

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Renato Teixeira de Araujo Guimarães

OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DA PECTINA E DO ÓLEO DE  
SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DO MARACUJÁ  
(*PASSIFLORA EDULIS SIMS F. FLAVICARPA DEG*)

Maceió

2021

Renato Teixeira de Araujo Guimarães

OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DA PECTINA E DO ÓLEO DE  
SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DO MARACUJÁ  
(*PASSIFLORA EDULIS SIMS F. FLAVICARPA DEG*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Sandra Helena Vieira de Carvalho, D.Sc.

Maceió

2021

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

- G963o Guimarães, Renato Teixeira de Araujo.  
Otimização dos processos de extração da pectina e do óleo de subprodutos da indústria de processamento do maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg /* Renato Teixeira de Araujo Guimarães. – 2021.
- 85 f. : il. color.
- Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2021.
- Bibliografia: f. 81-85.
1. Extração - Otimização. 2. Maracujá. 3. Óleo de maracujá. 4. Pectinas. I. Título.



1 ATA DA 144ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO PROGRAMA DE PÓS-  
2 GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
3

4 Em sessão pública, em ambiente virtual, às 10 horas e 10 minutos do dia primeiro de outubro do ano  
5 de dois mil e vinte e um, foi realizada a defesa da dissertação de mestrado de Renato Teixeira de  
6 Araújo Guimarães tendo como título: “Otimização dos processos de extração da pectina e do óleo  
7 de subprodutos da indústria de processamento do maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa*  
8 *Deg*)”, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA,  
9 na área de concentração “Desenvolvimento e Pesquisa de Processos Regionais” e linha de pesquisa  
10 “Sistemas de Separação, Energia e Meio Ambiente”. A Banca Examinadora foi constituída pelos  
11 seguintes membros: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Helena Vieira de Carvalho (Orientadora – PPGEQ/UFAL),  
12 Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão (Coorientador – PPGEQ/UFAL), Prof. Dr. João Inácio Soletti  
13 (PPGEQ/UFAL), Prof. Dr. Kedes Paulo Pereira (CECA/UFAL) e Prof. Dr. Antônio Martins de  
14 Oliveira Júnior (UFS). O discente realizou a apresentação da dissertação e após arguição da banca, em  
15 reunião confidencial, a Banca Examinadora, com base no Regimento Interno, decidiu por APROVAR  
16 A concessão do título de Mestre está condicionada à entrega dos exemplares da dissertação no prazo  
17 máximo de 60 dias, bem como o cumprimento de todos os requisitos dispostos no Regimento Geral  
18 do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFAL e do Regulamento Geral dos  
19 Programas de Pós-Graduação “*Stricto Sensu*” da UFAL.

20 Nada mais havendo a tratar, o(a) senhor(a) Presidente declarou encerrada a sessão de Defesa, sendo a  
21 presente Ata lavrada e assinada pelos(as) senhores(as) membros da Banca Examinadora e pelo(a)  
22 discente, atestando ciência do que nela consta. Esta Ata de Defesa somente poderá ser utilizada como  
23 comprovante de titulação se apresentada junto à declaração do PPGEQ/UFAL informando que não há  
24 pendências atividades acadêmicas.

Em 01 de outubro de 2021.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Helena Vieira de Carvalho  
(Orientadora – PPGEQ/UFAL),

Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão  
(Coorientador – PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. João Inácio Soletti  
(PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. Kedes Paulo Pereira  
(CECA/UFAL)

Prof. Dr. Antônio Martins de Oliveira Júnior  
(UFS)

Renato Teixeira de Araújo Guimarães  
(Discente)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida que tem me concedido. Por me abençoar a cada momento.

À minha esposa, Clarissa, que não apenas esteve, mas continuamente está ao meu lado, me incentivando, me apoiando em cada decisão, sempre trazendo uma palavra de conforto nas situações difíceis, dizendo: “Vai dar tudo certo!”.

Aos meus pais, Josenaldo e Giselda, que não medem esforços para que eu esteja sempre bem. Por todos os momentos tristes e felizes, e por me ensinarem os valores essenciais para viver em paz, com honestidade e humildade.

Aos meus irmãos, Álvaro e Karoline, que são exemplos de pessoas competentes, a quem eu tenho orgulho de tê-los como irmãos.

Aos professores e colegas de pós-graduação, pelo aprendizado e momentos compartilhados de preocupação e descontração.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Sandra Carvalho, e meu coorientador, Prof. Rodolfo Brandão, pela oportunidade que me deram em desenvolver esse trabalho, pelo direcionamento na condução das atividades.

Ao meu colega, José Harlison, e à empresa Multi Frutas, por concederem as cascas e sementes de maracujá utilizados neste trabalho.

A todos os colegas do LASSOP e do LNA, que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a minha formação profissional.

Obrigado a todos!

## RESUMO

O Brasil é o maior produtor e consumidor mundial de maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*). Esta demanda é destinada em sua maioria ao consumidor interno, principalmente a indústria alimentícia. As sementes e cascas do maracujá representam cerca de 70% do fruto e possuem um grande potencial de utilização comercial. Contudo, são consideradas subprodutos em grande parte dos processos industriais. Este trabalho objetiva a melhoria dos processos de extração do óleo e da pectina de maracujá utilizando solventes (etanol e ácido cítrico). O planejamento composto central e a metodologia de superfície de resposta foram utilizados para avaliação dos rendimentos e do grau de esterificação. No processo de extração do óleo, foram consideradas as variáveis: temperatura de extração, massa de amostra e tempo de extração. Na extração da pectina, foram consideradas as variáveis: temperatura de extração, concentração do ácido cítrico e tempo de extração. O maior rendimento da extração do óleo, em massa, foi de aproximadamente 27 %, considerando: temperatura de extração de 60 °C; massa de amostra de 7,5 g; e tempo de 30 minutos. Os maiores valores do rendimento e do grau de esterificação da pectina, em massa, foram de aproximadamente 15 % e 56 %, respectivamente, nas seguintes condições: temperatura de 85 °C; concentração de 2,5 g/100mL; e, tempo de 30 minutos. O resíduo sólido decorrente da extração da pectina apresentou mudança na composição centesimal, em relação à caracterização inicial da casca, havendo redução da matéria mineral, do nitrogênio total e da proteína bruta. O estudo da cinética de secagem foi realizado para verificar o modelo matemático com melhor ajuste aos dados experimentais da secagem convectiva: Page apresentou melhor ajuste a 55 e 65 °C; e, o modelo logarítmico, a 75 °C. Na secagem das cascas o modelo de Page apresentou melhor ajuste nas três temperaturas aplicadas, de 55, 65 e 75 °C.

**Palavras-chave:** Otimização. Maracujá. Extração. Óleo de maracujá. Pectina.

## ABSTRACT

Brazil is the world's largest producer and consumer of passion fruit (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*). This demand is destined mostly for the domestic consumer, mainly the food industry. The seeds and peel of the passion fruit represent about 70% of the fruit and have a great potential for commercial use. However, they are considered by-products in most industrial processes. This work aims to improve the extraction processes of oil and pectin from passion fruit using solvents (ethanol and citric acid). The central composite design and the response surface methodology were used to evaluate the yields and the esterification degree. In the passion fruit oil extraction process, the following variables were considered: extraction temperature, sample mass and extraction time. In the pectin extraction process, the following variables were considered: extraction temperature, citric acid concentration and extraction time. The highest yield of oil extraction, in mass, was approximately 27%, considering: extraction temperature of 60 °C; sample mass of 7.5 g; and extraction time of 30 minutes. The highest values of the yield and degree of esterification of pectin, by mass, were approximately 15% and 56%, respectively, under the following conditions: temperature of 85 °C; concentration of 2.5 g/100mL; and, time of 30 minutes. The solid residue resulting from the extraction of pectin showed a change in the composition of the centesimal composition, in relation to the initial characterization of the peel, with a reduction of mineral matter, total nitrogen and crude protein. The study of drying kinetics was performed to verify the mathematical model with the best fit to the experimental data of convective drying: Page presented the best fit at 55 and 65 °C, and the logarithmic model, at 75 °C. In the drying of the peels the Page model showed the best fit in the three temperatures applied, 55, 65 and 75 °C.

**Keywords:** Optimization. Passion fruit. Extraction. Passion fruit Oil. Pectin.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1 – Estrutura do ácido <math>\alpha</math>-D-galacturônico (GalA), principal componente da pectina.....</b>	<b>20</b>
<b>Figura 2 – Modelo esquemático do arranjo linear da pectina.....</b>	<b>20</b>
<b>Figura 3 – Comportamento característico do processo de secagem convectiva sob condições externas constantes .....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 4 - Fluxograma geral de execução dos experimentos.....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 5 – Curvas de secagem das sementes de maracujá. ....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 6 – Curvas de taxa de secagem das sementes de maracujá.....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 7 – Curvas de secagem das sementes de maracujá para dados observados e preditos do modelo difusivo nas temperaturas de 55, 65 e 75 °C.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 8 – Curvas da taxa de secagem das sementes de maracujá em relação ao tempo.....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 9 – Relação entre a difusividade efetiva e a temperatura pela Equação de Arrhenius na secagem das sementes .....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 10 - Curvas de secagem do modelo de Lewis ajustado ao processo de secagem das sementes de maracujá .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 11 - Curvas de secagem das cascas de maracujá.....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 12 – Curvas de taxa de secagem da casca de maracujá.....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 13 – Curvas de secagem do modelo matemático melhor ajustado ao processo de secagem das cascas de maracujá .....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 14 – Interação para o rendimento da etapa preliminar de extração do óleo das sementes.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 15 - Diagrama de Pareto de efeitos dos fatores sobre o rendimento de extração do óleo de maracujá.....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 16 - Valores preditos (a) e valores residuais (b) em função dos valores observados referentes ao rendimento de extração do óleo de maracujá .....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 17 - Superfícies de resposta do rendimento de extração do óleo para as variáveis dependentes de Tempo x Temperatura (a), Tempo x Massa (b) e Massa x Temperatura (c).....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 18 - Diagrama de Pareto de efeitos dos fatores sobre o rendimento de extração da pectina.....</b>	<b>69</b>

<b>Figura 19 - Valores preditos (a) e valores residuais (b) em função dos valores observados referentes ao rendimento de extração da pectina .....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 20 - Superfícies de resposta do rendimento de extração da pectina para as variáveis dependentes de Concentração x Tempo (a), Tempo x Temperatura (b) e Concentração x Temperatura (c).....</b>	<b>71</b>
<b>Figura 21 - Diagrama de Pareto de efeitos dos fatores sobre o grau de esterificação da pectina.....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 22 - Valores preditos (a) e valores residuais (b) em função dos valores observados referentes ao grau de esterificação da pectina .....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 23 - Superfícies de resposta do grau de esterificação da pectina para as variáveis dependentes de Concentração x Temperatura (a), Concentração x Tempo (b) e Tempo x Temperatura (c).....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 24 - Perfil dos valores previstos, otimizados e da desejabilidade do rendimento e do grau de esterificação da pectina .....</b>	<b>76</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 – Produção brasileira de maracujá em 2020</b> .....	14
<b>Tabela 2 – Alguns ácidos graxos que ocorrem naturalmente: estrutura, nomenclatura e ponto de fusão</b> .....	18
<b>Tabela 3 – Teores de ácidos graxos do óleo das sementes de maracujá amarelo</b> .....	19
<b>Tabela 4 – Modelos matemáticos aplicados no processo de avaliação da cinética de secagem da casca e sementes de maracujá</b> .....	39
<b>Tabela 5 – Planejamento experimental da extração preliminar das sementes de maracujá</b> .....	40
<b>Tabela 6 – Fatores e níveis do processo de extração do óleo das sementes de maracujá da etapa principal</b> .....	41
<b>Tabela 7 – Matriz de planejamento composto central da etapa principal de extração do óleo das sementes de maracujá</b> .....	41
<b>Tabela 8 – Planejamento experimental da etapa preliminar de extração da pectina das cascas de maracujá</b> .....	43
<b>Tabela 9 – Fatores e níveis da etapa principal de extração da pectina das cascas de maracujá</b> .....	43
<b>Tabela 10 – Matriz de planejamento composto central da etapa principal de extração da pectina da casca de maracujá</b> .....	44
<b>Tabela 11 - Composição químico-bromatológica da casca do maracujá amarelo</b> .....	48
<b>Tabela 12 - Composição químico-bromatológica das sementes do maracujá amarelo</b> ....	49
<b>Tabela 13 – Coeficientes de difusão efetiva para as diferentes temperaturas de secagem das sementes</b> .....	53
<b>Tabela 14 – Valores dos coeficientes de determinação e qui-quadrado dos modelos ajustados às curvas de secagem das sementes de maracujá</b> .....	55
<b>Tabela 15 – Valores das constantes dos modelos matemáticos ajustados à cinética de secagem das sementes de maracujá</b> .....	55
<b>Tabela 16 – Valores dos coeficientes de determinação e qui-quadrado dos modelos ajustados às curvas de secagem das cascas de maracujá</b> .....	58
<b>Tabela 17 – Valores das constantes dos modelos matemáticos ajustados à cinética de secagem das cascas de maracujá</b> .....	59

<b>Tabela 18 – Resultados dos rendimentos de extração do óleo das sementes da etapa preliminar do experimento .....</b>	<b>60</b>
<b>Tabela 19 - Análise de variância para o rendimento de extração do óleo de maracujá na etapa preliminar .....</b>	<b>61</b>
<b>Tabela 20 – Resultados dos rendimentos de extração do óleo das sementes de maracujá da etapa principal do experimento .....</b>	<b>62</b>
<b>Tabela 21 - Análise de variância para o rendimento de extração do óleo de maracujá na etapa principal .....</b>	<b>63</b>
<b>Tabela 22 - Valores otimizados dos fatores e variáveis resposta do experimento de extração do óleo de maracujá .....</b>	<b>66</b>
<b>Tabela 23 - Caracterização do tamanho das partículas da farinha da casca do maracujá .....</b>	<b>66</b>
<b>Tabela 24 – Resultados dos rendimentos de extração da pectina da casca da etapa preliminar do experimento .....</b>	<b>67</b>
<b>Tabela 25 – Resultados do rendimento e do grau de esterificação da pectina extraída baseados no planejamento composto central .....</b>	<b>68</b>
<b>Tabela 26 - Análise de variância para o rendimento de extração da pectina .....</b>	<b>69</b>
<b>Tabela 27 - Análise de variância para o grau de esterificação da pectina .....</b>	<b>73</b>
<b>Tabela 28 - Valores otimizados dos fatores e variáveis resposta do experimento de extração da pectina.....</b>	<b>77</b>
<b>Tabela 29 - Composição químico-bromatológica do resíduo sólido após a extração da pectina da casca do maracujá amarelo.....</b>	<b>77</b>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	11
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	13
2.1	Objetivo principal	13
2.2	Objetivos específicos	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	14
3.1	Composição centesimal do maracujá	15
3.2	Ácidos graxos	17
3.3	Óleo das sementes de maracujá	19
3.4	Pectina	19
3.5	Compostos cianogênicos	21
3.6	Maracujá e seus efeitos na saúde	22
3.7	Secagem	23
3.7.1	Modelo difusivo	25
3.7.2	Modelo de Lewis	26
3.7.3	Modelo de Page	27
3.7.4	Modelo logarítmico	28
3.8	Processos de extração	28
3.8.1	Extração com solvente	29
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	32
4.1	<b>Análises químico-bromatológicas (composição centesimal)</b>	34
4.1.1	Redução do teor de umidade	34
4.1.2	Determinação de matéria seca (sólidos secos) e matéria mineral (cinzas)	34
4.1.3	Determinação do nitrogênio total e proteína bruta	36
4.1.4	Determinação da gordura bruta	36
4.1.5	Determinação do teor de fibras	37

<b>4.2</b>	<b>Estudo da cinética de secagem</b> .....	38
<b>4.3</b>	<b>Extração do óleo das sementes</b> .....	39
4.3.1	Etapa preliminar de extração do óleo .....	39
4.3.2	Etapa principal de extração do óleo .....	40
<b>4.4</b>	<b>Extração da pectina</b> .....	42
4.4.1	Etapa preliminar de extração da pectina .....	43
4.4.2	Etapa principal de extração da pectina.....	43
<b>4.5</b>	<b>Análise da pectina extraída das cascas</b> .....	45
<b>4.6</b>	<b>Otimização das extrações de óleo e pectina de maracujá</b> .....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	47
<b>5.1</b>	<b>Composição químico-bromatológica dos subprodutos de maracujá</b> .....	47
5.1.1	Casca do maracujá.....	47
5.1.2	Sementes do maracujá.....	49
<b>5.2</b>	<b>Estudo da cinética de secagem</b> .....	49
<b>5.3</b>	<b>Extração do óleo das sementes de maracujá</b> .....	60
5.3.1	Efeitos das variáveis sobre o rendimento de extração do óleo de maracujá .....	62
5.3.2	Otimização da extração do óleo de maracujá.....	65
<b>5.4</b>	<b>Extração da pectina da casca de maracujá</b> .....	66
5.4.1	Efeitos das variáveis sobre o rendimento de extração da pectina .....	68
5.4.2	Efeitos das variáveis sobre o grau de esterificação da pectina.....	72
5.4.3	Otimização da extração da pectina de maracujá .....	75
5.4.4	Composição centesimal dos resíduos da extração da pectina .....	77
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	79
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	81

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento na demanda mundial de alimentos impacta diretamente nas condições de produção e processamento de produtos agrícolas, o que torna a busca por uma maior produtividade uma constante na vida de produtores e indústrias. Apesar disso, a disponibilidade e acessibilidade dos alimentos para toda a população é desigual, o que acarreta no consumo inadequado de nutrientes necessários à saúde, principalmente nas localidades mais pobres. De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, o cenário tem se tornado ainda pior devido aos problemas gerados pela pandemia do COVID-19. Em comparação com 2019, os níveis da fome em 2020 aumentaram consideravelmente, com cerca de 118 milhões de pessoas a mais enfrentando a fome em todo o mundo, sendo cerca de 14 milhões a mais na América latina e no Caribe (FAO, 2021). Nesse sentido, é evidente a necessidade da minimização do desperdício de alimentos e reaproveitamento de resíduos ou subprodutos da indústria alimentícia.

Esses subprodutos, no geral, são constituídos de resíduo vegetal como cascas e sementes, que não são aproveitadas no processo industrial principal. Contudo, tais subprodutos normalmente são ricos em nutrientes e outras substâncias benéficas à saúde, e isso favorece sua utilização como “novas” matérias-primas na obtenção de compostos que supram e complementem a alimentação humana e também animal.

Como forma de reaproveitamento e agregação de valor a esses subprodutos, a extração de compostos naturais vem sendo utilizada amplamente. Nos últimos anos, tem sido realizado o desenvolvimento de estudos para avaliação e otimização de métodos para novas demandas de processos, os quais estabeleçam mecanismos e parâmetros adequados na obtenção de produtos com alta qualidade a menores custos de processamento.

O Brasil é um grande produtor agrícola e, como consequência da alta produção, a geração de resíduos torna-se significativa, proporcionando uma elevada oferta de subprodutos para reutilização. Dentre os resíduos agrícolas, o resíduo oriundo do processo produtivo do maracujá merece destaque, pois o país é o maior produtor e consumidor mundial, com as produções das espécies de maracujá amarelo ou azedo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*) e maracujá doce (*Passiflora alata Curtis*), sendo o maracujá amarelo detentor da maior parcela da produção nacional (CERQUEIRA-SILVA et al., 2014).

Dos subprodutos gerados, as sementes se apresentam como grandes fontes de óleo vegetal, constituído dos mais diversos ácidos graxos insaturados como ácido oleico, linoleico e

linolênico (este em menor proporção), que pode ser aproveitado não apenas na alimentação, mas na geração de combustíveis como o biodiesel (LUCARINI et al., 2019). As cascas de frutas são ótimas fontes de fibras, como a pectina, o que justifica o elevado consumo principalmente na alimentação animal, como complemento para balanceamento da ração, servindo também para a alimentação humana no controle glicêmico e funcionamento do sistema digestivo (ZERAIK et al., 2010).

Existem diversos tipos de extração para componentes naturais, dos mais convencionais aos mais sofisticados. A aplicação de cada método está relacionada ao tipo de matéria-prima a ser utilizada, ao produto a ser obtido e à disponibilidade de materiais como equipamentos e itens de consumo necessários à operação e execução da extração. Os métodos convencionais de extração do óleo de sementes, os mais comumente empregados, geralmente utilizam prensas mecânicas ou solventes orgânicos como hexano, etanol e acetona. Já os métodos não convencionais, como os que utilizam fluido supercrítico e subcrítico ou ultrassom, são aplicados quando se deseja obter compostos sensíveis aos métodos convencionais.

A otimização dos processos de extração está relacionada ao alcance da configuração dos fatores (variáveis independentes) que propiciam o melhor resultado possível na faixa avaliada de uma determinada resposta (variável dependente) ou combinação de respostas (otimização multiresposta), como rendimento de extração ou teor de determinado composto.

Os processos de extração utilizando métodos convencionais são os mais acessíveis, pois apresentam menores custos operacionais e de manutenção. Uma das preocupações no uso de solventes orgânicos ou acidificantes é o descarte desses insumos, pois alguns apresentam características tóxicas à saúde e ao ambiente, sendo preferível o uso de substâncias ecologicamente viáveis e biodegradáveis, como o etanol e o ácido cítrico (GANDHI et al., 2003). Sendo assim, é de grande interesse o estudo do aproveitamento de cascas e sementes do maracujá, pois há a possibilidade de agregação de valor desses materiais e suprimento à necessidade da população, com a oferta de alimentos ricos nutricionalmente.

Neste trabalho foram determinadas as condições ótimas de extração sólido-líquido do óleo e da pectina do maracujá, utilizando o etanol e o ácido cítrico, respectivamente. A caracterização químico-bromatológica das sementes e cascas foi realizada para determinar a composição centesimal e o estudo da cinética de secagem foi realizado para obtenção dos modelos matemáticos que melhor se ajustam às curvas de secagem.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo principal**

Otimizar as variáveis dos processos de extração sólido-líquido do óleo e da pectina do resíduo da indústria de processamento do maracujá.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Realizar a caracterização químico-bromatológica da casca e das sementes do maracujá;
- Determinar o coeficiente de difusão efetiva e a energia de ativação das sementes, através da aplicação e ajuste do modelo difusivo aos dados experimentais da secagem convectiva;
- Avaliar o ajuste dos modelos matemáticos de Lewis, Page e logarítmico, aos dados experimentais obtidos na secagem convectiva da casca e sementes;
- Identificar os fatores que influenciam significativamente o rendimento da extração do óleo de maracujá;
- Identificar os fatores que influenciam significativamente o grau de esterificação da pectina extraída da casca de maracujá;
- Realizar a caracterização químico-bromatológica dos resíduos sólidos da casca após o processo de extração da pectina.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O maracujá é um fruto característico de regiões tropicais, sendo encontrados principalmente na América do Sul (DHAWAN; DHAWAN; SHARMA, 2004). Existem cerca de 500 espécies de maracujá, pertencentes ao gênero *Passiflora*, das quais 30 % são nativas do Brasil e da Colômbia. Dentre tais espécies de maracujá, aproximadamente 70 são consideradas comestíveis (SANTANA et al., 2015), apresentando um importante potencial econômico para produção. Apesar da grande variedade de espécies, um pequeno número apresenta valor comercial. No Brasil, apenas duas espécies possuem uma cadeia de suprimentos bem estabelecida, o maracujá amarelo ou azedo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Deg*), e o maracujá doce (*Passiflora alata Curtis*), cuja produção destina-se principalmente para o setor alimentício, além dos setores farmacêuticos e de cosméticos (CERQUEIRA-SILVA et al., 2014). O maracujá amarelo é o mais consumido no Brasil, devido a qualidade do fruto, como tamanho, peso, teor de caroteno, acidez total, resistência a pragas e maior produtividade por hectare. O maracujá doce é consumido exclusivamente como fruta fresca, devido à sua baixa acidez (ZERAIK et al., 2010). Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2021), a quantidade produzida de maracujá no Brasil foi de 690.364 toneladas no ano de 2020, com destaque para a região nordeste, que apresentou 71,2 % de participação na produção, sendo os maiores produtores os estados do Ceará e da Bahia, com 199.725 e 197.160 toneladas produzidas, respectivamente. No estado de Alagoas a produção restringiu-se a 22.218 toneladas nesse mesmo ano. A Tabela 1 apresenta a participação por região da produção de maracujá no Brasil no ano de 2020.

**Tabela 1 – Produção brasileira de maracujá em 2020**

Região fisiográfica	Área Colhida (ha)	Quantidade produzida (t)	Rendimento médio (t/ha)	Participação na produção (%)
Norte	3.487	35.790	10,264	5,18
Nordeste	33.802	491.326	14,535	71,17
Sudeste	4.901	84.273	17,195	12,21
Sul	3.464	65.242	18,834	9,45
Centro-oeste	782	13.733	17,561	1,99
BRASIL	46.436	690.364	14,867	100,00

Fonte: IBGE (2021) – Acessado em 13/09/2021

O maracujá amarelo é formado por pedúnculo, epicarpo ou flavedo (casca mais exterior amarela), mesocarpo ou albedo (parte branca da casca), endocarpo ou polpa e sementes envolvidas por arilos carnosos. A casca (flavedo e albedo) e as sementes são consideradas subprodutos da indústria alimentícia, por não integrarem o processo produtivo de sucos e polpas. São muitas vezes descartadas, indicando que o potencial desses materiais não é explorado em sua integralidade (MAJERSKA; MICHALSKA; FIGIEL, 2019).

A casca do maracujá representa cerca de 60 % do fruto fresco e é considerada uma fonte de fibras. Como forma de aproveitamento, esse subproduto pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de alimentos, por apresentar bom valor nutricional para humanos e animais (ZERAIK et al., 2010).

Nos últimos anos, tem sido constatado que a casca do maracujá possui alto teor de fibras, conforme os estudos realizados por Cazarin et al. (2014), Lima et al. (2016) e Da Silva et al. (2019), que identificaram, respectivamente, o teor de fibra alimentar de 65,22; 60,08 e 56,27 g/100g.

Assim como a casca do maracujá, as sementes são consideradas subprodutos da indústria de alimentos. Representam de 6 a 12 % do peso total do fruto e são consideradas boas fontes de óleo, carboidratos, proteínas e minerais, com cerca de 25,7 % do peso de óleo no farelo seco (FERRARI; COLUSSI; AYUB, 2004), além de serem ricas em fibras alimentares, como lignina e celulose, nutrientes necessários na regulação do trânsito intestinal (ZERAIK et al., 2010). Diversos estudos demonstram que as sementes de maracujá detêm um grande potencial econômico por suas características químicas e nutricionais, podendo ser utilizadas na alimentação humana e animal, em indústrias farmacêuticas e de cosméticos (SANTANA et al., 2015).

### **3.1 Composição centesimal do maracujá**

As características nutricionais dos alimentos são determinadas através de análises bromatológicas (análises de alimentos). Essas análises estabelecem a composição centesimal ou proximal dos alimentos, cujas frações nutricionais são: matéria seca, umidade, matéria mineral ou cinzas, gordura bruta, proteínas, fibras e carboidratos, os quais, somados, compõem aproximadamente sua integralidade nutricional. A determinação da composição centesimal dos alimentos é essencial para o suprimento adequado na alimentação humana ou animal, pois

possibilita o balanceamento dos parâmetros nutricionais na mistura de ingredientes, como por exemplo, na formulação de rações (DETMANN et al., 2012).

A umidade é considerada um dos parâmetros mais importantes em análises de alimentos, pois está relacionada à estabilidade e à qualidade do material, podendo afetar suas condições de estocagem, embalagem e processamento (CECCHI, 2003). É um parâmetro indispensável no monitoramento da secagem do material, visto que influencia o comportamento das curvas de secagem. O teor de umidade pode ser expresso em termos de base úmida ou de base seca, sendo o teor de umidade em base úmida a relação entre a massa de umidade e a massa total da amostra analisada, conforme apresentado na Equação 1, e o teor de umidade em base seca a relação entre a massa de umidade e a matéria seca (ou massa seca) da amostra, mostrado na Equação 2.

$$U_{BU}(\%) = \left( \frac{m_U}{m_T} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$U_{BS}(\%) = \left( \frac{m_U}{MS} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde  $U_{BU}$  é o teor de umidade em base úmida,  $U_{BS}$  é o teor de umidade em base seca,  $m_U$  é a massa da umidade da amostra,  $m_T$  é massa total da amostra e  $MS$  é a matéria seca da amostra.

A matéria seca é fundamental na avaliação dos alimentos, pois indica a fração total de nutrientes, excluindo-se a umidade. As frações centesimais são comumente quantificadas em relação à matéria seca (ou base seca) do alimento. O teor de matéria mineral é necessário para a estimativa indireta dos componentes orgânicos totais.

O teor de lipídeos pode influenciar nas condições de armazenamento dos produtos, pois a gordura tem um comportamento instável, podendo gerar rancidez em alimentos com altos teores desta fração (SILVA; QUEIROZ, 2002).

As proteínas possuem uma quantidade de nitrogênio quase constante, cerca de 16 %. Para determinação da sua fração no alimento, primeiramente, é determinado o teor de nitrogênio da amostra, sendo multiplicado por um fator de conversão para obtenção do teor de proteína bruta (SILVA; QUEIROZ, 2002).

As fibras alimentares têm origem nas paredes celulares dos vegetais e são constituídas de celulose, hemicelulose e lignina. O nível de maturação dos vegetais influencia no seu teor de fibras, onde os produtos mais maduros apresentam maior teor de fibras. As fibras solúveis

promovem o aumento da viscosidade do conteúdo gastrointestinal, o que retarda o esvaziamento e a difusão de nutrientes. As fibras insolúveis favorecem a diminuição do tempo de trânsito intestinal, elevam a massa fecal, tornam a absorção de glicose mais lenta e retardam a digestão do amido. Na alimentação animal, rações com elevado teor de fibras têm baixo valor nutritivo.

Os métodos gravimétricos detergentes e enzimáticos são utilizados para determinação das fibras em alimentos (CECCHI, 2003). Em alimentação animal, a determinação da fração fibrosa corresponde às fibras insolúveis em detergente neutro (FDN) e às fibras insolúveis em detergente ácido (FDA), que estão baseadas na recuperação do resíduo fibroso insolúvel um meio neutro ou ácido. A análise de FDN determina o teor das fibras insolúveis (celulose + hemicelulose + lignina), enquanto a análise de FDA promove a dissolução da hemicelulose, determinando o teor de celulose e lignina. Para a determinação da lignina, o método consiste na degradação da celulose em solução de ácido sulfúrico a 72 % m/m e correção das cinzas, resultando em um resíduo insolúvel, a lignina (SILVA; QUEIROZ, 2002).

Os carboidratos totais são estimados através da diferença entre a matéria seca (considerada 100 quando as frações estão em %; considerada 1000 quando as frações estão em g/kg<sub>BS</sub>) e as frações de proteína bruta, gordura bruta e matéria mineral (SNIFFEN et al., 1992).

As informações da composição bromatológica de diversos alimentos são apresentadas em uma tabela de referência nacional, chamada de Tabela Brasileira de Composição de Alimentos Para Ruminantes ou Tabela de Composição Química e Bromatológica de Alimentos (CQBAL). Essa tabela foi desenvolvida com dados presentes em publicações em universidades brasileiras para auxiliar pesquisadores e produtores no desenvolvimento de atividades relacionadas à alimentação animal, principalmente dos ruminantes (mamíferos herbívoros que possuem vários compartimentos gástricos, como os bovinos, ovinos, caprinos e bubalinos) (VALADARES FILHO et al. 2018).

### **3.2 Ácidos graxos**

As gorduras e óleos utilizados pelos organismos vivos como forma de armazenamento de energia são derivados de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias variando de 4 a 36 carbonos (C<sub>4</sub> a C<sub>36</sub>), podendo ser saturados ou insaturados. O número de átomos de carbono define a cadeia de hidrocarboneto do ácido graxo como cadeia curta (1 a 6 carbonos), cadeia média (7 a 12 carbonos), cadeia longa (13 a 21 carbonos) e cadeia muito

longa (22 ou mais carbonos). Uma nomenclatura simplificada para os ácidos graxos não ramificados especifica o número de carbonos da cadeia e o número de insaturações, tomando como exemplo o ácido palmítico, que apresenta 16 carbonos em sua cadeia e é saturado, sendo abreviado como 16:0; outro exemplo é o ácido oleico, abreviado como 18:1, com 18 carbonos em sua cadeia e uma insaturação.

**Tabela 2 – Alguns ácidos graxos que ocorrem naturalmente: estrutura, nomenclatura e ponto de fusão**

Esqueleto de carbono	Estrutura*	Nome Sistemático**	Nome comum (derivação)	Ponto de Fusão (°C)
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -dodecanoico	Ácido láurico	44,2
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -tetradecanoico	Ácido mirístico	53,9
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -hexadecanoico	Ácido palmítico	63,1
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -octadecanoico	Ácido esteárico	69,6
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -eicosanoico	Ácido araquídico	76,5
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Ácido <i>n</i> -tetracosanoico	Ácido lignocérico	86,0
16:1 ( $\Delta^9$ )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -9-hexadecenoico	Ácido palmitoleico	1 a -0,5
18:1 ( $\Delta^9$ )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -9-octadecenoico	Ácido oleico	13,4
18:2 ( $\Delta^{9,12}$ )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-octadecadienoico	Ácido linoleico	1 a 5
18:3 ( $\Delta^{9,12,15}$ )	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-octadecatrienoico	Ácido $\alpha$ -linolênico	-11,0
20:4 ( $\Delta^{5,8,11,14}$ )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-eicosatetraenoico	Ácido araquidônico	-49,5

\* Todos os ácidos estão apresentados em sua forma não ionizada. Em pH 7, todos os ácidos graxos livres apresentam um carboxilato ionizado. Observe que a numeração dos átomos de carbono começa no carbono do carboxila.

\*\* O prefixo "*n*-" indica estrutura "normal", não ramificada. Por exemplo, "dodecanoico" simplesmente indica 12 átomos de carbono, os quais poderiam estar dispostos em várias formas ramificadas; "*n*-dodecanoico" especifica a forma linear, não ramificada. Para ácidos graxos insaturados, a configuração de cada ligação dupla está indicada; em ácidos graxos biológicos, a configuração é quase sempre *cis*.

FONTE: NELSON; COX (2014)

A Tabela 2 exemplifica alguns ácidos graxos, apresentando suas respectivas estruturas, nomenclaturas e ponto de fusão. É observado que os ácidos graxos saturados apresentam maior ponto de fusão em relação aos ácidos graxos insaturados. Quanto maior a cadeia de carbonos dos ácidos graxos, maior o ponto de fusão, e quanto mais insaturações, menor o ponto de fusão.

A denominação ácidos graxos essenciais refere-se aos ácidos graxos insaturados que exercem funções especiais ao organismo vivo. Esses ácidos não podem ser sintetizados pelo

organismo humano, devendo ser obtidos através da dieta. São classificados em dois tipos: os pertencentes à série dos ácidos  $\omega$ -6, derivado do ácido cis-linoleico (C18:2), e os pertencentes à série dos ácidos  $\omega$ -3, derivado do ácido  $\alpha$ -linolênico (C18:3) (DAS, 2006). Os ácidos graxos essenciais desempenham funções importantes na saúde humana, como auxílio na prevenção de eczema, psoríase, queda de cabelo, funções imunes prejudicadas e disfunções neurológicas; melhora do sistema circulatório, reprodutor e tegumentar; redução do colesterol LDL e auxílio no crescimento e desenvolvimento fetal (O'BRIEN, 2004).

### 3.3 Óleo das sementes de maracujá

O óleo das sementes de maracujá, apresenta em sua composição ácidos graxos essenciais, sendo o ácido linoleico presente em maior quantidade. A Tabela 3 mostra os teores de ácidos graxos presentes no óleo das sementes de maracujá verificados por diferentes autores. É observado que o ácido linoleico (C18:2) apresenta maior teor em relação aos demais, seguido do ácido oleico (C18:1) e do ácido palmítico (C16:0), este saturado. O ácido linolênico (C18:3) está presente em menores quantidades. Dentre as características desse produto, o elevado teor de ácido linoleico indica que o óleo das sementes de maracujá é uma boa fonte de ácidos graxos, podendo trazer benefícios à saúde através de seu consumo.

**Tabela 3 – Teores de ácidos graxos do óleo das sementes de maracujá amarelo**

Ácido Graxo	Ácido mirístico (C14:0)	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido esteárico (C18:0)	Ácido oleico (C18:1)	Ácido linoleico (C18:2)	Ácido linolênico (C18:3)	Autor
	0,08	12,04	tr	18,06	68,79	0,69	<sup>1</sup>
Óleo da semente de maracujá (g/100g <sub>óleo</sub> )	-	8,8±0,3	2,4±0,1	13,7±0,3	73,4±1,3	0,4±0,0	<sup>2</sup>
	-	11,35±0,02	3,01±0,01	15,64±0,04	68,75±0,02	0,56±0,04	<sup>3</sup>
	0,12	11,31	2,89	16,92	66,84	0,83	<sup>4</sup>
	-	10,84	2,64	14,64	69,73	0,13	<sup>5</sup>

Fonte: <sup>1</sup>FERRARI; COLUSSI; AYUB (2004); <sup>2</sup>PIOMBO et al. (2006); <sup>3</sup>SANTANA et al. (2015); <sup>4</sup>SANTOS et al. (2019); <sup>5</sup>SAMICO (2010)

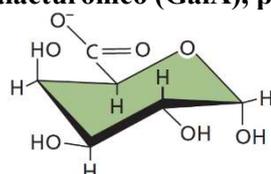
### 3.4 Pectina

A maioria dos carboidratos que se encontram na natureza ocorrem como polissacarídeos, polímeros de média a alta massa molecular ( $M_r > 20.000$ ). Estes são classificados em homopolissacarídeos, quando contêm apenas uma espécie monomérica, e heteropolissacarídeos, quando contêm dois ou mais tipos diferentes, ambos podendo ser ramificados ou não. O amido e o glicogênio, que servem como forma de armazenamento de

combustível, a celulose e a quitina, com funções estruturais, são exemplos de homopolissacarídeos (NELSON; COX, 2014).

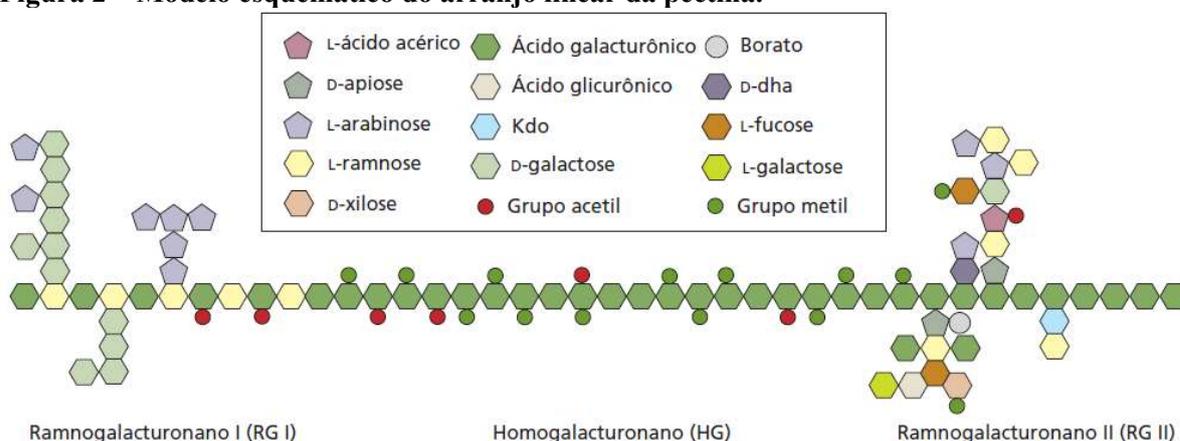
O polímero natural pectina é um heteropolissacarídeo aniônico de cadeia linear, que possui propriedade hidrofílica e formadora de gel, composto principalmente pelo ácido  $\alpha$ -D-galacturônico (GalA) – Figura 1. É encontrado na parede celular e lamela média dos vegetais (camada delgada, encontrada na interface onde as paredes celulares mantêm contato), com a função de regular a adesão intercelular. A Figura 2 apresenta o arranjo linear entre os vários domínios pectícos, evidenciando a elevada proporção do ácido  $\alpha$ -D-galacturônico em relação aos demais componentes. Contudo, a estrutura não é quantitativamente precisa, pois o homogalacturonano deve ser cerca de dez vezes mais abundante e o ramnogalacturonano I (RG I) cerca de duas vezes mais abundante (TAIZ et al., 2017).

**Figura 1 – Estrutura do ácido  $\alpha$ -D-galacturônico (GalA), principal componente da pectina.**



Fonte: TAIZ et al. (2017)

**Figura 2 – Modelo esquemático do arranjo linear da pectina.**



Fonte: TAIZ et al. (2017)

As pectinas comerciais, obtidas através do processo de extração, são qualificadas de acordo com o seu Grau de Esterificação ou Grau de Metilação (*GE*), como pectina de alta metoxilação, quando o *GE* é maior do que 50 %, ou de baixa metoxilação, quando *GE* é menor do que 50 %. Esta é uma das propriedades mais importantes da pectina, pois determina a sua natureza de geleificação, influenciando diretamente na sua aplicação, sendo utilizada amplamente na indústria alimentícia. Pectinas com alta metoxilação são ideais para compotas

e conservas, pois necessitam de alta concentração de açúcar e baixo pH para a formação de gel, enquanto as pectinas com baixa metoxilação são indicadas para produtos com teor de açúcar reduzido ou sem açúcar, como também para produtos lácteos, pois formam gel na presença de íons de cálcio sem necessitar de açúcar (VASCO-CORREA; ZAPATA, 2017).

As principais fontes de pectina são frutas cítricas, maçã e beterraba. No entanto, devido às características dos biopolímeros como a capacidade de formar géis, emulsões, dispersões e filmes, estudos para a obtenção desses a partir de resíduos agroindustriais têm aumentado, podendo a pectina ter suas propriedades potencializadas através da formação de misturas, derivados e compósitos, não apenas para aplicação em alimentos, mas também para produtos farmacêuticos, nutracêuticos, drug delivery, engenharia de tecidos, embalagens e cosméticos (NOREEN et al., 2017).

### 3.5 Compostos cianogênicos

Uma das substâncias mais tóxicas que se conhecem é o ácido cianídrico (HCN), um líquido incolor e muito volátil. Este ácido não se encontra nas células das plantas em estado livre, mas geralmente são combinados com um aldeído ou uma cetona e um ou mais açúcares, sendo esses compostos os denominados glicosídeos cianogênicos, presentes em plantas de diversas famílias, entre elas, a *Passifloraceae*, a qual o maracujá pertence. Esses compostos apresentam-se como substâncias incolores, cristalizadas, estáveis e inócuas, que revelam seu potencial tóxico somente após sua degradação enzimática, na qual é produzido o HCN (AMORIM; MEDEIROS; RIET-CORREA, 2006).

Enquanto a planta está intacta, as enzimas não executam a degradação nos glicosídeos cianogênicos, pois encontram-se em células diferentes desses compostos ou em partes diferentes das células. Quando há uma perturbação mecânica sobre a planta (dilaceração, trituração ou maceração), como por exemplo uma mastigação, as enzimas e os glicosídeos cianogênicos entram em contato, ocorrendo, então a degradação e produção de HCN (CONN, 1969).

O ácido cianídrico, quando ingerido pelo homem, provoca intoxicação através da inibição de diversos complexos enzimáticos, resultando em uma asfixia tissular (impedimento do aproveitamento de oxigênio pelos tecidos), devido à paralisia dos sistemas enzimáticos tissulares (EGEKEZE; OEHME, 1980).

Quando há ingestão de plantas cianogênicas por um animal, o HCN é rapidamente absorvido no tubo digestivo (nos ruminantes, principalmente no rúmen) e, então, para a corrente sanguínea. Apenas uma parte do HCN é eliminado pelos pulmões, enquanto a maior parte é transformada em tiocianetos no fígado, e eliminados na urina. Há intoxicações no animal quando são ingeridos de 2 a 4 mg de HCN por kg de peso vivo, por hora, provocando problemas de falta de oxigenação no organismo. (TOKARNIA; DOBEREINER; PEIXOTO, 2000).

O glicosídeo cianogênico presente no maracujá é a prunasina, o que torna todas as partes do fruto, com exceção das sementes, tóxicas quando ainda não estão maduras, devido à hidrólise do glicosídeo e formação de HCN (SPENCER; SEIGLER, 1983).

### **3.6 Maracujá e seus efeitos na saúde**

Através de estudos recentemente desenvolvidos, tem sido constatado os benefícios da aplicação do maracujá na alimentação. Os efeitos do consumo da casca estão relacionados principalmente à ação anti-hiperglicêmica em animais e humanos (LIMA et al., 2016), além de promover o controle da constipação intestinal e na redução do colesterol sanguíneo (SOUZA; FERREIRA; VIEIRA, 2008). Apresenta também, grande potencial terapêutico, como no tratamento da síndrome metabólica (YAPO; KOFFI, 2006) e na redução da hiperinsulinemia (excesso de insulina no corpo humano) em pacientes com diabetes do tipo 2 (CHANDALIA et al., 2000). O extrato da casca do maracujá tem demonstrado eficiência contra a toxicidade hepática induzida por clorofórmio, asma, dor nas articulações e hipertensão (HOSSEINI et al., 2018).

As sementes de maracujá demonstram forte interesse em ações farmacológicas e nutricionais, principalmente pela presença dos ácidos graxos poli-insaturados  $\omega$ -3 e  $\omega$ -6 (ZERAIK et al., 2010). Estudos têm demonstrado que as sementes de maracujá são ricas em piceatannol, um composto fenólico que apresenta acentuada atividade antioxidante, propriedades quimiopreventivas e anticâncer (BANIK et al., 2020), como também favorece a proteção da pele contra raios ultravioleta B (MARUKI-UCHIDA et al., 2013).

### 3.7 Secagem

A secagem pode ser definida como um processo de remoção de umidade (água e substâncias voláteis) através da transferência de massa e energia devido, geralmente, ao aquecimento do material e/ou convecção do ar. É um método bastante conhecido e empregado, utilizado, além de outros materiais, para desidratação de frutas e vegetais para sua conservação. É aplicada através de métodos e técnicas variadas, como secagem convectiva artificial (sendo esta a mais aplicada para produtos alimentícios) e natural, secagem ao sol, secagem a vácuo, por liofilização, secagem dielétrica (baseada em radiofrequência ou micro-ondas), por radiação infravermelho, secagem com vapor superaquecido, secagem com desidratação osmótica, secagem com CO<sub>2</sub> supercrítico, entre outras (BOURDOUX et al., 2016).

Alimentos com teor de umidade acima de 15 %, base úmida, necessitam de uma secagem inicial do material, para possibilitar o processamento mecânico, homogeneização, conservação das amostras e execução das análises (DETMANN et al., 2012).

A perda de umidade, medida através da pesagem da amostra ao longo do processo de secagem é determinada através da razão de umidade ( $MR$ ), Equação 3.

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (3)$$

Sendo:  $M_0$  a umidade inicial da amostra;  $M_t$  a umidade da amostra no instante  $t$ ; e,  $M_e$  a umidade de equilíbrio.

Os valores de  $MR$  variam de 1 a 0, sendo 1 o valor referente à condição inicial da amostra, com toda a umidade presente no material; e 0 o valor referente à amostra isenta de umidade.

A taxa de secagem ( $DR$ ) determina a velocidade da perda de umidade durante o processo de secagem (umidade / matéria seca x tempo), Equação 4.

$$DR = \frac{M_t - M_{t+\Delta t}}{\Delta t} \quad (4)$$

Sendo:  $\Delta t$  o tempo decorrido entre as leituras.

A cinética de secagem representa a variação característica do teor de umidade do material no decorrer do processo de secagem. É importante para avaliar do teor de umidade dos materiais, do tempo de secagem, do consumo de energia e da qualidade do produto. Uma ilustração típica do comportamento do teor de umidade é representada pela Figura 3, a qual

apresenta 4 períodos distintos na secagem convectiva, sendo constantes os fatores externos como temperatura, umidade e velocidade do ar de secagem.

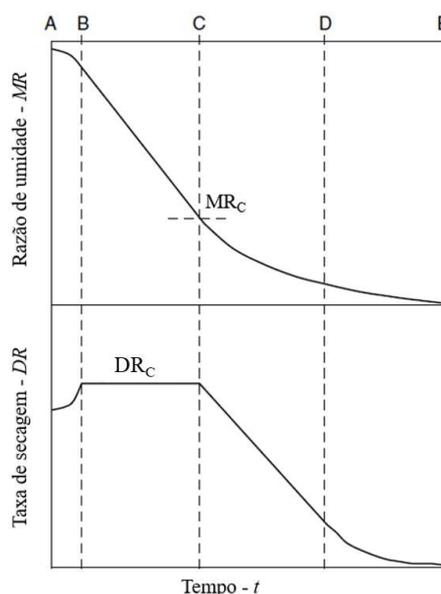
No primeiro período, entre A e B, ocorre o aquecimento do material, enquanto há evaporação superficial. No período entre B e C ocorre a primeira fase de secagem, quando a razão de umidade diminui linearmente em relação ao tempo e a taxa de secagem atinge o seu valor máximo, chamada de taxa de secagem crítica ( $DR_C$ ), e se mantém constante até o alcance do ponto crítico ( $MR_C$ ).

Entretanto, nenhum período de taxa de secagem constante aparece durante a secagem de materiais sólidos higroscópicos ou quando o processo é controlado por transporte de massa interno.

A partir ponto crítico, a razão de umidade se torna uma curva decrescente e a taxa de secagem começa a diminuir, chamado de período de queda da taxa de secagem, correspondente ao estágio entre C e E, o qual é dividido em duas fases.

Na primeira fase, compreendida ente C e D, a superfície do material não está inteiramente úmida, e esta umidade continua a diminuir até alcançar o ponto D, quando a superfície está seca. Na segunda fase, o nível de evaporação recua lentamente em relação à superfície do material e o teor de umidade, assim como a taxa de secagem, atingem assintoticamente o valor de equilíbrio nas condições de temperatura e umidade relativa do ar de secagem (CARRÍN; CRAPISTE, 2009).

**Figura 3 – Comportamento característico do processo de secagem convectiva sob condições externas constantes**



Fonte: CARRÍN; CRAPISTE (2009)

### 3.7.1 Modelo difusivo

Difusão é o processo no qual há o transporte de matéria de uma região de um sistema para outra como consequência dos movimentos moleculares aleatórios. O fluxo de transporte ocorre a partir da região com maior densidade de partículas para a região com menor densidade de partículas, seguindo o princípio da conservação de massa, onde o número de moléculas que entram em determinado volume de controle, subtraindo o número de moléculas que saem desse mesmo volume é igual à taxa de acúmulo. A Equação 5 apresenta o princípio da conservação de massa.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (5)$$

Sendo:  $\partial C/\partial t$  a taxa de variação da concentração de moléculas ao longo do tempo; e,  $\partial J/\partial x$  a taxa de variação do fluxo de moléculas em relação ao deslocamento  $x$ .

A Primeira Lei de Fick da Difusão descreve o fenômeno da quantidade de material transportado em estado estacionário, quando não há variação do perfil de concentração ao longo do tempo, Equação 6.

$$J_A = -D_A \left( \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad (6)$$

Sendo:  $J_A$  o fluxo de partículas da espécie A;  $D_A$  o coeficiente de difusão; e,  $\partial c_A/\partial x$  é o gradiente de concentração em relação à seção transversal  $x$ . O sinal negativo indica que o fluxo de partículas tem direção contrária ao gradiente de concentração, no sentido das concentrações mais altas para as mais baixas. É observado que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração.

A Segunda Lei de Fick descreve o fenômeno da difusão em estado não-estacionário, a qual é apresentada pela Equação 7. Nesta condição ocorre a variação do gradiente de concentração ao longo do tempo, numa determinada posição  $x$ .

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (7)$$

A solução analítica da segunda lei de Fick para uma esfera, apresentada pela Equação 8, geralmente é aplicada como modelo matemático para representar a secagem de sementes e de materiais particulados. Para sua obtenção, foram consideradas as seguintes condições de contorno para o material: teor de umidade inicial uniforme ( $M_0$ ), simetria da forma, sendo o gradiente da umidade na origem de cada coordenada do sistema igual a zero, com  $r$  sendo a

distância do centro à superfície, a difusividade efetiva é constante com o teor de umidade e a resistência à transferência de massa e o encolhimento do material são desprezíveis (CRANK, 1975).

$$MR = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{ef} n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (8)$$

Sendo:  $D_{ef}$  a difusividade efetiva;  $n$  o número de termos da série;  $e$ ,  $r$  é o raio da esfera.

A equação de Arrhenius demonstra a relação entre o coeficiente de difusão efetiva ou difusividade efetiva e a temperatura de secagem, mostrada na Equação 9. A partir dela é possível determinar os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial da equação.

$$D_{ef} = D_0 \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (9)$$

Sendo:  $E_a$  a energia de ativação (kJ/mol);  $D_0$  o fator pré-exponencial (m<sup>2</sup>/s);  $R$  a constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K);  $e$ ,  $T$  é a temperatura do ar de secagem (K) (JU et al., 2020).

A energia de ativação e o fator pré-exponencial são obtidos a partir da linearização da equação de Arrhenius, conforme demonstrado na Equação 10, sendo este um mecanismo puramente matemático.

$$\ln D_{ef} = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

Existe na literatura diversos modelos matemáticos simplificados utilizados para descrever as curvas do processo de secagem. Grande parte desses modelos foi deduzida a partir da lei de Fick da difusão, adequando as equações às características experimentais e aproximações matemáticas. Como a secagem é um processo de perda de umidade, a grande maioria dos modelos apresenta características exponenciais decrescentes. Neste trabalho, além do modelo difusivo, foram aplicados os modelos de Lewis, de Page e logarítmico, que são amplamente utilizados nos processos de secagem de produtos naturais.

### 3.7.2 Modelo de Lewis

No ano de 1921, foi sugerido por Lewis uma função para representação do processo de secagem, gerada a partir da integração da equação da difusão, onde foi considerado para

resolução algumas premissas de aproximação dos processos de transferência de massa no interior do sólido e na evaporação da superfície. Foi admitido que durante o período de queda da taxa de secagem de materiais, a taxa de variação da umidade seria proporcional à diferença instantânea entre o teor de umidade do material e a umidade de equilíbrio (LEWIS, 1921). A equação obtida por Lewis é análoga à segunda lei de Newton de resfriamento, conforme demonstrado na Equação 11.

$$\frac{dM}{dt} = -k(M - M_e) \quad (11)$$

Sendo:  $k$  a constante de secagem do modelo, que pode ser representada através de uma equação de Arrhenius, como função da temperatura de secagem, conforme a Equação 12;  $M$  o teor de umidade; e,  $M_e$  a umidade de equilíbrio (quando o material atinge o menor teor de umidade de acordo com a umidade relativa do ar usado no processo).

$$k = a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right) \quad (12)$$

Integrando a Equação 11, variando a umidade entre a inicial e a atual contida na amostra, obtém-se a equação padrão do modelo de Lewis, apresentada pela Equação 13.

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \exp(-kt) \quad (13)$$

A razão de umidade, representado por  $MR$  é a razão da diferença entre o teor de umidade no tempo  $t$  ( $M_t$ ) e a umidade de equilíbrio e a diferença entre o teor de umidade inicial e a umidade de equilíbrio. Esse modelo é o mais simples utilizado para descrever a curva de secagem, pois contém apenas uma constante, o que torna o seu uso amplamente inserido nos estudos.

### 3.7.3 Modelo de Page

O modelo de Page foi proposto por meio da verificação dos efeitos da temperatura e umidade relativa do ar de secagem e o teor de umidade inicial na taxa de secagem de um determinado material. Conforme apresentado na Equação 14, o modelo de Page possui uma constante  $n$  como expoente do tempo, que varia de acordo com a umidade relativa do ar.

$$MR = \exp(-kt^n) \quad (14)$$

### 3.7.4 Modelo logarítmico

O modelo Logarítmico foi desenvolvido a partir da equação da segunda lei de Fick, considerando o primeiro termo da série e adicionando uma constante empírica de aproximação para os valores residuais da série, conforme a Equação 15.

$$MR = a \cdot \exp(-kt) + c \quad (15)$$

Os modelos matemáticos utilizados no ajuste das curvas de secagem foram analisados por meio de indicadores estatísticos, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o qui-quadrado ( $\chi^2$ ), apresentado pela Equação 16.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2}{N-n} \quad (16)$$

Sendo:  $MR_{\text{exp},i}$  a razão de umidade experimental;  $MR_{\text{pre},i}$  a razão de umidade prevista pelo modelo;  $N - n$ , o grau de liberdade do modelo ( $N$  é o número de observações experimentais e  $n$  é o número de coeficientes do modelo).

Foi desenvolvido um estudo por Da Silva et al. (2019) para avaliar o processo de secagem convectiva da casca de maracujá para produção de farinha. A secagem foi conduzida pela aplicação das temperaturas de 70 e 80 °C, submetendo as amostras à maceração ou não. Os modelos matemáticos de Page, Silva et al., Henderson e Pabis e Logarítmico foram ajustados aos dados experimentais. Para verificar qual modelo apresentou melhor ajuste, foram considerados os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Foi observado que o aumento da temperatura e a maceração do material contribuíram para a redução no tempo de secagem, sendo o aumento da temperatura o fator preponderante para isso. Além disso, foi verificado que o modelo que melhor se ajustou em todas as condições de secagem foi o de Page, apresentando os melhores resultados estatísticos, com  $R^2$  maior que 0,99 e  $\chi^2$  menor que o apresentado pelos demais modelos.

## 3.8 Processos de extração

Existem diversos métodos de extração usados na obtenção de óleos, como por exemplo, extração por solvente, extração líquida pressurizada e extração por fluido subcrítico ou fluido supercrítico. O objetivo do processo e as propriedades físicas do material a ser extraído delimitam o projeto do método de extração e equipamentos adequados à operação. A

qualidade do produto obtido e a eficiência da extração dependem muito das condições de alimentação do sólido antes mesmo da extração (LIADAKIS, 2003). A obtenção de componentes bioativos presentes em vegetais geralmente ocorre através de extrações sólido-líquido, denominada lixiviação, onde o soluto é inserido em um solvente aquoso ou orgânico que tem a função de dissolver o composto que se pretende isolar.

### 3.8.1 Extração com solvente

O método de separação aplicando solvente é considerado o mais comum dentre os métodos de extração, o qual se baseia na diferença de solubilidade de algumas espécies químicas dissolvidas em um sistema de duas fases. A solubilidade é conduzida pela energia livre de solvatação quando as espécies estão dissolvidas numa fase orgânica ou aquosa. Logo, a força motora da extração por solvente é a diferença ou gradiente de potencial químico de uma determinada espécie entre uma fase orgânica e uma fase aquosa (WATARAI, 2008).

O período de contato entre o solvente e o sólido deve ser suficiente para dissolver os componentes desejados e as mudanças na composição se aproximem do equilíbrio. Segundo Fellows (2000) o tempo de extração depende da solubilidade do soluto e de fatores como a temperatura de extração, em que temperaturas mais altas favorecem o aumento tanto da taxa de dissolução do soluto quanto da taxa de difusão do soluto no solvente, e a área superficial dos sólidos exposta ao solvente, onde quanto menor a partícula, maior a taxa de extração.

A extração de potenciais compostos bioativos de subprodutos da indústria alimentícia tem se tornado uma tendência mundial, não apenas pelo reaproveitamento de materiais e diminuição de resíduos no ambiente, mas pela valorização desses resíduos que contêm substâncias benéficas à saúde (BALLESTEROS-VIVAS et al., 2019).

Um dos solventes mais comuns utilizados na extração de óleos de produtos naturais é o n-hexano. Entretanto, esse produto possui desvantagem quanto a sua toxicidade, trazendo riscos ao ambiente durante sua utilização. Solventes alternativos, como o etanol, têm sido usados como forma de substituição aos solventes mais agressivos e danosos ao ambiente. Nesse sentido, foi desenvolvido um estudo por Gandhi et al. (2003) onde foi realizada a extração do óleo de soja com solventes alternativos, entre eles o etanol, e comparados com o n-hexano. Aplicando a extração pelo método de Soxhlet, foi observado que o rendimento da extração com etanol foi apenas 0,71 % menor que a extração com n-hexano, após um período de 6 horas,

indicando que o etanol tem uma eficiência muito próxima ao n-hexano na extração de óleos, sendo uma boa alternativa para substituí-lo.

As condições operacionais implementadas no processo de extração influenciam no rendimento do óleo extraído das sementes, conforme observado por Oliveira, Barros e Gimenes (2013), em que a extração do óleo das sementes de maracujá foi realizada com e sem aplicação de tratamento térmico. No estudo realizado, foram verificados os resultados obtidos entre diferentes técnicas de extração, com a utilização de diferentes solventes, entre eles o etanol. Dentre as técnicas, foi realizada a técnica de extração com agitação em um *shaker*. Um planejamento fatorial completo foi empregado, considerando como variáveis o tipo de solvente, o tempo de extração e a razão semente/solvente, mantendo constante a temperatura (40 °C) e a velocidade de agitação (40 rpm). Com os dados obtidos, foi verificado que nas extrações com amostras submetidas à tratamento térmico, houve rendimento médio 17,5 vezes maior que nas extrações com amostras sem tratamento. Essa diferença de rendimentos, creditada ao tratamento térmico aplicado, foi devido à expansão e quebra das estruturas celulares que compõem as sementes de maracujá, aumentando sua permeabilidade, estabelecendo novos equilíbrios termodinâmicos que favoreceram a maior dissolução do soluto no solvente, proporcionando maior rendimento de extração.

O método convencional de extração da pectina consiste em duas etapas de execução, onde na primeira ocorre a dissolução da pectina em solvente ácido e na segunda ocorre a precipitação etílica. Os ácidos são os agentes de extração que possibilitam a maior remoção de pectina insolúvel ligada à matriz células do vegetal (SANDARANI, 2017).

Em estudos relacionados à avaliação do processo de extração da pectina é comum a utilização de substâncias acidificantes como o ácido nítrico (GUTÖHRLEIN; DRUSCH; SCHALOW, 2020), ácido clorídrico (MOURA et al., 2020) e ácido sulfúrico (LI et al., 2019). Entretanto, como forma de minimizar a utilização de substâncias que proporcionem certo nível de toxicidade ao consumidor e ao meio ambiente, neste trabalho foi utilizado como solução extratora o ácido cítrico, uma substância ecologicamente viável e biodegradável, largamente presente em produtos naturais (SANTOS et al., 2020).

Em estudo realizado por Santos et al. (2020), foi realizada a extração da pectina da farinha da casca de maracujá, utilizando ácido cítrico como solvente. Foi usado o planejamento composto central e a metodologia de superfície de resposta para obtenção do melhor rendimento de extração, tendo como variáveis independentes a concentração de ácido cítrico (0,01 e 0,50

mol/L), o tempo de extração (30 e 60 minutos) e a temperatura de extração (67 e 80 °C). Os parâmetros do ponto central foram (0,255 mol/L, 45 min e 74 °C), com 4 repetições nesse ponto. A massa da amostra (1,0 g) e o volume da solução de ácido cítrico (50 mL) foram constantes para todos os 19 experimentos gerados pelo planejamento composto central. Os rendimentos obtidos variaram entre 42 e 51 %, sendo utilizada a configuração de 30 minutos, 0,5 mol/L e 67 °C para o rendimento de maior valor. Na avaliação estatística, foi observado que a interação entre concentração e tempo e o termo quadrático do tempo foram significativos, com  $F > 1$  e  $p < 0,05$ . Essas variáveis apresentaram efeitos negativos, com a resposta decrescendo a medida que os valores das variáveis aumentavam. O grau de esterificação observado nesta parametrização de extração foi de  $94 \pm 2$  %, determinado através do método de titulação. Foi concluído que para se obter um alto rendimento da extração de pectina da farinha da casca de maracujá, não é recomendado o uso de longos tempos de extração ou elevadas concentrações da solução ácida, além de ser possível obter uma pectina com alto grau de esterificação utilizando um solvente ecologicamente viável por um tempo curto de extração.

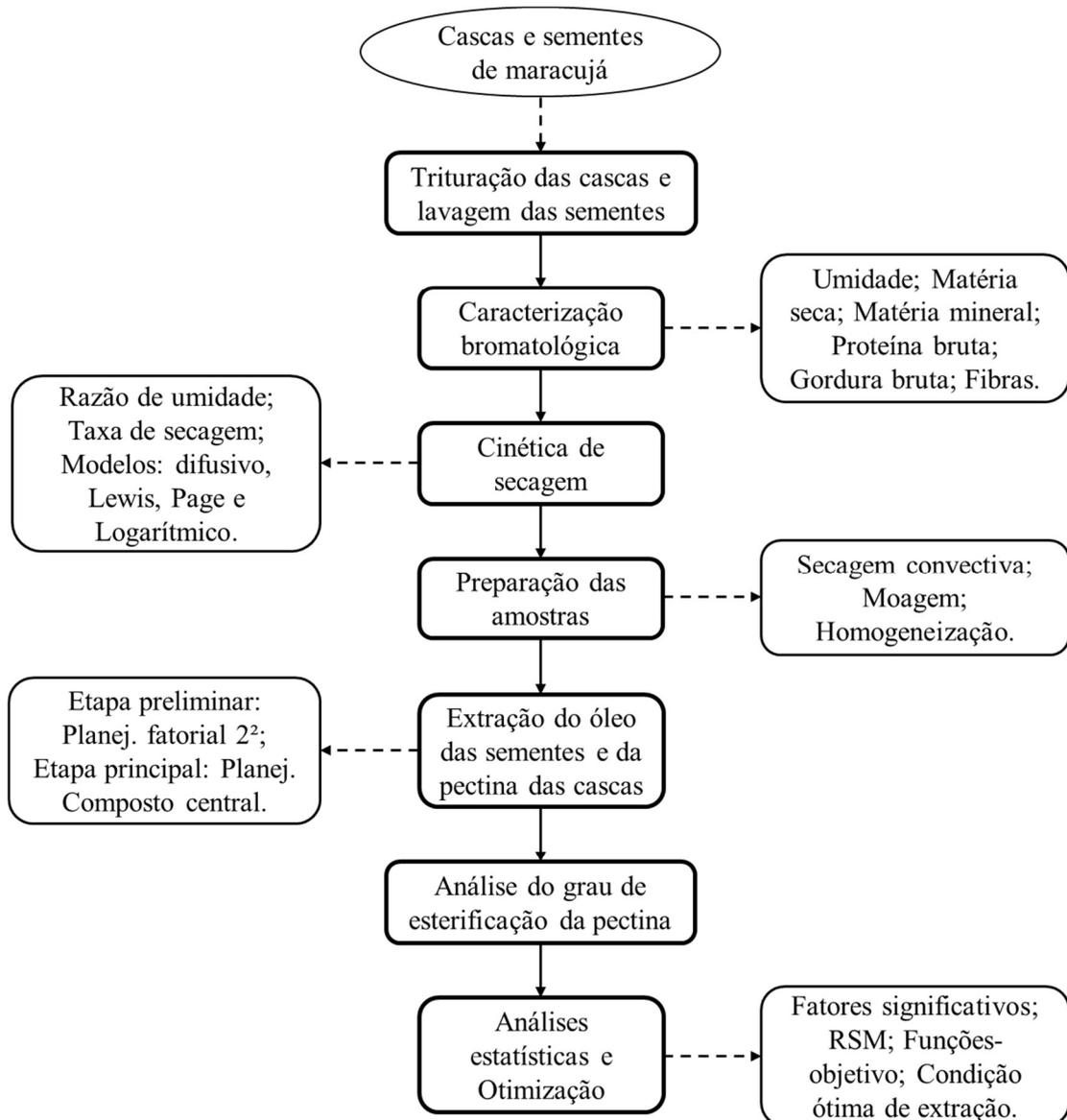
Em outro estudo, desenvolvido por Kliemann et al. (2009), foi realizada a otimização do processo de extração da pectina de cascas de maracujá para obtenção do maior rendimento nas condições aplicadas. As cascas foram submetidas a secagem convectiva a 55 °C e a processamento em moinho com peneira a 25 mm de diâmetro. A extração foi realizada utilizando o ácido cítrico como solvente, sendo as variáveis independentes a temperatura de extração (45, 65 e 90 °C), o tempo (10, 45 e 90 min) e o pH da solução (1,2, 1,9 e 2,6), aplicando um planejamento composto central e a metodologia de superfície de resposta para execução e análise dos dados. A partir dos resultados obtidos, foi observado que o coeficiente linear para o pH e os coeficientes linear e quadrático para temperatura e tempo de extração influenciaram significativamente a extração de pectina. Foi concluído que para uma temperatura próxima de 90 °C, com o pH de aproximadamente 1,2 e o tempo de extração com cerca de 10 minutos, um maior rendimento na extração de pectina foi alcançado.

#### 4 METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processo (LASSOP) e no Laboratório de Nutrição Animal (LNA) da Universidade Federal de Alagoas.

A Figura 4 descreve o fluxograma com a visão geral referente à execução dos experimentos desta pesquisa.

**Figura 4 - Fluxograma geral de execução dos experimentos**



Fonte: AUTOR (2021)

A metodologia consistiu inicialmente na determinação da composição centesimal da casca e das sementes de maracujá, através de análises químico-bromatológicas, com a utilização de procedimentos específicos. Na sequência, foi realizado o estudo da cinética de secagem dos subprodutos, aplicando três diferentes temperaturas de secagem. Os processos de extração foram divididos em duas etapas: preliminar e principal, as quais foram realizadas conforme o planejamento experimental determinado.

Na etapa preliminar de extração foi utilizado um planejamento fatorial completo de dois níveis ( $2^2$ ). Na extração do óleo, esta etapa foi aplicada para determinar os valores da temperatura de secagem e da concentração da solução de etanol que favorecessem o maior rendimento de extração. Na extração da pectina, a temperatura de secagem e a massa de amostra foram avaliadas.

Na etapa principal de extração do óleo e da pectina, um planejamento composto central foi aplicado. A temperatura de extração, a massa de amostra e o tempo de extração foram as variáveis independentes utilizadas na extração do óleo. A temperatura de extração, a concentração da solução de ácido cítrico e o tempo de extração foram as variáveis independentes utilizadas na extração da pectina.

A partir dos resultados verificados nos ensaios desses planejamentos, foram obtidas as funções-objetivo de ambas as extrações.

A otimização consistiu na maximização das variáveis dependentes das funções-objetivo, sendo elas: o rendimento de extração do óleo e da pectina e o grau de esterificação da pectina.

As restrições dos valores de temperatura e tempo de extração e concentrações das soluções de etanol e de ácido cítrico, foram aplicadas em torno da região ótima através da verificação das superfícies de resposta dos processos de extração.

Os subprodutos do maracujá foram adquiridos da indústria alimentícia Multi Frutas, fabricante de polpa de frutas, situada no município de Anadia, no estado de Alagoas. As cascas foram congeladas a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto as sementes foram submetidas à retirada do endocarpo excedente do processo industrial, com auxílio de um multiprocessador e água corrente, e congeladas a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ambos para utilização posterior no desenvolvimento das atividades.

As cascas e sementes utilizadas nos experimentos foram previamente refrigeradas a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 horas para, então, serem executadas as atividades.

#### 4.1 Análises químico-bromatológicas (composição centesimal)

Para a determinação da composição centesimal das cascas e sementes de maracujá, foram realizados os seguintes ensaios: redução do teor de umidade; determinação da matéria seca (teor de sólidos secos) e matéria mineral (teor de cinzas); determinação do nitrogênio total e proteína bruta; determinação da gordura bruta; fibras, através das determinações de fibra em detergente neutro; fibra em detergente ácido e lignina; e, carboidratos totais. Os procedimentos utilizados nas análises estão de acordo com as metodologias do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Animal - INCT-CA (DETMANN et al., 2012). Essas análises são de fundamental importância na avaliação nutricional do alimento, possibilitando o balanceamento adequado nas dietas.

##### 4.1.1 Redução do teor de umidade

A secagem das cascas e sementes foi realizada em uma estufa de circulação forçada e renovação de ar, da marca LimaTec, modelo LT 100 CR. As cascas foram previamente moídas em processador, da marca Philco, modelo PH900P Turbo, enquanto as sementes não foram submetidas a tal processo.

Uma amostra de 300 g de cada material (matéria natural - *MN*), obtida com auxílio de uma balança semianalítica (resolução de 0,001 g, marca BEL Engineering, modelo Mark 500), foi seca em estufa a 55 °C por 48 a 72 horas até massa constante. Essa massa foi denominada “amostra seca ao ar” (*ASA*).

O teor de amostra seca ao ar (*%ASA*) em relação à matéria natural (*MN*) foi determinado através da Equação 17.

$$\%ASA = \frac{ASA}{MN} \times 100 \quad (17)$$

A *ASA* foi submetida ao processo de moagem em moinho de facas, com peneira de 1 mm de diâmetro, marca Tecnal. Esta amostra foi homogeneizada e utilizada nas determinações das frações centesimais.

##### 4.1.2 Determinação de matéria seca (sólidos secos) e matéria mineral (cinzas)

O processo de determinação da matéria seca (*MS*) tem por objetivo a remoção do teor de umidade residual da amostra proveniente do processo de secagem inicial. Para isso, as

amostras devem ser submetidas à temperatura de 105°C em estufa isenta de circulação de ar, à pressão atmosférica, o que possibilita a remoção da umidade em quase toda a sua totalidade, sendo esse o método mais usual de secagem definitiva.

As amostras foram inseridas em cadinhos de porcelana, na quantidade de 1,5 g, utilizando balança analítica, com resolução de 0,0001 g, da marca Shimadzu, modelo ATX224, inseridas em estufa a 105 °C e mantidas por um período de 24 horas até peso constante. Em seguida, foram retiradas, esfriadas em dessecador e obtidas suas massas, denominadas “amostra seca em estufa” (*ASE*). A Equação 18 foi utilizada para determinar o teor de *ASE* em relação à amostra seca ao ar (*ASA*). Esse é o teor de sólidos secos considerado na Engenharia Química.

$$\%ASE = \frac{ASE}{ASA} \times 100 \quad (18)$$

Sendo: *%ASE* o percentual de amostra seca em estufa em relação à *ASA*.

O teor de matéria seca considera os resultados do percentual de amostra seca ao ar e o percentual de amostra seca em estufa, Equação 19.

$$\%MS = \frac{\%ASA \times \%ASE}{100} \quad (19)$$

Sendo: *%MS* a porcentagem de matéria seca presente na amostra. Este resultado é fundamental, pois serve de referência para as demais análises químico-bromatológicas.

A matéria mineral (*MM*) ou teor de cinzas, foi determinado através da aplicação do processo de calcinação, no qual ocorreu a combustão e conversão da matéria orgânica contida na amostra em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub>.

As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana, na quantidade de 1,5 g, e inseridas em um forno mufla microprocessado, marca Magnus, modelo 1200 °C, sendo mantidas a 600 °C por 4 horas. O teor de matéria mineral foi determinado em relação à matéria seca, Equação 20.

$$\%MM_{MS} = \frac{m_{MM} \times 10^4}{ASA \times \%ASE} \quad (20)$$

Sendo: *%MM<sub>MS</sub>* a porcentagem de matéria mineral em relação à matéria seca da amostra; e, *m<sub>MM</sub>* é a massa de matéria mineral da amostra.

#### 4.1.3 Determinação do nitrogênio total e proteína bruta

Tal método de Kjeldahl foi dividido nas etapas de digestão, destilação e titulação. A matéria orgânica da amostra foi decomposta com auxílio de um ácido forte (ácido sulfúrico) sob aquecimento, e o nitrogênio presente foi convertido em sulfato de amônia.

Na etapa de destilação, foi adicionada uma solução concentrada (10 N) de hidróxido de sódio, e sob aquecimento, ocorreu a liberação da amônia em solução de ácido bórico, formando borato ácido de amônia, que constitui uma forma quantificável do nitrogênio. A solução de borato ácido de amônia foi titulada com solução de ácido clorídrico, obtendo-se o teor de nitrogênio total através da Equação 21.

$$\%N_{MS} = \frac{(V-B) \times N_e \times f \times 14 \times 10^4}{ASA \times \%ASE} \quad (21)$$

Sendo:  $\%N_{MS}$  a porcentagem de nitrogênio total em relação à matéria seca da amostra;  $V$  é o volume consumido da solução de HCl;  $B$  é o volume consumido da solução de HCl para o branco;  $N_e$  é a normalidade esperada da solução de HCl;  $f$  é o fator de correção da normalidade da solução de HCl e 14 é referente ao equivalente-grama do nitrogênio.

O resultado obtido de nitrogênio total foi multiplicado por um fator empírico de 6,25 para a determinação da proteína bruta. Esse fator representa a proporção da quantidade de nitrogênio presente nas diferentes proteínas, que é de aproximadamente 16 % (DETMANN et al., 2012).

As análises para determinação de nitrogênio total e proteína bruta foram realizadas conforme o método de Kjeldahl. Para tal, foi utilizado um bloco digestor, da marca Tecnal, modelo 040/25, e um destilador de nitrogênio, da marca Tecnal, modelo TE-0363.

#### 4.1.4 Determinação da gordura bruta

A determinação do teor de gordura bruta nos alimentos demonstra grande interesse, pois constitui a fração de maior energia nos alimentos. Esta fração fornece cerca de 2,25 vezes mais energia do que os carboidratos (SILVA; QUEIROZ, 2002).

Foi realizado o procedimento de extração da gordura do material pelo uso de um solvente orgânico, o qual é amplamente empregado através de aparelho do tipo Soxhlet. O método consiste na evaporação e condensação do solvente orgânico (n-hexano), que entra em

contato com a amostra disposta num cartucho de papel de filtro através de difusão, possibilitando a solubilização de componentes presentes na amostra, durante o período de 4 horas. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 55°C para evaporação do solvente.

O teor de gordura bruta (%*GB*) em relação à matéria seca da amostra foi determinado através da Equação 22.

$$\%GB = \frac{m_{GB} \times 10^4}{ASA \times \%ASE} \quad (22)$$

Sendo: %*GB*<sub>MS</sub> a percentagem de gordura bruta presente na amostra em relação à matéria seca; e, *m*<sub>*GB*</sub> é a massa de gordura bruta da amostra.

#### 4.1.5 Determinação do teor de fibras

O teor de fibras das amostras foi verificado através da determinação de fibra em detergente neutro (*FDN*) e fibra em detergente ácido (*FDA*), segundo o método de Van Soest e Robertson (1985). Foi utilizado um analisador de fibras (marca Tecnal, modelo TE-149) para desenvolvimento da análise.

O procedimento consistiu na extração do resíduo fibroso insolúvel em solução de detergente aniônico (lauril sulfato de sódio) na determinação de *FDN* e na extração em solução de detergente catiônico (brometo de cetil trimetilamônio) na determinação de *FDA*. A Equação 23 é utilizada em ambas as determinações, e descreve o teor de fibra em relação à matéria seca.

$$\%(FDN \text{ ou } FDA)_{MS} = \frac{m_{FDN \text{ ou } FDA} \times 10^4}{ASA \times \%ASE} \quad (23)$$

Sendo: %(*FDN* ou *FDA*)<sub>MS</sub> o teor da fração fibrosa de *FDN* ou *FDA* em relação à matéria seca da amostra e *m*<sub>*FDN* ou *FDA*</sub> a massa da fração da amostra.

O procedimento aplicado na determinação da lignina foi realizado conforme o método da lignina de Klason, cuja amostra foi submetida ao tratamento com solução de ácido sulfúrico a 72% (m/m) e posterior calcinação.

A Equação 24 apresenta o teor de lignina na matéria seca, o qual considera o teor de cinzas da amostra.

$$\%lig_{MS} = \frac{(m_{RT} - m_{RM}) \times 10^4}{ASA \times \%ASE} \quad (24)$$

Sendo:  $\%lig_{MS}$  o teor de lignina em relação à matéria seca da amostra;  $m_{RT}$  a massa do resíduo total após o tratamento com ácido sulfúrico e  $m_{RM}$  é a massa do resíduo mineral após a calcinação da amostra.

O teor de carboidratos ( $CHO$ ) foi determinado através da subtração das frações de proteína bruta, gordura bruta e cinzas, conforme a Equação 25.

$$CHO_{MS} = 100 - (PB_{MS} + EE_{MS} + MM_{MS}) \quad (25)$$

## 4.2 Estudo da cinética de secagem

As amostras foram submetidas a três diferentes temperaturas de secagem (55, 65 e 75 °C), a qual foi realizada em estufa com circulação e renovação de ar, da marca LimaTec, modelo LT 100 CR, com velocidade do ar de 2,5 m/s. Na secagem das sementes, foram utilizados 160 g de amostra, e na secagem das cascas, utilizados 200g. Os materiais foram dispostos homogeneamente em bandeja de aço inoxidável microperfurada de 20 x 25 cm, formando uma camada delgada, possibilitando a secagem de maneira uniforme.

Ao longo do processo de secagem, foi verificada a massa da amostra em intervalos de tempo preestabelecidos para a geração da curva de decaimento da umidade: nos primeiros 30 minutos, as leituras foram realizadas em intervalos de 5 minutos; nos 30 minutos seguintes, em intervalos de 10 minutos; nos 60 minutos seguintes, em intervalos de 20 minutos; e, após isso, foram realizadas em intervalos de 30 minutos.

As leituras foram encerradas ao se observar a massa constante da amostra, indicando que a umidade de equilíbrio foi atingida.

O coeficiente de difusão efetiva ( $D_{ef}$ ) foi determinado através de regressão não linear pelo método de Gauss-Newton, com a aplicação da solução analítica da segunda lei de Fick da difusão para um perfil esférico, apresentada pela Equação 8. Esta equação reflete uma aproximação ao material utilizado, visto que as sementes não possuem um perfil perfeitamente esférico.

$$MR = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{ef} n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (8)$$

A energia de ativação ( $E_a$ ) dos materiais foi obtida a partir da linearização da Equação 10 para as três diferentes temperaturas de secagem. O coeficiente linear da reta gerada pelos

três pontos é representado pelo fator pré-exponencial ( $D_0$ ) e, o coeficiente angular é representado pela relação  $E_a/R$ , sendo  $R$  a constante dos gases ideais.

$$\ln D_{ef} = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

A partir dos resultados obtidos na secagem das amostras, foram utilizados os modelos matemáticos simplificados, apresentados na Tabela 4, para representação do processo realizado. A análise dos ajustes dos modelos aplicados foi realizada através da verificação do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do qui-quadrado ( $\chi^2$ ).

**Tabela 4 – Modelos matemáticos aplicados no processo de avaliação da cinética de secagem da casca e sementes de maracujá**

<b>Modelo</b>	<b>Equação</b>	
Lewis	$MR = \exp(-k*t)$	(13)
Page	$MR = \exp(-k*t^n)$	(14)
Logarítmico	$MR = a*\exp(-k*t) + c$	(15)

Sendo:  $MR$  a razão de umidade (adimensional);  $k$  a constante de taxa de secagem;  $t$  o tempo;  $e$ ,  $a$ ,  $c$  e  $n$  são os parâmetros dos modelos

Fonte: LEWIS (1921), PAGE (1949), YAGCIOGLU; DEGIRMENCIOGLU; CAGATAY (1999)

### 4.3 Extração do óleo das sementes

A extração do óleo das sementes de maracujá foi realizada através da solubilização dos componentes em 300 mL de etanol. Com o intuito de reduzir o número de ensaios no experimento, a extração foi conduzida em duas etapas: preliminar e principal.

#### 4.3.1 Etapa preliminar de extração do óleo

Nesta etapa, a extração foi realizada através da aplicação do método de Soxhlet. Foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo com dois fatores (fatorial  $2^2$ ), sendo a temperatura de secagem e a concentração de etanol, as variáveis independentes, Tabela 5; e o rendimento de extração, a variável resposta. Nesta etapa, foi obtido um rendimento de referência que possibilitou a comparação com o processo de extração da etapa principal. Esse experimento foi realizado com uma réplica em cada ensaio, cuja ordem de execução foi conduzida de maneira aleatória.

**Tabela 5 – Planejamento experimental da extração preliminar das sementes de maracujá**

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração (% v/v)
1	-1 (55)	-1 (49,85)
2	+1 (75)	-1 (49,85)
3	-1 (55)	+1 (99,70)
4	+1 (75)	+1 (99,70)

Fonte: AUTOR (2021)

As amostras foram submetidas a duas diferentes temperaturas de secagem (55 e 75 °C) e duas diferentes concentrações de etanol (49,85 e 99,7 % v/v), mantendo constantes o tempo de extração de 3 horas, a massa da amostra de 5 g e a velocidade do ar de secagem de 2,5 m/s. Com os resultados obtidos nesses ensaios, foi possível avaliar estatisticamente os efeitos principais e de interação das variáveis independentes sobre a variável resposta.

Para a extração pelo método de Soxhlet, 5 g de cada amostra foram acondicionadas individualmente em um cartucho de papel de filtro e inseridas no compartimento de extração. Foram utilizados 200 mL do solvente (etanol absoluto 99,5 %m/m, marca Êxodo Científica), o qual foi evaporado e condensado, sendo coletado no compartimento de extração. Ao atingir o nível máximo do compartimento, o solvente contendo o óleo solubilizado retorna ao balão, finalizando um ciclo de extração, sendo novamente aquecido, dando continuidade aos demais ciclos de extração, até o atingir o tempo estabelecido. O contato entre o solvente e a amostra em cada ciclo proporciona a extração dos componentes através da difusão.

Finalizada a etapa de extração, a amostra foi retirada do compartimento de extração e levada à estufa de circulação forçada a 55 °C por cerca de 12 horas para remoção do solvente. O rendimento da extração de óleo foi obtido através da Equação 26.

$$Rend_{EXTR}(\%) = \left( \frac{m_{EXTR}}{m_{AM}} \right) \times 100 \quad (26)$$

Sendo:  $Rend_{EXTR}$  o rendimento da extração em porcentagem de massa;  $m_{EXTR}$  a massa extraída; e,  $m_{AM}$  a massa da amostra.

#### 4.3.2 Etapa principal de extração do óleo

Na etapa principal, a extração foi realizada em um reator de vidro encamisado, conectado a um banho termostatizado (marca: Tecnal; modelo TE-184), com um agitador

mecânico acoplado (marca: Tecnal; modelo: TE 2003/02). Nesta etapa, as variáveis independentes foram: temperatura e tempo de extração; e, massa da amostra, Tabela 6.

Na execução da etapa principal do experimento de extração do óleo, usando o reator de vidro encamisado, foram utilizadas como variáveis independentes a temperatura de extração (°C), o tempo de extração (min) e a massa da amostra (g). O volume de etanol utilizado foi de 300 mL em todos os ensaios.

A temperatura de secagem e a concentração de etanol, determinados na etapa preliminar, foram mantidos constantes em todos os ensaios. Um planejamento composto central foi aplicado para execução do experimento, sendo os ensaios realizados aleatoriamente.

A Tabela 6 apresenta: os fatores; os níveis -1, 0, +1; e, os pontos axiais,  $-\alpha$  e  $+\alpha$ , desta etapa.

**Tabela 6 – Fatores e níveis do processo de extração do óleo das sementes de maracujá da etapa principal**

Fatores	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temperatura de extração (°C)	33,18	40	50	60	66,82
Massa de amostra (g)	2,39	7,5	15	22,5	27,61
Tempo de extração (min)	9,55	30	60	90	110,45

Fonte: AUTOR (2021)

Os ensaios da etapa principal do experimento de extração do óleo foram realizados de acordo com a matriz de planejamento, apresentada na Tabela 7.

**Tabela 7 – Matriz de planejamento composto central da etapa principal de extração do óleo das sementes de maracujá**

Ensaio	Temperatura (°C)	Massa Amostra (g)	Tempo (min)
1	(-1) 40	(-1) 7,5	(-1) 30
2	(-1) 40	(-1) 7,5	(+1) 90
3	(-1) 40	(+1) 22,5	(-1) 30
4	(-1) 40	(+1) 22,5	(+1) 90
5	(+1) 60	(-1) 7,5	(-1) 30
6	(+1) 60	(-1) 7,5	(+1) 90
7	(+1) 60	(+1) 22,5	(-1) 30
8	(+1) 60	(+1) 22,5	(+1) 90
9	( $-\alpha$ ) 33,2	(0) 15	(0) 60
10	( $+\alpha$ ) 66,8	(0) 15	(0) 60
11	(0) 50	( $-\alpha$ ) 2,39	(0) 60
12	(0) 50	( $+\alpha$ ) 27,61	(0) 60

13	(0) 50	(0) 15	(-α) 9,55
14	(0) 50	(0) 15	(+α) 110,45
15	(0) 50	(0) 15	(0) 60
16	(0) 50	(0) 15	(0) 60

Fonte: AUTOR (2021)

Para determinar a condição ótima dos fatores empregados no processo de extração do óleo das sementes de maracujá, foi aplicado o método de gradiente reduzido generalizado (GRG), para maximizar a função-objetivo do rendimento do óleo, sob as restrições de temperatura, massa de amostra e tempo em torno da região ótima, verificada nas superfícies de resposta.

Um modelo de regressão polinomial de segunda ordem foi utilizado nos processos de extração do óleo e da pectina para representar o rendimento, como uma função das variáveis independentes, através do ajuste dos dados experimentais, Equação 27.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (27)$$

Sendo:  $Y$  a resposta em função das variáveis independentes  $X_i$ ,  $X_{ii}$  e  $X_j$ ; e,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  os coeficientes da regressão.

#### 4.4 Extração da pectina

A pectina é uma fibra solúvel que apresenta grande interesse na indústria, principalmente na alimentícia, por possuir propriedade gelificante, com capacidade de formar emulsões, dispersões e filmes. A análise da pectina extraída da casca do maracujá foi realizada através da determinação do grau de esterificação, sendo esse um indicador de fundamental importância na classificação do produto, caracterizando-o como pectina de alta ou baixa metoxilação, sendo as pectinas de maior interesse comercial as que apresentam alto grau de esterificação,  $GE > 50 \%$ .

Assim como na extração do óleo das sementes, o processo de extração da pectina foi constituído de duas etapas experimentais, a preliminar e a principal.

Após o processo de moagem das cascas, foi realizada a caracterização do tamanho das partículas da farinha, através da separação granulométrica de 100 g de amostra em peneiras (marca: Bertel), com malhas de 18; 28; 32; 60 e 100 mesh, equivalentes a 1,000; 0,600; 0,500; 0,250 e 0,150 mm, respectivamente.

#### 4.4.1 Etapa preliminar de extração da pectina

Nesta etapa do experimento, foi avaliada a influência dos fatores temperatura de secagem e massa da amostra sobre a variável resposta, rendimento da extração. Foram mantidos constantes o volume da solução (300 mL) a temperatura de extração (75 °C), o tempo de extração (60 minutos) e a concentração do ácido cítrico (5 g/100 mL).

A Tabela 8 apresenta o planejamento experimental fatorial 2<sup>2</sup> para a etapa preliminar de extração da pectina. Através desses experimentos, foi possível avaliar estatisticamente os efeitos da temperatura de secagem e da massa de amostra em 300 mL de solução e suas interações sobre a variável resposta, os quais indicaram os valores que favoreceram o maior rendimento de extração da pectina da casca de maracujá.

**Tabela 8 – Planejamento experimental da etapa preliminar de extração da pectina das cascas de maracujá**

Ensaio	Temperatura (°C)	Massa de amostra (g)
1	-1 (55)	-1 (5)
2	+1 (75)	-1 (5)
3	-1 (55)	+1 (10)
4	+1 (75)	+1 (10)

Fonte: AUTOR (2021)

#### 4.4.2 Etapa principal de extração da pectina

Na etapa principal de extração da pectina foi utilizado um planejamento composto central, sendo selecionadas três variáveis independentes: a concentração da solução de ácido cítrico (g/100mL), a temperatura de extração (°C) e o tempo de extração (min). O rendimento (% m/m) e o grau de esterificação (%) foram as variáveis-resposta. Foram considerados os valores constantes para a temperatura de secagem e a massa da amostra, determinados estatisticamente na etapa preliminar. A Tabela 9 apresenta os fatores envolvidos na extração, os níveis -1, 0, +1 e os pontos axiais  $-\alpha$  e  $+\alpha$ .

**Tabela 9 – Fatores e níveis da etapa principal de extração da pectina das cascas de maracujá**

Fatores	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temperatura de extração (°C)	58,18	65	75	85	91,82
Concentração de ác. cítrico (g/100 mL)	0,796	2,5	5	7,5	9,204
Tempo de extração (min)	16,36	30	50	70	83,64

Fonte: AUTOR (2021)

Os ensaios do experimento de extração da pectina foram executados em ordem aleatória, e os dados obtidos pelo planejamento composto central foram analisados através da

metodologia de superfície de resposta. A matriz de planejamento do experimento da etapa principal de extração é apresentada na Tabela 10.

**Tabela 10 – Matriz de planejamento composto central da etapa principal de extração da pectina da casca de maracujá**

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração (g/100mL)	Tempo (min)
1	(-1) 65	(-1) 2,5	(-1) 30
2	(-1) 65	(-1) 2,5	(+1) 70
3	(-1) 65	(+1) 7,5	(-1) 30
4	(-1) 65	(+1) 7,5	(+1) 70
5	(+1) 85	(-1) 2,5	(-1) 30
6	(+1) 85	(-1) 2,5	(+1) 70
7	(+1) 85	(+1) 7,5	(-1) 30
8	(+1) 85	(+1) 7,5	(+1) 70
9	(- $\alpha$ ) 58,18	(0) 5,0	(0) 50
10	(+ $\alpha$ ) 91,82	(0) 5,0	(0) 50
11	(0) 75	(- $\alpha$ ) 0,796	(0) 50
12	(0) 75	(+ $\alpha$ ) 9,204	(0) 50
13	(0) 75	(0) 5,0	(- $\alpha$ ) 16,36
14	(0) 75	(0) 5,0	(+ $\alpha$ ) 83,64
15	(0) 75	(0) 5,0	(0) 50
16	(0) 75	(0) 5,0	(0) 50

Fonte: AUTOR (2021)

O método de extração aplicado em ambas as etapas consistiu em dois estágios: primeiro na hidrólise da protopectina (forma primária da pectina), utilizando uma solução de ácido cítrico, e, em sequência, na precipitação da pectina com etanol (SANDARANI, 2017). No primeiro estágio, a amostra de farinha da casca de maracujá e a solução de ácido cítrico foram adicionadas a um reator de vidro encamisado, conectado a um banho termostatizado, com agitação mecânica. Os fatores foram ajustados conforme o planejamento experimental da etapa de extração (preliminar ou principal).

Decorrido o tempo de extração, a suspensão, ainda quente, foi filtrada em tecido sintético, seguido de resfriamento a 4 °C. No segundo estágio, foi adicionado etanol P.A. na proporção de 1:2 solução/etanol para precipitação da pectina, deixando em repouso por uma hora. Em seguida, o material foi filtrado em tecido sintético e lavado com etanol P.A., obtendo-se, então a pectina. A pectina úmida foi submetida a secagem em estufa a 45 °C por 24 horas, e moída em processador. Foram avaliados o rendimento de extração (% m/m) e o grau de esterificação da pectina (%).

De acordo com a avaliação dos dados obtidos pela aplicação da metodologia de superfície de resposta, foi realizada a otimização do processo de extração da pectina utilizando

as funções-objetivo do rendimento e do grau de esterificação. A função desejabilidade foi utilizada por ser uma otimização de múltiplas respostas. Foram determinadas os valores ótimos das variáveis independentes para maximização do rendimento de extração, obtendo-se uma pectina de alto grau de esterificação ( $GE \geq 50\%$ ).

#### 4.5 Análise da pectina extraída das cascas

O Grau de Esterificação ( $GE$ ) é definido como a razão entre os grupos de ácido galacturônico esterificados e os grupos de ácido galacturônico presentes na amostra. Foi utilizado neste trabalho o método titulométrico para determinação do grau de esterificação da pectina (BOCHEK; ZABIVALOVA; PETROPAVLOVSKII, 2001).

Foram inseridos 0,2 g da pectina em um béquer de vidro, adicionando pequena quantidade de etanol 96 °GL para umedecimento do material. Em seguida, foi adicionado 20 mL de água destilada a 40 °C, submetido a agitação por 2 horas para dissolução do polímero. A solução resultante foi titulada com NaOH a 0,1 N na presença do indicador fenolftaleína, registrando-se o volume consumido como “Titulação inicial” ( $Tit_I$ ). Na sequência, foram adicionados 10 mL de NaOH a 0,1 N à solução neutralizada, sendo o material submetido a agitação por 2 horas para saponificação dos grupos carboxílicos esterificados do polímero. Decorrido esse tempo, foram adicionados 10 mL de HCl a 0,1 N, cujo ácido em excesso foi titulado com NaOH a 0,1 N, registrando-se o volume como “Titulação final” ( $Tit_F$ ). O resultado do grau de esterificação foi calculado aplicando-se a Equação 28.

$$GE(\%) = \left( \frac{Tit_F}{Tit_I + Tit_F} \right) \times 100 \quad (28)$$

#### 4.6 Otimização das extrações de óleo e pectina de maracujá

A partir da análise dos dados obtidos nas extrações do óleo e da pectina, foi determinada a condição otimizada do processo, através da maximização do rendimento do óleo e da pectina, e do grau de esterificação da pectina. Para isso, foram utilizadas as funções-objetivo, geradas através da execução dos experimentos do planejamento composto central de ambas as variáveis resposta.

Na extração do óleo, foi avaliada apenas uma variável resposta, o rendimento de extração, sendo a massa da amostra, a temperatura e o tempo de extração as variáveis independentes. Com isso, a otimização foi realizada com a aplicação do método de gradiente reduzido generalizado.

Na extração da pectina, foram avaliadas duas variáveis resposta, o rendimento de extração e o grau de esterificação, cujos fatores foram a concentração da solução de ácido cítrico, a temperatura e o tempo de extração. Por se tratar de uma otimização de múltiplas respostas, foi aplicada a função desejabilidade (*desirability*), proposta por Derringer e Suich (1980), que em sua essência condensa um problema de otimização multivariada em univariada. Essa função consiste na transformação de cada variável resposta  $\hat{Y}_i$  em um valor de “desejabilidade”  $d_i$ , onde  $0 \leq d_i \leq 1$ , sendo 0 o valor indesejável e 1 o valor desejável.

Os valores das desejabilidade individuais  $d_i$  são combinados através de uma média geométrica para determinação da desejabilidade global  $D$ , Equação 29, a qual apresenta valor no intervalo de 0 a 1.

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_k)^{1/k} \quad (29)$$

Como o objetivo foi maximizar as funções-objetivo do rendimento e do grau de esterificação, a transformação de  $\hat{Y}_i$  em  $d_i$  foi realizada conforme a desejabilidade unilateral. Neste caso, a medida que o valor de  $\hat{Y}_i$  aumenta, o valor de  $d_i$  também aumenta. Para maximização das respostas, são consideradas as transformações dadas pela Equação 30.

$$d_i = \begin{cases} 0 & , \hat{Y}_i \leq Y_{i*} \\ \left[ \frac{\hat{Y}_i - Y_{i*}}{Y_i^* - Y_{i*}} \right]^r & , Y_{i*} < \hat{Y}_i < Y_i^* \\ 1 & , \hat{Y}_i \geq Y_i^* \end{cases} \quad (30)$$

Sendo:  $d_i$  a desejabilidade individual da variável resposta;  $\hat{Y}_i$  o valor da resposta predita pela função-objetivo;  $Y_{i*}$  o valor mínimo aceitável da resposta;  $Y_i^*$  o maior valor da resposta, ou seja, o valor mais desejável; e,  $r$  é o valor que indica se o crescimento entre  $Y_{i*}$  e  $Y_i^*$  é linear ou não (nesse estudo foi usado o valor de  $r$  igual a 1, ou seja, linear).

## 5 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos e análises das cascas e sementes do maracujá, subprodutos da indústria alimentícia. As informações estão de acordo com a sequência apresentada no fluxograma geral de execução dos experimentos, apresentado na seção anterior, Figura 4.

Primeiramente são exibidos os resultados da composição químico-bromatológica dos materiais na condição *in natura*. Em seguida, são apresentados os dados obtidos no estudo da cinética de secagem, avaliando o modelo matemático que melhor se ajusta às curvas de secagem. Na sequência são apresentados os resultados experimentais dos processos de extração do óleo das sementes e da pectina das cascas, analisando a influência das variáveis independentes sobre a variável resposta. Os dados do processo de otimização das extrações são apresentados e discutidos em seguida, utilizando as respectivas funções-objetivo para maximização do rendimento do óleo, da pectina e do grau de esterificação da pectina.

### 5.1 Composição químico-bromatológica dos subprodutos de maracujá

Esta seção apresenta a composição químico-bromatológica das cascas e sementes de maracujá, referente a: teor de umidade; matéria seca (MS); matéria mineral (MM); nitrogênio total (N); proteína bruta (PB); gordura bruta (GB); fibra em detergente neutro (FDN); fibra em detergente ácido (FDA); lignina (LIG); e, carboidratos totais (CT). As análises foram realizadas com duas repetições para cada componente.

#### 5.1.1 Casca do maracujá

Os componentes químico-bromatológicos são quantificados em relação à base úmida ou à base seca. A base úmida representa a massa total da amostra natural, ou seja, a massa total incluindo a umidade natural da amostra. A base seca (ou matéria seca) representa a massa da amostra sem a umidade natural, ou seja, apenas a parte sólida da amostra.

A Tabela 11 apresenta os resultados da composição centesimal da casca do maracujá, além dos valores observados por Valadares Filho et al. (2018), Cazarin et al. (2014), Gondim et al. (2005) e Bonfá et al. (2015).

A casca do maracujá apresentou elevado teor de umidade e, conseqüentemente, baixo teor de matéria seca, conforme observado pelos demais autores, sendo indispensável o processo de secagem para realização das análises. Segundo Detmann et al. (2012), alimentos com teor de umidade acima de 15 % necessitam da secagem para possibilitar a aplicação de processamento mecânico, como a moagem, e um maior tempo de conservação.

**Tabela 11 - Composição químico-bromatológica da casca do maracujá amarelo**

Componente	Concentração (%)				
	Autor (2021)	Valadares Filho et al. (2018)	Cazarin et al. (2014)	Gondim et al. (2005)	Bonfá et al. (2015)
Umidade (% <sub>BU</sub> )	89,02 ± 0,02	84,66 ± 2,28	-	87,64	76,92
Matéria seca (% <sub>BS</sub> )	10,98 ± 0,02	15,34 ± 2,28	-	12,36	23,08
Matéria mineral (% <sub>BS</sub> )	8,96 ± 0,08	5,41 ± 2,88	6,88 ± 0,02	4,61	-
Nitrogênio total (% <sub>BS</sub> )	1,08 ± 0,02	1,56 ± 2,48	0,63 ± 0,02	0,87	1,31
Proteína bruta (% <sub>BS</sub> )	6,78 ± 0,12	9,73 ± 2,48	3,94 ± 0,18	5,42	8,21
Gordura bruta (% <sub>BS</sub> )	0,68 ± 0,04	1,02 ± 0,78	0,31 ± 0,01	0,08	1,16
Carboidratos totais (% <sub>BS</sub> )	83,58 ± 0,12	83,07	79,39	-	-
Fibra em detergente neutro (% <sub>BS</sub> )	46,20 ± 0,36	61,90 ± 4,07	-	-	40,59
Fibra em detergente ácido (% <sub>BS</sub> )	33,94 ± 1,16	47,95 ± 1,99	-	-	28,15
Lignina (% <sub>BS</sub> )	5,25 ± 0,24	10,87 ± 2,15	-	-	11,11

O teor de matéria mineral foi superior ao reportado por Valadares Filho et al. (2018), Cazarin et al. (2014) e Gondim et al. (2005). Estas variações podem indicar diferenças no preparo do solo e adubação, durante o processo de plantio, sendo a nutrição mineral um fator importante na qualidade do fruto do maracujazeiro (MENDONÇA et al., 2006).

O percentual observado de proteína bruta e gordura bruta foram próximos aos apresentados por Valadares Filho et al. (2018), Cazarim et al. (2018), Gondim et al. (2005) e Bonfá et al. (2015). Foi observado o elevado teor de fibra em detergente neutro e fibra em detergente ácido, assim como verificados por esses autores.

As diferenças encontradas na composição centesimal entre os autores podem estar relacionadas a fatores como as condições de cultivo, o clima, o solo, como também as condições de processamento às quais o material foi submetido (CALDERANO et al., 2010).

### 5.1.2 Sementes do maracujá

De acordo com os resultados obtidos, Tabela 12, foi observado que o teor de matéria seca das sementes foi menor que o apresentado por Valadares Filho (2018), Chau e Huang (2004) e Santana et al. (2017). Isso ocorreu devido ao resíduo de água na superfície do material, oriundo do processo de lavagem para retirada da polpa das sementes.

**Tabela 12 - Composição químico-bromatológica das sementes do maracujá amarelo**

Componente	Concentração (%)			
	Autor (2021)	Valadares Filho et al. (2018)	Chau e Huang (2004)	Santana et al. (2017)
Umidade (% <sub>BU</sub> )	37,66 ± 0,02	6,51 ± 1,16	6,60 ± 0,28	7,37 ± 0,57
Matéria seca (% <sub>BS</sub> )	62,34 ± 0,02	93,49 ± 1,16	93,40 ± 0,28	92,63 ± 0,57
Matéria mineral (% <sub>BS</sub> )	1,36 ± 0,05	2,35 ± 1,48	1,34 ± 0,08	1,69 ± 0,04
Nitrogênio total (% <sub>BS</sub> )	2,05 ± 0,09	2,24 ± 1,11	-	-
Proteína bruta (% <sub>BS</sub> )	12,80 ± 0,58	14,01 ± 1,11	8,25 ± 0,58	16,28 ± 0,29
Gordura bruta (% <sub>BS</sub> )	26,16 ± 0,66	26,39 ± 2,36	24,5 ± 1,58	28,87 ± 0,29
Carboidratos totais (% <sub>BS</sub> )	59,67 ± 0,20	55,74 ± 2,86	65,91	53,16
Fibra em detergente neutro (% <sub>BS</sub> )	79,00 ± 0,87	52,49 ± 2,43	-	-
Fibra em detergente ácido (% <sub>BS</sub> )	73,71 ± 2,78	48,60 ± 1,34	-	-
Lignina (% <sub>BS</sub> )	63,37 ± 5,11	32,90 ± 3,86	-	-

Foi observado o baixo teor de matéria mineral e o elevado teor de gordura bruta, conforme verificado por Valadares Filho (2018), Chau e Huang (2004) e Santana et al. (2017). As variações identificadas entre os teores de proteína bruta, gordura bruta, FDN, FDA e lignina podem estar relacionadas às condições de cultivo do vegetal (MENDONÇA et al., 2006), assim como verificado na casca do maracujá.

Os valores observados na composição químico-bromatológica indicam que as sementes do maracujá possuem características adequadas para a alimentação humana e animal, principalmente como fonte de gorduras e fibras.

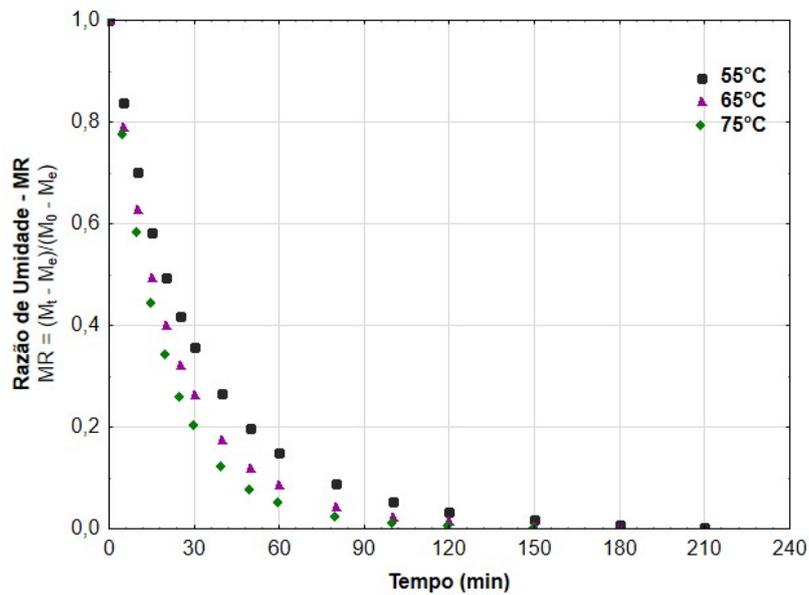
## 5.2 Estudo da cinética de secagem

O teor de umidade inicial das sementes de maracujá apresentou valor de 28,92 %<sub>BU</sub>, determinado previamente através da análise de matéria seca. Este valor representa o teor de umidade inicial da amostra ( $M_0$ ), necessário para obtenção da razão de umidade ( $MR$ ) e da curva de secagem, Equação 3.

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (3)$$

No processo de secagem foi demonstrado o comportamento da redução da razão de umidade ( $MR$ ) até se tornar constante, cujos valores foram obtidos utilizando a Equação 3, conforme as curvas apresentadas na Figura 5. O valor constante do teor de umidade verificado entre as leituras da massa da amostra, chamado de umidade de equilíbrio ( $M_e$ ), indica que a pressões de vapor do ar de secagem e do interior do material entraram em equilíbrio, sendo esse o menor teor de umidade alcançado sob as condições aplicadas.

Figura 5 – Curvas de secagem das sementes de maracujá.



Fonte: AUTOR (2021)

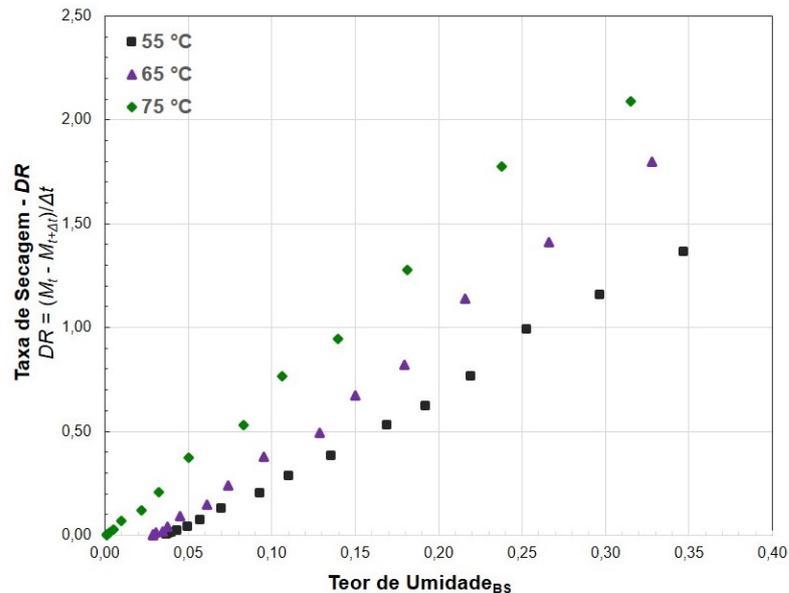
Os valores da umidade de equilíbrio foram diferentes para as temperaturas de secagem utilizadas, sendo 2,63 %BU para a temperatura de 55 °C, 2,04 %BU para 65 °C e 0,08 %BU para 75 °C. Foi observado que o valor da umidade de equilíbrio diminuiu à medida que a temperatura do ar de secagem aumentou. Isso foi esperado, visto que os fenômenos de transferência de massa e energia são influenciados com a elevação da temperatura, promovendo maior difusão da umidade, e o equilíbrio termodinâmico do sistema tende a ser alcançado em um menor período de tempo.

O comportamento das curvas de secagem das sementes foi semelhante ao descrito por Carrín e Crapiste (2009). Contudo, não foi identificado nas curvas o período inicial de aquecimento do material, enquanto há evaporação da umidade superficial, indicando que o material foi rapidamente aquecido. Foi observado que o tempo de secagem diminuiu com o aumento da temperatura, como consequência do aumento da transferência de calor entre o ar

de secagem e as sementes. A 75 °C o tempo de secagem foi 29 % menor que a secagem a 55 °C e 17 % menor que a 65 °C.

As curvas da taxa de secagem das sementes ( $DR$ ), apresentadas na Figura 6, mostram os dados da taxa de secagem em relação ao teor de umidade em base seca, pela aplicação da Equação 4.

**Figura 6 – Curvas de taxa de secagem das sementes de maracujá**



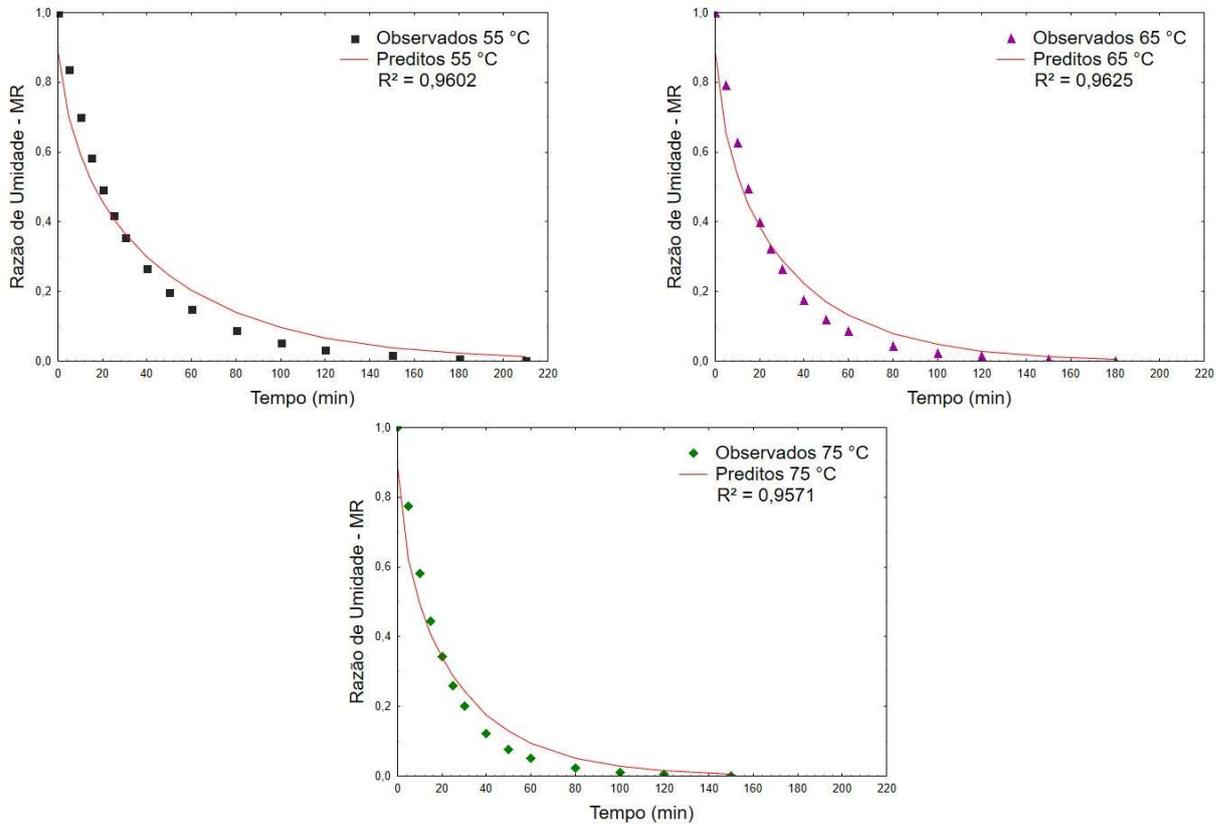
Fonte: AUTOR (2021)

Foi observado que as curvas tiveram um comportamento decrescente, não havendo um período em que a taxa de secagem foi constante, o que indica que a velocidade de transferência de massa interna do material foi sempre menor que a velocidade de evaporação em sua superfície, sendo a difusão o mecanismo físico predominante no transporte de umidade. Como esperado, o tempo de secagem diminuiu e os valores da taxa de secagem aumentaram com a elevação da temperatura, como consequência do aumento da transferência de calor entre o ar de secagem e a superfície do material. A diferença entre as taxas foi maior no início do processo, demonstrando que a temperatura exerce maior influência no início do que no final do processo.

A Figura 7 apresenta as curvas de secagem das sementes de maracujá, formadas através dos dados observados experimentalmente e dos dados preditos pelo modelo difusivo da segunda lei de Fick para um perfil esférico, para as três diferentes temperaturas empregadas de 55, 65 e 75 °C. A solução analítica da segunda lei de Fick, obtida pelo método de separação de variáveis por Crank (1975), foi resolvida utilizando 5 termos da série, considerando o volume da semente de aproximadamente 21,8 mm<sup>3</sup>, e o raio correspondente de 1,733 mm. O ajuste do

modelo aos dados experimentais apresentou os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9602, 0,9625 e 0,9571, para as temperaturas de 55, 65 e 75 °C, respectivamente.

**Figura 7 – Curvas de secagem das sementes de maracujá para dados observados e preditos do modelo difusivo nas temperaturas de 55, 65 e 75 °C**

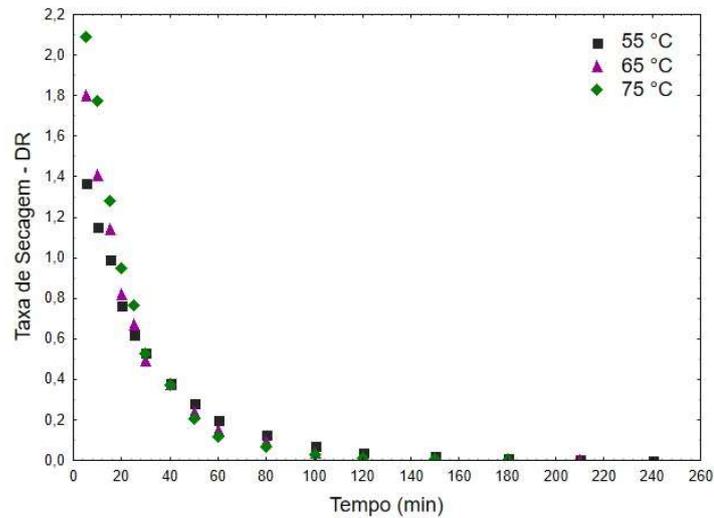


Fonte: AUTOR (2021)

Apesar de os coeficientes de determinação apresentarem valores acima de 0,95, foi observado que o modelo difusivo, em todas as temperaturas de secagem aplicadas, subestimou os dados de razão de umidade abaixo dos 20 minutos de secagem, e superestimou acima deste tempo. Isso indica que o processo de secagem não é regido apenas por fenômenos difusivos. Além disso, o modelo é proposto para um perfil perfeitamente esférico de partículas, o que não é o caso do material utilizado.

Através da Figura 8 foi observado que a taxa de secagem manteve o comportamento decrescente ao longo do processo, em que a superfície do material não estava completamente seca até aproximadamente o tempo de 30 minutos. A partir de então o nível de evaporação recuou lentamente até atingir assintoticamente o valor de equilíbrio nas condições de temperatura e umidade relativa do ar, conforme descrito por Carrín e Crapiste (2009).

**Figura 8 – Curvas da taxa de secagem das sementes de maracujá em relação ao tempo**



Fonte: AUTOR (2021)

Os valores do coeficiente de difusão efetiva ( $D_{ef}$ ) são apresentados na Tabela 13, com os respectivos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) do modelo. Esses valores de  $D_{ef}$  são coerentes com o apresentado por Zogzas, Maroulis e Marinos-Kouris (1996), onde verificaram que a maioria dos alimentos apresenta coeficiente de difusão entre  $10^{-12}$  e  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s.

Foi observado que o valor da difusividade efetiva aumentou com a elevação da temperatura de secagem, o que era esperado, pois a elevação da temperatura proporcionou maior transferência de calor entre o ar de secagem e a superfície do material, favorecendo uma maior difusão da umidade do interior para a superfície.

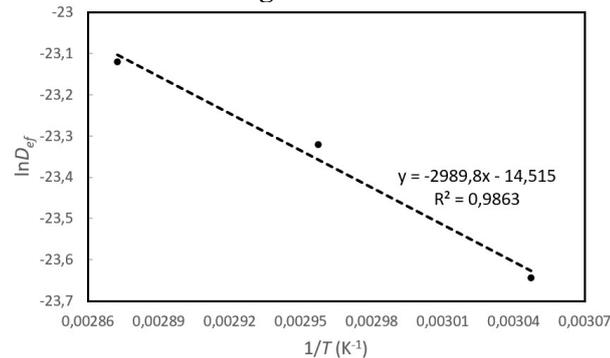
**Tabela 13 – Coeficientes de difusão efetiva para as diferentes temperaturas de secagem das sementes**

Temperatura (°C)	$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> /s)	$R^2$	$\chi^2$
55	$5,392 \times 10^{-11}$	0,9602	4,052E-03
65	$7,444 \times 10^{-11}$	0,9625	3,694E-03
75	$9,021 \times 10^{-11}$	0,9571	4,304E-03

Fonte: AUTOR (2021)

A relação entre a difusividade efetiva e a temperatura de secagem foi discriminada através da equação de Arrhenius. A obtenção da energia de ativação ( $E_a$ ) foi realizada aplicando um mecanismo matemático de linearização dessa equação, conforme apresentado na Equação 10. A Figura 9 apresenta a equação linearizada para os dados obtidos experimentalmente na secagem das sementes de maracujá, mostrando a relação entre  $\ln D_{ef}$  e  $1/T$  (K<sup>-1</sup>).

**Figura 9 – Relação entre a difusividade efetiva e a temperatura pela Equação de Arrhenius na secagem das sementes**



Fonte: AUTOR (2021)

Através equação da reta apresentada na Figura 9, o fator pré-exponencial e a energia de ativação foram determinados. O coeficiente linear corresponde ao valor de  $\ln D_0$  e o coeficiente angular corresponde a  $E_a/R$ , sendo  $R$  a constante dos gases ideais. Logo, o valor do fator pré-exponencial foi de  $4,97 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  e o valor de  $E_a$  foi de 24,86 KJ/mol. Zogzas, Maroulis e Marinos-Kouris (1996) verificaram que a energia de ativação de diversos alimentos varia entre 13 e 110 KJ/mol. Portanto, o resultado obtido está coerente com o reportado na literatura.

Conforme apresentado na Tabela 14, os modelos matemáticos de Lewis, Page e logarítmico, ajustados aos resultados experimentais da secagem das sementes, apresentaram valores de  $R^2$  acima de 0,99 para todas as temperaturas de secagem aplicadas. Além disso, apresentaram baixos valores de  $\chi^2$ , variando entre  $1,996 \times 10^{-5}$  e  $1,908 \times 10^{-4}$ . Isso indica que os três modelos matemáticos demonstraram um bom ajuste aos dados experimentais.

Para as temperaturas de 55 e 65 °C o modelo de Page apresentou o maior valor de  $R^2$  e o menor valor de  $\chi^2$ , e para a temperatura de 75 °C o modelo logarítmico apresentou maior valor de  $R^2$  e menor valor de  $\chi^2$ .

O modelo de Lewis, por possuir uma única variável  $t$ , se apresenta como o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, pois com apenas o monitoramento dessa variável, é possível obter valores preditos próximos aos observados. Na prática, isso significa menores custos na aplicação deste processo de secagem.

**Tabela 14 – Valores dos coeficientes de determinação e qui-quadrado dos modelos ajustados às curvas de secagem das sementes de maracujá**

Modelo Matemático	55 °C		65 °C		75 °C	
	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$
Lewis	0,9981	1,908E-04	0,9988	1,189E-04	0,9997	3,024E-05
Page	0,9996	4,397E-05	0,9997	3,207E-05	0,9997	3,026E-05
Logarítmico	0,9992	9,845E-05	0,9995	5,793E-05	0,9998	1,996E-05

Fonte: AUTOR (2021)

As diferenças entre o modelo difusivo e os modelos de Lewis, Page e Logarítmico são evidenciadas através do indicador qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Comparando as médias dos valores de  $\chi^2$  entre os modelos, o modelo difusivo apresenta valor cerca de 35 vezes maior que o modelo de Lewis, 113 vezes maior que o modelo de Page e 68 vezes maior que o modelo logarítmico. Isso indica que os modelos simplificados foram melhor ajustados aos dados experimentais.

Os valores das constantes dos modelos utilizados são apresentados na Tabela 15 para as condições de processo aplicadas nos experimentos.

**Tabela 15 – Valores das constantes dos modelos matemáticos ajustados à cinética de secagem das sementes de maracujá**

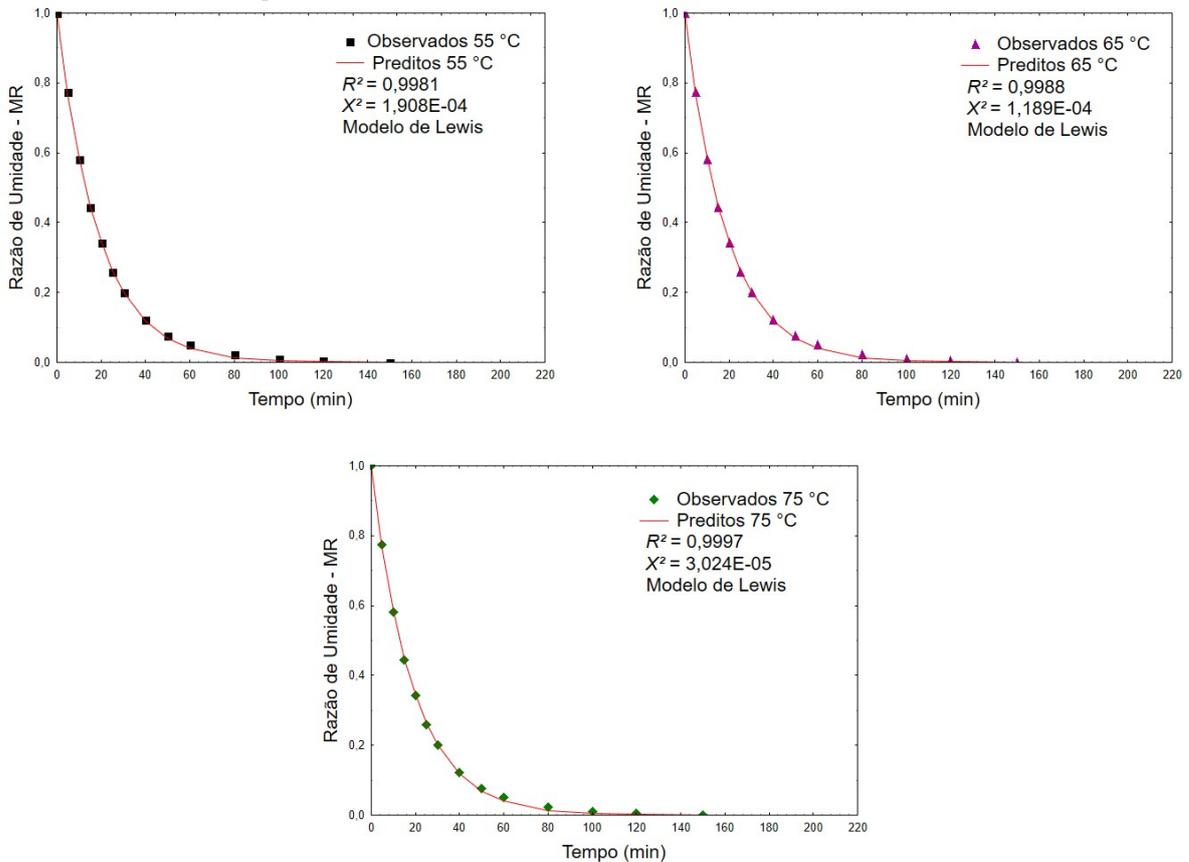
Modelo Matemático	Temperatura	Constantes do modelo			
		$k$	$a$	$c$	$n$
Lewis	55°C	0,0338	-	-	-
	65°C	0,0449	-	-	-
	75°C	0,0533	-	-	-
Page	55°C	0,0440	-	-	0,9212
	65°C	0,0551	-	-	0,9348
	75°C	0,0551	-	-	0,9890
Logarítmico	55°C	0,0346	0,9738	0,0160	-
	65°C	0,0459	0,9798	0,0126	-
	75°C	0,0543	0,9965	0,0062	-

Fonte: AUTOR (2021)

Foi observado que o valor da constante de secagem  $k$  aumentou com a elevação da temperatura de secagem para todos os modelos matemáticos utilizados. Esse aumento de  $k$  reflete o comportamento da Equação de Arrhenius, Equação 12, em que  $k$  está em função da temperatura de secagem  $T$ , e que o sinal negativo do expoente possibilita o aumento de  $k$  a medida que se eleva a temperatura de secagem.

A Figura 10 apresenta as curvas do modelo de Lewis aos dados experimentais de secagem das sementes de maracujá.

**Figura 10 - Curvas de secagem do modelo de Lewis ajustado ao processo de secagem das sementes de maracujá**



Fonte: AUTOR (2021)

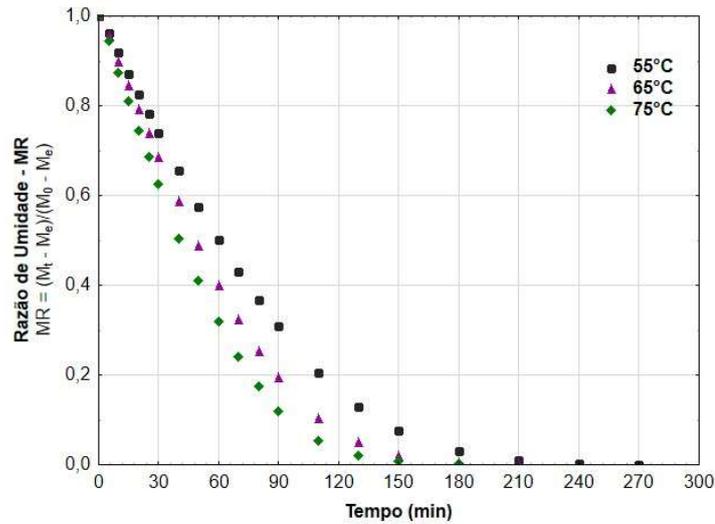
Para o estudo da cinética de secagem das cascas de maracujá, o teor de umidade inicial do material foi determinado previamente, através da análise de matéria seca, cujo valor foi de  $89,02 \pm 0,02$  %<sub>BU</sub>.

A Figura 11 apresenta as curvas de secagem obtidas pela aplicação da Equação 3, demonstrando a redução da razão de umidade em relação ao tempo. As diferentes temperaturas de secagem proporcionaram diferentes valores de umidade de equilíbrio ( $M_e$ ), sendo 1,18 %<sub>BU</sub> para a temperatura de 55 °C, 0,55 %<sub>BU</sub> para 65 °C e 0,52 %<sub>BU</sub> para 75 °C.

De semelhante modo ao apresentado na secagem das sementes, os valores de umidade de equilíbrio e o tempo de secagem foram reduzidos com o aumento da temperatura. A secagem das cascas sob a temperatura de 75 °C apresentou o tempo de secagem 33 % menor que o tempo à 55 °C e 14 % menor que o tempo à 65 °C.

Comportamento semelhante foi observado na secagem convectiva da casca de maracujá realizada por Da Silva (2017), onde o aumento da temperatura promoveu a redução no tempo de secagem, no qual a temperatura de 80 °C obteve o tempo de secagem 34 % menor que à temperatura de 70 °C.

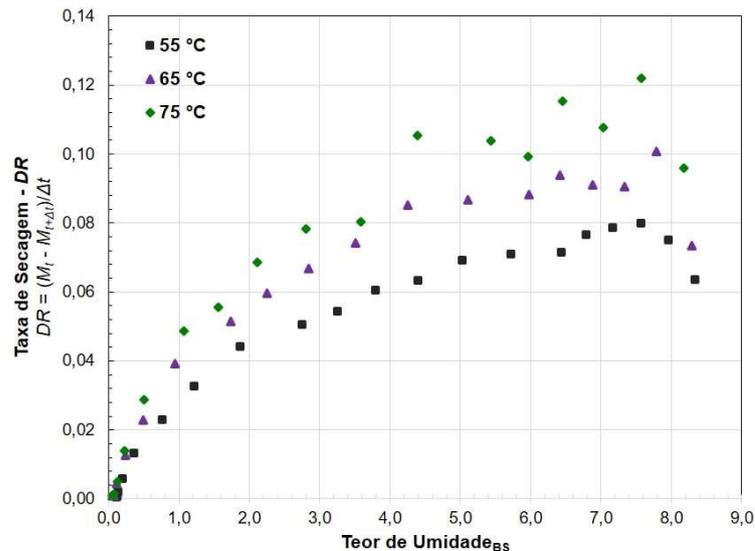
**Figura 11 - Curvas de secagem das cascas de maracujá.**



Fonte: AUTOR (2021)

A Figura 12 apresenta as curvas da taxa de secagem das cascas de maracujá em relação ao teor de umidade. Foi possível observar os períodos da secagem descritos por Carrín e Crapiste (2009), principalmente na secagem à 55 °C, desde o período inicial, com o aquecimento do material e aumento da taxa de secagem, passando pelo período de taxa constante até o alcance da taxa de secagem crítica ( $DR_C$ ) e o período de queda da taxa. Também foi observado que as diferenças entre as taxas de secagem para as diferentes temperaturas empregadas foram maiores no início do processo, enquanto que no final as taxas apresentaram valores próximos.

**Figura 12 – Curvas de taxa de secagem da casca de maracujá**



Fonte: AUTOR (2021)

Na secagem a 55 °C houve um período de estabilização da taxa de secagem, que corresponde ao período em a velocidade de transferência de massa no interior do material é

igual à velocidade de evaporação da umidade na superfície. A estabilização da taxa de secagem foi verificada entre os tempos de 10 a 25 minutos do início do processo, havendo variação de apenas 0,005 g/min durante esse intervalo. Além das características do material, este período depende fortemente dos mecanismos de transferência de massa e calor entre o ar de secagem e a superfície do material proporcionados pela velocidade do ar de secagem (CARRÍN; CRAPISTE, 2009).

No início dos processos de secagem, sob as temperaturas de 65 e 75 °C, foi observado um período ascendente da taxa de secagem. Esse intervalo de tempo possivelmente indica o período referente ao aquecimento do material, que culminou nos valores de 0,101 g/min e 0,122 g/min, respectivamente, da taxa de secagem. Contudo, após o período ascendente, rapidamente os valores diminuíram, como consequência do efeito causado pela velocidade de transferência de massa no interior do material ser menor que a taxa de evaporação em sua superfície (DEROSSI; SEVERINI; CASSI, 2011).

Para a secagem das cascas de maracujá, os modelos matemáticos de Lewis, Page e logarítmico foram ajustados aos resultados experimentais, cujos dados obtidos de  $R^2$  e  $\chi^2$  estão apresentados na Tabela 16. Os modelos de Page e Logarítmico apresentaram o valor do coeficiente de determinação acima de 0,99 para as três diferentes temperaturas aplicadas, enquanto que o modelo de Lewis apresentou valores entre 0,97 e 0,98. O modelo de Page também apresentou os menores valores de qui-quadrado para as diferentes temperaturas, variando entre  $1,528 \times 10^{-4}$  e  $1,751 \times 10^{-4}$ , indicando que esse modelo obteve o melhor ajuste aos dados experimentais da secagem das cascas de maracujá para todas as temperaturas aplicadas.

**Tabela 16 – Valores dos coeficientes de determinação e qui-quadrado dos modelos ajustados às curvas de secagem das cascas de maracujá**

Modelo Matemático	55 °C		65 °C		75 °C	
	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$	$R^2$	$\chi^2$
Lewis	0,9827	2,230E-03	0,9787	2,729E-03	0,9807	2,431E-03
Page	0,9987	1,751E-04	0,9989	1,528E-04	0,9988	1,643E-04
Logarítmico	0,9953	6,840E-04	0,9939	8,800E-04	0,9945	7,955E-04

Fonte: AUTOR (2021)

Os valores das constantes utilizadas para ajuste dos modelos matemáticos de secagem são apresentados na Tabela 17.

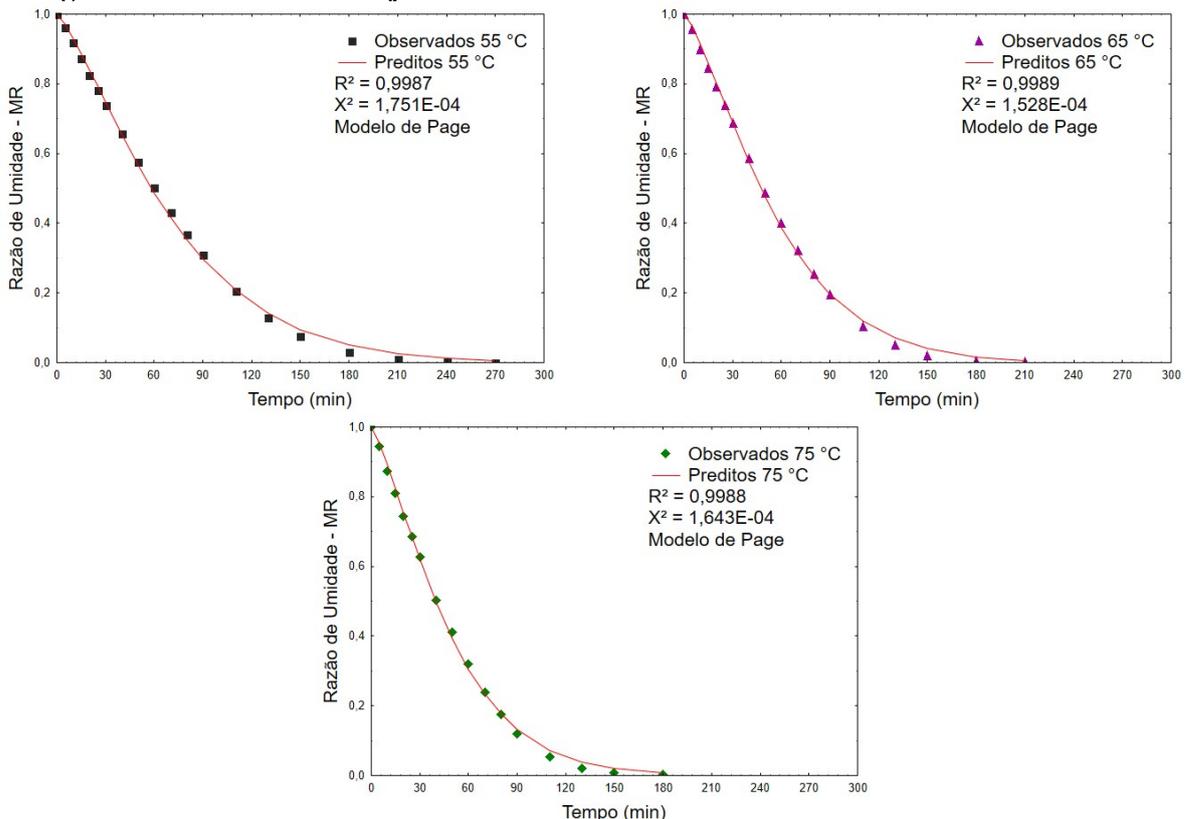
**Tabela 17 – Valores das constantes dos modelos matemáticos ajustados à cinética de secagem das cascas de maracujá**

Modelo Matemático	Temperatura	Constantes do modelo			
		$k$	$a$	$c$	$n$
Lewis	55°C	0,0126	-	-	-
	65°C	0,0157	-	-	-
	75°C	0,0188	-	-	-
Page	55°C	0,0035	-	-	1,2973
	65°C	0,0040	-	-	1,3349
	75°C	0,0056	-	-	1,3089
Logarítmico	55°C	0,0112	1,1406	-0,099	-
	65°C	0,0137	1,1604	-0,112	-
	75°C	0,0165	1,1487	-0,104	-

Fonte: AUTOR (2021)

Assim como observado na secagem das sementes, o valor da constante de secagem  $k$  aumentou com a elevação da temperatura de secagem da casca de maracujá. Comportamento característico da Equação de Arrhenius, em que  $k$  é função de  $T$ .

**Figura 13 – Curvas de secagem do modelo matemático melhor ajustado ao processo de secagem das cascas de maracujá**



Fonte: AUTOR (2021)

A Figura 13 apresenta as curvas do modelo de Page para a secagem das cascas de maracujá, o qual demonstrou melhor ajuste aos dados experimentais para as três diferentes

temperaturas aplicadas no processo (55, 65 e 75 °C). Os valores de  $R^2$  variaram entre 0,9987 e 0,9989.

### 5.3 Extração do óleo das sementes de maracujá

O experimento preliminar de extração do óleo das sementes de maracujá foi conduzido aplicando-se o planejamento fatorial  $2^2$ , realizado com uma repetição para cada ensaio e de maneira aleatória. Foi verificado o rendimento (% m/m) da extração das sementes aplicando duas diferentes temperaturas de secagem (55 e 75 °C) e duas diferentes concentrações da solução de etanol (49,85 e 99,70 % v/v), cujos resultados estão dispostos na Tabela 18.

**Tabela 18 – Resultados dos rendimentos de extração do óleo das sementes da etapa preliminar do experimento**

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentr <sub>EtOH</sub> (% v/v)	Rend <sub>1</sub> (% m/m)	Rend <sub>2</sub> (% m/m)	Média
1	55	49,85	9,28	9,07	9,18 ± 0,11
2	75	49,85	7,19	7,68	7,44 ± 0,25
3	55	99,70	27,70	27,51	27,61 ± 0,10
4	75	99,70	25,18	25,88	25,53 ± 0,35

Fonte: AUTOR (2021)

De acordo com os resultados obtidos, foi observado que as maiores extrações ocorreram com a presença de álcool etílico a 99,7 %, com cerca de 28 e 26 % de rendimento, para as temperaturas de secagem de 55 e 75 °C, respectivamente. No entanto, as extrações com o uso de etanol a 49,85 % apresentaram o rendimento bastante reduzido em ambas as temperaturas, com resultados de aproximadamente 9 e 7 %, para as temperaturas de 55 e 75 °C, respectivamente. Foi observado que o óleo das sementes apresentou menor dissolução ao se utilizar a solução de etanol mais diluída. Isso está relacionado às características de óleos e gorduras, que apresentam baixa solubilidade em água, ou seja, possuem característica hidrofóbica, e são melhores dissolvidos em solventes apolares (BOCKISCH, 1998). O etanol apresenta índice de polaridade menor que a água, possuindo característica apolar maior (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002), o que favorece a extração do óleo em concentrações maiores.

A análise de variância (ANOVA) demonstrou que os efeitos principais foram considerados significativos ( $p < 0,05$ ), Tabela 19. Os maiores rendimentos foram obtidos ao nível +1 da concentração de etanol e ao nível -1 da temperatura de secagem.

A concentração do etanol exerceu maior influência sobre o rendimento do que a temperatura de secagem, indicando que o aumento da concentração da solução, e

consequentemente de sua característica apolar, possibilitou a maior participação na extração, que o rompimento da estrutura celular dos tecidos vegetais, ao diminuir a temperatura de secagem (LEWICKI; PAWLAK, 2003).

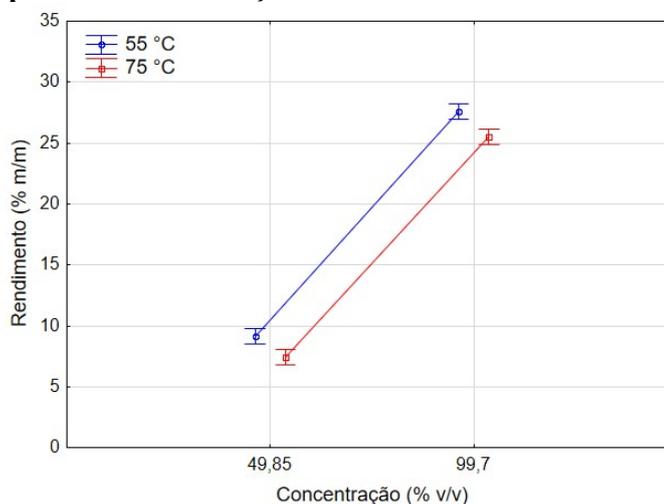
**Tabela 19 - Análise de variância para o rendimento de extração do óleo de maracujá na etapa preliminar**

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
(1) Temperatura de secagem	7,2771*	1	7,2771	71,846	0,001062
(2) Concentração do etanol	667,0378*	1	667,0378	6585,589	0,000000
1 x 2	0,0561	1	0,0561	0,554	0,498040
Erro puro	0,4051	4	0,1013		
Total SQ	674,7762	7			

Fonte: AUTOR (2021)

O efeito de interação entre a temperatura de secagem e a concentração de etanol não foi significativo, conforme a Figura 14, onde apresenta um gráfico de interpretação do efeito da concentração nos dois níveis da temperatura. Linhas paralelas indicam que não há efeito de interação significativo.

**Figura 14 – Interação para o rendimento da etapa preliminar de extração do óleo das sementes**



Fonte: AUTOR (2021)

A etapa principal da extração do óleo das sementes foi executada conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 7, cujos ensaios foram conduzidos aleatoriamente. As variáveis independentes adotadas foram a temperatura de extração (°C), a massa de amostra (g) e o tempo de extração, com seus respectivos níveis apresentados na Tabela 6. Os resultados obtidos na etapa principal estão apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20 – Resultados dos rendimentos de extração do óleo das sementes de maracujá da etapa principal do experimento**

Ensaio	Temperatura (°C)	Massa Amostra (g)	Tempo (min)	Rendimento (% m/m)
1	(-1) 40	(-1) 7,5	(-1) 30	22,93
2	(-1) 40	(-1) 7,5	(+1) 90	24,87
3	(-1) 40	(+1) 22,5	(-1) 30	17,82
4	(-1) 40	(+1) 22,5	(+1) 90	23,07
5	(+1) 60	(-1) 7,5	(-1) 30	26,45
6	(+1) 60	(-1) 7,5	(+1) 90	26,79
7	(+1) 60	(+1) 22,5	(-1) 30	25,43
8	(+1) 60	(+1) 22,5	(+1) 90	24,82
9	(- $\alpha$ ) 33,2	(0) 15	(0) 60	23,35
10	(+ $\alpha$ ) 66,8	(0) 15	(0) 60	25,13
11	(0) 50	(- $\alpha$ ) 2,39	(0) 60	26,55
12	(0) 50	(+ $\alpha$ ) 27,61	(0) 60	24,51
13	(0) 50	(0) 15	(- $\alpha$ ) 9,55	23,26
14	(0) 50	(0) 15	(+ $\alpha$ ) 110,45	25,31
15	(0) 50	(0) 15	(0) 60	22,43
16	(0) 50	(0) 15	(0) 60	24,25

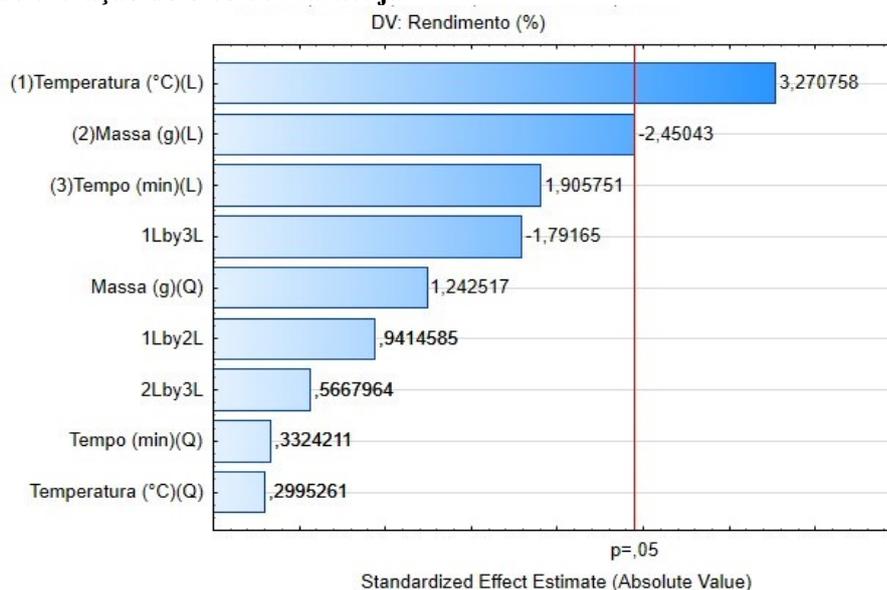
Fonte: AUTOR (2021)

### 5.3.1 Efeitos das variáveis sobre o rendimento de extração do óleo de maracujá

Os efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta do rendimento de extração do óleo da semente de maracujá são mostrados através do diagrama de Pareto apresentado na Figura 15. Os coeficientes de regressão linear da temperatura de extração e da massa da amostra apresentaram influência significativa sobre o rendimento do óleo extraído no teste t-Student em nível de significância de 0,05.

O coeficiente do fator temperatura apresentou sinal positivo, indicando que o aumento da temperatura nos níveis estudados promove o aumento do rendimento de extração. O coeficiente do fator massa da amostra apresentou sinal negativo, indicando que a diminuição da massa de amostra utilizada favorece o aumento do rendimento da extração do óleo. O tempo de extração não influenciou significativamente o rendimento de extração.

**Figura 15 - Diagrama de Pareto de efeitos dos fatores sobre o rendimento de extração do óleo de maracujá**



Fonte: AUTOR (2021)

Os resultados do rendimento de extração obtidos foram maiores que os encontrados no estudo desenvolvido por Oliveira, Barros e Gimenes (2013), que obtiveram resultados entre 13,7 e 18,9 %/m ao se utilizar etanol como solução extratora, aplicando temperatura de 40 °C e razão massa/solvente de 1/4, 1/6 e 1/8. Tais resultados indicam que a taxa de dissolução do soluto e a taxa de difusão do soluto no solvente foram menores que as da presente pesquisa, devido à aplicação de temperatura mais baixa, proporcionando menor rendimento (FELLOWS, 2000).

Assim como observado neste trabalho, nesse mesmo estudo de Oliveira, Barros e Gimenes (2013), foi verificado que a razão massa de amostra/volume de solução foi a variável significativa, obtendo-se maiores rendimentos ao se utilizar menor massa de amostra, e que o tempo de extração foi considerado não significativo. Com isso, o menor tempo de extração pode ser considerado para utilização, visando a redução de custos operacionais.

A Tabela 21 apresenta a análise de variância (ANOVA) do rendimento de extração do óleo.

**Tabela 21 - Análise de variância para o rendimento de extração do óleo de maracujá na etapa principal**

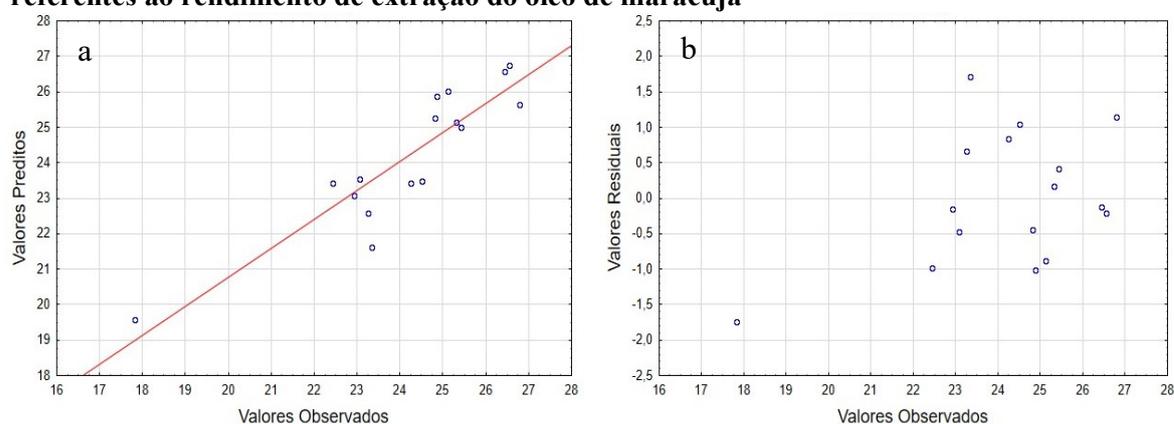
Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
(1) Temperatura (L)	23,18337*	1	23,18337	10,69786	0,017018
Temperatura (Q)	0,19442	1	0,19442	0,08972	0,774644
(2) Massa (L)	13,01264*	1	13,01264	6,00462	0,049761

Massa (Q)	3,34568	1	3,34568	1,54385	0,260403
(3) Tempo (L)	7,87068	1	7,87068	3,63189	0,105327
Tempo (Q)	0,23947	1	0,23947	0,11050	0,750878
1L x 2L	1,92080	1	1,92080	0,88634	0,382812
1L x 3L	6,95645	1	6,95645	3,21002	0,123370
2L x 3L	0,69620	1	0,69620	0,32126	0,591409
Erro	13,00263	6	2,16710		
Total SQ	70,16479	15			

Variável dependente: Rendimento;  $R^2=0,815$ ; 3 fatores, 1 bloco, 16 ensaios

Para avaliar a qualidade do modelo de regressão, foram verificadas as representações gráficas do rendimento de extração do óleo, apresentada na Figura 16. A relação linear entre os valores preditos pelo modelo matemático de regressão e os valores observados no experimento são observados na Figura 16-a. A relação entre os valores preditos e os valores residuais são observados na Figura 16-b, e mostra que as condições de aleatoriedade dos resíduos em torno do zero foram satisfatórias, indicando um adequado ajuste do modelo aos dados experimentais.

**Figura 16 - Valores preditos (a) e valores residuais (b) em função dos valores observados referentes ao rendimento de extração do óleo de maracujá**



Fonte: AUTOR (2021)

A partir dos resultados obtidos, foi determinado o modelo matemático que representa o comportamento da variável resposta rendimento de extração do óleo de maracujá em função das variáveis independentes significativas, o qual está descrito através da Equação 31.

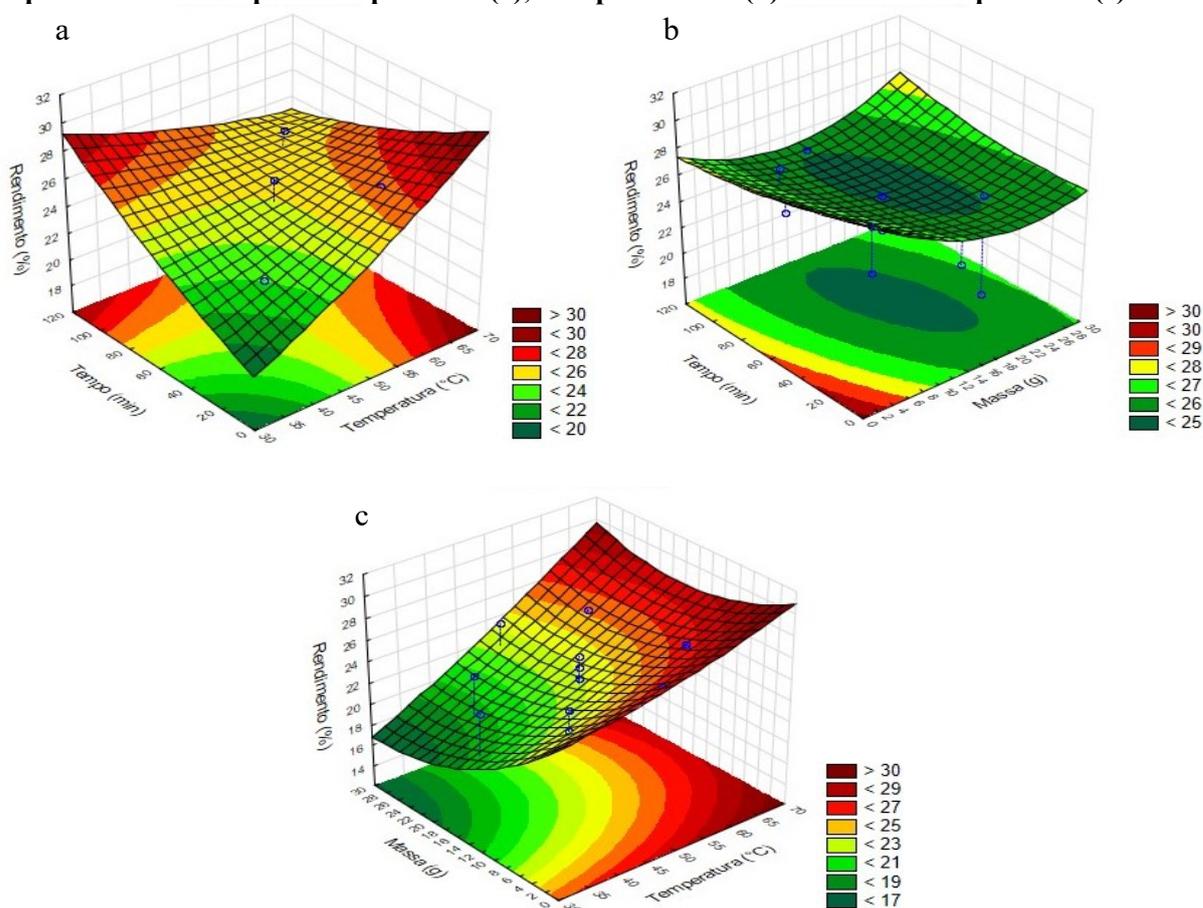
$$Rend_{\text{óleo}}(\%) = 25,104 - 0,019T + 0,001T^2 - 0,817m + 0,011m^2 + 0,007Tm \quad (31)$$

Sendo:  $T$  a temperatura de extração em  $^{\circ}\text{C}$ ; e,  $m$  a massa de amostra das sementes, em gramas.

A Figura 17 apresenta as superfícies de resposta que descrevem o comportamento do rendimento de extração do óleo em função das variáveis independentes.

Conforme verificado anteriormente no diagrama de Pareto, a temperatura exerce influência significativa sobre o rendimento de extração, o que pode ser verificado nas superfícies de resposta deste fator em relação ao tempo de extração e à massa de amostra. Ocorre um aumento do rendimento à medida que a temperatura aumenta. A influência significativa da massa de amostra sobre o rendimento de extração também é observada através das superfícies de resposta, em que a redução da massa favorece o aumento do rendimento.

**Figura 17 - Superfícies de resposta do rendimento de extração do óleo para as variáveis dependentes de Tempo x Temperatura (a), Tempo x Massa (b) e Massa x Temperatura (c)**



Fonte: AUTOR (2021)

### 5.3.2 Otimização da extração do óleo de maracujá

As condições experimentais otimizadas das variáveis independentes temperatura e tempo de extração e massa de amostra foram determinadas através da aplicação da metodologia do gradiente reduzido generalizado, utilizando o software Excel 2013, com o intuito de maximizar a função-objetivo do rendimento de extração do óleo de maracujá, representada pela

Equação 31. A Tabela 22 apresenta a simulação dos dados otimizados referentes ao experimento de extração do óleo.

**Tabela 22 - Valores otimizados dos fatores e variáveis resposta do experimento de extração do óleo de maracujá**

<b>Fator</b>	<b>Valor Otimizado</b>
Temperatura de extração ( <i>T</i> )	60 °C
Massa de amostra ( <i>m</i> )	7,5 g
Tempo de extração ( <i>t</i> )	30 min

<b>Variável Resposta</b>	<b>Valor Otimizado</b>
Rendimento de extração	26,58%

Fonte: AUTOR (2021)

#### 5.4 Extração da pectina da casca de maracujá

A casca moída apresentou tamanhos de partícula conforme apresentado na Tabela 23, cuja separação granulométrica foi realizada através de peneiras, com amostra de 100 g.

**Tabela 23 - Caracterização do tamanho das partículas da farinha da casca do maracujá**

Dimensão da peneira (mm)	mesh	Amostra retida (g)	(% m/m)
1,000	14	4,4	Desconsiderado
0,600	28	22,6	23,6
0,500	32	8,5	8,9
0,250	60	31,3	32,7
0,150	100	14,3	15,0
Fundo	-	18,9	19,8

Fonte: AUTOR (2021)

As partículas retidas na peneira de 14 mesh, as quais apresentaram tamanho maior que 1,0 mm, foram desconsideradas, e não foram utilizadas nos experimentos de extração. O maior percentual de partículas apresentou tamanho menor que 0,5 mm. Partículas com tamanhos de até 1,0 mm são recomendadas para avaliação de alimentos (DETMANN et al., 2012). Quanto menor a partícula, maior a área superficial dos sólidos exposta ao solvente, o que aumenta a taxa de extração (FELLOWS, 2000).

A etapa preliminar do experimento de extração da pectina da casca de maracujá foi conduzida aplicando-se um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, com uma repetição em cada ensaio e em ordem aleatória. Nesta etapa, foi verificado o rendimento de extração da pectina, sendo a

temperatura de secagem de 55 e 75 °C e a massa da amostra de 6 e 12 g os fatores adotados. Os resultados são apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24 – Resultados dos rendimentos de extração da pectina da casca da etapa preliminar do experimento**

Ensaio	Temperatura (°C)	Massa Amostra (g)	Rend <sub>1</sub> (% m/m)	Rend <sub>2</sub> (% m/m)	Média
1	55	6	19,13	18,41	18,77 ± 0,51
2	75	6	18,78	20,25	19,52 ± 1,04
3	55	12	19,01	20,77	19,89 ± 1,24
4	75	12	22,76	19,84	21,30 ± 2,06

Fonte: AUTOR (2021)

De acordo com esses, foi observado que os maiores rendimentos de extração ocorreram nos ensaios 3 e 4, onde foram utilizadas 12 g de amostra da farinha da casca de maracujá, cujos valores foram  $19,89 \pm 1,24$  % e  $21,30 \pm 2,06$  %, respectivamente.

Analisando o efeito da temperatura sobre o rendimento de extração, ao ser utilizada a massa de 12 g de amostra e elevada a temperatura de secagem de 55 a 75 °C, o rendimento médio de extração passou de 19,89 % para 21,30 %, ocorrendo, portanto, um ganho de 1,41 %. Utilizando a massa de 6 g nos ensaios 1 e 2, o rendimento médio obteve um ganho de 0,75 % ao ser elevada a temperatura de 55 a 75 °C.

Em relação ao efeito da massa de amostra sobre o rendimento de extração, ao ser utilizada a temperatura de 55 °C e elevada a massa de 6 a 12 g, o rendimento médio de extração passou de 18,77 % para 19,89 %, ocorrendo um ganho de 1,12 %. Para a temperatura de 75 °C, o ganho foi de 1,78 % com o aumento da massa de 6 a 12 g.

Ao analisar estatisticamente os resultados da etapa preliminar, foi verificado que os efeitos não foram significativos ( $p > 0,05$ ), indicando que não é possível determinar a existência de uma correlação estatisticamente significativa entre os fatores temperatura de secagem e massa da amostra e a resposta rendimento de extração.

Deste modo, a partir dos dados experimentais obtidos na etapa preliminar de extração da pectina e da análise estatística, o valor adotado para a temperatura de secagem da casca foi de 55 °C, para se evitar qualquer tipo de perda de compostos voláteis e alterações químicas na secagem a 75 °C. Para a massa da amostra foi considerado o valor de 12 g, para se obter uma quantidade maior de pectina em relação à massa da amostra de 6 g.

A etapa principal do experimento de extração da pectina foi realizada através da aplicação de um planejamento composto central com uma repetição no ponto central,

totalizando 16 ensaios, os quais foram executados de forma aleatória. As variáveis independentes aplicadas foram a temperatura de extração, o tempo de extração e a concentração da solução de ácido cítrico.

Na etapa preliminar do experimento de extração da pectina, foram determinados os valores constantes de 55 °C da temperatura e de 12 g da massa de amostra.

Os resultados experimentais do rendimento de extração variaram entre 7,03 e 35,01 %, enquanto que para o grau de esterificação variaram entre 23,78 e 63,77 %, conforme apresentado na Tabela 25.

**Tabela 25 – Resultados do rendimento e do grau de esterificação da pectina extraída baseados no planejamento composto central**

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração (g/100mL)	Tempo (min)	Rendimento (%m/m)	Grau de Esterificação (%)
1	65	2,5	30	7,03	61,90
2	65	2,5	70	9,65	55,33
3	65	7,5	30	14,77	33,02
4	65	7,5	70	11,30	35,51
5	85	2,5	30	11,04	57,75
6	85	2,5	70	14,35	52,82
7	85	7,5	30	29,46	28,21
8	85	7,5	70	17,75	31,63
9	58,18	5	50	10,68	43,21
10	91,82	5	50	35,01	38,88
11	75	0,796	50	9,03	63,77
12	75	9,204	50	23,23	23,78
13	75	5	16,36	17,70	38,88
14	75	5	83,64	12,15	41,27
15	75	5	50	19,90	31,00
16	75	5	50	18,54	34,35

Fonte: AUTOR (2021)

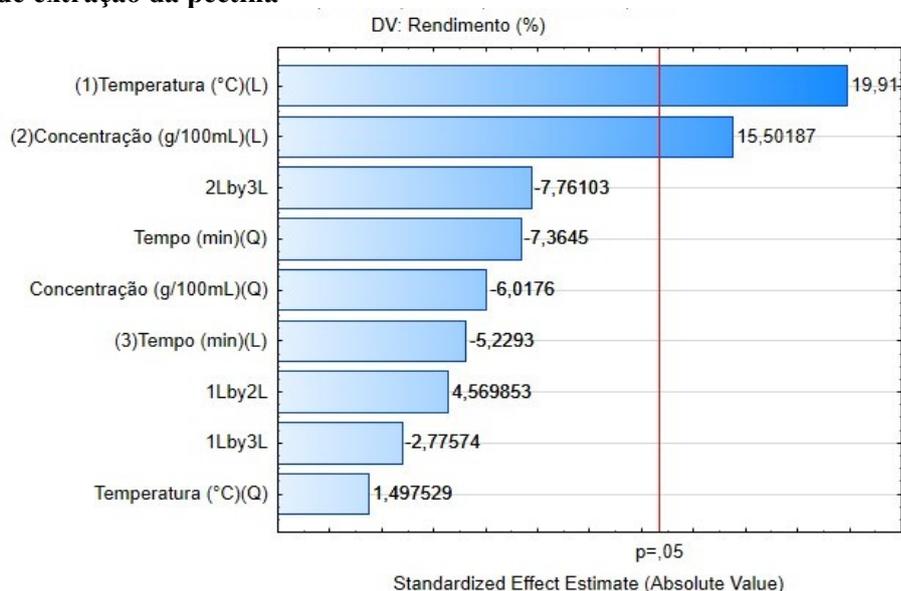
#### 5.4.1 Efeitos das variáveis sobre o rendimento de extração da pectina

Os efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento de extração são apresentados através do diagrama de Pareto, Figura 18. Os coeficientes de regressão lineares de temperatura e concentração influenciaram significativamente o rendimento de extração da pectina no teste t-Student em nível de significância de 0,05. Ambos os coeficientes exibem sinal positivo, indicando que a elevação da temperatura de extração e da concentração da solução de ácido cítrico promovem o aumento do rendimento de extração da pectina.

O tempo de extração não influenciou significativamente o rendimento, indicando que este fator em seu menor nível (30 minutos) foi suficiente para dissolver os componentes desejados na extração.

Comportamento semelhante foi observado por Santos, Azoubel e Gouveia (2016), que verificaram o aumento do rendimento de extração da pectina da casca do maracujá amarelo ao ser elevada a concentração da solução de ácido cítrico e também ao ser reduzido o tempo de extração. Tais efeitos foram significantes de acordo com o teste t-Student em nível de significância de 0,05.

**Figura 18 - Diagrama de Pareto de efeitos dos fatores sobre o rendimento de extração da pectina**



Fonte: AUTOR (2021)

A análise de variância (ANOVA) está apresentada na Tabela 26. A falta de ajuste foi considerada não significativa, com  $F_{calc} < F_{tab}$  e com  $p > 0,05$ , e o valor de 0,9248 para o erro puro também foi considerado não significativo. O coeficiente de determinação,  $R^2$ , apresentou valor de 0,897.

**Tabela 26 - Análise de variância para o rendimento de extração da pectina**

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
(1) Temperatura (L)	366,7254*	1	366,7254	396,5456	0,031942
Temperatura (Q)	2,0740	1	2,0740	2,2426	0,374819
(2) Concentração (L)	222,2368*	1	222,2368	240,3079	0,041010
Concentração (Q)	33,4884	1	33,4884	36,2115	0,104835
(3) Tempo (L)	25,2892	1	25,2892	27,3456	0,120289
Tempo (Q)	50,1573	1	50,1573	54,2358	0,085919

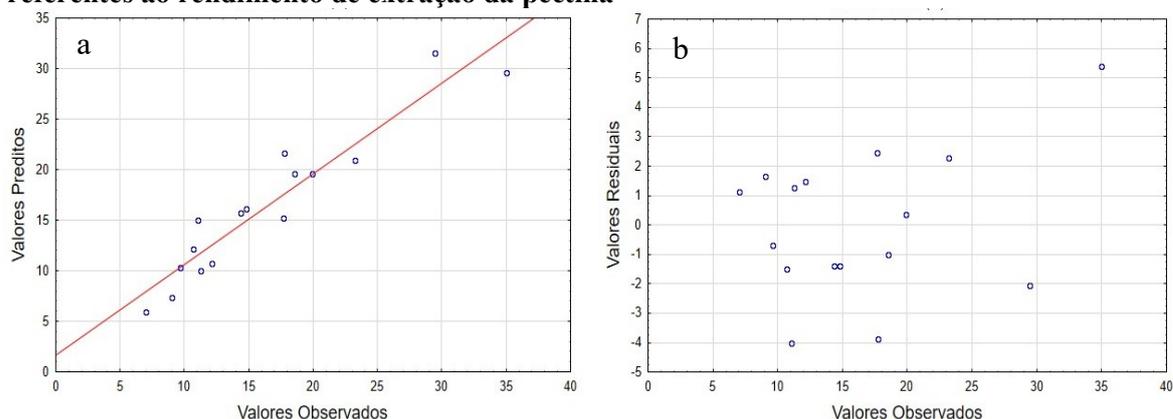
1L x 2L	19,3131	1	19,3131	20,8836	0,137147
1L x 3L	7,1253	1	7,1253	7,7047	0,220137
2L x 3L	55,7040	1	55,7040	60,2336	0,081578
Falta de ajuste	90,0912	5	18,0182	19,4834	0,170257
Erro puro	0,9248	1	0,9248		
Total SQ	883,9019	15			

Variável dependente: Rendimento;  $R^2=0,897$ ; 3 fatores, 1 bloco, 16 ensaios, QM erro puro = 0,9248

Fonte: AUTOR (2021)

Na avaliação da qualidade do modelo de regressão, a representação gráfica dos valores do rendimento de extração da pectina são apresentados na Figura 19. A relação linear entre os valores preditos pelo modelo matemático de regressão e os valores observados no experimento são verificados na Figura 19-a, e a relação entre os valores preditos e os valores residuais, na Figura 19-b. O comportamento aleatório dos valores residuais em torno do zero indicam um ajuste satisfatório do modelo aos dados experimentais.

**Figura 19 - Valores preditos (a) e valores residuais (b) em função dos valores observados referentes ao rendimento de extração da pectina**



Fonte: AUTOR (2021)

O modelo matemático obtido, o qual representa o comportamento da variável resposta rendimento de extração da pectina em função das variáveis independentes temperatura de extração e concentração de ácido cítrico, está descrito na Equação 32. O tempo de extração foi fixado em 30 minutos.

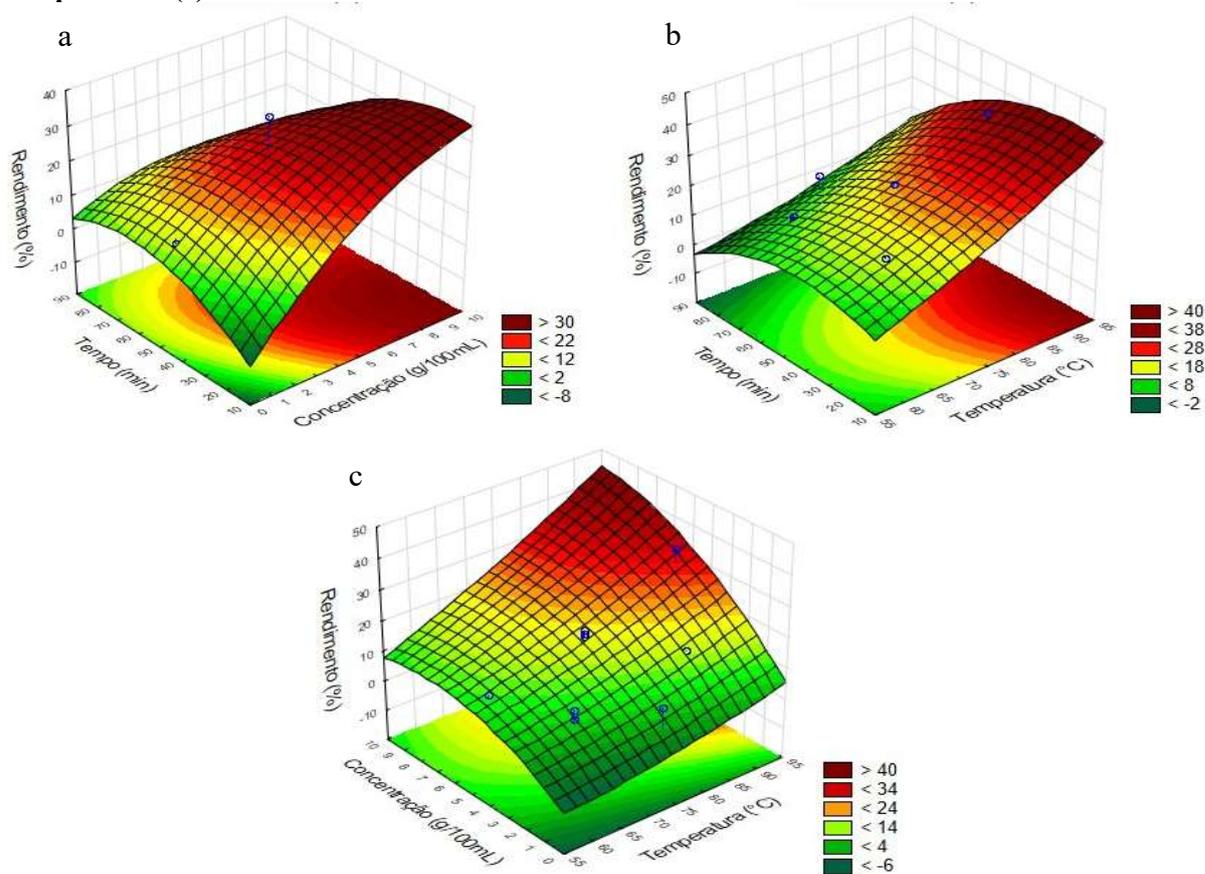
$$Rend_{pectina}(\%) = 1,611 - 0,408T + 0,005T^2 + 1,051C - 0,304C^2 + 0,062TC \quad (32)$$

Sendo:  $T$  a temperatura de extração em  $^{\circ}C$ ; e,  $C$  a concentração da solução de ácido cítrico em g/100mL.

A Figura 20 apresenta o comportamento do rendimento de extração em função das variáveis independentes através de superfícies de resposta. Nas Figuras 20-a e 20-b é observado

que quando a variável tempo é utilizada ao nível -1 (30 minutos) ocorre o aumento no rendimento de extração. A Figura 20-c apresenta a superfície de resposta do rendimento em função da temperatura e da concentração, mantendo o tempo fixo no nível -1. Portanto, foi verificado que os maiores rendimentos de extração são obtidos com a utilização da variável temperatura no nível +1 (85 °C), da concentração no nível +1 (7,5 g/100mL) e do tempo no nível -1 (30 min).

**Figura 20 - Superfícies de resposta do rendimento de extração da pectina para as variáveis dependentes de Concentração x Tempo (a), Tempo x Temperatura (b) e Concentração x Temperatura (c)**



Fonte: AUTOR (2021)

Esses valores estão coerentes com os encontrados por Santos et al. (2020), que obtiveram o maior rendimento de extração utilizando o nível +1 da concentração de ácido cítrico (0,5 mol/L ou 9,6 g/100mL), o nível -1 do tempo de extração (30 min) e o nível -1 da temperatura (67 °C), contudo tais níveis não apresentaram significância estatística nas regiões estudadas.

Os valores também são semelhantes aos obtidos por Kliemann et al. (2009), que observaram um maior rendimento de extração da pectina utilizando a temperatura de extração no nível +1 (90 °C), o pH da solução de ácido cítrico no nível -1 (1,2) e o tempo de extração no

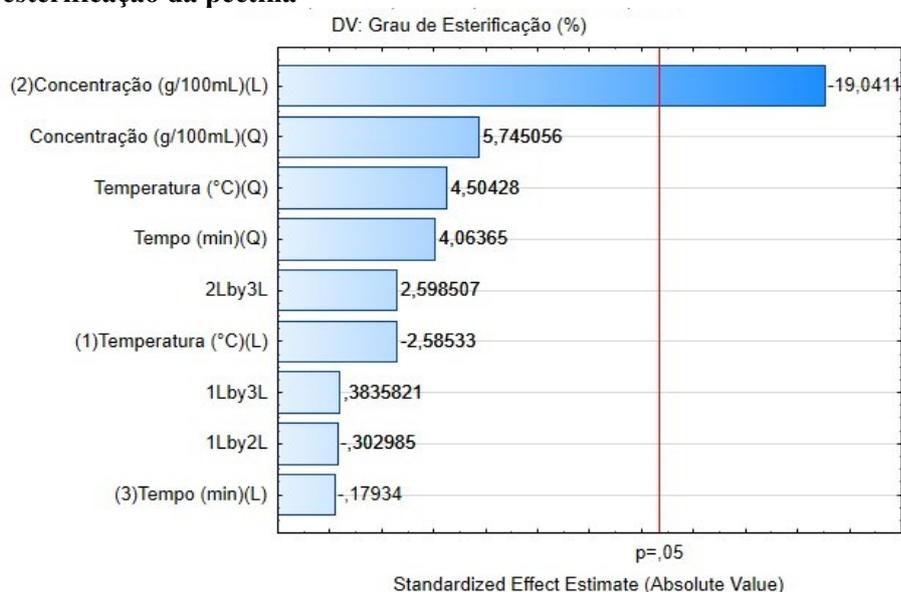
nível -1 (10 min), com os coeficientes lineares de temperatura e de pH apresentando significância estatística sobre a variável resposta de rendimento.

#### 5.4.2 Efeitos das variáveis sobre o grau de esterificação da pectina

Os efeitos das variáveis independentes sobre o grau de esterificação da pectina são exibidos através do diagrama de Pareto apresentado na Figura 21. O coeficiente linear da concentração foi a única variável que demonstrou influência significativa sobre o grau de esterificação no teste t-Student em nível de significância de 0,05.

O sinal negativo desse coeficiente indica que a redução da concentração da solução de ácido cítrico promove o aumento do grau de esterificação da pectina extraída, conforme verificado por Pinheiro (2007), que obteve pectinas com alto grau de esterificação da casca do maracujá amarelo ao utilizar soluções de ácido cítrico com menores concentrações na faixa estudada de 0,086 a 2,914 %.

**Figura 21 - Diagrama de Pareto de efeitos dos fatores sobre o grau de esterificação da pectina**



Fonte: AUTOR (2021)

A análise de variância (ANOVA) para o grau de esterificação da pectina está apresentada na Tabela 27. A falta de ajuste foi considerada não significativa, com  $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$  e com  $p > 0,05$ , e o valor de 5,611 do quadrado médio do erro puro também foi considerado não significativo. O coeficiente de determinação,  $R^2$ , apresentou valor de 0,986.

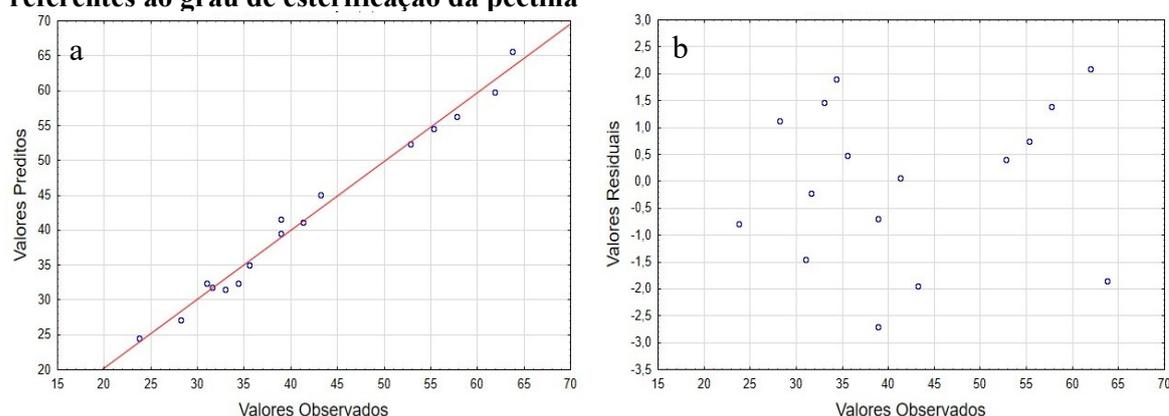
**Tabela 27 - Análise de variância para o grau de esterificação da pectina**

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	p-valor
(1) Temperatura (L)	37,505	1	37,505	6,6839	0,234960
Temperatura (Q)	113,844	1	113,844	20,2885	0,139081
(2) Concentração (L)	2034,431*	1	2034,431	362,5628	0,033403
Concentração (Q)	185,203	1	185,203	33,0057	0,109713
(3) Tempo (L)	0,180	1	0,180	0,0322	0,887029
Tempo (Q)	92,660	1	92,660	16,5133	0,153610
1L x 2L	0,515	1	0,515	0,0918	0,812711
1L x 3L	0,826	1	0,826	0,1471	0,766823
2L x 3L	37,889	1	37,889	6,7522	0,233873
Falta de ajuste	26,449	5	5,290	0,9427	0,649741
Erro puro	5,611	1	5,611		
Total SQ	2366,155	15			

Var. dep.: Grau de esterificação;  $R^2=0,986$ ; 3 fatores, 1 bloco, 16 ensaios, SQ erro puro = 5,61125

A Figura 22 apresenta uma representação gráfica dos valores do grau de esterificação da pectina através da relação linear entre os valores preditos pelo modelo matemático de regressão e os valores observados no experimento (a), e a relação entre os valores preditos e os valores residuais (b). O comportamento linear verificado na Figura 22-a, o comportamento aleatório dos valores residuais visto na Figura 22-b e o coeficiente de determinação ajustado indicam que o modelo matemático de regressão apresenta um ajuste satisfatório aos dados experimentais.

**Figura 22 - Valores preditos (a) e valores residuais (b) em função dos valores observados referentes ao grau de esterificação da pectina**



Fonte: AUTOR (2021)

A representação do comportamento da variável resposta grau de esterificação da pectina em função da variável independente concentração da solução de ácido cítrico, é

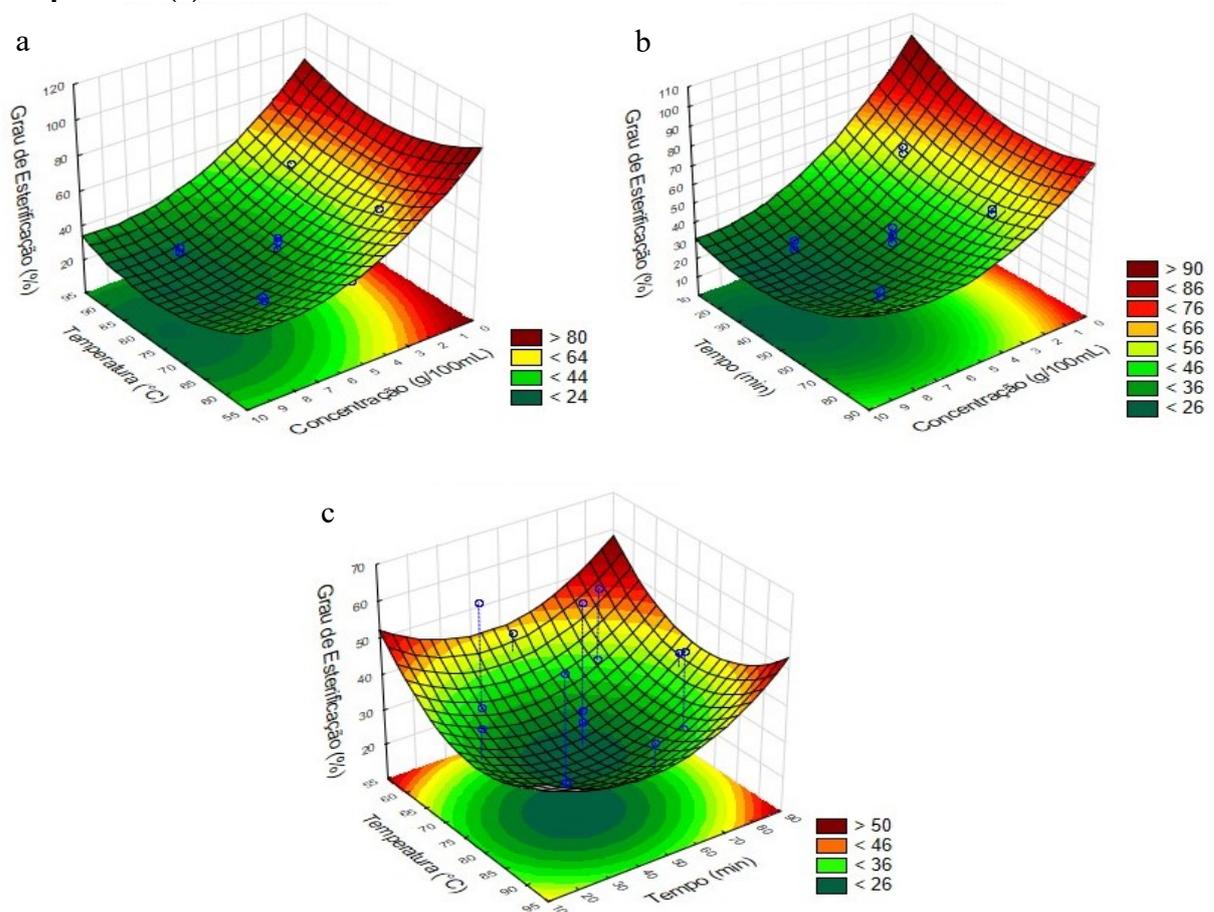
mostrada através do modelo matemático apresentado pela Equação 33. Os valores da temperatura e do tempo de extração foram fixados em 65 °C e 30 minutos, respectivamente.

$$GE(\%) = 87,354 - 12,807C + 0,716C^2 \quad (33)$$

Sendo:  $C$  a concentração da solução de ácido cítrico em g/100mL.

As superfícies de resposta apresentadas na Figura 23 apresentam o comportamento do grau de esterificação em função das variáveis independentes.

**Figura 23 - Superfícies de resposta do grau de esterificação da pectina para as variáveis dependentes de Concentração x Temperatura (a), Concentração x Tempo (b) e Tempo x Temperatura (c)**



Fonte: AUTOR (2021)

Na Figura 23-a é verificado que os maiores valores do grau de esterificação são obtidos com a diminuição da concentração da solução de ácido cítrico, e que a temperatura de extração apresenta pequenas variações ao longo dos níveis trabalhados, com resultados levemente maiores no nível -1 (50 °C). Comportamento semelhante é visto na Figura 23-b, onde os maiores valores do grau de esterificação são observados ao nível -1 da concentração e pequenas variações nos níveis de tempo, com leve aumento da resposta na região -1 (30 min). A Figura

23-c mostra que não houve região distinta de maiores respostas do grau de esterificação entre a interação das variáveis temperatura e o tempo de extração nos níveis estudados.

Portanto, os maiores valores do grau de esterificação da pectina foi observado ao ser utilizada a temperatura de extração, a concentração de ácido cítrico e o tempo de extração no nível -1, ou seja, 65 °C, 2,5 g/100mL e 30 minutos, respectivamente. Segundo Santos et al. (2020), para se obter uma pectina com alto grau de esterificação não se deve utilizar longos tempos de extração nem alta concentração da solução ácida.

A Equação 34 apresenta o modelo de regressão para o grau de esterificação, com o tempo fixo em 30 minutos, representando a Figura 23-a.

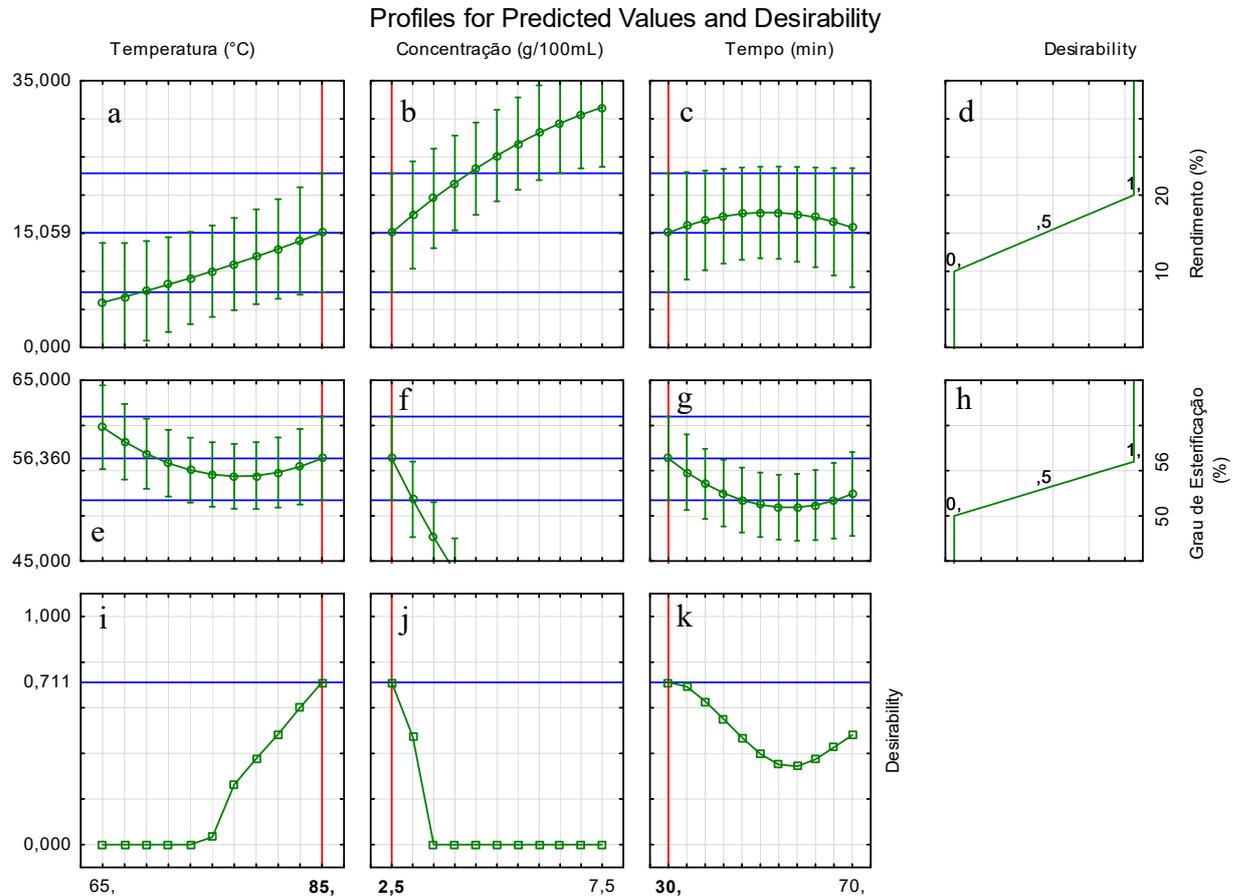
$$GE(\%) = 290,559 - 5,404T + 0,035T^2 - 12,147C + 0,716C^2 - 0,010TC \quad (34)$$

#### 5.4.3 Otimização da extração da pectina de maracujá

Após a definição dos melhores modelos matemáticos que representam o comportamento das variáveis dependentes rendimento de extração e grau de esterificação da pectina, foram determinados os valores ótimos das variáveis independentes temperatura de extração e concentração da solução de ácido cítrico. As funções-objetivo utilizadas são apresentadas pelas Equações 32 e 34, sendo caracterizada uma otimização de múltiplas respostas.

Aplicando a função desejabilidade, utilizando o software Statistica 10, foram determinados os valores ótimos das variáveis independentes da concentração de ácido cítrico, da temperatura e do tempo de extração, utilizados para maximização das funções-objetivo do rendimento de extração e do grau de esterificação da pectina. A Figura 24 apresenta os gráficos dos perfis dos valores das variáveis resposta, exibindo os valores otimizados das variáveis independentes e os valores da desejabilidade.

**Figura 24 - Perfil dos valores previstos, otimizados e da desejabilidade do rendimento e do grau de esterificação da pectina**



Fonte: AUTOR (2021)

Na Figura 24, os quadros a, b e c apresentam o comportamento do rendimento de extração (em verde) ao longo dos níveis de temperatura de extração, concentração da solução de ácido cítrico e tempo de extração. Os quadros e, f e g apresentam o comportamento do grau de esterificação da pectina e os quadros i, j e k, o comportamento da desejabilidade para cada um dos fatores.

Os perfis exibidos nos quadros d e h apresentam as condições desejáveis ( $d_i$ ) adotadas para o rendimento de extração e o grau de esterificação, sendo o valor 0, o resultado indesejado; e o valor 1, para o resultado desejado.

Quanto maior o valor da desejabilidade  $d_i$ , mais satisfatório é o resultado. O valor de 0,711 da desejabilidade global  $D$ , está associado à condição otimizada do sistema, representado pela linha horizontal azul nos quadros i, j e k.

Os valores 0 e 1 representam, respectivamente, as respostas reais de 10 e 20 % do rendimento (quadro d), e de 50 e 56 % do grau de esterificação (quadro h). O objetivo da utilização da função desejabilidade foi de se obter uma pectina com alto grau de esterificação e máximo rendimento de extração nos níveis de temperatura, concentração e tempo, adotados nesta pesquisa.

As linhas verticais em vermelho representam os valores otimizados dos fatores estudados no experimento, estando localizados no valor máximo da temperatura e nos valores mínimos da concentração e do tempo, 85 °C, 2,5 g/100mL e 30 minutos, respectivamente. Com esses valores otimizados, o rendimento de extração e o grau de esterificação apresentaram resultados de 15,06 % e de 56,36 %, respectivamente, conforme a Tabela 28.

O valor simulado da otimização apresentou resultado menor que o observado no experimento nos mesmos níveis aplicados das variáveis. Isso indica que há variabilidade na execução do experimento, podendo ser avaliada em trabalhos futuros.

**Tabela 28 - Valores otimizados dos fatores e variáveis resposta do experimento de extração da pectina**

<b>Fator</b>	<b>Valor Otimizado</b>
Temperatura de extração ( <i>T</i> )	85 °C
Concentração do ác. cítrico ( <i>C</i> )	2,5 g/100mL
Tempo de extração ( <i>t</i> )	30 min

<b>Variável Resposta</b>	<b>Valor Otimizado</b>
Rendimento de extração	15,06 %
Grau de esterificação	56,36 %

Fonte: AUTOR (2021)

#### 5.4.4 Composição centesimal dos resíduos da extração da pectina

Após a execução dos experimentos de extração da pectina da casca de maracujá, foi analisado o resíduo sólido (casca sem a pectina) para verificação de suas características químico-bromatológicas nas condições de extração otimizada, Tabela 29.

**Tabela 29 - Composição químico-bromatológica do resíduo sólido após a extração da pectina da casca do maracujá amarelo**

Componente	Concentração (%)	
	Após a extração	Antes da extração
Matéria seca (% <sub>BU</sub> )	92,33 ± 0,11	10,98 ± 0,02
Matéria mineral (% <sub>BS</sub> )	1,91 ± 0,12	8,96 ± 0,08

Nitrogênio total (% <sub>BS</sub> )	0,73 ± 0,01	1,08 ± 0,02
Proteína bruta (% <sub>BS</sub> )	4,54 ± 0,07	6,78 ± 0,12
Gordura bruta (% <sub>BS</sub> )	7,96 ± 0,11	0,68 ± 0,04
Carboidratos totais (% <sub>BS</sub> )	85,60 ± 0,30	83,58 ± 0,12
Fibra em detergente neutro (% <sub>BS</sub> )	58,53 ± 0,35	46,20 ± 0,36
Fibra em detergente ácido (% <sub>BS</sub> )	42,89 ± 0,46	33,94 ± 1,16
Lignina (% <sub>BS</sub> )	7,01 ± 0,005	5,25 ± 0,24

---

Fonte: AUTOR (2021)

Esses dados informam que houve variação na composição centesimal das cascas após o processo de extração da pectina. Foi observado que a matéria mineral e a proteína bruta apresentaram variação em seus teores, com a redução de aproximadamente 79 e 33 %, respectivamente, em relação à composição centesimal antes da extração da pectina. Os teores de gordura bruta, FDN, FDA e lignina, apresentaram aumento de aproximadamente 1.065; 27; 26 e 34 %, respectivamente, na composição centesimal do material. Isso indica que a matéria mineral e a proteína bruta sofreram maior remoção durante o processo de extração com ácido cítrico, em comparação com as quantidades removidas de gordura bruta, FDN, FDA e lignina.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a otimização dos processos de extração do óleo e da pectina das sementes e cascas do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa Deg*), subprodutos da indústria de processamento de alimentos, sendo verificadas as características químico-bromatológicas e realizado o estudo da cinética de secagem desses subprodutos.

As características químico-bromatológicas dos subproduto do maracujá amarelo demonstraram um grande potencial comercial, seja para aplicação humana ou animal. As cascas apresentaram elevado teor de fibras e carboidratos, e as sementes elevado teor de gorduras totais.

O processo de secagem das sementes foi caracterizado pelo comportamento decrescente da taxa de secagem, sem haver presença de período com taxa constante, indicando que a velocidade de transferência de massa interna do material se manteve menor que a velocidade de evaporação em sua superfície e que a difusão foi o mecanismo físico predominante no transporte de umidade. No processo de secagem das cascas, o período de taxa de secagem constante foi observado apenas ao se aplicar a temperatura de 55 °C. Nas temperaturas de 65 e 75 °C, após ser atingido o maior valor da taxa de secagem, esta começou a diminuir rapidamente, mantendo seu comportamento decrescente até alcançar a umidade de equilíbrio.

Os modelos difusivo, de Lewis, de Page e logarítmico apresentaram altos valores de  $R^2$  e baixos valores de  $\chi^2$  em todas as temperaturas de secagem das sementes. Entretanto, pela subestimação e superestimação de valores de  $RU$  no modelo difusivo, foi verificado que a secagem não foi regida apenas pelo fenômeno difusivo, mas também pelo fenômeno convectivo, principalmente no início do processo, pela presença de umidade superficial. Os coeficientes de difusão efetiva ( $D_{ef}$ ) apresentaram valores entre  $5,392 \times 10^{-11}$  e  $9,021 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s e a energia de ativação o valor de 24,86 KJ/mol.

No processo de secagem das sementes o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados observados às temperaturas de 55 e 65 °C, enquanto o modelo logarítmico apresentou melhor ajuste à temperatura de 75 °C. Na secagem das cascas o modelo de Page apresentou o melhor ajuste nas três diferentes temperaturas de secagem (55, 65 e 75 °C).

A extração do óleo das sementes foi influenciada significativamente pela concentração de etanol, temperatura de extração e massa da amostra. Os rendimentos mais elevados foram

obtidos ao se utilizar a maior concentração de etanol, maior temperatura de extração e menor massa de amostra. O tempo de extração não influenciou significativamente o rendimento, entretanto os menores níveis de tempo favoreceram a obtenção de maiores resultados. A otimização da extração do óleo foi concebida através da aplicação do método de gradiente reduzido generalizado, cujos valores ótimos de 60 °C da temperatura, 7,5 g de massa de amostra em 30 minutos, possibilitaram um rendimento de 26,58 % m/m.

No processo de extração da pectina das cascas, a temperatura de extração e a concentração de ácido cítrico tiveram influência significativa sobre o rendimento, enquanto que para o grau de esterificação da pectina apenas a concentração do ácido influenciou significativamente. Foi observado que elevadas temperaturas e concentrações favorecem o maior rendimento de extração, porém, maiores graus de esterificação são obtidos a concentrações mais baixas. A otimização da extração da pectina foi realizada através da aplicação da função desejabilidade para as duas respostas, obtendo-se os resultados de aproximadamente 15 % para o rendimento e de 56 % para o grau de esterificação, à temperatura de extração de 85 °C, concentração de 2,5 g/100mL e tempo de 30 minutos.

A composição centesimal do resíduo sólido da casca, oriundo do processo de extração da pectina, apresentou diferenças em relação à composição da casca utilizada inicialmente nos experimentos. Os teores de matéria mineral e proteína bruta demonstraram redução na composição do material, enquanto os teores de gordura bruta, FDN, FDA e lignina apresentaram aumento, indicando que durante o processo de extração com ácido cítrico, a matéria mineral e a proteína bruta sofreram maior remoção, em comparação com a gordura bruta, FDN, FDA e lignina.

## REFERÊNCIAS

- AMORIM, S. L.; MEDEIROS, R. M. T.; RIET-CORREA, F. Intoxicações por plantas cianogênicas no Brasil. **Ciência Animal**, v. 16, n. 161, p. 17–2617, 2006.
- BALLESTEROS-VIVAS, D. et al. Integrated strategy for the extraction and profiling of bioactive metabolites from *Passiflora mollissima* seeds combining pressurized-liquid extraction and gas/liquid chromatography–high resolution mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1595, p. 144–157, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.031>>.
- BANIK, K. et al. Piceatannol: A natural stilbene for the prevention and treatment of cancer. **Pharmacological Research**, v. 153, p. 104635, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.phrs.2020.104635>>.
- BOCHEK, A. M.; ZABIVALOVA, N. M.; PETROPAVLOVSKII, G. A. Determination of the esterification degree of polygalacturonic acid. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 796–799, 2001.
- BONFÁ, C. S. et al. Silagem de capim-elefante adicionada de casca de maracujá. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 67, n. 3, p. 801–808, 2015.
- BOURDOUX, S. et al. Performance of Drying Technologies to Ensure Microbial Safety of Dried Fruits and Vegetables. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 6, p. 1056–1066, 2016.
- CALDERANO, A. A. et al. Composição química e energética de alimentos de origem vegetal determinada em aves de diferentes idades. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, n. 2, p. 320–326, 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77954274541&partnerID=MN8TOARS>>.
- CAZARIN, C. B. B. et al. Capacidade antioxidante e composição química da casca de maracujá (*Passiflora edulis*). **Ciência Rural**, v. 44, n. 9, p. 1699–1704, 2014.
- CARRÍN, M. E.; CRAPISTE, G. H. Convective drying of foods. In: RATTI, C. **Advances in food dehydration**. CRC Press, Cap. 5, p.123-151, 2009.
- CECCHI, H. M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. 2.ed. Campinas: Editora Unicamp, 2003.
- CERQUEIRA-SILVA, C. B. M. et al. Genetic Breeding and Diversity of the Genus *Passiflora*: Progress and Perspectives in Molecular and Genetic Studies. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. i, p. 14122–14152, 2014.
- CHANDALIA, M. et al. Beneficial effects of high dietary fiber intake in patients with type 2 diabetes mellitus. **New England Journal of Medicine**, v. 342, n. 19, p. 1392–1398, 2000.
- CHAU, C. F.; HUANG, Y. L. Characterization of passion fruit seed fibres - A potential fibre source. **Food Chemistry**, v. 85, n. 2, p. 189–194, 2004.

- CONN, E. E. Cyanogenic glycosides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 519–526, 1969.
- CRANK, J. The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- DA SILVA, E. C. O. et al. Drying of Albedo and Whole Peel of Yellow Passion Fruit. **Journal of Agricultural Science**, v. 11, n. 6, p. 501–509, 2019.
- DA SILVA, E. C.O. et al. Physico-chemical characteristics of passion fruit flour under removal of flavedo and of maceration. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 23, n. 11, p. 869–875, 2019.
- DAS, U. N. Essential fatty acids: Biochemistry, physiology and pathology. **Biotechnology Journal**, v. 1, n. 4, p. 420–439, 2006.
- DEROSSI, A.; SEVERINI, C.; CASSI, D. Mass Transfer Mechanisms during Dehydration of Vegetable Food: Traditional and Innovative Approaches. **Advanced Topics in Mass Transfer**. [S.l: s.n.], 2011.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.
- DETMANN, E. et al. Métodos para análise de alimentos. Visconde do Rio Branco: Editora Suprema, 2012.
- DHAWAN, K.; DHAWAN, S.; SHARMA, A. Passiflora: A review update. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 94, n. 1, p. 1–23, 2004.
- EGEKEZE, J. O.; OEHME, F. W. Cyanides and their toxicity: a literature review. **Veterinary Quarterly**, v. 105, n. 8, 1980.
- FAO; IFAD; UNICEF; WFP; WHO. The State of Food Security and Nutrition in the World 2021. Transforming food systems for food security, improved nutrition and affordable healthy diets for all. Roma, FAO. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.4060/cb4474en>>.
- FELLOWS, P. Food Processing Technology - Principles and Practice. 2.ed. Cambridge: CRC Press LLC, 2000.
- FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá - Aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 1, p. 101–102, 2004.
- GANDHI, A. P. et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, p. 369–375, 2003.
- GONDIM, J. A. M. et al. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 825–827, 2005.
- GUTÖHRLEIN, F.; DRUSCH, S.; SCHALOW, S. Extraction of low methoxylated pectin from pea hulls via RSM. **Food Hydrocolloids**, v. 102, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105609>>.

HOSSEINI, S. et al. Effects of plant extracts and bioactive compounds on attenuation of bleomycin-induced pulmonary fibrosis. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 107, n. August, p. 1454–1465, 2018.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. (2020). Produção Agrícola Municipal. Retrieved from <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=resultados>

JU, H. Y. et al. Step-down relative humidity convective air drying strategy to enhance drying kinetics, efficiency, and quality of American ginseng root (*Panax quinquefolium*). **Drying Technology**, v. 38, n. 7, p. 903–916, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1597373>>.

KLIEMANN, Erika et al. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 476–483, 2009.

LEWICKI, P. P.; PAWLAK, G. Effect of Drying on Microstructure of Plant Tissue. **Drying Technology**, v. 21, n. 4, p. 657–683, 2003.

LEWIS, W. K. The Rate of Drying of Solid Materials. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 427–432, 1921.

LI, J. et al. Comparative Studies of Combined Influence of Variables on the Esterification Degree of Pectin Extracted by Sulfuric Acid and Citric Acid. **Advances in Polymer Technology**, v. 2019, p. 1–8, 2019.

LIADAKIS, G. Extr. Optim. Food Eng. Pireas: Marcel Dekker, Inc., 2003.

LIMA, G. C. et al. *Passiflora edulis* peel intake improves insulin sensitivity, increasing incretins and hypothalamic satiety peptide in rats on a high-fat diet. **Nutrition**, v. 32, n. 7–8, p. 863–870, 2016.

LUCARINI, M. et al. Passion Fruit (*Passiflora spp.*) Seed Oil. In: Ramadan, M. Fruit Oils: Chemistry and Functionality. Springer, Cham, 2019. p. 577–603. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-3-030-12473-1\\_29](https://doi.org/10.1007/978-3-030-12473-1_29)>.

MAJERSKA, J.; MICHALSKA, A.; FIGIEL, A. A review of new directions in managing fruit and vegetable processing by-products. **Trends in Food Science and Technology**, v. 88, n. January, p. 207–219, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.03.021>>.

MARUKI-UCHIDA, H. et al. The protective effects of piceatannol from passion fruit (*Passiflora edulis*) seeds in UVB-irradiated keratinocytes. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v. 36, n. 5, p. 845–849, 2013.

MENDONÇA, V. et al. Fontes e doses de fósforo para o maracujazeiro-amarelo. **Revista Caatinga**, v. 19, n. 1, p. 65–70, 2006. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=237117486010>>.

MOURA, F. A. et al. Partially hydrolyzed pectin extracted from passion fruit peel: Molar mass and physicochemical properties. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 21, p. 4, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2019.100206>>.

NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios de Bioquímica de Lehninger*. 6. ed. Nova Iorque: Artmed, 2014.

NOREEN, A. et al. Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 254–272, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.029>>.

O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D.; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 458–463, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.004>>.

PAGE, G. E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. Purdue University, 1949. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaci.2012.05.050>>.

PINHEIRO, E. R. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*):** Otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. 78 p.

PIOMBO, G. et al. Characterization of the seed oils from kiwi (*Actinidia chinensis*), passion fruit (*Passiflora edulis*) and guava (*Psidium guajava*). **Oléagineux, Corps gras, Lipides**, v. 13, n. 2–3, p. 195–199, 2006.

SAMICO, G. F. **Caracterização Física e Química de sementes de Maracujá (*Passiflora edulis Flavircarpa, Deg*) e seu aproveitamento integral:** óleo e torta. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010. 79 p.

SANDARANI, M.D.J.C. A Review: Different Extraction Techniques of Pectin. **Journal of Pharmacognosy & Natural Products**, v. 03, n. 03, p. 1–5, 2017.

SANTANA, F. C. et al. Chemical Composition and Antioxidant Capacity of Brazilian *Passiflora* Seed Oils. **Journal of food science**, v. 80, n. 12, p. C2647–C2654, 2015.

\_\_\_\_\_. Optimization of the antioxidant polyphenolic compounds extraction of yellow passion fruit seeds (*Passiflora edulis Sims*) by response surface methodology. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 11, p. 3552–3561, 2017.

SANTOS, L. C. et al. Solubility of passion fruit (*Passiflora edulis Sims*) seed oil in supercritical CO<sub>2</sub>. **Fluid Phase Equilibria**, v. 493, p. 174–180, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.002>>.

SANTOS, E. E. et al. Extraction of pectin from agroindustrial residue with an ecofriendly solvent: use of FTIR and chemometrics to differentiate pectins according to degree of methyl esterification. **Food Hydrocolloids**, v. 107, 2020.

SANTOS, E. K. R.; AZOUBEL, P. M.; GOUVEIA, E. R. Better Pectin Yield From Passion Fruit Peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa*): From Shaker or Ultrasound? A Comparison. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 3, p. 905–910, 2016.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. *Análise de Alimentos: Métodos Químicos e Biológicos*. 3.ed. Viçosa: Editora UFV, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SPENCER, K. C.; SEIGLER, D. S. Cyanogenesis of *Passiflora edulis*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 794–796, 1983.

TAIZ, L. et al. *Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal*. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2017. Disponível em: <<https://www.saraiva.com.br/fisiologia-e-desenvolvimento-vegetal-6-ed-2017-9404479/p>>.

VALADARES FILHO, S.C. et al. CQBAL 4.0. Tabelas Brasileiras de Composição de Alimentos para Ruminantes. 2018. Disponível em: <[www.cqbal.com.br](http://www.cqbal.com.br)>

Van SOEST, P. J.; ROBERTSON, J. B. *Analysis of forage and fibrous foods*. Ithaca: **Cornell University**, 1985. 202p.

VASCO-CORREA, J.; ZAPATA, A. D. Enzymatic extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) at laboratory and bench scale. **LWT - Food Science and Technology**, v. 80, p. 280–285, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2017.02.024>>.

WATARAI, H. Fundamentals in solvent extraction process: Thermodynamic, kinetic, and interfacial aspects. In: AGUILAR, M.; CORTINA, J. L. **Solvent extraction and liquid membranes: Fundamentals and applications in new materials**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2008.p.21-57.

YAGCIOGLU, A. Kadyr; DEGIRMENCIOGLU, Adnan; CAGATAY, Feyza. Drying Characteristics of Laurel Leaves Under Different Drying Conditions. 7th International Congress Agricultural Mechanisation and Energy, p. 565–569, 1999.

YAPO, B. M.; KOFFI, K. L. Yellow passion fruit rind - A potential source of low-methoxyl pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2738–2744, 2006.

ZERAIK, M. L. et al. Maracujá: Um alimento funcional? **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 20, n. 3, p. 459–471, 2010.

ZOGZAS, N.P; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14, p. 2225–2253, 1996.