



REAPROVEITAMENTO DA CASCA DO MARACUJÁ AMARELO (*Passiflora edulis flavicarpa*) PARA A EXTRAÇÃO QUÍMICA DA PECTINA COM ALTO GRAU DE ESTERIFICAÇÃO

Bárbara Melotti Arrigoni¹, Flávia Pereira Puget², Vanessa Dal-Bó³, George Simonelli⁴.

1. Mestre Profissional em Tecnologia Ambiental das Faculdades Integradas de Aracruz (barbarafarmaceutica1@gmail.com)
 2. Professora Doutora de Engenharia química das Faculdades Integradas de Aracruz
 3. Graduanda em Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz
 4. Professor de Engenharia química das Faculdades Integradas de Aracruz. Brasil.
- Recebido em: 06/05/2013 – Aprovado em: 17/06/2013 – Publicado em: 01/07/2013**

RESUMO

A pectina é um polissacarídeo estrutural, que contribui com a adesão entre as células e a resistência mecânica da parede celular. Possui a capacidade de formar gel em condições específicas, de acordo com a variação do grau de esterificação, do pH e da presença de sólidos solúveis no fruto. Visando definir as condições ótimas do processo de extração da pectina com alto grau de esterificação, a partir da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*), foi testada a extração química, usando o método de aquecimento direto sob refluxo, com o extrator ácido oxálico/oxalato de amônio, na proporção extrato/ extrator 1:50. Para o estudo do efeito do tempo, temperatura e pH sobre o grau de esterificação de pectina da casca do maracujá amarelo, utilizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), elaborado pelo software *Action*. A condição ótima para a extração química da pectina com alto grau de esterificação (85,5%), foi obtida com pH 2,1, a 84 °C e tempo de extração de aproximadamente 24 minutos. Para a pectina extraída com grau de esterificação superior a 70%, as condições operacionais ótimas foram obtidas em extrações que usaram os pHs entre 1,5 a 2,95. O efeito linear e quadrático do pH influenciaram significativamente no grau de esterificação da pectina extraída, e o modelo matemático obtido com os resultados de regressão indicou que para o aumento do grau de esterificação é necessário um menor pH.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido oxálico, otimização, grau de esterificação, DCCR.

REUSE THE BARK OF PASSION FRUIT (*Passiflora edulis flavicarpa*) FOR CHEMICAL EXTRACTION OF PECTIN WITH A HIGH DEGREE OF ESTERIFICATION.

ABSTRACT

Pectin is a structural polysaccharide, which contributes to the adhesion between the cells and the mechanical strength of the cell wall. It has the ability to form gel under

specific conditions according to the variation of the degree of esterification, pH and the presence of soluble solids in fruit. In order to define the optimum process conditions of extracting pectin with a high degree of esterification, from the bark of yellow passion fruit (*Passiflora edulis flavicarpa*), was tested for chemical extraction, using the method of direct heating under reflux, with the extractor oxalic acid/ ammonium oxalate in the proportion extract/ extractor 1:50. For the study the effect of time, temperature and pH on the degree of esterification of pectin from yellow passion fruit peel, used a central composite rotational design (DCCR), software developed by Action. The optimum condition for the chemical extraction of pectin with a high degree of esterification (85,5%) was obtained with pH 2,1, at 84 °C and extraction time of approximately 24 minutes. For the extracted pectin with degree of esterification above 70%, the optimum operating conditions were obtained by extraction that used pHs between 1,5 and 2,95. The linear and quadratic effects of pH significantly influence the degree of esterification of pectin extracted, and the mathematical model obtained from the regression results showed that for increasing the degree of esterification requires a lower pH.

KEYWORDS: Oxalic acid, optimization, degree of esterification, DCCR.

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta a maior produção mundial do maracujá, sendo a espécie do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) o mais cultivado no país e com maior valor comercial (IBGE, 2010). O fruto é comercializado na forma *in natura* e destinado principalmente à indústria de polpa de frutas por apresentar sabor bastante forte e elevados teores de acidez. Nas agroindústrias, o processamento de frutos provoca o conseqüente acréscimo na produção dos resíduos sólidos.

O manejo do resíduo orgânico é um dos grandes desafios. A alternativa comumente utilizada é o reaproveitamento dos resíduos para a fabricação de outros produtos orgânicos, no sentido de obter técnicas mais eficientes e seguras de dispor os resíduos ao meio ambiente ou torná-los novamente úteis, considerando a viabilidade econômica e social.

Uma alternativa com propósito ambiental e comercial para a diminuição dos resíduos (principalmente das cascas) de algumas frutas, como: laranja, limão, maracujá, cacau, manga, pêsego e maçã, consiste na produção de ingredientes funcionais, como a pectina, usada como aditivo a ser incluso na alimentação humana (KLIEMANN, et al., 2009).

As pectinas, polissacarídeos naturais, são classificadas como fibra dietética localizadas nas paredes das células vegetais e nas lamelas médias das plantas e cujas moléculas sofrem diferentes graus de esterificação (HAMINIUK, et al., 2009). Pectinas com alto grau de esterificação, igual ou superior a 50%, formam gel com o aumento da concentração de sólidos solúveis (superior a 55%) e em meio ácido (pH 2,8 a 3,4) e altas temperaturas, contribuindo para formação de um coloide. As pectinas com baixo grau de esterificação, inferior a 50%, são obtidas em frutos com baixo teor de sólidos solúveis, com pH entre 2,5 a 6,5 e formam gel na presença de íons bivalentes, como o cálcio (PINHEIRO, 2007).

A principal aplicação comercial da pectina com alto grau de esterificação, no setor alimentício é na produção de geleias, alimentos preparados com frutas, concentrado de frutas para bebidas, gomas e produtos lácteos, e na indústria farmacêutica, de higiene e de cosméticos é usada como agente espessante

(MOLLEA et al., 2008).

Para a aplicação comercial da pectina é desejável que o grau de esterificação da molécula apresente valores superiores a 70%, devido à capacidade de gelificação, que garante a rápida formação do gel e é aplicada como agente espessante. A pectina que apresenta grau de esterificação entre 50 a 70%, mesmo que caracterizada com alto grau de esterificação, possui lenta formação do gel e é aplicada como agente estabilizante.

Este trabalho de pesquisa objetivou definir as condições operacionais ótimas, para a extração química da pectina com alto grau de esterificação (superior a 70%), a partir da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*), com o extrator ácido oxálico/ oxalato de amônio, usando o método de aquecimento direto sob refluxo.

MATERIAL E METODOS

Os resíduos da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) foram adquiridos em uma indústria de polpa de frutas, no município de Aracruz-ES, onde os frutos são imersos em água com cloro 10% por 10 minutos e lavados em água corrente por duas vezes. Em seguida os frutos são despulpados e as cascas armazenadas em um galpão externo, de onde foram coletados para a realização dos experimentos.

Inicialmente, as cascas foram selecionadas, de acordo com a coloração (Figura 1), indicando o grau de maturação do fruto. As cascas selecionadas, estavam no estágio maduro do fruto (3). Foram selecionadas aproximadamente 2 kg de casca, que foram lavadas em água corrente para a retirada de restos de polpa e cortadas manualmente, com tamanho de 3 a 5 cm, aproximadamente.



FIGURA 1 – Coloração de acordo com o grau de maturação. (1) Fruto imaturo ou “verde”, (2) Fruto senescente ou “de vez”, (3) Fruto maduro.

As cascas cortadas foram pré-tratadas, mantendo as mesmas por cinco minutos em água sob ebulição. A drenagem da água da amostra foi realizada por filtração simples, e na sequência as cascas foram resfriadas em banho de gelo. A matéria prima obtida foi seca em estufa a 60 °C até peso constante, por um período de 84 horas.

Para a avaliação mais precisa da influência das variáveis no grau de

esterificação da pectina, adotou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), elaborado pelo software *Action*. O planejamento experimental foi escolhido para as três variáveis independentes temperatura, pH e tempo de extração. Para a extração da pectina com alto grau de esterificação do maracujá amarelo, foram avaliados os pHs da solução extratora de 1,5; 2,95 e 4,4, os tempos de extração de 15, 37,5 e 60 min e as temperaturas de 80, 90 e 100 °C. A Tabela 1 demonstra os níveis codificados das variáveis escolhidas, com os valores mínimo (-1,68), médio (0) e máximo (+1,68), e a interpolação linear entre eles para os pontos fatoriais (+1, -1).

TABELA 1 – Níveis das variáveis independentes para a extração da pectina.

VARIÁVEIS	NÍVEIS				
	- α	-1	0	+1	+ α
Tempo (min)	15	24,1	37,5	50,9	60
pH	1,5	2,1	2,95	3,8	4,4
Temperatura (°C)	80	84	90	96	100

* $\alpha = \pm 1,68$, para K= 3 (três variáveis independentes)

Segundo RODRIGUES & IEMMA (2005), o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) fatorial completo 2^3 , resulta em oito extrações nos pontos fatoriais (combinações entre os níveis +1 e -1), além de seis pontos axiais (uma variável no nível $\pm 1,68$ e as outras duas no nível central) e três extrações repetidas no ponto central (nível 0), totalizando os 17 experimentos apresentados na Tabela 2. As extrações foram realizadas em ordem aleatória para minimizar o efeito inexplicável das variações de respostas.

TABELA 2 – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis Reais		
	Tempo (min)	pH	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1	24,1	2,1	84
2	1	-1	-1	50,9	2,1	84
3	-1	1	-1	24,1	3,8	84
4	1	1	-1	50,9	3,8	84
5	-1	-1	1	24,1	2,1	96
6	1	-1	1	50,9	2,1	96
7	-1	1	1	24,1	3,8	96
8	1	1	1	50,9	3,8	96
9	-1,68	0	0	15	2,95	90
10	1,68	0	0	60	2,95	90
11	0	-1,68	0	37,5	1,5	90
12	0	1,68	0	37,5	4,4	90
13	0	0	-1,68	37,5	2,95	80
14	0	0	1,68	37,5	2,95	100
15	0	0	0	37,5	2,95	90
16	0	0	0	37,5	2,95	90
17	0	0	0	37,5	2,95	90

Para a obtenção da pectina com alto grau de esterificação foi utilizado o método de aquecimento direto sob refluxo, mantendo a matéria prima em contato direto com o extrator ácido oxálico/ oxalato de amônio em altas temperaturas.

O processo de extração utilizou a proporção extrato/ extrator de 1:50. Foram acondicionados 6 g de casca seca e 300 mL da solução extratora em um balão de fundo redondo com capacidade de 500 mL, a esse foi acoplado um termômetro, para permitir o controle de temperatura durante a extração, sob banho-maria. Um condensador de Friedrich foi acoplado ao sistema, de forma a manter a quantidade de solvente constante e com a mesma concentração durante o processo.

Para a precipitação da pectina foram adicionados ao extrato 300 mL de etanol 96%, na proporção 1:1 (v/v). Nessa fase, a pectina torna-se um gel visível, localizado na superfície. O sistema foi mantido em repouso por 30 minutos, e a pectina foi separada por filtração simples.

A pectina retida no papel de filtro foi colocada em um béquer com capacidade de 250 mL, onde foram adicionados 100 mL de etanol 96% e mantendo a mistura sob agitação manual por cinco minutos. Após a nova etapa de filtração, foram realizadas duas lavagens da pectina com etanol a 96%, com o volume de 100 mL e 50 mL. A pectina extraída foi seca em estufa a 55 °C por um período de duas horas.

A pectina extraída nos diferentes experimentos foi caracterizada quanto ao grau de esterificação (GE) pelo método de titrimetria de neutralização (PINHEIRO, 2007). Para tal, foi acondicionada 0,2 g de pectina seca em um erlenmeyer com capacidade de 250 mL. A mesma foi umedecida com 2 mL de etanol 96% e solubilizada em 20 mL de água destilada aquecida a 40 °C. A mistura foi submetida à agitação magnética por 10 minutos, até a obtenção de uma solução homogênea.

A solução foi titulada com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M, utilizando três gotas de fenolftaleína a 1% como indicador e o volume obtido foi registrado como titulação inicial (Ti). Adicionou-se à solução 10 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M sob agitação magnética por cinco minutos, a 40 °C. Então, acrescentou-se à amostra 10 mL de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M, para que o excesso do mesmo fosse titulado com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M, e o resultado obtido foi registrado como titulação final (Tf). O grau de esterificação (GE) foi calculado a partir da Equação 1 (PINHERO et al., 2008).

$$GE(\%) = \frac{Tf}{Ti + Tf} \times 100 \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da realização dos experimentos propostos no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), foi determinado o Grau de Esterificação (GE) para cada ensaio. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

TABELA 3 – Valores codificados (X_1 , X_2 e X_3) e reais (Y_1 , Y_2 e Y_3) para a variável estudada no planejamento fatorial e a resposta do grau de esterificação (GE).

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis Reais			Variável dependente
	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3	Grau de esterificação (GE)
1	-1	-1	-1	24,1	2,1	84	85,53
2	1	-1	-1	50,9	2,1	84	84,15
3	-1	1	-1	24,1	3,8	84	58,33
4	1	1	-1	50,9	3,8	84	81,08
5	-1	-1	1	24,1	2,1	96	76,83
6	1	-1	1	50,9	2,1	96	75,00
7	-1	1	1	24,1	3,8	96	72,29
8	1	1	1	50,9	3,8	96	61,11
9	-1,68	0	0	15	2,95	90	82,67
10	1,68	0	0	60	2,95	90	78,57
11	0	-1,68	0	37,5	1,5	90	75,00
12	0	1,68	0	37,5	4,4	90	30,67
13	0	0	-1,68	37,5	2,95	80	76,92
14	0	0	1,68	37,5	2,95	100	75,68
15	0	0	0	37,5	2,95	90	81,16
16	0	0	0	37,5	2,95	90	75,00
17	0	0	0	37,5	2,95	90	81,25

x_1/y_1 : tempo em minutos, x_2/y_2 : pH, x_3/y_3 : temperatura em graus Celsius, GE: Grau de Esterificação em %.

De acordo com os resultados, a extração da pectina da casca do maracujá amarelo, obteve o grau de esterificação de 58% a 85,5%.

Com o objetivo de verificar quais das variáveis (tempo, pH ou temperatura), mais afetam o grau de esterificação foi realizada no software *Action* uma regressão múltipla (Tabela 4).

TABELA 4 – Coeficientes de regressão para o grau de esterificação (%).

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t	p-valor	Estimativas por intervalo	
					Limite Inferior	Limite Superior
Intercepto	78,81	4,14	19,02	1,40E-06	68,67	88,95
Tempo	0,11	1,95	0,06	0,9574	-4,66	4,87
pH	-9,03	1,95	-4,64	0,0036	-13,79	-4,26
Temperatura	-1,9	1,95	-0,98	0,3664	-6,67	2,86
I(Tempo^2)	1,63	2,15	0,76	0,476	-3,62	6,88
(pH^2)	-8,21	2,15	-3,83	0,0087	-13,46	-2,97
I(Temperatura^2)	0,1	2,15	0,05	0,9644	-5,15	5,35
Tempo:pH	1,85	2,54	0,73	0,4949	-4,37	8,07
Tempo:Temperatura	-4,3	2,54	-1,69	0,142	-10,52	1,93
pH:Temperatura	1,48	2,54	0,58	0,5821	-4,74	7,7
Tempo:pH:Temperatura	-4,18	2,54	-1,65	0,151	-10,41	2,04

Com os resultados da regressão é possível obter um modelo matemático para o cálculo do grau de esterificação. No entanto, para fins práticos é desejável que o modelo ajustado seja o mais simples possível, ou seja, que ele tenha o menor número de parâmetros sem perder a qualidade. Para simplificar o modelo, foram excluídos os parâmetros com p-valores maiores que 0,05, que são aqueles que exercem pequena ou nenhuma influência sobre o resultado. Em seguida, os cálculos estatísticos foram refeitos com base apenas nos fatores significativos (Tabela 5). Com isso, obteve-se um modelo com menor número de parâmetros, denominado modelo reparametrizado ou modelo reduzido.

TABELA 5 – Nova regressão dos coeficientes para o grau de esterificação (%).

COEFICIENTES				
Preditor	Estimativa	Desvio Padrão	Estat. T	p-valor
Intercepto	80,5107116	2,368517128	33,9920327	7,4202E-15
pH	-9,02668	1,947008013	-4,6361802	0,00038505
I(pH ²)	-8,607862	1,996239065	-4,3120396	0,00071666

TABELA 6 – ANOVA para a resposta grau de esterificação (%).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p-valor
Regressão	2073,55	2	1036,78	20,04	< 0,001
Resíduos	724,15	14	51,73		
Total	2797,71	16			

% variação explicada (R^2) = 74,11; $F_{\text{tab}} = F_{2;14;0,05} = 3,74$.

Como a porcentagem do coeficiente de regressão (R^2) pelo modelo foi 74,11% e o valor do F_{calc} 5,35 vezes maior que o F_{tab} (Tabela 6), pode-se concluir que o modelo reduzido se ajusta bem aos dados experimentais. A Equação 2 descreve a conversão prevista pelo modelo reparametrizado em função das variáveis codificadas, considerando-se apenas os termos estatisticamente significantes.

$$\text{GRAU DE ESTERIFICAÇÃO (GE)} = 80,51 - 9,03 \text{ pH} - 8,61 \text{ pH}^2 \quad (2)$$

O modelo matemático para o grau de esterificação é válido com 95% de confiança, se as variáveis (tempo, pH e temperatura) estiverem dentro dos intervalos investigados neste trabalho.

Com o modelo matemático estatisticamente significativo plotou-se o gráfico (Figura 2), que expressa como o grau de esterificação (GE) varia com o pH. O efeito linear e quadrático do pH influenciam significativamente no grau de esterificação da pectina extraída com ácido oxálico/oxalato de amônio. Para o pH, o coeficiente do modelo de regressão foi negativo, indicando que o menor pH contribui para o aumento do grau de esterificação da pectina.

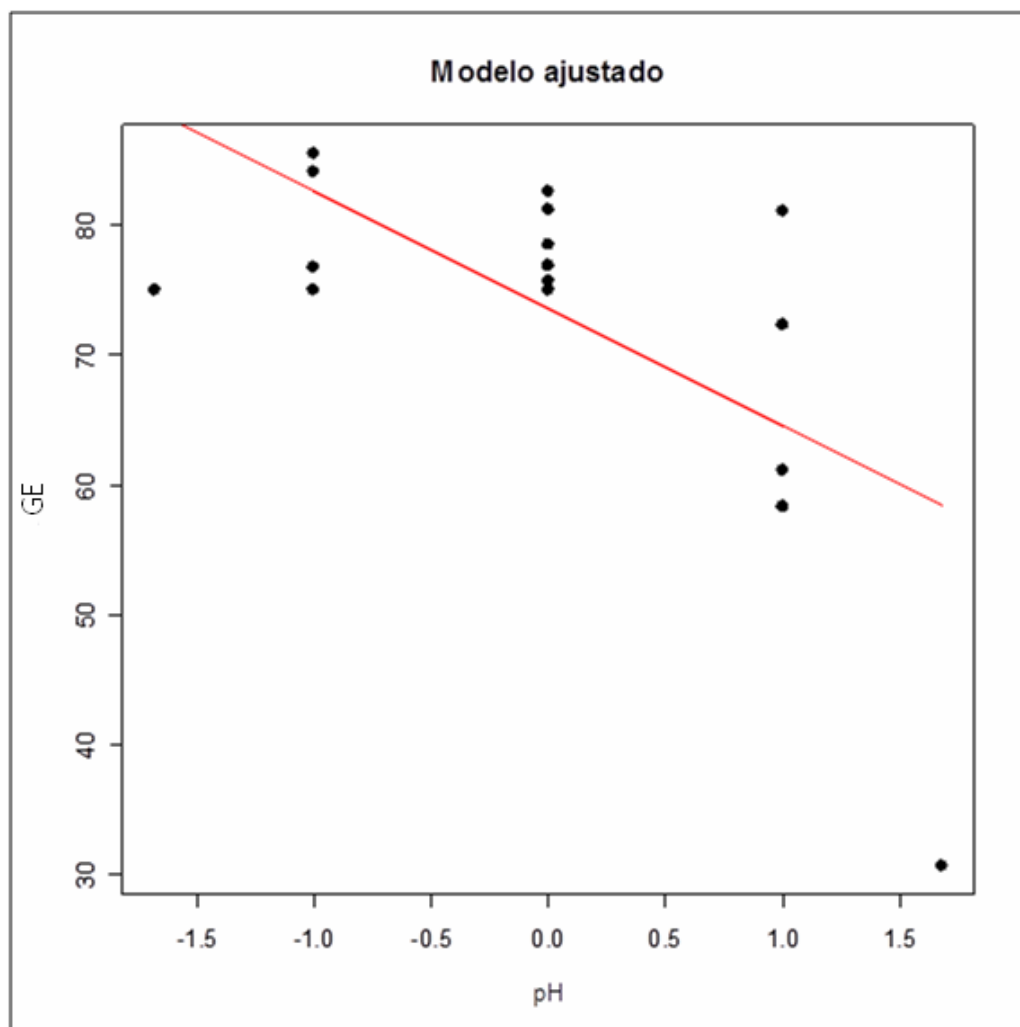


FIGURA 2 – Variação do grau de esterificação x pH.

Na condição otimizada, a pectina extraída com o extrator ácido oxálico/oxalato de amônio, da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*), com grau de esterificação superior a 70%, foi obtida em extrações que usaram os pHs entre 1,5 a 2,95. O maior grau de esterificação da pectina extraída foi 85,5%, com o pH de 2,1, a 83 °C, e tempo de extração aproximadamente de 24 minutos.

A extração da pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*), com o extrator ácido oxálico/oxalato de amônia na condição otimizada, obteve o grau de esterificação de 72,3% a 85,5%. Esse resultado está de acordo com as extrações realizadas também com a casca do maracujá amarelo dos autores KULKAMI & VIJAYANAND (2010), que obtiveram o grau de esterificação de 88,2% e utilizaram o ácido clorídrico como extrator; do autor CANTERI (2010), que apresentou grau de esterificação de 78% e o ácido nítrico como extrator e do autor PINHEIRO (2007), que obteve o grau de esterificação de 78,59% e utilizou como extrator o ácido cítrico. Segundo KLIEMANN (2006), que obteve a pectina com o extrator ácido cítrico e grau de esterificação igual a 45,94%, o baixo grau de esterificação é justificado pelas ligações dos íons bivalentes (Ca^{+2}).

CONCLUSÕES

A pectina extraída com alto grau de esterificação indica potencial utilização da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) na obtenção da pectina, minimizando os resíduos gerados, convertendo-os em matéria-prima para as indústrias de alimentos, químicas e farmacêuticas.

O efeito linear e quadrático do pH influenciam significativamente no grau de esterificação da pectina extraída, indicando que nas condições de estudo para o aumento do grau de esterificação é necessário um menor pH.

Considerando o efeito da temperatura, do pH e do tempo de extração, o ótimo grau de esterificação, superior a 70%, foi obtido em extrações que utilizaram o pH entre 1,5 a 2,95. O maior grau de esterificação (85,5%) foi obtido na condição operacional com o pH 2,1, a 84 °C e tempo de extração de aproximadamente 24 minutos.

REFERÊNCIAS

CANTERI, M. H. G.; SCHEER, A. P.; GINIES, C.; GENEVIEVE, C. M.; RENARD, C.; WOSIA-CKI, G. Importância do tratamento da casca do maracujá para a extração de pectina. **Revista Brasileira de tecnologia Agroindustrial**. v. 04, n. 01, p. 109-121, 2010.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal (PAM), 2010. Disponível em:<<http://www.ibge.gov.br/>> acesso em 20 maio 2011.

KLIEMANN, E. **Extração e caracterização da pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Dissertação (Mestrado em ciências do alimento) – Programa de pós-graduação em Ciências dos alimentos, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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.

MOLLEA, C.; CHIAMPO, F.; CONTI, R. Extraction and characterization of pectins from cocoa husks: A preliminary study. **Food Chemistry**. n. 107, p. 1353-1356, 2008.

PINHEIRO, E. R. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*)**: Otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química. 2007. Dissertação (Mestrado em ciências do alimento) – Programa de pós-graduação em Ciências dos alimentos, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PINHEIRO, E. R.; SILVA, I. M. D. A.; GONZAGA, L. V.; AMANTE, E. R.; TEÓFILO, **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, N.16; p. 2950 2013

R. F.; FERREIRA, M. M. C.; AMBONI, R. D. M. C. Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 5561–5566, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Casa do Pão Editora, 325p., 2005.