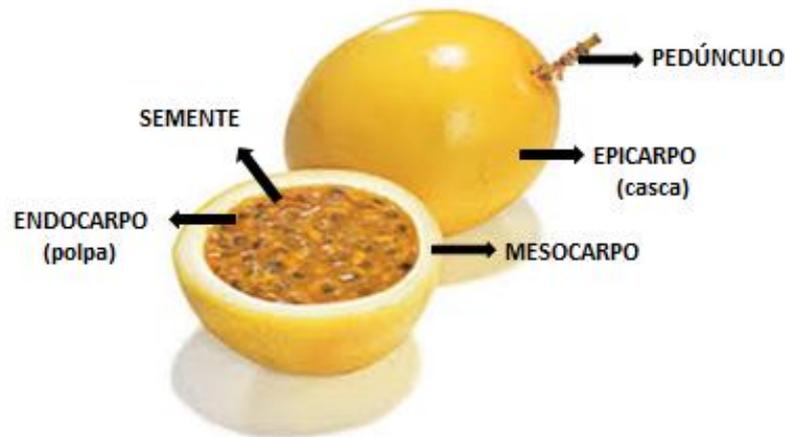


Figura 1 – Componentes do fruto maracujá

A casca, composta pelo epicarpo e mesocarpo, representa cerca de 60% do peso total do maracujá e as sementes cerca de 6 a 12 % (FERRARI *et al.*, 2004). Estudos recentes mostram que a casca do maracujá apresenta uma gama de compostos bioativos. Zuculotto *et al.* (2011) e Simirgiotis *et al.* (2013) observaram a presença de flavonoides tanto na casca como no suco de diversas espécies de maracujá. O albedo do maracujá já foi caracterizado por vários autores como rico em fibras. Foi observado que o conteúdo de fibra alimentar da casca do maracujá varia de 57,32 a 90,32 %, sendo que essa diferença pode estar relacionada às diferenças no grau de maturação, época da colheita condições de transporte e armazenamento das fibras (LEORO, 2010; SANTANA *et al.*, 2007; GILCINÉIA, 2011).

A casca do maracujá pode ser utilizada como ingrediente para o desenvolvimento de novos produtos alimentícios, promovendo o aumento de fibras (ISHIMOTO *et al.* 2007). O conteúdo de fibras solúveis varia em torno de 10 a 20 % (SANTOS, 2015), e, sendo assim, a casca do maracujá pode ser utilizada como fonte de extração de fibra. Além disso, vale destacar a presença de proteínas e carboidratos (BUCKERIDGE & TINÉ, 2001).

A Tabela 2 apresenta a composição centesimal da casca de maracujá amarelo obtidos por diferentes autores. Observam-se variações dos componentes, que são decorrentes, principalmente, da diferença do grau de maturação do fruto, tendo em vista que o amadurecimento leva a perda de umidade, levando à concentração dos demais constituintes, além de outros fatores, tais como local de plantio e as condições genéticas das plantas.

Tabela 2 – Composição centesimal da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)

Constituintes	Casca do Maracujá (1)	Casca do Maracujá (2)
Umidade (%)	89,08	78,73
Cinzas (%)	0,92	1,61
Lipídeos (%)	0,7	0,51
Proteínas (%N x 6,25)	1,07	2,28
Fibras (%)	n.r.	4,35
Carboidratos (%)	8,23	n.r.

Fonte: (1) Oliveira *et al.*, 2002; (2) Martins *et al.*, 1985. N.r. Análise não realizada.

Muitos autores têm estudado as propriedades funcionais da casca do maracujá e aplicações da farinha da casca na formulação de biscoitos ricos em fibras, bolos e pães (SANTANA *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2014; MIRANDA *et al.*, 2013). A casca do maracujá amarelo constitui uma fonte de flavonoides promissora e de baixo custo (SOUZA *et al.*, 2015).

2.3 Pectina

A pectina é o termo utilizado para designar um grupo de polissacarídeos que se encontram na parede celular de vegetais e que é um dos seus principais componentes (VORAGEN *et al.*, 2009). Esse polissacarídeo é responsável pela firmeza, estrutura dos tecidos vegetais e resistência à compressão (GUMMANDI & PANDA, 2003), contribuindo para a textura de frutas e vegetais durante o crescimento e amadurecimento (SANTI, 2005). A pectina é considerada uma fibra solúvel, assim como as hemiceluloses, o amido e as mucilagens. A maior parte das fibras solúveis são polímeros de cadeia longa que se dispersam formando um gel na presença de água acidificada, sendo também conhecidos como hidrocolóides. As fibras solúveis são utilizadas como estabilizantes de emulsões, na suspensão de partículas, no controle de cristalização, no encapsulamento e na formação de filmes (SANTOS, 2013).

As substâncias pécticas são compostas por um número variável de moléculas de ácido galacturônico unidos por ligações α -1,4; segundo a FAO (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura) para o polímero ser considerado pectina, o mesmo deve apresentar no mínimo 65 % de ácido galacturônico na sua estrutura. A fonte de obtenção, os processos utilizados durante a extração e a purificação da pectina, são fatores que determinam a composição e as propriedades da fibra (FENNEMA *et al.*, 2010). Na Tabela 3 é possível observar o conteúdo de pectina proveniente de diferentes tecidos vegetais.

Tabela 3 – Teor de pectina em tecidos vegetais

Fruta	Substâncias pécicas	
	Base úmida (%)	Base seca (%)
Maçã	0,5 – 1,6	4 – 7
Bagaço de maçã	1,5 – 2,5	15 – 20
Morango	0,7	-
Maracujá	15 – 40	-
Polpa de beterraba	1,0	15 – 20
Polpa de cítricos	2,5 – 4	15 – 20
Casca de laranja	3,5 – 5,5	30 – 35

Fonte: Thakur *et al.* (1997), Uhlig (1998) e Kaur *et al.* (2004)

Embora as cascas de cítricos e bagaço de maçã sejam as fontes tradicionais de obtenção da pectina comercial, existem estudos sobre extração de pectina de fontes alternativas, como de girassol, abóbora, beterraba, pêsego, tomate, maracujá, entre outros (SHARMA, LIPTAY e MAGUER, 1998; SHKODINA *et al.*, 1998; PAGÁN & IBARZ, 1999; LEVIGNE, RALET & THIBAUT, 2002; SAHARI, AKBARIAN & HAMED, 2003).

A descoberta da pectina ocorreu em 1790 quando Vauquelin estudava sucos de frutas; em 1824 o pesquisador Braconnot caracterizou este polímero como composto responsável pela formação de gel e, assim, sugeriu o nome pectina. Mais tarde, em 1924, Smolenski identificou um polímero constituído por unidades de ácido galacturônico e, seis anos depois, Meyer e Mark observaram que a molécula de pectina era formada por uma cadeia longa. De acordo com Meyer e Mark (1930), os ácidos pectínicos apresentam grupos metil-éster ligados em 1,4 (BAKER, 1948). Finalmente, a fórmula básica foi estabelecida por Schneider e Bock em 1937 (CYBERCOLLOIDS, 2008); eles afirmaram que a mesma consiste em uma cadeia molecular de ácido galacturônico com grupos carboxílicos parcialmente esterificados (GOLDBLITH, 1978 apud URBANO, 2004). Nessa época, já foi discutida a dificuldade em estabelecer estudos comparativos quanto à composição, ao tipo e à distribuição dos compostos pécicos em vegetais, devido aos diferentes métodos de extração e análises empregados.

2.3.1 Estrutura e propriedades

A estrutura básica e principal de todas as moléculas de pectina é uma cadeia linear de unidades de ácido α -D-galacturônico unidas por ligações 1 \rightarrow 4, com ramificações de ésteres metílicos e açúcares neutros (FENNEMA *et al.*, 2010), conforme mostrado na Figura 2.

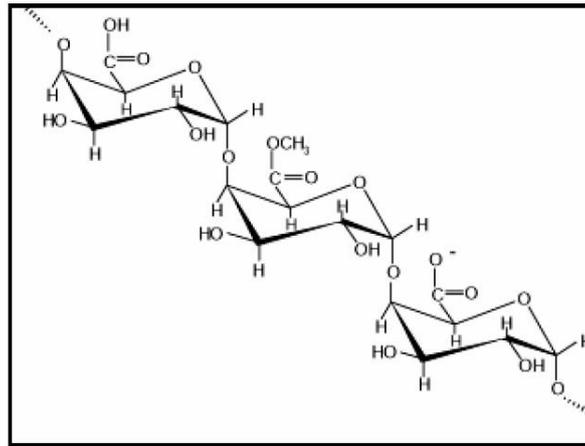


Figura 2 – Estrutura química da pectina

Fonte: Brandão e Andrade (1999).

As pectinas são formadas por três principais frações, a fração linear conhecida como homogalacturonana (HG) e as frações ramificadas conhecidas como ramnogalacturonana I (RG-I) e ramnogalacturonana II (RG-II) (WILLATS, KNOX & MIKKELSEN, 2006).

As homogalacturonanas são polímeros de cadeias longas de ácido galacturônico que podem estar parcialmente esterificados, motivo pelo qual são mais resistentes à hidrólise. A ramnogalacturonana I, por sua vez, é o segundo polissacarídeo mais importante das pectinas, sendo que sua cadeia é composta da repetição de ácido galacturônico e ramnose; possui cadeias laterais formadas por diferentes açúcares, principalmente arabinanas e galactanas. Por fim, mas não menos importante, a ramnogalacturonana II, é um polissacarídeo péptico complexo que possui baixa massa molar e é formado por ácido galacturônico, ramnose, galactose e alguns açúcares raros (CARPITA & GIBAUT, 1993; BUCHANAN, *et al.*, 2000; VIDAL *et al.*, 2000; GULFI *et al.*, 2007; PINHEIRO, 2007).

O grau de esterificação (DE) ou grau de metilação (DM) de uma pectina é determinado pela porcentagem de grupos carboxila esterificados com metanol. Preparações nas quais no mínimo 50 % dos grupos carboxila encontram-se sob a forma de éster metílico são classificadas como pectinas de alto grau de metoxilação (HM). Já preparações com menor percentual são classificadas como pectinas de baixo grau de metoxilação (LM). Soluções de pectina de alto teor de metoxilação gelificam quando em meio ácido e na presença de açúcar. As soluções de pectina de baixo grau de metoxilação gelificam apenas na presença de cátions divalentes que proporcionam pontes cruzadas, não sendo necessária a presença de açúcar (FENNEMA *et al.*, 2010).

A propriedade mais conhecida das pectinas é a capacidade de formação de gel na presença de íons, açúcares e ácidos. As características físicas do gel são conseqüências da formação de contínuas redes tridimensionais com ligações cruzadas entre as moléculas (THAKUR, SINGH e HANDA, 1997). As características químicas das pectinas que influenciam a força do gel são: grau de esterificação, massa molar, composição monossacarídica, acetilação, grau de amidação, conteúdo de cinzas e fonte de obtenção (PAGÁN *et al.*, 2001; SAHARI, AKBARIAN & HAMED, 2003).

2.3.2 Aplicações

A pectina é muito utilizada na indústria de alimentos como agente estabilizante, espessante e geleificante, em produtos como geleias, polpas de frutas, produtos cárneos, produtos de panificação, produtos lácteos, bebidas, compotas, doces e confeitados. (PINHEIRO *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2011; ASSOI *et al.*, 2014; SEIXAS *et al.*, 2014). Vale destacar as propriedades terapêuticas desta fibra solúvel: como a diminuição do colesterol total, a redução da glicemia, o retardo do esvaziamento gástrico, o aumento da sensação de saciedade, consequentemente auxiliando na perda de peso corporal (CANTERI, 2010; SILVA *et al.* 2011).

Além da finalidade alimentícia, a pectina é utilizada na produção de uma variedade de produtos especiais, incluindo 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, entre outros (MOHNEN, 2008).

2.4 Extração Convencional da Pectina

A extração da pectina a partir de tecidos vegetais consiste em um processo de múltiplas etapas. O rendimento de pectina e a estrutura química do produto final podem ser influenciados por diversos fatores durante a extração, principalmente temperatura, pH, tempo de extração e tipo de ácido empregado (PAGÁN *et al.*, 2001; LEVIGNE *et al.*, 2002). Na indústria normalmente são utilizadas as seguintes condições, pH na faixa de 1,5 a 3,0, tempo variando de 0,5 a 6,0 horas e temperatura entre 60 - 100 °C (SAKI *et al.* apud CANTERI, 2012). De acordo com Mesbahi, Jamalian e Farahnaky (2005), períodos longos de aquecimento durante a extração da pectina, somado a altas temperaturas, podem provocar a hidrólise e degradação da pectina, resultando em uma molécula de baixa massa molar e modificações nas propriedades funcionais e tecnológicas da fibra extraída.

Estudos mostram que a extração pode ser realizada em meio aquoso ácido ou básico, com agentes quelantes ou, ainda, por ação de enzimas. 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 (JOYE & LUZIO, 2000). Pectinas com rápida gelificação, com grau de metoxilação maior que 70 %, são tipicamente extraídas em pH 2,5 e 100 °C por 45 minutos. Pectinas com velocidade média ou lenta de gelificação (DM 60 -70 %) são extraídas em temperaturas mais baixas por períodos mais longos de tempo (por exemplo, 60 °C, 4 h). 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 ambiental.

Após a extração da fibra, a mesma é separada e precipitada com o uso de solventes adequados, como o etanol em concentrações maiores que 45 % (m/v) (VORAGEN *et al.*, 1995). A precipitação é explicada pelo abaixamento da constante dielétrica do meio dos polímeros eletricamente carregados em meio levemente acidulado (CANTERI & SCHEMIN, 2003). O precipitado obtido é lavado para que ocorra a remoção de

contaminantes como metais pesados, resíduos de agrotóxicos, ácidos, açúcares, compostos fenólicos e pigmentos (VORAGEN *et al.*, 1995).

Estudos mostram que o rendimento médio de pectina extraída a partir da farinha de polpa de goiaba variou entre 7,83 - 13,66 %, quando ácido cítrico foi utilizado como solvente extrator (concentração de 3,5 a 7,0 %), para tempos de extração de 25 e 95 minutos e temperatura de 97 °C. As pectinas obtidas a partir das farinhas estudadas neste trabalho apresentaram grau de esterificação inferior a 50 %, sendo caracterizadas como pectinas de baixo teor de esterificação (MUNHOZ *et al.*, 2008).

Kliemann (2006) extraiu e caracterizou a pectina da farinha da casca do maracujá amarelo com e sem flavedo; foram realizadas extrações com ácidos cítrico, clorídrico e nítrico e foi observado que o rendimento e as características da pectina extraída variaram dependendo das condições de extração. O melhor rendimento (70 % b.s) foi obtido com ácido cítrico, nas condições de extração de 90 °C, pH 1,2 e 10 minutos, não havendo diferença estatística entre as amostras com e sem flavedo. Entretanto, foi observado que nas condições de extração testadas, foi alterada a estrutura química da pectina e a fibra extraída apresentou baixo grau de esterificação. Resultados similares foram obtidos por Yapo *et al.* (2006), que extraíram as substâncias pécticas da casca do maracujá amarelo com água, oxalato de amônia e soluções diluídas de ácido nítrico. O resultado foi a obtenção de pectina com alto conteúdo de ácido galacturônico e com baixo grau de esterificação.

2.5 Métodos Alternativos de Extração – Ultrassom

Atualmente existem técnicas que podem tanto aumentar o rendimento da pectina extraída quanto melhorar sua qualidade e poder de geleificação. A extração por ultrassom é uma técnica alternativa que vem sendo estudada devido ao seu potencial de aplicação e simplicidade instrumental. Dentre os vários métodos não convencionais, o ultrassom destaca-se pelo tempo de extração reduzido, temperatura capaz de ser controlada, elevada eficiência de extração e baixo consumo energético e de solventes, fatores esses que explicam o seu ascendente uso (BENELLI, 2010).

O ultrassom (US) é um processo que utiliza a energia de ondas sonoras que são transmitidas em frequência superior à capacidade auditiva do ouvido humano. Estas ondas geram uma única vibração que causam variações na pressão do líquido, gerando a cavitação. Este fenômeno aumenta a transferência de massa entre as interfaces, ocorrendo a quebra da parede celular do tecido, ocasionada pelo colapso das bolhas e permitindo maior penetração do solvente na matriz de extração (PRAKASH MARAN *et al.*, 2013).

Ao contrário de outros processos não térmicos, como alta pressão hidrostática (HP), por exemplo, o ultrassom pode ser facilmente testado em laboratório, gerando resultados reprodutíveis. A intensidade e as características de cavitação podem ser adaptadas para o processo de extração de pectina a partir de tecidos vegetais, a fim de se atingir objetivos específicos. Além disso, a amplitude pode ser variada em uma larga escala para identificar a condição de extração de fibra solúvel mais eficiente. Tecidos vegetais duros devem ser submetidos à maceração, moagem ou pulverização antes da aplicação da técnica (KIM, 1989).

O ultrassom vem sendo utilizado para a extração de inúmeros compostos vegetais e entre eles destaca-se a pectina. A extração desta fibra utilizando o ultrassom já foi verificada em casca de toranja (*Citrusparadisi*), bagaço de uva (*Vitis sp.*), casca de romã (*Punica granatum*) e em resíduos de sisal (XU *et al.*, 2014; MINJARES- FUENTES *et al.*, 2014; MOORTHY *et al.*, 2015; MARAN & PRIYA, 2015).

MINJARES-FUENTES *et al.*(2014) demonstraram que é possível extrair cerca de 32 % de pectina do bagaço da uva utilizando as seguintes condições: solução de ácido cítrico (pH 2); temperatura de 75 °C e tempo de extração de 60 minutos; os resultados desse estudo, sugeriram que a utilização do US pode ser uma boa alternativa para a extração de pectina a nível industrial e aproveitamento de resíduos.

2.5.1 Aspectos teóricos do ultrassom

O processo que utiliza o ultrassom pode ser dividido em duas principais áreas: alta potência e baixa potência. As ondas ultrassônicas de alta potência (1 W.cm⁻² a milhares de W.cm⁻²) causam mudança física e química permanente, devido à cavitação e microfluxos nos líquidos, aquecimento e ruptura nos sólidos e instabilidade na superfície da interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás. A principal utilidade para este tipo de onda está nos banhos de limpeza, soldas, reações químicas, emulsificações e extrações. Já nas ondas ultrassônicas de baixa potência, mas com frequência maior de 20 kHz e baixa amplitude de propagação, o mais importante é o efeito do meio sobre a onda; são usadas em campos da ciência, engenharia e medicina para testes e diagnósticos técnicos. São exemplos de aplicações: homogeneização, esterilização, fisioterapia, localização de minerais e depósitos de óleo, polimerização, despolimerização, entre outros (KIRK, 1981; BARBOSA, 1992).

A onda sonora necessita de meio para se propagar, seja ele sólido, líquido ou gasoso. O movimento de vibração das moléculas transmite a onda através do meio gerando regiões alternadas de compressão e rarefação. A cavitação consiste na formação de microbolhas de um gás dissolvido num líquido; estas surgem nas regiões de baixa pressão formadas pela passagem da onda pelo meio. Ao redor das bolhas há pressão intensa que ocasiona rupturas mecânicas na matriz. A cavitação ocorre quando, sob efeito de ondas ultrassônicas, houver uma diminuição de pressão suficiente para que a distância entre as moléculas ultrapasse a distância molecular crítica que mantém o líquido intacto. Formam-se espaços vazios no líquido, que são chamados de bolhas de cavitação. Quando a pressão aumenta pelo efeito da aproximação das moléculas do líquido levada a efeito pela onda sônica injetada, a onda entra em colapso ou implode. Alguns dos fatores que influenciam na cavitação são: frequência, potência, pressão de vapor do solvente e temperatura do sistema.

O equipamento que normalmente é utilizado consiste em um transdutor que converte energia mecânica ou elétrica em ondas sonoras de alta frequência. Existem três tipos de transdutores: jatos de ar, jatos de líquido e eletromecânico. Os transdutores eletromecânicos são baseados no efeito piezoelétrico, propriedade de alguns cristais que, quando comprimidos, produzem uma diferença de potencial elétrico entre suas superfícies. Quando uma corrente elétrica é aplicada no transdutor ocorre o alongamento e compressão de cristais, resultando na vibração do material e conseqüente formação de ondas ultrassônicas numa mesma frequência. No tipo jato de ar, por sua vez,

o ultrassom é produzido quando um jato de ar ou gás passa por dutos sob pressão, produzindo as vibrações e, conseqüentemente, a onda ultrassônica, sendo usado quando se necessita produzir oscilações em meios gasosos ou no ar (MASSON *et al.*, 1988).

Os equipamentos geradores de ondas ultrassônicas podem, ainda, ser do tipo sonda ou do tipo banho. No do tipo sonda, a sonda fica em contato direto com o sistema reacional; apresenta vantagens como a potência totalmente disponível e a possibilidade de ser sintonizada para obter diferentes potências. No entanto, possui as desvantagens de ter frequência fixa, dificuldade do controle de temperatura e a erosão da ponteira da sonda. No banho de ultrassom, o transdutor é diretamente preso no fundo da cuba do aparelho e a energia ultrassônica é transmitida através de um líquido, normalmente água (LINDLEY *et al.*, 1987).

3 Materiais e Métodos

3.1 Farinha do Maracujá

A farinha da casca do maracujá foi obtida segundo o fluxograma descrito na Figura 3. Primeiramente, os frutos foram lavados e cortados, em seguida a polpa foi removida e as cascas (mesocarpo e epicarpo) foram submetidas a um branqueamento (100 °C, por 3 minutos), e, por fim, foram resfriadas em banho de gelo. Após esse processo, as cascas foram secas em estufa a 60 °C por 48 horas, moídas em liquidificador e peneiradas em peneiras de 60 mesh para obtenção de uma amostra com granulometria homogênea.

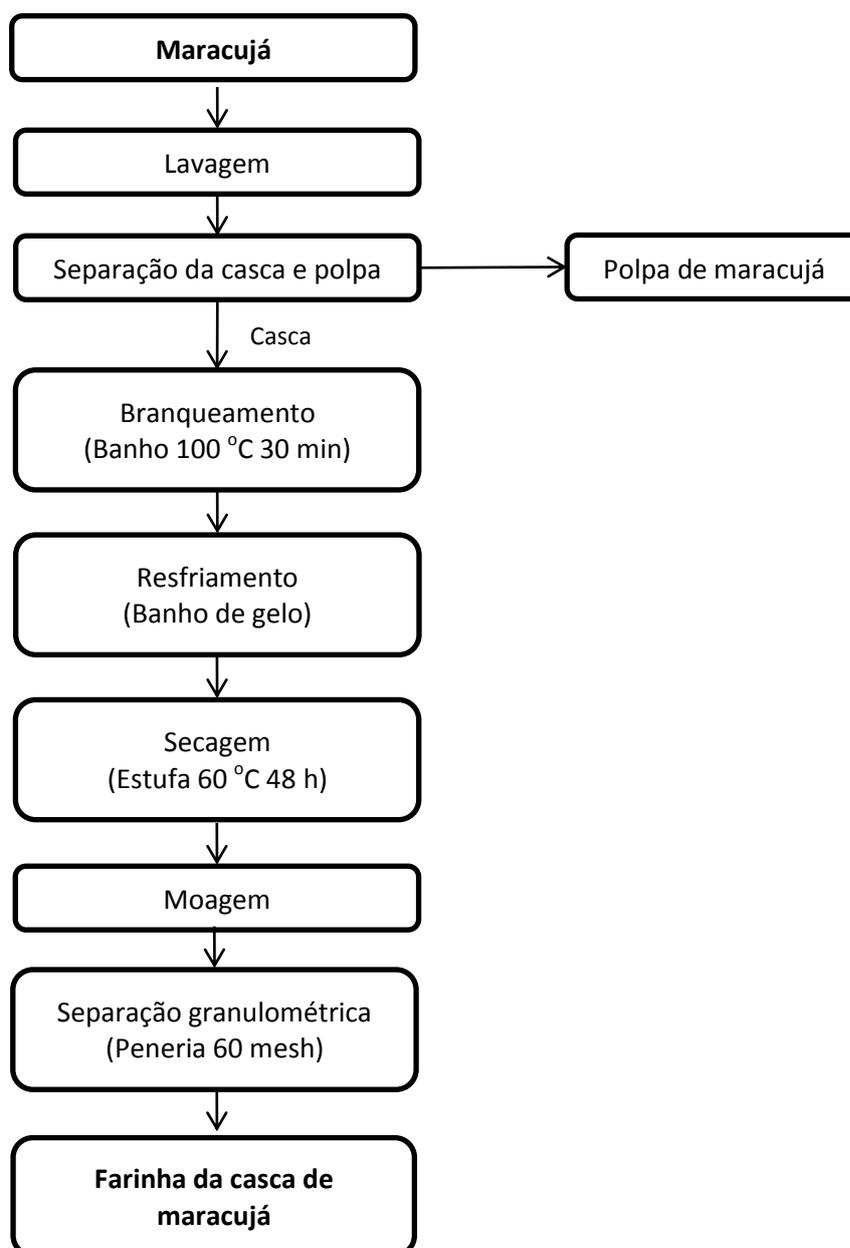


Figura 3 – Fluxograma de obtenção da farinha da casca do maracujá

3.2 Extração da pectina da farinha da casca do maracujá

A extração da pectina da casca do maracujá assistida por ultrassom foi dividida em duas diferentes etapas. A primeira teve por finalidade a determinação do melhor tempo de extração e, na segunda etapa, foram investigadas as melhores condições em relação à potência e temperatura durante o processo de ultrassom. Em seguida, são descritas com maiores detalhes as duas etapas mencionadas.

3.2.1 Determinação do tempo de extração assistida por ultrassom

Para determinação do melhor tempo de extração assistida por ultrassom foram utilizados cinco diferentes tempos de aplicação (3, 6, 10, 15 e 20 minutos), sob condições constantes de intensidade de potência (570 W.cm^{-2}) e temperatura ($<50 \text{ }^\circ\text{C}$). Nessa temperatura é possível ver apenas o efeito do ultrassom, pois estudos prévios mostraram que em temperaturas menores do que $50 \text{ }^\circ\text{C}$ não é verificado o efeito da temperatura na extração da pectina.

Uma massa de 6 g de farinha da casca do maracujá foi dissolvida em 200 mL de uma solução pH 2, obtido com HNO_3 , e submetida a extração assistida por ultrassom no aparelho tipo sonda (Vibracell, Sonics & Materials Inc.) nos cinco diferentes tempos citados anteriormente. A fim de manter a temperatura de cada experimento abaixo de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, foi utilizado um sistema de resfriamento (banho térmico Alpha, Lauda), na qual a temperatura da água de refrigeração foi ajustada conforme o tempo de aplicação da sonda (quanto maior o tempo de extração, menor foi a temperatura inicial do banho de resfriamento). Após a extração, a amostra foi centrifugada (CT-5000R, CIENTEC) por 5 minutos, o sobrenadante recolhido foi mantido por 15 minutos em freezer. Para precipitação da pectina extraída durante o processo de ultrassom, foi adicionado álcool etílico absoluto (99,5 % PA) na proporção de 1:2 (sobrenadante:álcool) e a mistura obtida foi novamente resfriada em freezer por 30 minutos. A pectina precipitada foi filtrada em sacos de tecido sintético e por fim, a pectina foi submetida em uma solução de álcool etílico 70 % por 30 minutos, com a finalidade de remover impurezas. Finalmente, a pectina extraída foi removida do saco de tecido, lavada com acetona e seca em estufa a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

O rendimento de extração (%) foi calculado conforme a equação 1:

$$y = (\text{massa final de pectina}) \div (\text{massa inicial de farinha}) \times 100 \quad (1)$$

3.2.2 Determinação da amplitude e temperatura de extração assistida por ultrassom.

Para a determinação dos parâmetros intensidade de potência e temperatura de extração, utilizou-se um planejamento experimental 2^2 com triplicata no ponto central. Uma massa de 6 g de farinha da casca do maracujá foi dissolvida em 200 mL de uma solução pH 2 (HNO_3) e submetida a aplicação de ultrassom por período de 10 minutos, determinado na etapa anterior. Os valores reais e codificados utilizados nos experimentos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores das variáveis independentes em diferentes níveis do planejamento fatorial 2^2

Variáveis Independentes	-1	0	1
Intensidade de potência ($W.cm^{-2}$)	115	340	570
Temperatura ($^{\circ}C$)	45	65	85

Como mostra a tabela 4, as intensidades de potência do ultrassom utilizadas foram 115, 340 e 570 $W.cm^{-2}$, que correspondem a 20, 60 e 100 % da amplitude do equipamento, respectivamente.

Para a comparação com os resultados obtidos, foi realizado um experimento de extração sem aplicação de ultrassom, denominado de controle, em triplicata. As condições para o experimento controle foram determinadas em relação aos resultados obtidos para extração assistida por ultrassom. As condições experimentais na qual o rendimento de pectina foi maior foram as condições utilizadas para o experimento controle, porém sem a aplicação do ultrassom. Para isso, 6 g de farinha da casca do maracujá foram dissolvidas em 200 mL de uma solução pH 2 (obtido com HNO_3) e submetidas a aquecimento a 85 $^{\circ}C$ e agitação em chapa elétrica por 10 minutos. A etapa de purificação da pectina foi realizada da mesma forma descrita no item 3.2.1. O cálculo de rendimento foi o mesmo da equação 1.

3.3 Análise estatística

Os dados obtidos foram tratados por análises estatísticas com auxílios dos softwares PAST (PAleontological STatistics) e Microsoft Excel. Diferenças entre as amostras foram determinadas pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95 %, utilizando o software PAST.

4 Resultados

4.1 Determinação do tempo de extração assistida por ultrassom

No processo de extração diversos fatores, incluindo o solvente de extração, o pH do solvente, a razão sólido:líquido, a temperatura e o tempo, podem afetar a eficiência da extração de pectina, bem como a qualidade do produto obtido (KRATCHANNOVA *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2007). De acordo com estudos anteriores (OLIVEIRA *et al.*, 2015), as condições fixadas para a realização dos experimentos foram água acidificada com HNO₃ (pH 2) e razão sólido:líquido de 1:30. O efeito do tempo de aplicação do ultrassom sobre o rendimento da extração de pectina foi investigado no intervalo entre 3 e 20 minutos para uma intensidade de potência do ultrassom de 570 W.cm⁻².

Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura inferior a 50 °C, a fim de investigar apenas a influência da aplicação do ultrassom sobre a extração de pectina, uma vez que abaixo desta temperatura a fibra estudada não é extraída. O perfil de temperatura durante a extração assistida por US é apresentado na Figura 4.

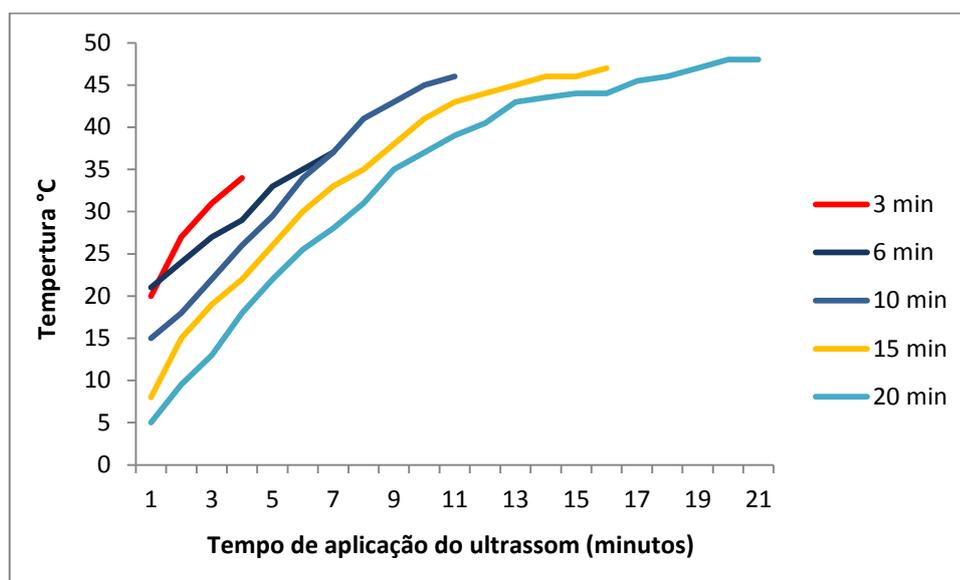
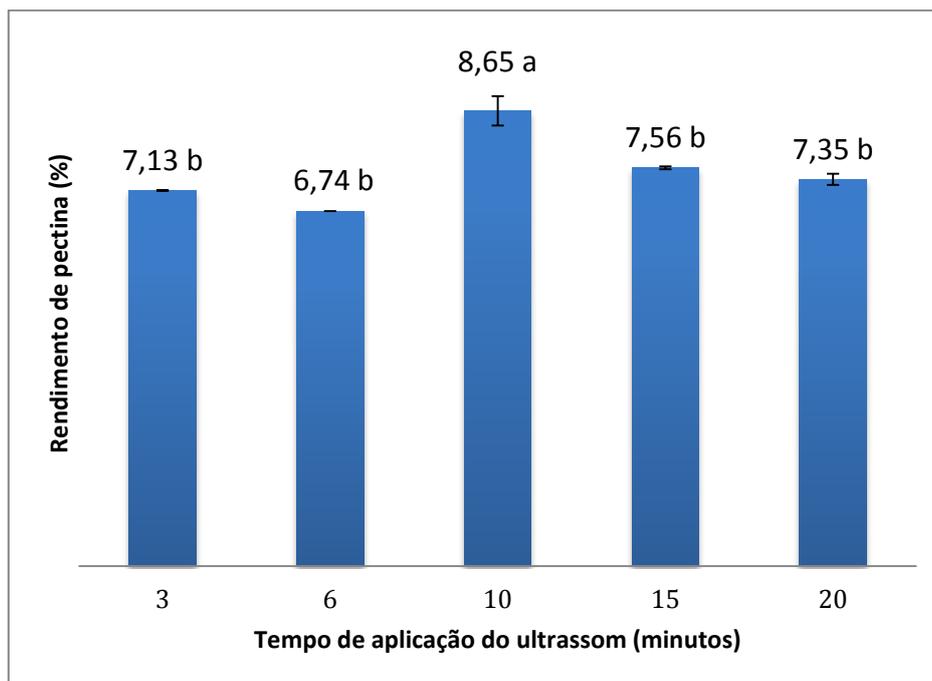


Figura 4 – Perfil de temperatura obtido para extração da casca do maracujá utilizando diferentes tempos de aplicação do ultrassom

A Figura 5 apresenta o rendimento de pectina para os diferentes tempos de extração. Nas condições testadas o tempo de 10 minutos apresentou um maior rendimento diferindo significativamente ($p < 0,05$) dos demais tempos. Observa-se que o rendimento da extração de pectina aumentou à medida que o tempo de exposição ao ultrassom aumentou de 3 para 10 minutos, mas não houve aumento significativo do rendimento de pectina para um tempo adicional de 15 e 20 minutos.



Resultados com letras iguais não apresentam diferença significativa pelo Teste Tukey ($P < 0.05$); Barras indicam variância entre duplicatas.

Figura 5 – Resultados dos testes para determinação do tempo de extração assistida por ultrassom

Os menores rendimentos de pectina observados nos tempos de 15 e 20 minutos podem ser explicados pela hidrólise da pectina, devido ao maior tempo que a mesma permaneceu em solução sob efeito do ultrassom. Segundo Kliemann (2006), as condições de extração influenciam não somente no rendimento de pectina, mas também a estrutura química do produto final. Sendo assim, o tempo de 10 minutos foi escolhido para a realização da próxima etapa do trabalho.

4.2 Determinação da amplitude e temperatura de extração assistida por ultrassom.

Depois de determinado o melhor tempo de extração assistida por ultrassom, a etapa seguinte consistiu em avaliar a temperatura e intensidade de potência durante a extração. Para isso a temperatura variou entre 45 e 85 °C e a intensidade entre 115 e 570 $W \cdot cm^{-2}$. O rendimento de extração foi considerado como indicador da eficiência de extração.

A Tabela 5 apresenta o rendimento de pectina obtido para todos os experimentos, assim como as condições experimentais. Com base nesses resultados foi possível constatar que os ensaios realizados com maior temperatura e maior intensidade de potência do ultrassom alcançaram maiores rendimentos. Comparando com o controle que apresentou um rendimento de 7,96 % (b.s) é possível observar que o ultrassom apresenta um efeito significativo, uma vez que o rendimento obtido nas mesmas condições do experimento controle, porém com a aplicação do ultrassom (experimento 3), foi de 12,67 % (b.s). Uma comparação entre a extração convencional e a assistida por ultrassom pode ser vista na Figura 6.

Tabela 5 – Planejamento experimental e rendimento (base seca) da pectina extraída da casca do maracujá. Condições experimentais: pH 2, razão sólido:líquido 1:30 e 10 minutos.

Experimento	Temperatura	Intensidade	T(°C)	Int. (W.cm ⁻²)	Rendimento Médio (%)
1	+1	-1	85	115	8,94 ^b ± 0,40
2	-1	+1	45	570	7,57 ^b ± 0,15
3	+1	+1	85	570	12,67 ^a ± 0,66
4	-1	-1	45	115	7,64 ^b ± 1,94
5/6/7	0	0	65	340	8,46 ^b ± 0,26

As letras iguais representam que não apresentam diferença significativa pelo Teste Tukey (p<0,05).

Quando comparados apenas os experimentos número 1, número 3 e o controle, ambos submetidos à extração a uma mesma temperatura (85 °C), entretanto com diferentes intensidades de potência de ultrassom aplicadas, pode-se observar que a ação do solvente juntamente com o efeito das ondas ultrassônicas resulta em resultados melhores do que o a ação do solvente sozinho. Conforme se aumenta a intensidade de potência do ultrassom aplicado, também aumenta o rendimento de extração da pectina. Sendo assim, o ultrassom é capaz de modificar a estrutura da parede celular do vegetal facilitando a extração da fibra solúvel em estudo.

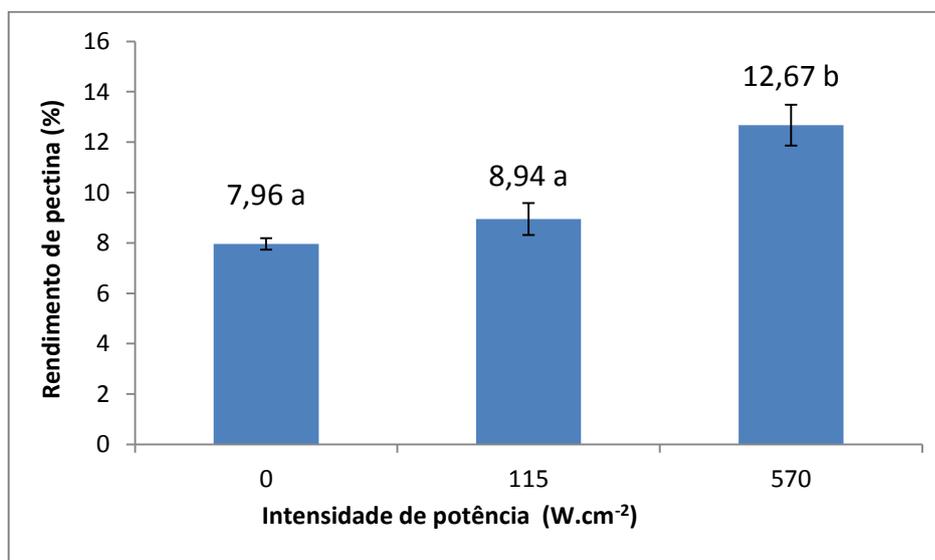


Figura 6 – Comparação entre rendimentos da extração convencional e a extração assistida por ultrassom

Diferentemente da extração convencional, cuja energia térmica atua do meio externo sobre a solução, a extração por ultrassom ocorre pela formação de bolhas na própria solução, que crescem por um processo chamado difusão retificada, ou seja, pequenas quantidades de vapor (ou gás) do meio entram nas bolhas durante sua fase de expansão e não são totalmente expelidos durante a compressão. Dessa forma, com a atuação contínua do campo acústico as bolhas se tornam instáveis e entram em colapso resultando em efeitos mecânicos e condições extremas de temperatura e pressão, promovendo assim o melhor desempenho dessa técnica (MASON *et al.*, 2005).

Com as condições de extração de pH 2, a 95 °C e 50 minutos, utilizando ácido cítrico como extrator, Nascimento (2015) obteve em seus estudos 7,38 % (b.s) de rendimento durante extração de pectina de maracujá, com um grau de esterificação de 63,80 % (NASCIMENTO, 2015). Este resultado é semelhante ao obtido no presente estudo para o experimento denominado de controle, na qual as condições de extração foram água acidificada (pH 2), temperatura de 85 °C, cuja extração se deu com ácido nítrico por 10 minutos, obtendo-se 7,96 % (b.s) de rendimento. Estes valores conferem com o rendimento encontrado por Tiburtino *et al.* (2008) que foi de 6,30 %, e o de Santos & Silva (2010), que encontrou um rendimento de 6,80 % e um grau de esterificação 62,55 %, em condições de concentração de 1 % de ácido cítrico, temperatura de 80 °C e tempo de 40 minutos.

Um estudo realizado por XU *et al.* (2013) mostrou os efeitos do ultrassom no rendimento da pectina comparado com a extração convencional. Os autores observaram que o ultrassom melhorou significativamente a extração de pectina da casca de uva, conduzindo a um rendimento mais elevado (26,74 %) com um menor tempo de extração (51,79 minutos) e temperatura reduzida (60 °C), empregando uma densidade de potência de ultrassom de 0,40 W/mL. Também utilizando US para extração a partir do maracujá, Santos (2015) obteve bons rendimentos nos ensaios (54,69 % e 40,53 %), os quais foram realizados com solução de ácido cítrico 0,75 M durante 90 minutos e solução de ácido cítrico 0,85 M durante 60 minutos, respectivamente. Estes resultados sugerem que o ultrassom pode ser uma técnica eficiente para a extração de pectina a partir de materiais vegetais.

Um aspecto importante que deve ser levado em consideração durante a extração de pectina, seja ela convencional ou assistida por tecnologias emergentes, é o solvente a ser utilizado. Seixas *et al.* (2014) analisaram a influência do solvente e suas concentrações na extração da pectina da casca de maracujá e o melhor agente extrator relatado foi o ácido tartárico, que apresentou rendimentos entre 15,32 e 30,29 %, seguido do ácido acético cujo rendimento permaneceu entre 9,43 e 12,91 % e o ácido nítrico onde o rendimento observado variou entre 9,5 e 13,1 %. Entretanto, apesar do ácido tartárico ter proporcionado um elevado rendimento, a pectina extraída com este solvente possui algumas qualidades indesejáveis, tais como: baixa massa molar e menor teor de ácidos galacturônicos.

Estes resultados demonstram que a técnica de US, proporciona rendimento considerável de pectina extraída da casca de maracujá em meio ácido, com tempo de extração menor que a técnica convencional, fornecendo potencial benéfico para extração industrial de pectina, tanto do ponto de vista econômico como ambiental. O uso da casca de maracujá para a produção de pectina comercial pode ser uma solução viável para solucionar a problemática de eliminação deste resíduo, pois a pectina extraída da casca do maracujá apresenta boas propriedades tecnológicas (KULKARNI & VIJAYANAND, 2010).

Nas condições estudadas, intensidade de potência de 570 W.cm⁻² e uma temperatura de 85 °C, somados com o tempo de aplicação de 10 minutos e o emprego de ácido nítrico como solvente, foram as condições de extração ideais para a obtenção de um alto rendimento de pectina, sendo mais eficiente do que a extração convencional.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O processo de extração de pectina com ácido nítrico e ultrassom mostrou-se possível para a farinha de casca de maracujá. As melhores condições de extração foram: intensidade de potência do ultrassom de 570 W.cm^{-2} (corresponde a amplitude de 100 %) e temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, atingindo rendimento de pouco mais de 12 % (b.s).

Foi possível observar que os métodos de extração aqui propostos acarretaram em rendimentos de pectina diferentes. A técnica de extração assistida por ultrassom mostrou maior rendimento de pectina frente à extração convencional, possuindo um maior potencial de ser adotada a nível industrial, conferindo assim maior produtividade e menores custos.

A casca de maracujá é um resíduo agroindustrial que pode ser valorizado, pois se identificou uma boa quantidade de pectina que pode ser utilizada por uma ampla gama de indústrias (farmacêuticas, cosméticas, químicas, alimentos entre outras).

Para trabalhos futuros surge a necessidade de uma investigação para se estabelecer as características da pectina produzida em ultrassom, a fim de determinar características químicas, como conteúdo de ácido galacturônico, grau de esterificação e massa molar.

6 Referências

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; LIMA, U.A. Biotecnologia: tópicos de microbiologia industrial. São Paulo: E. Blücher, 1990. v.2.

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A.. Química Nova, 15(4), pg 302, 1992.

BENELLI P. Agregação de valor ao bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração. Florianópolis, 2010.

BERNACCI, L. C. Passifloraceae. In: Wanderley, M. G. L.; Shepherd G. J.; Giulietti, A. M. & Melhem, T. S. (coords.). Flora Fanerogâmica do estado de São Paulo. Vol. 3. FAPESP/RIMA, São Paulo. P.: 247-274, 2003.

BRANDÃO, E.M.; ANDRADE, C.T. Influência de fatores estruturais no processo de gelficação de pectinas de alto grau de metoxilação. Polímeros, v.9, n.3, p. 38-44, 1999.

BUCHANAN, B.; GRUISSEM, W.; JONES, R.L. Biochemistry & Molecular Biology of Plants. Rockville: American Society of Plant Physiologists, 2000.1408 p.

BUCKERIDGE, M.S.; TINÉ, M.A.S. Composição polissacarídica: Estrutura da parede celular e fibra alimentar. In: Lajoto, F.M. et al. Fibra dietética em Iberoamérica: tecnologia y salud: obtencion, caracterización, efecto fisiológico y aplicación em alimentos. São Paulo: Varela, p.43 - 60, 2001.

CANTERI, M. H. G. Caracterização comparativa entre pectinas extraídas do pericarpo de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* Flavicarpa). Curitiba, 2010.

CARPITA, N.C.; GIBEAUT D.M. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. The Plant Journal, v. 3, n. 1, p. 1-30, 1993.

FENNEMA, O.R., Química de alimentos. 4ªed. – Editora Artmed, 2010.

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.

GILCILÉIA, I. D. Efeitos da temperatura de secagem nos teores de compostos cianogênicos totais e fibra alimentar de casca de maracujá [dissertação de mestrado]. Goiânia (GO): Universidade Federal de Goiás; 2011.

GONZÁLEZ-CENTENO M.R., COMAS-SERRA.F, FEMENIA A., ROSSELLÓ C., SIMAL S., Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, Jan 2015, p.506-514, ISSN 1350-4177.

GULFI, M.; ARRIGONI, E.; AMADO, R. In vitro fermentability of pectin fraction rich in hairy regions. Carbohydrate Polymers, v. 67, n. 3, p. 410-416, 2007.

GUMMANDI, S.N.; PANDA, T. Purification and biochemical properties of microbial pectinases – a review. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 987-996, 2003.

HUANG, H., HSU, C., YANG, B. B., WANG, C. Advances in the extraction of natural ingredients by high pressure extraction technology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 33, n. 1, p. 54-62, Set. 2013. ISSN 0924-2244.

ISHIMOTO, F. Y. et al. Aproveitamento Alternativo da Casca do Maracujá-Amarelo (*Passiflora edulis* f. var. *flavicarpa* Deg.) para Produção de Biscoitos. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, V. 9, n. 2, 2007.

JANEIRO, I. D. Investigação do efeito da farinha de casca de *PASSIFLORA EDULIS*. F. *FLAVICARPA DEG.* (maracujá amarelo) em portadores de síndrome metabólica com diabetes mellitus tipo 2, João Pessoa, 2009.

KAUR, G.; KUMAR, S.; SATYANARAYANA, T. Production, characterization and application of a thermostable polygalacturonase of a thermophilic mould *Sporotrichum thermophile* Apinis. *Bioresource Technology*, v. 94, p. 239-243, 2004.

KIM, S.M.; ZAYAS, J.F. Processamento de parâmetro de extração de quimosina por ultra-som; em *J. alimento Sci.* 54:700, 1989.

KIRK, Ohmer. *Enciclopedia of Chemical Technology*, 16, 3ªed., Ed. John Willey & Sons, Inc., New York, vol23, pg 462-490, 1981.

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.

KOBORI, CÍNTIA; JORGE, NEUZA. Caracterização dos óleos algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set./out., 2005.

KULKARNI, S. G.; VIJAYANAND, P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* L.). **Lwt-Food Science and Technology**, v. 43, n. 7, p. 1026-1031, Set. 2010. ISSN 0023-6438.

LEORO, MG. V. Desenvolvimento de cereal matinal extrusado [dissertação de mestrado]. Campinas (SP): Universidade Estadual de Campinas; 2007.

LEVIGNE, S., THOMAS, M., RALET, M. -C., QUEMENER, B., THIBAUT, J. -F. Determination of the degrees of methylation and acetylation of pectins using a C18 column and internal standards. *Food Hydrocolloids*. v. 16, n. 6, p. 547-550, nov. 2002.

LINDLEY, J.; MASONT. J. *Chem. Soc. Rev.*, 16, 275, 1987.

LOUSADA JÚNIOR, 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**, Ceará, v. 37, n. 1, p. 70 -76, 2006.

MASON T.J. et al. Application of Ultrasound. Elsevier Ltd, 2005.

MASON T. J.; LORIMER, J. P. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses Of Ultrasound em Chemistry, Ellis horwood Limited, 228p, 1988.

MARTINS, C.R.; FARIAS, R.M. Produção de alimentos x desperdício: tipos, causas e como reduzir perdas na produção agrícola. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**, v.9, n.1, p.83-93, 2002.

MARTINS, C.B.; GUIMARÃES, A.C.L.; PONTES, M.A.N. Estudo tecnológico e caracterização física, físico-química do maracujá (*Passiflora edulis* F. Flavicarpa) e seus subprodutos. Fortaleza: Centro de Ciências Agrárias, n.4, 23 p, 1985.

MELETTI, L.M.M.; OLIVEIRA, J.C.; RUGGIERO, C. Maracujá. Jaboticabal: FUNEP, 2010. (Série Frutas Nativas, 6.)

MESBAHI, G.; JAMALIAN, J.; FARAHNAKY, A. A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. *Food Hydrocolloids*.v. 19, n. 4, p. 731-738, jul. 2005.

MINJARES-FUENTES, R. et al. Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: A response surface methodology approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 106, p. 179-189, 2014.

MIRANDA, A. A.; CAIXETA, A. C. A.; FLÁVIO, E. F.; PINHO, L. Fibras da farinha da casca do maracujá. *Alim. Nutr. = Braz. J. Food Nutr.*, Araraquara, v. 24, n. 2, p. 225-232, abr./jun. 2013.

MOORTHY, G. J. et al. Response surface optimization of ultrasound assisted extraction of pectin from pomegranate peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.72, p.1323–1328, 2015.

MUNHOZ, C. L. et al. Extração de pectina de goiaba desidratada. *Ciência e Tecnologia Alimentos*, Campinas, 2008.

OLIVEIRA et al. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* F. Flavicarpa) para produção de doce em calda. ***Ciência e Tecnologia de Alimentos***, Campinas, v. 22, n. 3, p.259-262, 2002.

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

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

PRAKASH MARAN J., Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from *Nephelium lappaceum* L. fruit peel using central composite face centered response surface design. ***Arabian Journal of Chemistry***, 2013.

PELIZER, L. H.; PONTIERI, M. H.; MORAES, I. O. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. ***Journal of Technology Management & Innovation***, v. 02, n. 01, p. 118-127, mar. 2007.

PINHEIRO, E., SILVA, I. MDA., GONZAGA, L. V., AMANTE, E.R., TEÓFILO, R.F., FERREIRA, M. MC., AMBONI, R. DMC. Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5561-5566, Set. 2008. ISSN 0960-8524.

PINHEIRO, E. R. Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*): otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SAHARI, M. A.; AKBARIAN, A. M.; HAMED, M. Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin. **Food Chemistry**. v. 83, p. 43-47, 2003.

SANTANA, F. C.; SILVA, J. V.; SANTOS, A. J. A. O.; ALVES, A. R.; WARTHA, E. R. S. A.; MARCELLINI, P. S.; SILVA, M. A. A. P. Desenvolvimento de biscoito rico em fi bras elaborado por substituição parcial da farinha de trigo, por farinha da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) e fécula de mandioca (*Manihot esculenta crantz*). *Alim. Nutr.*, Araraquara, v. 22, n. 3, p 391-399, jul./set, 2011.

SANTI, L. Produção, caracterização e aplicação de preparados pectinolíticos produzidos por *Penicillium oxalicum* utilizando resíduos agroindustriais. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

SANTOS, J.R. Determinação do teor de fibra alimentar em produtos hortofrutícolas. Dissertação de mestrado. Lisboa, 2013.

SANTOS, E. K. R. Avaliação da capacidade de extração de pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) em mesa agitadora e ultrassom associada à ação de ácido cítrico. Trabalho de conclusão de curso, UFPE, Recife, 2015

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.

SEIXAS, F. L., FUKUDA, D. L., TURBIANI, F.RB., GARCIA, P.S., PETKOWICZ, C.L.O., JAGADEVAN, S., GIMENES, M.L. Extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) by microwave-induced heating. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 186-192, Jul. 2014. ISSN 0268-005X; 1873-7137.

SILVA, F. D. Avaliação da qualidade físico-química de pão francês incrementado com farinha de linhaça e farinha de casca de maracujá. Caderno Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável. VOL. 4. No. 1 – Dezembro de 2014. ISSN 2358-2367

SIMIRGIOTIS, M.J. et al. The *Passiflora tripartita* (Banana Passion) fruit: a source of bioactive flavonoid c-glycosides isolated by HSCCC and characterized by HPLC-DAD-ESI/MS/MS. *Molecules*, v.18, n.2, p.1672-1692, 2013.

SHARMA, S.K., LIPTAY, A., MAGUER, M. Molecular characterization, physicochemical and functional properties of tomato fruit pectin. *Food Research International*, v. 30, n. 07, p. 543-547, 1998.

SHKODINA, O.G, ZELTSER, O.A, SELIVANOV, N.Y, IGNATOV, V.V. Enzymic extraction of pectin preparations from pumpkin. *Food Hydrocolloids*, v. 12, p. 313-316, 1998.

SPILLER, S. H. Pectina de goiaba: avaliação de métodos de extração e análise de esterases durante o amadurecimento (solubilização de membranas e eletroforese). p.101, Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

SOUSA, J. R.; FARIAS, M. Y. V.; LEMOS, C. M. G. F.; SILVA, J. A.; SOUZA, M. C. M.; GONÇALVES, L. R. B.; "Avaliação da casca de passiflora edulis como fonte de flavonóides", p. 556-563 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher,2015.

TAO, Y.,WU, D., ZHANG,Q.A., SUN, D.W. Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: Modeling, optimization and stability of extracts during storage. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 706-715, Mar. 2014. ISSN 1350-4177; 1873-2828.

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, p. 47-73, 1997.

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.

URBANO, A. P. A. Microencapsulação de fármacos peptídicos em pectina pelo método de emulsificação/geleificação interna a albumina como fármaco modelo. Coimbra, Portugal, 2004.

VORAGEN, A.G.J. et al. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*, v. 20, p.263, 2009.

XU, Y. et al. Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel. *Journal of Food Engineering*, v.126, p. 72–8, 2014.

WANG, S., CHEN, F., WU, J., WANG, Z., LIAO, X., HU, X. Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*. v. 78, n. 2, p. 693-700, 2007.

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

WYNN, E. et al. Postgraduate Symposium Positive influence of nutritional alkalinity on bone health. *Proc Nutr Soc*, 69(1), 166-73, 2010.

WU, N., FU, K., FU, Y., ZU, Y., CHANG, F., CHEN, Y., LIU, X., KONG, Y., LIU, W., GU, C. Antioxidant Activities of Extracts and Main Components of Pigeonpea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] Leaves. **Molecules** , 14(3), 1032-1043, mar. 2009; doi: 10.3390/molecules14031032

YAPO, B.M.; KOFFI, K.L. Yellow passion fruit rind – a potential source of lowmethoxyl pectin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 2738-2744, 2006