



Crioconcentração na extração de pectina para o desenvolvimento de geleia com ingredientes de alta capacidade antioxidante

Cryoconcentration in pectin extraction for the development of jelly with high antioxidant capacity ingredients

Alana Natália da Rocha Martignoni*, Maria Helene Giovanetti Canteri †

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo realizar a crioconcentração do extrato ácido de pectina para minimizar os gastos envolvidos no processo de extração convencional. Houve diversas etapas, desde o processamento e preparação da farinha de maracujá, matéria-prima para extração de pectina, até as análises. O fruto do maracujá amarelo passou pelos processos de seleção, corte, branqueamento, desidratação e moagem. Em seguida, a farinha foi submetida à extração ácida da pectina, isolamento, filtração e desidratação. Na crioconcentração, a amostra foi congelada e submetida a força centrípeta, com efetividade do aumento da concentração verificada em viscosímetro, por meio do tempo de escoamento do líquido. Os resultados obtidos indicaram concentração final de 4,6 vezes, com amostra crioconcentrada cada vez mais escura a cada etapa. Ao final, a utilização da crioconcentração promoveu uma diminuição da quantidade de etanol necessária para precipitação da pectina, em média 12 vezes menos que o usual, tornando o processo “mais verde” além de gerar uma economia monetária.

Palavras-chave: crioconcentração, pectina, rejeito agroindustrial, polissacarídeo, viscosidade

ABSTRACT

This work aimed to carry out the cryoconcentration of the acid pectin extract to minimize the costs involved in the conventional extraction process. There were several steps, from the processing and preparation of the passion fruit flour, raw material to pectin extraction, to the analyses. The fruit of the yellow passion fruit was submitted to following processes: selection, cutting, bleaching, drying, and milling. Then, the flour was subjected to pectin acid extraction, isolation, filtration, and dehydration. In cryoconcentration process, the sample was frozen and subjected to centripetal force, with effectiveness of increasing the concentration verified in a viscometer, through the liquid flow time. The results obtained indicated a final concentration of 4.6 times, with a cryoconcentrated sample becoming darker at each step. In the end, the use of cryoconcentration promoted a decrease in the amount of ethanol needed for pectin precipitation, on average 12 times less than usual, thus making the process "greener" in addition to generating monetary savings.

Keywords: cryoconcentration, pectin, agroindustrial wastes, polysaccharide, viscosity

* Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. alaroc@alunos.utfpr.edu.br

† Departamento Acadêmico de Química e Ciências Biológicas, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão, Francisco Beltrão, canteri@utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

A pectina, além de ser uma fibra solúvel, é um heteropolissacarídeo polímero do ácido galacturônico, unidos por ligações alfa 1-4, com algumas ramificações como outros açúcares, suas capacidades espessantes estão relacionadas intimamente com a produção de geleias. A formação de geleias artesanais na maior parte dos casos está relacionada com a capacidade geleificante da pectina. O composto já existe com esta finalidade há muito tempo e a origem do seu nome possui o significado de “espesso” (VORAGEN; SCHOLS; VISSER, 2013)⁴

O processo de gelificação da pectina depende da quantidade de grupamentos metil esterificados, se estes forem mais de 50% a pectina é considerada de alta metoxilação (HM- high= alta), no caso de ser menos que 50%, é pectina de baixa metoxilação (LM- low= baixo). A pectina analisada foi a do maracujá, que extraída em condições brandas, apresenta alta metoxilação. A pectina HM formar géis estáveis com sacarose (acima de 55%) e pH ácido (entre 2-3) A pectina LM formar géis estáveis com menor quantidade de açúcares, mas precisa de íons divalentes (PAIVA; LIMA, PAIXÃO, 2009)

No processo geral de obtenção de pectina é feito um aquecimento acima de 80 graus Celsius da matéria-prima com solução fracamente ácida. Em seguida, faz-se o resfriamento e filtração através de tecido sintético, sem o uso do filtro de papel convencional visto que tende a entupir. Para o isolamento da pectina extraída, deve-se adicionar no mínimo 2 volumes de etanol comercial, o que torna o processo relativamente caro, problema este que foi buscada a solução com a crioconcentração (FERTONANI; SCABIO; CARNEIRO, 2009)

A crioconcentração é baseada na separação de fases entre a água congelada e os sólidos solúveis concentrados de um produto líquido. O produto concentrado obtido por esse processo tem perdas mínimas de compostos voláteis e termolábeis, diferindo da evaporação pelo calor. Essa separação entre as fases pode ser feita por aplicação de centrifugação, quando o gelo se comporta como uma matriz porosa que, submetido à força, faz com que o líquido concentrado seja percolado pelos canais do gelo, também, pode ser usada para aumentar o teor de componentes bioativos no ingrediente a ser aplicado na geleia, quanto mais concentrada for uma solução, menor sua atividade de água ou teor de água livre, o que diminui a possibilidade de contaminação por microrganismos e aumenta a shelf-life do produto (DA SILVA, 2019).

Este trabalho teve como objetivo de utilizar da crioconcentração com o intuito de diminuir o volume de etanol utilizado na precipitação da pectina, tornando assim o processo mais ecologicamente correto além de possuir um custo mais baixo em relação ao processo tradicional.

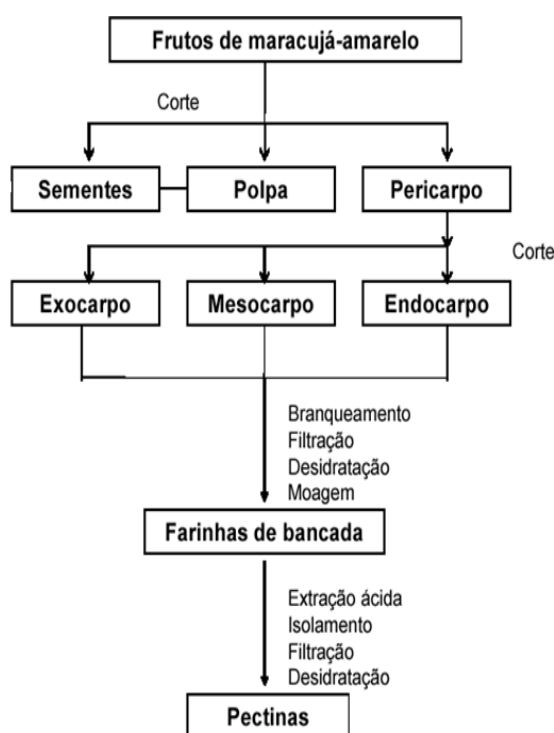
2 PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA

Inicialmente, a farinha do albedo do maracujá, com alto teor de pectina foi usada como matéria-prima: a farinha foi preparada utilizando o albedo ou mesocarpo, a parte branca da casca do maracujá. As etapas para produção da farinha foram seleção dos frutos, corte, separação das frações, branqueamento, remoção da água por centrifugação, desidratação e moagem. Para se obter a pectina a partir das farinhas de bancada, foram realizadas as seguintes etapas: extração ácida da pectina a quente, filtração através de tecido sintético, crioconcentração do extrato ácido, isolamento por precipitação alcóolica, filtração e desidratação. O processo geral para extração da pectina está apresentado na Figura 1 (FERTONANI; SCABIO; CARNEIRO, 2009).



O extrato ácido foi levado ao congelamento a -18 graus em freezer entre duas placas de isopor para formar um gelo quebradiço, conhecido pelo nome de “gelo craquelê”. O gelo foi acondicionado em saquinhos de tecido sintético e centrifugado por 3 minutos em centrífuga a 3000 rpm., deixando a água congelada fica dentro do saquinho e o líquido concentrado escoo no tubo Falcon. Posteriormente, o líquido obtido foi misturado e levado para gelar novamente e repetir o processo mais duas vezes

Figura 1 –Processo geral de produção de pectina a partir de farinha de albedo de maracujá



Fonte: modificado de Fertoni; Scabio; Carneiro (2009)

Para as análises no extrato ácido foi utilizado o rendimento de pectina, calculada considerando 100% a massa da matéria-prima (farinha do albedo de maracujá) e x% a massa da pectina obtida. Já na análise de cor foi feita com o equipamento colorímetro Konica Minolta, sendo que a designação LAB representa L* para a luminosidade, de 0 (zero) para ausência de luminosidade (preto) a 100 (branco), o a* corresponde às cores opostas vermelho/verde (de -60 a +60) e a coordenada b* as cores opostas amarelo/azul (também de -60 a +60) (ZHANG et al., 2015). A viscosidade por tempo de escoamento foi determinada por meio do tempo de escoamento em segundos no viscosímetro capilar opaco, no qual o escoamento acontece de forma reversa, por meio da Equação 1 (ACE GLASS INCORPORATED, 2021):

$$V = K (t - \delta) \text{ em mm/s}^2$$

(1)

Onde V- viscosidade, em mm/s²

k= constante para o viscosímetro, considerando o diâmetro



teta= correção de Hagenbach-Couette para o tempo em segundos

As análises estatísticas foram realizadas no software SASM-Agri, por meio da ANOVA e teste de Tukey a 5% de significância (SASM-AGRI, 2001).

3 RESULTADOS

A efetividade do processo de concentração pode ser testada pelo aumento do teor de sólidos solúveis, determinado em refratômetro (graus Brix), embora entretanto, essa análise não funcione para polímeros como a pectina e o amido, pois os sólidos solúveis estão formando uma longa cadeia, assim, para os polímeros, o acompanhamento pode ser feito pela viscosidade, pois quanto maior a massa molar de um polissacarídeo ou quanto maior a concentração do polímero no meio, maior será a viscosidade e maior o tempo de escoamento, outro fator que deve ser levado em consideração é a cor, esta que também pode ser um indicativo da concentração, visto que, quanto mais escura for a solução (menor luminosidade), mais concentrada estará. Os resultados obtidos para rendimento da pectina e viscosidade cinemática do extrato ácido nos diferentes ciclos de crioconcentração podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Rendimento de pectina viscosidade cinemática do extrato ácido de albedo de maracujá antes e durante as etapas de crioconcentração

Amostra	Pectina em base seca (%)	Tempo de escoamento médio (s)	Viscosidade cinemática (mm/s ²)
Antes	3,9a (0,195)	37,29 (1,09)	1,30a (0,04)
1º ciclo	9,4b (0,177)	53,99 (1,24)	1,89b (0,04)
2º ciclo	10,4b (0,531)	61,57 (0,41)	2,15c (0,01)
3º ciclo	18,1c (0,885)	82,56 (0,23)	2,89d (0,01)

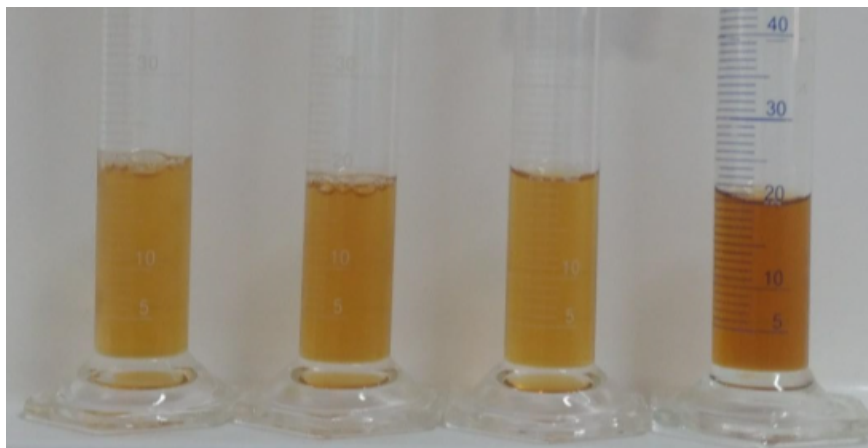
Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si segundo ANOVA e teste de Tukey (5%). DP- desvio padrão, representado entre parênteses

Fonte: Autoria própria (2021).

Para o rendimento, houve diferença significativa entre os tratamentos, pois o F calculado (1228,59) foi maior que o F tabelado a 5% (4,06). Pode-se considerar que aumentou o rendimento da extração de pectina, com concentração de 4,6 vezes ao final do terceiro ciclo da crioconcentração. Para a viscosidade cinemática, o F calculado (1456,88) também foi maior que o F tabelado a 5% (4,06). Houve aumento significativo da viscosidade de 122% em três ciclos com possibilidade de continuidade, não realizada devido ao volume final do extrato ácido ser muito baixo no terceiro ciclo.

Na Figura 2, a diferença de cor entre os extratos ácidos com pectina antes da crioconcentração, bem como no decorrer dos ciclos, pode ser visualmente comparada. À medida em que ocorreu a crioconcentração, o extrato ácido ficou visualmente mais escuro.

Figura 2 –Coloração do extrato ácido de albedo de maracujá antes e durante as etapas de crioconcentração



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 2, estão os resultados de análise da cor no colorímetro. O valor de F tabelado corresponde a 4,06 a 5% de significância para todos os tratamentos. Para todos os parâmetros de cor avaliados, o F calculado foi maior que o tabelado, indicando diferença estatística entre os ciclos de crioconcentração. ($L^*= 22,55$; $a^*= 8,01$, $b^*= 371,19$). O extrato ácido após o terceiro ciclo de crioconcentração apresentou menor luminosidade e coloração e mais amarela estatisticamente.

Tabela 2 – Cor no sistema Cie $L^*a^*b^*$ do extrato ácido de albedo de maracujá antes e durante as etapas de crioconcentração

Amostra	L^*	a^*	b^*
Antes	20,88a (0,147)	2,53a (0,210)	7,49a (0,286)
1º ciclo	20,35a (0,167)	2,44a (0,142)	7,12a (0,042)
2º ciclo	19,59a (0,445)	2,44a (0,055)	7,35a (0,078)
3º ciclo	17,72b (0,876)	1,96b (0,187)	3,54b (0,105)

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si segundo ANOVA e teste de Tukey (5%). DP- desvio padrão, representado entre parênteses

Fonte: Autoria própria (2021).

A crioconcentração teve como objetivo principal um produto mais concentrado fazendo com que durante a precipitação ocorra uma diminuição da quantidade necessária de etanol, tornando o processo mais economicamente viável, além dos benefícios secundários, como um produto com menor atividade de água, o que o torna sua conservação elevada e o aumento de compostos bioativos presentes no produto.

4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os resultados obtidos até o presente momento foram satisfatórios, levando em consideração que, no processo original, o volume inicial de extrato ácido era de 300 mL, sendo necessário 600 mL de etanol para precipitação. Ao final dos ciclos de crioconcentração, o volume final de extrato ácido



caiu para 25 mL, sendo necessários apenas 50 mL para precipitação. Assim, foi necessário um volume 12 vezes menor de álcool para a precipitação. Com a diminuição do etanol, reagente responsável pelo encarecimento do processo, pode-se obter uma economia monetária considerável, além de tornar o processo “mais verde” com gelo limpo, com a única ressalva de que se deve considerar a energia do congelamento e da centrifugação.

Juntamente com a concentração da amostra, também houve testes de crioconcentração dos extratos vegetais (erva-mate e suco) com dados não publicados, já que há a intenção de se obter uma patente.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná pela Bolsa de Iniciação Científica- 2020 EDITAL PROPPG 02 - PIBIC/PIBIC-Ações afirmativas. À Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Francisco Beltrão, pelos laboratórios e verba do Edital 4K para financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ACE GLASS INCORPORATED. 988 CANNON-FENSKE VISCOMETER Instructions. Disponível em: https://my.che.utah.edu/~tony/chen4903/equipment/A_Viscometers/SOP3_Cannon-Fenske_Viscometer.pdf Acesso em 16 jan. 2021.
- DA SILVA, Rafaela Gomes. **Aptidão tecnológica de caqui fuyu (*Diospyros kaki* L.) para Processamento de suco integral, crioconcentrado e fermentado alcoólico.** 2019. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa., Ponta Grossa, 201. Disponível em: <https://www2.uepg.br/ppgcta/dissertacoes/> Acesso em 01 ago 2021.
- FERTONANI, Heloísa Cristina Ramos, SCABIO, Ardalla, CARNEIRO, Eliana Beleski Borba, et al. Extraction model of low methoxyl pectin from apple pomace effects of acid concentration and time on the process and the product. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 177-185, 2009.
- PAIVA, Emmanuela P.; LIMA, Marianne S.; PAIXÃO, Jose A. Pectina: propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímero**, v. 10, n. 4, p. 196-211, 2009.
- SASM-AGRI-Sistema para análise e separação de médias em experimentos agrícolas pelos métodos Scott-Knott, Tukey e Duncan. Embrapa Soja-Artigo em periódico indexado (ALICE), 2001.
- VORAGEN, Fons; SCHOLS, Henk; VISSER, Richard GF (Ed.). **Advances in pectin and pectinase research.** Springer, 2013.
- ZHANG, X. et al. The colorants, antioxidants, and toxicants from nonenzymatic browning reactions and the impacts of dietary polyphenols on their thermal formation. **Food & function**, v. 6, n. 2, p. 345-355, 2015.