

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE
LARANJA PARA VIABILIZAÇÃO DE SUA COMERCIALIZAÇÃO

MARIANA DOS SANTOS PEREIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Masarin

ARARAQUARA - SP

2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
CÂMPUS DE ARARAQUARA

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE LARANJA PARA
VIABILIZAÇÃO DE SUA COMERCIALIZAÇÃO

MARIANA DOS SANTOS PEREIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos (Mestrado Profissional), Área de Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Masarin

ARARAQUARA-SP

2021

P436d Pereira, Mariana dos Santos.
Desenvolvimento de metodologia de secagem do bagaço de laranja para
viabilização de sua comercialização / Mariana dos Santos Pereira. –
Araraquara: [S.n.], 2021.
77 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Estadual Paulista.
"Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de
Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos. Área de
Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos.

Orientador: Fernando Masarin.

1. Extração do suco de laranja. 2. Subproduto de laranja. 3. Desidratação
natural do subproduto. 4. Obtenção de pectina. 5. Comercialização. I. Masarin,
Fernando, orient. II. Título.

Diretoria do Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP - Campus de Araraquara

CAPES: 33004030170P0
Esta ficha não pode ser modificada

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Desenvolvimento de metodologia de secagem do bagaço de laranja para viabilização de sua comercialização

AUTORA: MARIANA DOS SANTOS PEREIRA

ORIENTADOR: FERNANDO MASARIN

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ENGENHARIA DE BIOMATERIAIS E BIOPROCESSOS, área: Biomateriais, Bioprocessos, Bioprodutos pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FERNANDO MASARIN (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. GUILHERME PEIXOTO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 29 de março de 2021

DEDICATÓRIA

Dedico esse estudo à minha família, em especial aos meus pais, irmãos e ao meu namorado por todo amor e incentivos incondicionais.

AGRADECIMENTOS

A cima de tudo, agradeço a Deus, por ter me dado saúde, sabedoria e paciência em mais uma etapa da minha vida;

Aos meus pais Ivoneide e Marcos por todo o suporte, amor e compreensão ao longo desse período;

Aos meus irmãos Ana Carolina e João Pedro, por toda a ajuda e por sempre acreditarem em mim e torcerem pelo o meu sucesso;

Ao meu namorado Henrique pela paciência e companheirismo em todos os momentos, mesmo à distância;

Aos meus amigos que contribuíram de alguma forma para que eu alcançasse o meu objetivo profissional ao longo do mestrado;

A empresa Brasil Citrus por ter disponibilizado a matéria-prima para a conclusão do estudo;

Ao Professor Dr. Fernando Masarin, pelas orientações, correções e conhecimento compartilhado que possibilitaram concluir o mestrado profissional;

Agradeço também a Universidade Estadual Paulista pela a oportunidade que foi dada através do programa de pós-graduação em Engenharia de Biomaterias e Bioprocessos;

Ao Professor Dr. Rondinelli Herculano, por toda a ajuda e apoio;

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Sem sonhos a vida não tem brilho. Sem metas os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais. Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e corra riscos para executar os seus sonhos. Melhor é errar por tentar do que errar por omitir.”

(Augusto Cury)

RESUMO

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de suco de laranja e seus subprodutos, disputando com os Estados Unidos essa hegemonia no mercado. O país responde por mais da metade do suco produzido em todo o mundo, cujas exportações geram em média US\$ 1,5-2,5 bilhões por ano ao país. O processo para a obtenção do suco de laranja consiste em uma série de etapas de operações industriais, garantindo a qualidade do suco desde a recepção da matéria-prima até a confecção do produto final. Um dos principais subprodutos gerados no processo da indústria cítrica é a polpa úmida. Esse subproduto tem um valor de mercado relativamente baixo (US\$ 20 por tonelada de subproduto, dados em base úmida). Apesar de o suco ser o principal produto da laranja, vários outros produtos com maior valor agregado são obtidos durante seu processo de fabricação. Dentre esses produtos podemos destacar os óleos essenciais, d'limoneno, terpenos, líquidos aromáticos, pectina e farelo de polpa cítrica. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de desidratação natural do subproduto de laranja da empresa Brasil Citrus para viabilizar sua estocagem e posterior comercialização visando à extração de pectina. Inicialmente, foi delimitado um espaço para a desidratação natural do subproduto do processamento de laranja. Foram realizados dois Ensaios experimentais (1 e 2), os quais se distinguiram em relação ao período de avaliação, variedade das frutas e lotes. O processo de desidratação natural foi monitorado quanto às propriedades físico-químicas: umidade, pH, temperatura, atividade microbiológica, além da obtenção e caracterização da pectina. Houve aumento gradativo nos níveis de contaminação microbiológica após o primeiro dia de desidratação natural do subproduto (após 24h), este aumento foi acompanhado por alteração de cor do subproduto (amarelo claro no início do processo para amarronzada após 24h) evidenciando a biodegradação e oxidação do subproduto. O rendimento de extração de pectina no ponto inicial (material coletado do processo sem nenhum processo de secagem) foi de aproximadamente 48%. Entretanto, após o período de 1-21 dias de desidratação natural foi averiguado um declínio significativo no rendimento de extração de pectina (15-20%). A pectina obtida ao longo do processo de desidratação natural do subproduto apresentou características químicas semelhantes a uma pectina comercial. O presente método de desidratação natural não mostrou ser ideal para a secagem do subproduto e seu potencial de comercialização ainda é restrito, pois as perdas de rendimento na obtenção de pectina foram muito elevadas (aproximadamente 36% de perda de rendimento). Uma estratégia seria desenvolver um método híbrido de desidratação, ou seja, secagem forçada com ar utilizando-se a radiação solar e temperatura natural do ambiente.

Palavras-chave: Extração do suco de laranja; Subproduto de laranja; Desidratação natural do subproduto; Obtenção de pectina; Comercialização.

ABSTRACT

Brazil is the world's largest producer and exporter of orange juice and its by-products, competing with the United States for this hegemony in the market. The country accounts for more than half of the juice produced worldwide, whose exports generate an average of US \$ 1.5-2.5 billion per year to the country. The process for obtaining orange juice consists of a series of stages of industrial operations, guaranteeing the quality of the juice from the reception of the raw material to the making of the final product. One of the main by-products generated in the citrus industry process is wet pulp. This by-product has a relatively low market value (U \$\$ 20 per ton of by-product, given on a wet basis). Although the juice is the main product of the orange, several other products with greater added value are obtained during its manufacturing process. Among these products, we can highlight the essential oils, d'limonene, terpenes, aromatic liquids, pectin and citrus pulp bran. The objective of this work was to develop a method of natural dehydration of the orange by-product of the company Brasil Citrus to enable its storage and subsequent commercialization aiming at the extraction of pectin. Initially, a space was demarcated for the natural dehydration of the by-product of orange processing. Two experimental tests (1 and 2) were carried out, which differed in relation to the evaluation period, variety of fruits and lots. The natural dehydration process was monitored for physical-chemical properties: humidity, pH, temperature, microbiological activity, in addition to obtaining and characterizing pectin. There was a gradual increase in the levels of microbiological contamination after the first day of natural dehydration of the by-product (after 24h), this increase was accompanied by a change in color of the by-product (light yellow at the beginning of the process to brown after 24h) showing the biodegradation and oxidation of the product. By-product the yield of pectin extraction at the initial point (material collected from the process without any drying process) was approximately 48%. However, after a period of 1-21 days of natural dehydration, a significant decline in pectin extraction yield was found (15-20%). The pectin obtained during the natural by-product dehydration process showed chemical characteristics similar to a commercial pectin. The present method of natural dehydration did not prove to be ideal for drying the by-product and its commercialization potential is still restricted, as the yield losses in obtaining pectin were very high (approximately 36% of yield loss). One strategy would be to develop a hybrid method of dehydration that is, forced drying with air using solar radiation and the natural temperature of the environment.

Keywords: Extraction of orange juice; Orange by-product; Natural dehydration of the by-product; obtaining pectin; Commercialization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Denominação de diferentes camadas que compõem a laranja.....	16
Figura 2. Fluxograma geral do processamento de suco de laranja integral.....	18
Figura 3. Representação da estrutura de um fragmento de celulose.....	21
Figura 4. Representação da estrutura de um fragmento de xiloglucano.....	22
Figura 5. Estrutura do complexo celular da biomassa vegetal.....	24
Figura 6. Microscopia eletrônica de uma seção transversal de uma membrana de segmento de laranja variedade Valência mostrando as dimensões de suas células e paredes celulares.....	25
Figura 7. Representação da estrutura da pectina. A pectina consiste em um homogalacturonan (HG), rhamnogalacturonan (RG - I), rhamnogalacturonan (RG - II), xilogalacturanano (XG).....	27
Figura 8. Fluxograma geral do processamento de pectina do tipo ATM (Alto teor de metoxilas) a partir do subproduto da laranja.....	30
Figura 9. Secadores comumente utilizados para secagem de frutas.....	33
Figura 10. Estrutura para o processo de secagem do subproduto de laranja.....	35
Figura 11. Esquema geral de análise para contagem total de aeróbios mesófilos e contagem total para bolores e leveduras em alimentos usando o método de plaqueamento Pour Plate.....	38
Figura 12. Processo de desidratação natural de bagaço de laranja (Ensaio 1). (a) Ponto inicial. (b) 7 dia. (c) 21 dia	41
Figura 13. Processo de desidratação natural de bagaço de laranja (Ensaio 2). (a) Ponto inicial; (b) 1 dia; (c) 2 dia; (d) 3 dia; (e) 4 dia; (f) 5 dia e (g) 6 dia.....	42
Figura 14. Comparação do processo de secagem entre o ensaio 1 e ensaio 2.....	43
Figura 15. Temperatura do subproduto da laranja e temperatura do ambiente em função do tempo de secagem.....	46
Figura 16. Correlação do teor de umidade do subproduto da laranja e umidade relativa média do ar diária em função do tempo de secagem (Ensaio 1 e 2)	48
Figura 17. Rendimento de produção de pectina em função do tempo de secagem	54
Figura 18. Espectroscopia de Infravermelho de Reflexão total atenuada por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) de pectinas oriundas do subproduto de laranja e comercial.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de pectina em algumas espécies de frutas.....	29
Tabela 2. Umidade média relativa do ar e temperatura média diária do ar durante o período de secagem do bagaço de laranja (Ensaio 1 e 2)	45
Tabela 3. Níveis de contaminação total e de bolores e leveduras do subproduto de laranja em função do período de desidratação natural.....	52
Tabela 4. Características das principais moléculas de pectina em espectroscopia de Reflexão total atenuada medida na transformada infravermelha de Fourier (ATR-FTIR).....	57

LISTA DE ABREVIATURAS

B.O.D	Demanda bioquímica de oxigênio
Da	Dalton
FCOJ	<i>Frozen Concentrate Orange Juice</i> (Suco de laranja concentrado congelado)
GalA	Ácido Galacturônico
HMP	Alto grau de metoxilação
I	Inverso da diluição no processo de contagem de colônias
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LMP	Baixo grau de metoxilação
ML	Lamela média
M ₁	Placa vazia
M ₂	Placa com bagaço de laranja úmido
M ₃	Placa com bagaço de laranja seco
MP	Massa de pectina seca
MS	Massa de subproduto da laranja em base seca
N	Número de colônia
OSA	Orange Serum Agar
P	Parede primária
PDA	<i>Potato Agar Dextrose</i>
Rha	Ramnose
R	Rendimento de pectina extraída
S	Açúcar neutro
U	Umidade
UFC	Unidade formadora de colônia por grama de material em base seca
FTIR-ATR	Espectroscopia de Reflexão total atenuada medida na transformada infravermelha de Fourier

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVO	14
2.1.	Objetivo Geral	14
2.2.	Objetivos Específicos	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1.	Produção brasileira de laranja.....	15
3.2.	Composição e estrutura da laranja	17
3.3.	Processamento industrial de suco de laranja integral	18
3.4.	Aproveitamento do subproduto do processamento de laranja.....	20
3.5.	Principais constituintes dos subprodutos cítricos e sua distribuição na parede celular do vegetal.....	21
3.5.1.	Celulose	21
3.5.2.	Hemicelulose.....	22
3.5.3.	Pectina	24
3.6.	Composição química e estrutura da pectina	27
3.7.	Fontes alternativas e aplicações de pectina	29
3.8.	Processo de produção de pectina	31
3.9.	Secagem de frutas e subprodutos	33
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	35
4.1.	Definição do espaço de desenvolvimento.....	36
4.2.	Parâmetros críticos de monitoramento do processo de secagem do subproduto.....	37
4.3.	Extração de pectina.....	41
4.4.	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Monitoramento do processo de desidratação do subproduto de laranja	43
5.1.1.	Aspecto visual, temperatura, pH e umidade	43
5.1.2.	Níveis de contaminação	56
5.1.3.	Extração de pectina	59
5.1.3.1.	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	62
6.	CONCLUSÕES	66
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67

8.	REFERÊNCIAS.....	68
----	------------------	----

1. INTRODUÇÃO

Estudos apontam que a laranja é de origem do Sul asiático e foi introduzida no Brasil no início da colonização, encontrando ótimas condições para seu cultivo. Atualmente a laranja é a fruta mais produzida no Brasil, mundialmente conhecida e pesquisada. A laranjeira (*citrus sinensis*) é uma árvore que pertence à família *Rutaceae* (NEVES; TROMBIM, 2017).

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de suco de laranja e seus subprodutos, disputando com os Estados Unidos a hegemonia no mercado mundial. A maior parte da produção brasileira de laranja e a maior capacidade de processamento industrial do suco concentram-se no estado de São Paulo apresentando aproximadamente 80% na produção de laranja e 90% do processamento industrial (FRANCO, 2016). No “*ranking*” mundial da produção de citros, o Brasil está classificado em primeiro lugar, sendo considerado o país responsável por mais da metade do suco produzido em todo o mundo (CITRUSBR, 2017; KORSTEN; TARVENER, 2012; ZANELLA, 2013).

O processo para a produção do suco de laranja integral consiste em uma série de etapas (operações industriais), garantindo a qualidade do suco desde a recepção da matéria-prima até a confecção do produto acabado. Após o processamento do suco de laranja é gerado uma grande quantidade de subprodutos que podem ser reaproveitados para a formulação de novos produtos que agregam valor comercial para a empresa. Atualmente, os subprodutos oriundos da laranja são utilizados como matéria-prima para produção de fertilizantes e fabricação de ração animal. Porém, outra possibilidade para reaproveitar os subprodutos cítricos e obter maior retorno financeiro na indústria de citros, está na utilização do subproduto como matéria-prima para produção de pectina (MORABITO, 2010; ZANELLA, 2013).

A pectina é um polissacarídeo estrutural encontrado em grandes quantidades nas paredes celulares de frutas cítricas, são os componentes das paredes celulares que apresentam maior solubilidade em água, formando uma fase gel hidratada. A molécula de pectina é composta por uma cadeia principal de monômeros de α -D-galactopiranosídicos unidos por ligações covalente do tipo α -(1 $\rightarrow$ 4) com a presença de monômeros intercalados de L-ramnose, as quais estão conectadas através de ligações do tipo covalentes α -(1 $\rightarrow$ 2). A composição e estrutura da pectina podem ser alteradas durante o seu isolamento, armazenamento e processamento. As pectinas

são subdivididas em duas grandes classes: de alto grau de metoxilação, (>50%, HMP), e de baixo grau de metoxilação, (<50%, LMP). Comercialmente, as pectinas HMP possuem considerável poder gelificante e são amplamente utilizadas na geleificação de sucos de frutas para a obtenção de geléias (BRANDÃO; ANDRADE, 1999; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009; RADENKOVES *et al.*, 2018).

A fim de obter uma pectina de alta qualidade durante o período de fabricação, é necessário ter a matéria-prima adequada. No estado “*in natura*” a casca da laranja está sujeita à ação microbiológica e química, se deteriorando com o tempo, sendo necessário extrair a pectina dentro de um tempo máximo de estoque ou seguida da extração do suco (MCCCREADY *et al.*, 1952; ZANELLA, 2013; RADENKOVES *et al.*, 2018).

O processo de secagem é uma das tecnologias mais importantes e utilizadas desde a antiguidade para a conservação de alimentos com uma operação de custo energético considerável, e devido a este fator o interesse em otimizar as operações tem aumentado. Conforme reportado na literatura os métodos de secagem variam desde a secagem por radiação solar direta e indireta, secagem por micro-ondas e bandejas. A escolha do método de secagem depende de fatores como o tipo do produto, disponibilidade de secador, custo de desidratação, economia, disponibilidade do equipamento e na necessidade de obter a qualidade desejada do produto final seco (MUJAMDAR, 2009; SPOLADORE *et al.*, 2014).

Dentro do conceito apresentado a estocagem do subproduto oriundo do processamento de suco de laranja integral é um parâmetro extremamente importante para seu aproveitamento visando à produção de produtos de maior valor agregado. Desta forma, o monitoramento de variáveis como a umidade, níveis de contaminação e rendimento de obtenção de pectina durante a etapa de secagem do subproduto são fatores essenciais para viabilizar a extração de pectina para a sua comercialização.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver um método para a secagem do subproduto do processamento de laranja (bagaço de laranja) para viabilizar sua estocagem e posterior comercialização visando à extração de pectina.

2.2. Objetivos Específicos

- Delimitar um espaço na empresa para a desidratação natural do subproduto do processamento de laranja;
- Avaliar o comportamento de perda de umidade, temperatura e níveis de contaminação por microrganismos do subproduto do processamento de laranja ao longo do período de desidratação em temperatura ambiente;
- Avaliar o rendimento de extração de pectina do subproduto do processamento de laranja ao longo do período de desidratação em temperatura ambiente;
- Avaliar o potencial de comercialização do subproduto do processamento de laranja estocado anteriormente;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Produção brasileira de laranja

Estudos apontam que a laranja é de origem do Sul Asiático, provavelmente, da China, por volta de 4000 anos atrás. Durante o período da idade média, as laranjas foram transportadas para a Europa e, aproximadamente, no ano de 1500, mudas de frutas cítricas foram levadas para o continente americano. A laranja foi introduzida no Brasil no início da colonização, encontrando-se melhores condições para vegetar e produzir, do que nas próprias regiões de origem e se expandindo por todo o território nacional (NEVES; TROMBIN, 2017).

A laranja é a fruta mais produzida no Brasil, mundialmente conhecida e estudada, obtendo como principal produto o suco, sendo considerada a bebida preferida pela maioria dos brasileiros e exportada em grande quantidade. Por ser uma fruta rica em vitamina C, o suco de laranja também apresenta diversos benefícios à saúde. A laranjeira (*citrus sinensis*) é uma árvore que pertence à família *Rutaceae*. É um fruto híbrido desenvolvido desde a antiguidade, gerado pelo cruzamento de dois frutos: o pomelo e a tangerina. A maior produção da fruta está localizada em países que apresentam climas tropicais e subtropicais, como a China, o Brasil e os Estados Unidos e a sua composição depende de diversos fatores, como por exemplo, clima, variedade e maturação dos frutos, e das condições de crescimento. Em relação às variedades de laranjas comercializadas no país, se destacam a Laranja Pera, Hamlin, Natal, Valencia, Pineapple e Westin (BENELLI, 2010; BASTOS *et al.*, 2014).

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de suco de laranja e seus subprodutos, disputando com os Estados Unidos à hegemonia no mercado mundial. A maior parte da produção brasileira de laranja se concentra no estado de São Paulo e destina-se a industrialização do suco. O estado de São Paulo representa grande quantidade de produção de laranja, aproximadamente 80%, além de 90% da capacidade de processamento industrial (FRANCO, 2016). De acordo com a FUNDECITRUS (2020), a safra 2019/20 apresentou o total de 384,87 milhões de caixas de laranja produzidas no cinturão citrícola de São Paulo e Minas Gerais. Segundo CITRUSBR (2020) a produção total de suco de laranja na safra 2019/20 foi de 1.203.887 toneladas de FCOJ (“Frozen Concentrate Orange Juice”) Equivalente. O número representa um aumento de 328,7 mil toneladas em relação à estimativa do ano anterior, aumento de 37,6%. Segundo Korsten e Taverner (2012) e Zanella (2013)

entre os países mais importantes na produção de citros, o Brasil está classificado em primeiro lugar no “*ranking*” mundial. Sendo assim, fica evidente a importância do setor citrícola na economia do Brasil. O país é responsável por mais da metade do suco produzido em todo o mundo, considerando a média das últimas cinco safras reportadas no levantamento mundial feito pelo Departamento da Agricultura dos Estados Unidos (USDA), cujas exportações movimentam em torno de US\$ 1,5-2,5 bilhões por ano no país. De acordo com o mesmo órgão, o Brasil responde por 76% de participação no comércio mundial de suco de laranja, consolidando-se como o mais importante fornecedor global desse produto (CITRUSBR, 2017).

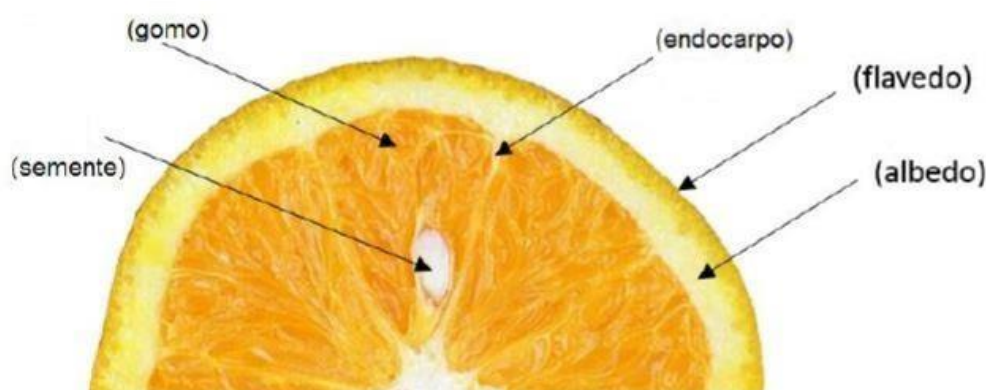
Devido à demanda da produção de laranja no país, é necessária uma grande quantidade de mão de obra, especialmente durante a colheita. A citricultura está relacionada à economia de diversos municípios localizados no estado de São Paulo e Triângulo Mineiro, principalmente na geração de empregos. De acordo com a Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CITRUSBR, 2019) nos meses de janeiro-agosto de 2019 a cadeia citrícola brasileira contribuiu com a criação de 39.297 postos de trabalho formais, ou 6,6% das 593.467 vagas de emprego criadas no Brasil no mesmo período. Segundo o Cadastro Geral de Empregados e Desempregados (CAGED), o mês de agosto apresentou resultado positivo na geração de emprego, 121.387 vagas no país, considerando o melhor resultado para os meses de agosto desde 2013. A citricultura contribuiu com 3% dos empregos, com um saldo de 3.712 trabalhadores. Segundo o diretor executivo da Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CITRUSBR, 2019), a safra do ano de 2019 se destacou. Desta forma, fica explícito o quanto a citricultura é importante para o desenvolvimento do interior do estado de São Paulo. Em julho e agosto, dois primeiros meses da safra 2019/2020, o setor admitiu 9.436 trabalhadores. Os municípios que admitiram maiores volumes de trabalhadores foram Bebedouro (809 vagas), Colômbia (478), Tabatinga (451) e Santa Cruz do Rio Pardo (378). Ainda de acordo com o mesmo órgão, nos primeiros três meses da safra 2019/2020, os volumes de suco concentrado congelado (FCOJ) exportados para todos os destinos, totalizaram 227.566 toneladas, 38,5% a mais que o volume embarcado no mesmo período do ano passado, 164.252 toneladas. Em faturamento, o FCOJ obteve no atual período, US\$ 383 milhões, 23,4% acima dos US\$ 310,2 milhões do período anterior. Dessa forma, a demanda da produção de suco de laranja no Brasil colabora na geração de subprodutos cítricos pós-processamento, estes também podem ser reaproveitados e

utilizados como matéria-prima para desenvolver novos produtos com valor agregado para comercialização interna e exportação.

3.2. Composição e estrutura da laranja

As partes que compõem a laranja são epicarpo, mesocarpo e endocarpo, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1. Denominação de diferentes camadas que compõem a laranja.



Fonte: Cypriano (2015)

O bagaço da laranja é constituído pelo flavedo (epicarpo), albedo (mesocarpo), membranas, resíduos de polpa e sementes. O flavedo corresponde à casca da laranja, porção colorida, contém a maior concentração de ácidos, óleos essenciais aromáticos e pigmentos. O flavedo recebe esta nomenclatura devido à presença de flavonoides em sua composição especificamente células que contém carotenoides, sendo elas responsáveis pela coloração da parte externa das frutas cítricas (MAMMA *et al*, 2014). O albedo está aderido internamente ao flavedo, sendo a porção com coloração branca, fibrosa e espessa, essa fração é a que mais se desenvolve na fruta acumulando substâncias nutritivas, rica em compostos aromáticos, substâncias pécicas, celulose, dentre outros componentes minoritários. Esta é a camada que contém maior concentração de pectina do total contido no bagaço. O gênero *citrus* compreende grandes variedades de frutas, representadas por laranjas doces (*Citrus*

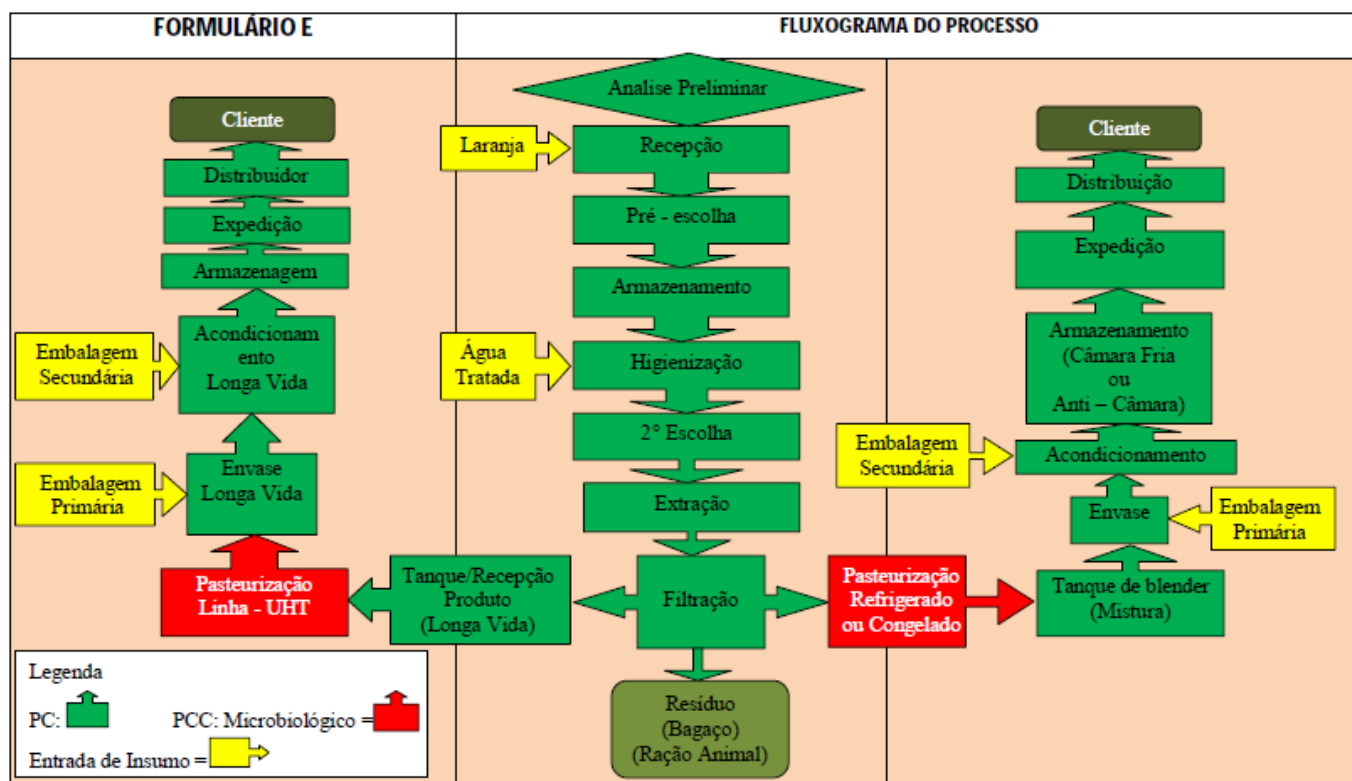
sinensis), tangerinas (*Citrus reticulada* e *Citrus deliciosa*), limões (*Citrus limon*), limas ácidas como o Tahiti (*Citrus latifolia*) e o Galego (*Citrus aurantiifolia*), e doces tais como a lima da Pérsia (*Citrus limettioides*), pomelo (*Citrus paradisi*), cidra (*Citrus medica*), laranja azeda (*Citrus aurantium*) e toranjas (*Citrus grandis*), sendo que os albedos se diferem entre elas em suas espessuras e consistências, por exemplo, as tangerinas possuem camada fina do albedo (1-2 mm), enquanto que a laranja possui uma camada mais espessa (2-5 mm). O endocarpo é a parte interna da laranja, composta de pequenos segmentos, basicamente a polpa, parte comestível denominada de vesículas. A parte comestível da laranja (endocarpo) é composta por um conjunto de segmentos. Os frutos cítricos apresentam de 8 a 13 segmentos. Dentro de cada segmento estão localizadas as sementes, que é composta de lipídios, proteínas, carboidratos e a polpa, a qual varia a intensidade da cor de acordo com o teor de carotenoides e antocianinas em sua composição (ZANELA, 2013; MACHADO *et al.*, 2010; MAMMA *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2019).

A columela, parte central da fruta, apresenta característica estrutural semelhante à do albedo e é conectado através de membranas presentes entre os segmentos. Membranas presentes no bagaço contêm celulose, pectina, compostos fenólicos, flavonoides, vitaminas, minerais, dentre outros compostos minoritários (FOX, 1991; FIORENTIN, 2012; CYPRIANO, 2015; MAMMA *et al.*, 2014).

3.3. Processamento industrial de suco de laranja integral

O processo para a obtenção do suco de laranja integral consiste em uma série de etapas (operações industriais), que garantem a qualidade do suco desde a recepção da matéria-prima até a confecção do produto final (Figura 2).

Figura 2. Fluxograma geral do processamento de suco de laranja integral.



Fonte: Brasil Citrus (2018)

A laranja é transportada até a fábrica por meio de transporte terrestre, ao chegarem à empresa são descarregados através de rampas. A fruta é transportada através de esteiras e elevadores até os silos de estocagem. A fruta estocada nos silos é retirada por meio de esteiras e elevadores e encaminhada ao setor de lavagem, seleção e classificação e, em seguida, é processada nas extratoras, gerando a separação dos seguintes produtos e subprodutos: suco com polpa; emulsão água com óleo e fragmentos de casca da laranja, além do bagaço de laranja (MUNHOZ; MORAMBITO, 2010; IUAMOTO *et al.*, 2015).

Dentro do grupo de trabalho, o suco de laranja da Brasil Citrus é obtido por extração, filtração e pasteurização, além disso, é um meio rico em ácidos orgânicos, com pH entre 3,7-4,1 e contém elevado teor de carboidratos e pectinas. O suco de laranja integral pasteurizado é fornecido a instituições governamentais e empresas prestadoras de serviços na área de alimentação coletiva.

O armazenamento do suco a temperatura de (25°C) ao abrigo do sol e calor, em local fresco, seco e arejado é possível devido à etapa de pasteurização e o envasamento asséptico. A acidez do meio e a presença de óleo essencial da fruta não

permite o desenvolvimento de microrganismos deteriorantes como bolores e leveduras.

As propriedades do suco de laranja integral pasteurizado, combinadas com as características do processo de produção, conferem ao produto resistência a contaminação por microrganismos patogênicos como, por exemplo, coliformes totais, termotolerantes, *Escherichia coli*, *Salmonella sp*, além de uma pequena probabilidade de contaminação por materiais estranhos, oferecendo assim baixo risco à saúde do consumidor.

Após o processamento do suco de laranja, é gerado grandes quantidades de subprodutos tais como: cascas, sementes e polpa úmida (bagaço de laranja) que podem ser reaproveitados para a produção de novos produtos com alto valor agregado. Atualmente, os subprodutos da laranja são utilizados como matéria-prima na produção de fertilizantes e farelo para ração animal, porém, existem também outras possibilidades para a valorização do subproduto gerado no processamento do suco, onde o custo do bagaço equivale em média a U\$\$ 20 por tonelada de subproduto (dados em base úmida) (STORK *et al.*, 2015; ZANELLA; TARANTO, 2015).

3.4. Aproveitamento do subproduto do processamento de laranja

Além do suco, existem alguns componentes da laranja que, não sendo utilizados na produção (cascas, sementes e bagaço de laranja), são aproveitados pela indústria para a formulação de outros produtos de interesse comercial, que inclusive podem ser exportados. De acordo com ABECITRUS (2008) da fruta original cítrica, em média tem-se 44,8% de suco, 49,2% de casca e 1,9% de óleo essencial.

Os produtos formulados a partir do subproduto do processamento de suco de laranja podem conter um alto valor comercial. Um destino para o bagaço de laranja é a sua utilização como matéria-prima para produção de óleos essenciais (D'limoneno), líquidos aromáticos, flavonoides e também como farelo de casca de laranja para alimentação animal, os subprodutos são comercializados nos mercados interno e externo, sendo utilizados em diferentes aplicações (ABECITRUS, 2008; ANDRADE *et al.*, 2014; JONG, 2014).

Segundo Thur *et al.* (2019) uma outra possibilidade para reaproveitar os subprodutos cítricos e obter maior retorno financeiro na indústria de citros, está na utilização do subproduto como matéria-prima para produção de pectina. Em todo o mundo 80% da obtenção de pectina provém de casca de cítricos, pois esse material

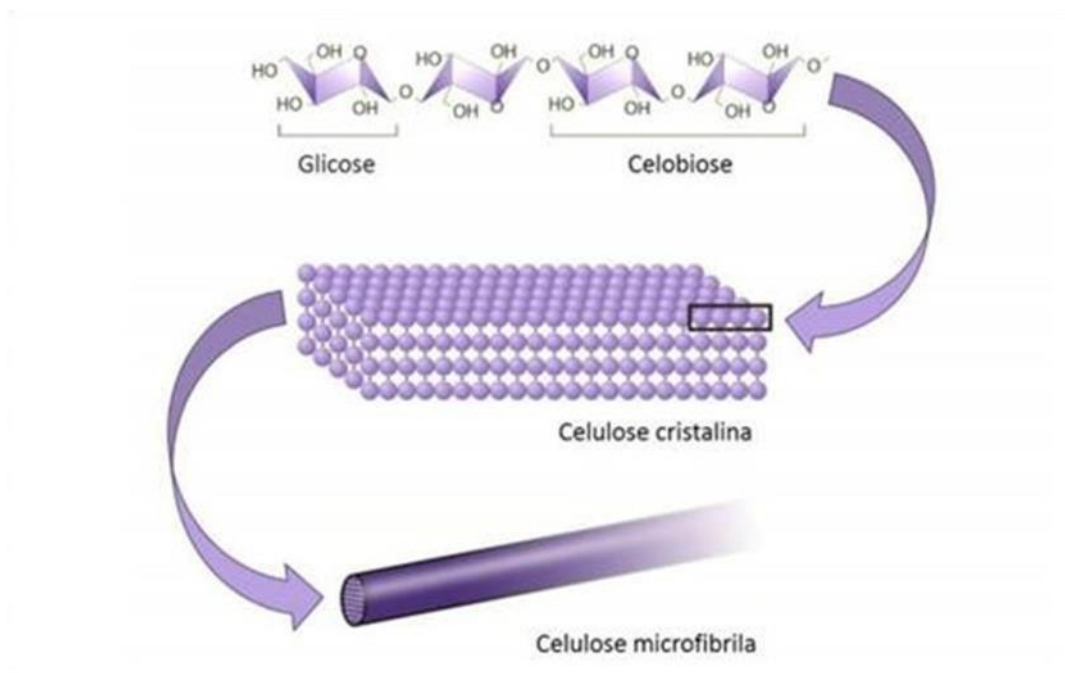
é rico em pectina e, além disso, está disponível em grandes quantidades e tem baixo custo.

3.5. Principais constituintes dos subprodutos cítricos e sua distribuição na parede celular do vegetal

3.5.1. Celulose

A celulose é o polissacarídeo encontrado em maior quantidade na natureza. A estrutura da celulose pode ser classificada em três níveis organizacionais. O primeiro é definido pela sequência de monômeros de β -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero linear de anidroglicose com ligações do tipo β -D(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas (Figura 3), de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. A massa molar da celulose varia consideravelmente (50.000-2,5 milhões $g \cdot mol^{-1}$), dependendo da origem da amostra. Por tratar-se de um polímero autêntico, o tamanho das cadeias é usualmente especificado como grau de polimerização, que é a razão entre a massa molar média da celulose e a massa molar de uma unidade de anidroglicose. Da mesma forma que a massa molar, o grau de polimerização varia com a origem da amostra, assumindo valores altos como no algodão (15.300) e chegando a menos de 305 no Rayon (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009). O segundo nível que descreve a conformação molecular, isto é, a organização espacial das unidades repetitivas, sendo caracterizado pelas distâncias das ligações e respectivos ângulos e pelas ligações de hidrogênio intermoleculares (Figura 3). O terceiro nível define a associação das moléculas, formando agregados com uma determinada estrutura cristalina. Estes agregados conferem elevada resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de solventes orgânicos (Figura 3) (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009; SANTOS *et al.*, 2012; FONSECA, 2015).

Figura 3. Representação da estrutura de um fragmento de celulose.



Fonte: Fonseca (2015)

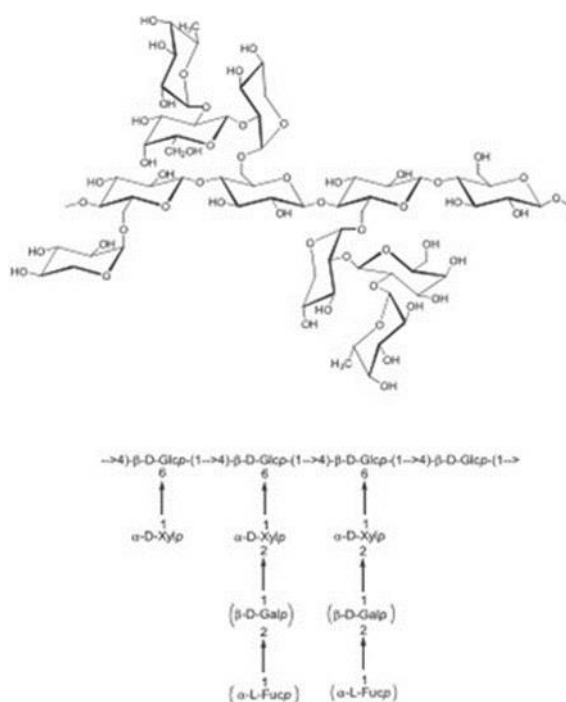
A união de várias cadeias de celulose forma uma estrutura filamentosa denominada de microfibrilas, as quais formam a fibra de celulose, que apresenta um alto índice de cristalinidade. As fibras de celulose são embebidas em uma matriz de polissacarídeos na parede celular, onde as mesmas são sintetizadas na superfície celular e encapsuladas com hemicelulose e compostos fenólicos que as unem entre si. As pectinas formam uma matriz de entrelaçamento que controla o espaço das fibras e da porosidade da parede celular (PAIVA *et al.*, 2009; TAIZ *et al.*, 2017).

3.5.2. Hemicelulose

As hemiceluloses, também denominadas de polioses, são polissacarídeos constituintes da parede celular de plantas superiores, as quais ocupam segunda posição de polímero renovável mais abundante, depois da celulose. Elas representam um tipo de polissacarídeo de menor grau de polimerização (100-200 unidades) contendo grupos laterais. A estrutura complexa contém como constituintes a xilose, glicose, manose, galactose, arabinose, ramnose, ácido metil-glucurônico e ácido galacturônico, em variadas quantidades, dependendo da fonte do vegetal (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009; PENG *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2018; CHENG *et al.*, 2019; LUO *et al.*, 2019). As hemiceluloses podem

ser homopolímero ou heteropolímeros e são normalmente ligadas covalentemente a outros componentes da parede celular como os compostos aromáticos (PENG *et al.*, 2012; LUO *et al.*, 2019). As principais hemiceluloses encontradas em plantas são os xiloglucanos (XyG), os glucuronoarabinoxilanos (GAX) e os mananos (MN). No caso de frutas cítricas a hemicelulose é constituída principalmente de xiloglucano e contribuem com aproximadamente 20-25% dos constituintes da parede celular do vegetal (Figura 4) (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

Figura 4. Representação da estrutura de um fragmento de xiloglucano.



Fonte: Gellerstedt e Henriksson (2009)

A molécula de xiloglucano contém uma cadeia principal composta pela sequência de monômeros de β -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero de anidroglicose com ligações do tipo β -D(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas, todavia, diferentemente da celulose o xiloglucano contém grupos laterais (principalmente a xilose) conectados na cadeia principal por ligações do tipo α -(1 $\rightarrow$ 6), sendo um homopolímero não linear. Em geral, os xiloglucanos estão conectados fisicamente a microfibrilas de celulose, pectinas e compostos fenólicos através de pontes de hidrogênio formando ligações cruzadas que estabilizam a parede celular (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009; TAIZ; ZEIGER, 2013).

3.5.3. Pectina

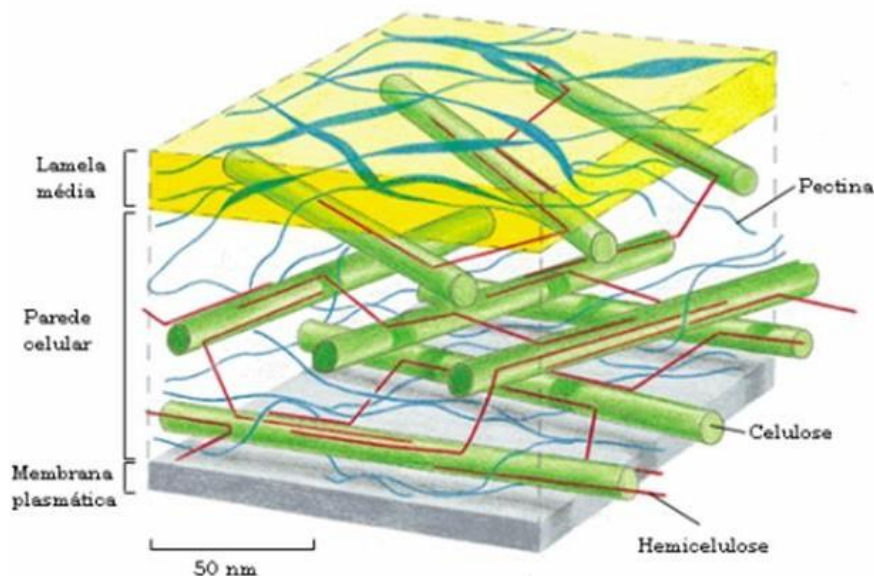
A pectina é um polissacarídeo estrutural encontrada na lamela média de células de fruta e de paredes celulares primárias de madeiras, porém não é classificada como uma hemicelulose. A pectina contribui com propriedades mecânicas e adesivas das paredes celulares. A pectina é um copolímero do tipo em blocos, sendo uma molécula heterogênea, com partes regulares. A heterogeneidade da pectina ocorre devido a diversos fatores, como por exemplo, a origem da matéria-prima e o processo de extração (BRANDÃO; ANDRADE, 1999; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

O comitê da *American Society* definiu o conjunto de substâncias pécnicas da seguinte forma:

- Protopectina: Consistem na forma natural da pectina, quando associada à celulose. É pouco solúvel em água, e em presença de ácidos diluídos formam os ácidos pectínicos ou pécnicos;
- Ácido pécnico: são cadeias de ácidos galacturônicos totalmente livres de metoxilas e pouco solúveis em água;
- Ácidos pectínicos: termo usado para designar ácidos poligalacturônicos que contém uma proporção insignificante de grupos metil-éster;
- Pectina: são ácidos pectínicos solúveis em água, com os grupos carboxilas do ácido galacturônico variavelmente esterificados com metanol (JAYANI *et al.*, 2005).

É importante ressaltar que os componentes dos subprodutos cítricos se encontram intimamente associados, para assim constituir o complexo celular da biomassa vegetal (Figuras 5 e 6). As fibras de celulose são embebidas em uma matriz de polissacarídeos na parede celular, onde as fibras são sintetizadas na superfície celular e encapsuladas com a hemicelulose, pectinas e compostos fenólicos que as unem entre si. As pectinas formam uma matriz de entrelaçamento que controla o espaço das fibras e da porosidade da parede celular (PAIVA *et al.*, 2009; TAIZ *et al.*, 2017).

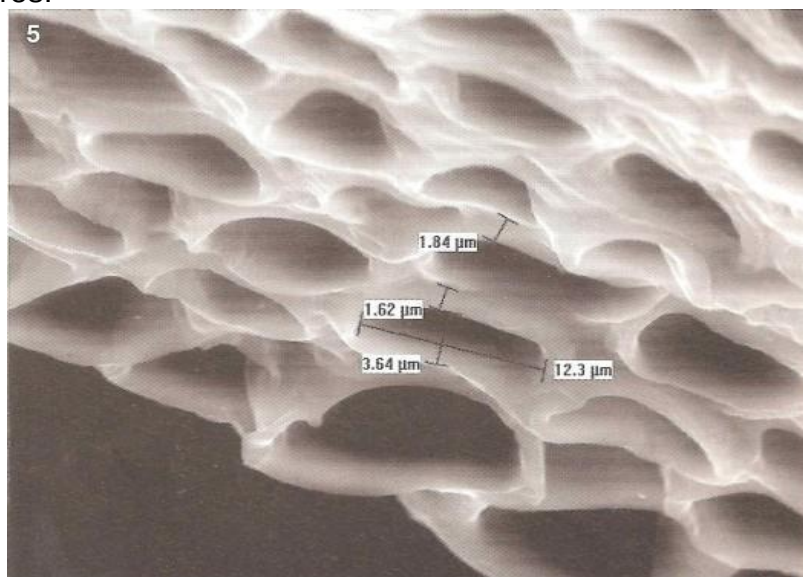
Figura 5. Estrutura do complexo celular da biomassa vegetal.



Fonte: Martins (2006).

Na parede celular do vegetal, tais compostos se organizam formando diferentes camadas. Desde a lamela média (ML) até o lúmen da célula, encontram-se as paredes primária (P) e secundária (S). De uma maneira geral os teores de pectina, celulose e hemicelulose verificados na parede celular primária de bagaço de laranja são de 40, 25 e 20%, respectivamente, no entanto, esses valores podem variar em função da espécie e linhagem do fruto, das condições ambientais durante seu crescimento, além do método de colheita e armazenamento. Além disso, os subprodutos utilizados como matéria-prima para obtenção de novos produtos são submetidos a diferentes tipos de processos, sendo outro fator que resulta em variabilidade do conteúdo dos componentes do bagaço (TAIZ *et al.*, 2017).

Figura 6. Microscopia eletrônica de uma seção transversal de uma membrana de segmento de laranja variedade Valência mostrando as dimensões de suas células e paredes celulares.



Fonte: Blank (2003)

As pectinas estão presentes nas paredes celulares e na lamela média dos vegetais e principalmente depositadas na parede celular primária, atuando como material de ligação entre as células, sendo consideradas fibras com características espessante e estabilizante (ESPINOZA, 2018; LUO *et al.*, 2017).

A parede celular do vegetal é responsável por resistência mecânica dos vegetais, fixação das células e crescimento das plantas. A parede celular atua também como um “exoesqueleto” celular, que controla a forma celular e permite altas pressões de turgor. As paredes celulares em diferentes faces da célula podem variar em espessura, em quantidade e na composição química (TAIZ *et al.*, 2017).

Segundo Blank (2003), as membranas de segmento de uma laranja madura de variedade Valência consistem em 14-20 camadas de células equivalentes a 150-180 μm de espessura total da membrana. O arranjo de células proporciona grande força física. O hexagonal das membranas das células contém 13-18 μm de comprimento e 3-6 μm de largura, com paredes celulares variando de entre 1,6-3,6 μm de espessura. A Figura 6 indica que paredes celulares mais espessas ou um número maior de células nas membranas do segmento ou mais constituintes das fibras podem aumentar a resistência de cisalhamento.

Os constituintes da parede celular primária e secundária consistem em distintas estruturas poliméricas, variam em conteúdo e estrutura química dependendo da

espécie de fruto e do estágio de desenvolvimento, tradicionalmente são classificados como polissacarídeos pécticos, celulose, hemicelulose e proteínas (YAMAMOTO, 2011; GHOSH *et al.*, 2016). Os polissacarídeos solúveis em água quente são denominados de pectina e os não solúveis de celulose. Destaca-se que a fração de hemicelulose é parcialmente solúvel em água a quente (HUMBER *et al.*, 2001; TAIZ *et al.*, 2017).

As pectinas são os componentes das paredes celulares que apresentam maior solubilidade em água, formando uma fase gel hidratada, na qual a rede celulose-hemicelulose está embebida. De modo geral, a parede celular vegetal possui grande importância comercialmente, pois podem ser utilizadas na produção de papel, manufatura, têxteis, produção de fibras sintéticas, géis e espessadores, dentre outros bioprodutos (TAIZ *et al.*, 2017).

3.6. Composição química e estrutura da pectina

A pectina é um polissacarídeo complexo, contendo uma cadeia principal composta pela sequência de monômeros α -D-galactopiranosídicos unidos por ligações covalente do tipo α (1 $\rightarrow$ 4) com a presença de monômeros intercalados de L-ramnose, as quais estão conectadas através de ligações covalentes do tipo α (1 $\rightarrow$ 2). A L-ramnose atua como uma âncora para a introdução de grupos laterais na cadeia principal da pectina conferindo à molécula uma estrutura do tipo helicoidal. Parte das hidroxilas ácidas do ácido galacturônico se apresenta esterificada como uma ligação do tipo éster metílico (BRANDÃO; ANDRADE, 1999; GELLERSTEDT; HENKISSON, 2009; RADENKOVES *et al.*, 2018).

A composição e estrutura da pectina podem ser alteradas durante o seu isolamento, armazenamento e processamento. Dessa maneira, diversos fatores determinam a composição e as propriedades da fibra, como a fonte de obtenção, os processos utilizados durante a extração, a purificação e a massa molecular. Essas propriedades são responsáveis pela aplicação a ser dada à pectina. Alguns autores, reportam que a massa molecular da pectina varia entre 50.000-150.000 Da, dependendo do tamanho da cadeia. Sendo assim, a composição química e estrutura exata da pectina são extremamente difíceis de ser determinada devido à alta complexidade da molécula, mesmo tendo sido descoberta há mais de 200 anos.

A Figura 7 representa a estrutura química de pectina (LUTCKEMEIER, 2015; ESPINOZA, 2018; GEERKENS, 2015).

As pectinas são genericamente subdivididas em duas classes: a primeira refere-se à pectina de alto grau de metoxilação, (>50%, HMP), e a segunda de baixo grau de metoxilação, (<50%, LMP). Desta forma, o grau de esterificação é uma importante característica que está diretamente relacionado à firmeza e a coesão dos tecidos das plantas, influenciando também na capacidade de formação de gel, condições estas requeridas para a geleificação. Comercialmente, as pectinas HMP possuem considerável poder gelificante e são amplamente usadas na geleificação de sucos de frutas para a obtenção de geleias. A presença de cadeias laterais, principalmente com unidades de arabinose e galactose, afeta significativamente as propriedades funcionais das pectinas, tais como solubilidade, geleificação, dentre outras (ASPINALL, 1990; HAWANG; KOKINI, 1993; ANDRADE, 1999).

A propriedade mais conhecida das pectinas é a capacidade de formação de gel na presença de íons, açúcares e ácidos. As características físicas do gel são consequências da formação de contínuas redes tridimensionais com ligações cruzadas entre as moléculas. As características químicas das pectinas que influenciam fortemente a força do gel são o grau de esterificação, massa molar, composição monossacarídica e a fonte de obtenção (MUNHOZ *et al.*, 2010; CANTERI *et al.*, 2012).

3.7. Fontes alternativas e aplicações de pectina

As pectinas são abundantes no albedo de fruta cítrica, mas também grandes quantidades estão distribuídas em outros frutos. O teor de substâncias pécticas está diretamente relacionado com a origem botânica do produto vegetal, variando de acordo com os aspectos ambientais e métodos de extração, pois a quantidade de fontes que podem ser usadas para a produção de pectina comercial é muito limitada, isto porque as suas características podem ser diferentes na habilidade de formação de gel que dependem do grau de esterificação e massa molar. A variedade de matéria-prima apresenta diferente propriedade funcional (CANTERI *et al.*, 2012).

Alguns subprodutos do setor alimentício, como o albedo da laranja e o bagaço da maçã, são fontes alternativas para a obtenção de pectina com alto grau de metoxilação (ATM). O albedo do maracujá também vem sendo pesquisado como uma fonte alternativa para a obtenção de pectina comercial (THIBAUT *et al.*, 2007; CANTERI *et al.*, 2012; LUTCKMEIER, 2015).

A variedade dos frutos, seu grau de maturação, os fatores ambientais e o método de extração, também variam quanto à qualidade uniforme e consistência estável das pectinas comercializadas (TROMP, 2003; SANTI *et al.*, 2014). Fontes alternativas de substâncias pécicas são apresentadas conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Teor de pectina em algumas espécies de frutas.

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

Fonte: Thakur *et al.* (1997), Uhlig (1998), Kaur *et al.* (2004) e Luckmeier (2015).

Segundo Voragen (2009) e Canteri *et al.* (2012), as pectinas cítricas foram conhecidas em 1934, sendo consideradas como moléculas altamente complexas.

Em 1954, foi iniciada a produção industrial de pectina no Brasil, na cidade de Limeira, São Paulo, idealizada por um químico industrial italiano. Alterações no nome da empresa ocorreram a partir de 1985, para Braspectina, e em 1993 para Citrus Colloids S/A. Um novo grupo adquiriu a empresa em 1998, que então foi denominada de CPKelco, considerada a maior produtora mundial de pectina cítrica (CANTERI *et al.*, 2012).

As pectinas possuem importantes características que são de grande interesse para as indústrias de alimentos. São compostos formulados e utilizados na forma de pó, como ingrediente de alto valor por possuir a capacidade de geleificação. A pectina comercial (ATM) é muito utilizada como agente de geleificação, com a finalidade de obter textura, elaboração de geleias, produtos de confeitaria, agente espessante, floculante e estabilizador, em confecção de bebidas de frutas, dentre outras aplicações (KYOMUGASHO, 2015; NASCIMENTO FILHO *et al.*, 2016).

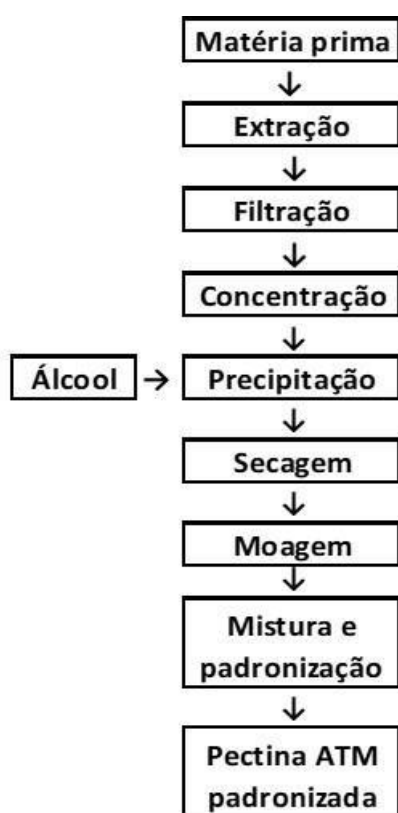
Além da indústria alimentícia, as pectinas também possuem importância para outras funcionalidades como os setores farmacêuticos e de cosméticos. Neste caso as pectinas atuam como fibras dietéticas, fazendo com que diminua o nível de colesterol, além de ser utilizada na produção de hidrogel altamente viscoso com a

função de cicatrizar feridas criticamente colonizadas e infectadas (SILVA, 2009; SRIVASTAVA; MALVIYA, 2011; HELIANTO, 2020).

3.8. Processo de produção de pectina

O principal processo industrial para obtenção de pectina está baseado na solubilização da protopectina do bagaço e casca de frutos cítricos, realizada em condições levemente ácidas sob aquecimento (Figura 8).

Figura 8. Fluxograma geral do processamento de pectina do tipo ATM (alto teor de metoxilas) a partir de subproduto de laranja.



Fonte: Adaptado de Zanella (2013)

Estudos têm reportado a extração de pectina de novas matérias primas sob diferentes condições, com influência sobre a qualidade e rendimento do produto final, para aumentar sua qualidade reológica (CANTERI *et al.*, 2012).

A fim de obter uma pectina de alta qualidade durante o período de fabricação, é necessário ter a matéria prima adequada, além de quantidade suficiente. No estado *in natura* a casca da laranja está sujeita à ação de atividade microbiológica e química, se deteriorando ao longo do tempo, por isso é necessário extrair a pectina dentro de um tempo máximo de estoque ou seguida à extração do suco. Como não há matéria

prima adequada disponível durante o ano todo, uma alternativa para não interromper a produção é a secagem do subproduto, garantindo seu estoque durante meses, contudo, é inevitável a perda da qualidade da matéria-prima durante o período de secagem, uma vez que a pectina é termolábil. Apesar deste fato, a secagem adequada e controlada da matéria prima é um processo fundamental nas etapas de produção de pectina. O processo de produção da pectina inclui as etapas de extração da matéria prima, purificação do extrato líquido e isolamento da pectina. A obtenção de pectina ocorre através da aplicação de um solvente sob aquecimento controlado, em meio ácido ou básico. Os solventes utilizados podem ser uma mistura de água, hexano e metanol. Uma alternativa a estes solventes é a utilização da mistura entre água e um ácido orgânico fraco (ácido cítrico) como agente extrator (ZANELLA; TARANTO, 2015).

Previamente à extração, as cascas são trituradas (para garantir a eficiência na extração) e pelo processo de lavagem com água com a finalidade de remover açúcares, glicosídeos e outros materiais hidrossolúveis. Caso a matéria prima não seja diretamente destinada ao processo, a mesma é submetida por uma etapa de secagem, para reduzir o risco de contaminação e combustão espontânea (ODIO, 2002).

Como descrito anteriormente à etapa de extração ocorre através da aplicação de um solvente aquecido, em meio neutro, ácido ou básico. Condições típicas de extração variam de acordo com a maturidade da fruta, e os parâmetros de controle são a temperatura, pH e o tempo de extração. Além disso, outra variável que influencia na extração da pectina é a razão entre a massa de água/subproduto, que deve ser suficiente para garantir uma concentração de pectina no extrato clarificado na ordem de 1% (LICANDRO *et al.*, 2002).

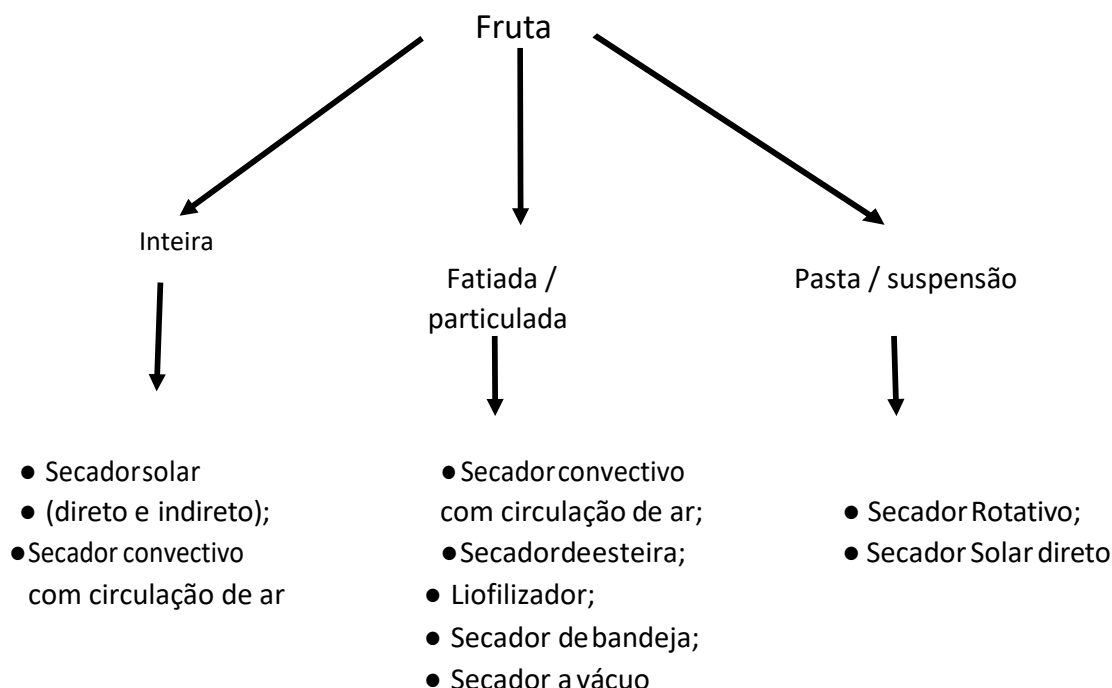
Após a etapa de extração, a solução acidificada segue para o processo de filtração ou centrifugação, que visa à remoção dos resíduos sólidos. O extrato clarificado é então misturado com etanol. Como a pectina é insolúvel em álcool estes serão separados por filtração. A última etapa do processo de produção da pectina, conhecida como mistura e padronização, é crucial para obtenção de uma pectina de alta qualidade. Visto que as matérias primas utilizadas para a produção da pectina podem variar consideravelmente em suas propriedades (LICANDRO *et al.*, 2002).

3.9. Secagem de frutas e subprodutos

A secagem é uma das tecnologias mais importantes para a conservação dos alimentos e tem como finalidade retirar parte da água neles contidas. É definida como um processo simultâneo de transferência de calor e massa (umidade) entre o produto e o ar de secagem. A remoção da umidade deve ser feita em um nível tal que o produto fique em equilíbrio com o ar do ambiente onde será armazenado e deve ser feita de modo a preservar a aparência, as características de qualidade e a viabilidade da matéria-prima. De acordo com a literatura, diversos métodos de secagem para alimentos perecíveis, frutas e legumes são conhecidos. As principais indústrias processadoras de alimentos visam à secagem do alimento para obter um melhor gerenciamento do produto pós-colheita e também para garantir longos períodos de tempo na armazenagem (MUJUMDAR, 2009; MONTEIRO *et al.*, 2010). Segundo Belessiotis e Delyannis (2011), a temperatura, o tempo de secagem e a umidade são as variáveis mais relevantes durante a desidratação de produtos agrícolas.

Segundo Mujumdar (2009), as frutas e os legumes secos podem apresentar diversas vantagens, tais como melhorar a estabilidade do armazenamento; minimizar os requisitos de embalagem; reduzir os custos de transporte; preservar a matéria-prima; aumentar a vida de prateleira do produto e concentração das características da matéria prima (sabor, odor) do produto. Recentemente, diversas tecnologias vêm sendo empregadas em escala industrial para a conservação dos alimentos. A Figura 09 apresenta os secadores mais comumente utilizados para secar frutas, os métodos relatados para a secagem de materiais alimentares variam de técnicas solares direta e indireta a secagem por micro-ondas, a vácuo e bandejas. A escolha do método de secagem depende de vários fatores como o tipo do produto, (fruta inteira, fatiada, na forma de pasta ou em pó), disponibilidade de secador, custo de desidratação e economia, disponibilidade do equipamento e da necessidade de obter a qualidade desejada do produto final seco. A secagem é um método muito eficaz que permite obter alimentos secos com alta qualidade. Visto que a secagem é uma das técnicas mais antigas e utilizadas na preservação dos alimentos, o procedimento contribui na retirada da umidade inibindo o crescimento e desenvolvimento de microrganismos responsáveis pelas reações de deterioração (SABLANI, 2007).

Figura 9. Secadores comumente utilizados para secagem de frutas



Fonte: Adaptado de Ratti e Mujumdar (2005)

Durante o processo de desidratação ocorrem diversas modificações em parâmetros de qualidade em produtos secos. Dessa forma, as frutas são caracterizadas por possuírem alto teor de umidade inicial, alto teor de açúcar, alta susceptibilidade ao ataque microbiano e serem sensíveis a temperaturas elevadas, essas características estão classificadas em um grupo físico, químico, microbiano e de qualidade nutricional, que podem interferir diretamente no visual, cor, forma, sabor, carga microbiana e odores, desta maneira as características devem ser levadas em consideração para a seleção do tipo de secador. A secagem inadequada da matéria-prima pode acarretar em resultado não conforme com a qualidade para obtenção do produto comercial e, conseqüentemente, gerar prejuízos financeiros para a empresa (SABLANI, 2007; MUJUMDAR, 2005; FERRARI *et al.*, 2005; SPOLADORE *et al.*, 2014).

Contudo, as propriedades mencionadas acima exigem que a secagem seja controlada sob condições suaves e que, o tipo de equipamento a ser utilizado depende das espécies de frutas a serem secas e nenhuma generalização pode ser feita (RATTI, 2005; MUJUMDAR, 2005).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Na presente seção são apresentados os métodos utilizados para a secagem do bagaço de laranja, bem como as análises realizadas a fim de viabilizar a sua estocagem e comercialização visando à extração de pectina.

Foram realizados testes para demonstrar o comportamento de perda de umidade natural do bagaço de laranja através de análises físico-químicas e microbiológicas, bem como o rendimento e caracterização da pectina.

O ensaio experimental foi conduzido em uma indústria processadora de suco de laranja integral (Brasil Citrus), localizada no município de Tabatinga-SP e as análises foram realizadas na Universidade Estadual Paulista (UNESP) na Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF), Campus Araraquara nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia e da Brasil Citrus (laboratório do controle de qualidade). A desidratação ocorreu através da montagem de um secador, a temperatura do ambiente e com radiação solar indireta com área de cobertura, conforme descrito no item 4.1.

O experimento foi dividido em duas etapas, que foram denominados de Ensaio 1 e Ensaio 2. Conforme o decorrer do projeto houve a necessidade de aumentar os períodos estudados para maior compreensão dos resultados e estes foram diferenciados de acordo com a estação climática dos períodos de estudo, bem como às condições ambientais devido a diferença dos lotes da colheita, tempo de maturação e variedade de espécie dos frutos utilizados, sendo estes os principais fatores para ocorrer alteração no produto final de interesse comercial, para os quais se estabeleceu:

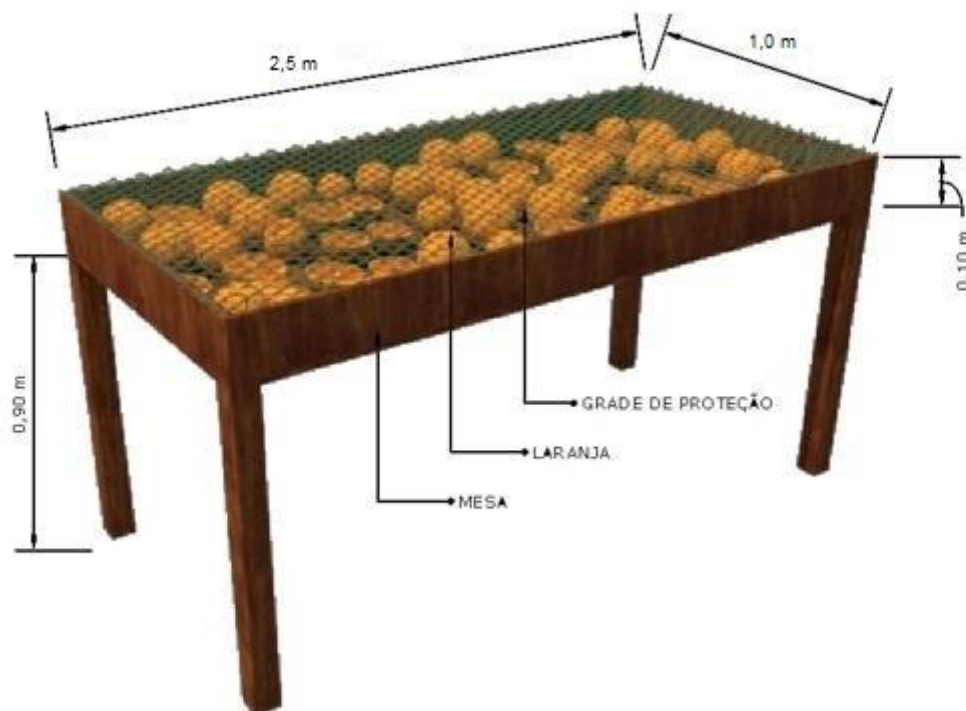
- **Ensaio 1:** Do ponto de extração do suco (ponto inicial) a 21 dias. A amostragem foi realizada no ponto inicial e a cada 7 dias de desidratação, durante os dias 04/11, 11/11, 18/11 e 25/11/2019, sendo primavera como estação climática do período. Para a secagem do bagaço de laranja (variedade valência), lote C201-0411, coletadas na região da fazenda Palmital, foi utilizado o método de secagem com temperatura e umidade média relativa do ar do próprio ambiente. A temperatura e umidade relativa do ar médias foram obtidas de acordo com os dados registrados no INMET. As análises foram realizadas conforme os parâmetros estabelecidos no item 4.2.

- **Ensaio 2:** Do ponto de extração do suco (ponto inicial) a 6 dias. A amostragem foi realizada no ponto inicial e a cada 1 dia de desidratação, durante os dias 10/09, 11/09, 12/09, 13/09, 14/09, 15/09, 16/09/2020, sendo inverno como estação climática do período. Para a secagem do bagaço de laranja (variedade Pera Rio), lote J601-1009, coletadas na região da fazenda Palmital, foi utilizado o método de secagem com temperatura e umidade média relativa do ar do próprio ambiente. A temperatura e umidade relativa do ar médias foram obtidas de acordo com os dados registrados no INMET. As análises foram realizadas conforme os parâmetros estabelecidos no item 4.2.

4.1. Definição do espaço de desenvolvimento

Para o estudo piloto, foi utilizado um secador a temperatura do ar ambiente com radiação solar indireta. O subproduto foi exposto à sombra para a secagem, delimitando uma área com cobertura de 12,3 m², com paredes fechadas, exceto a região de entrada possibilitando a circulação de ar natural. Para o suporte do bagaço de laranja durante o processo de secagem a temperatura do ar ambiente foi construído uma bancada em formato de mesa com dimensões de (2,5 m x 1,0 m x 1,0 m) utilizando madeira, sendo a base revestida com telas de proteção agrícola vazada permitindo a obtenção de circulação de ar natural, conforme apresentado na Figura 10. Após a definição do local e montagem da plataforma de secagem, foram obtidos 180 kg do subproduto de laranja (base úmida) (pós-processamento de extração de suco de laranja), sendo afundado uma camada de 17 cm de altura do bagaço sobre a base revestida de proteção agrícola vazada. O subproduto foi homogeneizado duas vezes ao dia, visando acelerar a secagem, permitindo o escape da umidade aprisionada e, coberto novamente com outra camada de tela (Ensaio 1 e 2).

Figura 10. Estrutura para o processo de secagem natural do subproduto de laranja.



Fonte: Acervo Pessoal

4.2. Parâmetros críticos de monitoramento do processo de secagem do subproduto

Os parâmetros críticos avaliados ao longo do processo de secagem do subproduto foram: umidade, pH, temperatura, nível de contaminação e rendimento de obtenção de pectina.

Umidade: A avaliação da umidade (em base úmida) do bagaço de laranja foi realizada através da secagem em estufa à pressão atmosférica, com controle termostático, mantendo a temperatura uniforme em 105°C pelo tempo de 5h, conforme norma da *Association Analytical Chemists* (AOAC, 2002). Desta forma, três placas de Petri previamente secas em estufas foram pesadas em uma balança analítica e suas massas anotadas. Em seguida, colocaram-se 25 g de amostra de subproduto de laranja processado, picado e homogeneizado nessas placas (previamente tarado) e pesou-se novamente obtendo a sua massa úmida. As placas de Petri com o subproduto foram levadas à estufa a 100°C por 5h. Após esses procedimentos, as placas de Petri com bagaço foram resfriadas em um dessecador munido com sílica até que atingissem a temperatura 25°C para serem novamente pesadas. Após a pesagem as placas foram colocadas novamente na estufa e o procedimento realizado novamente até obter-se uma massa constante. Os ensaios foram realizados em triplicata, e a

umidade foi calculada com base na diferença de massa. O cálculo utilizado para determinação do teor de umidade é apresentado conforme a Equação 1:

$$U = ((M_3 - M_1) \times 100\%) / (M_2 - M_1) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

U = Umidade (%) M_1 = Placa vazia (g)

M_2 = Placa com bagaço de laranja úmida (g) M_3 = Placa com bagaço de laranja seco (g)

Temperatura: As amostragens para a determinação de temperatura foram realizadas inserindo-se no subproduto de laranja um termômetro digital devidamente certificado e calibrado marca Incoterm (modelo 9791.16.1.00). O termômetro foi inserido em oito pontos diferentes no próprio local de secagem. Para o cálculo da temperatura foi utilizada uma média aritmética de todos os pontos monitorados.

pH: A leitura do pH foi realizada em pHmetro de bancada. Para isso, foi pesado aproximadamente 5 g de subproduto de bagaço de laranja, previamente seco e triturado em béquer de 100 mL onde foi vertido 50 mL de água destilada e repousado por 30 min, em seguida a suspensão foi agitada por 15 min. A suspensão obtida foi filtrada em papel filtro, e a fração líquida foi utilizada para aferir a leitura do pH (AOAC, 1997).

Análise microbiológica: O nível de contaminação foi determinado por meio de análises microbiológicas e meio de cultura de contagem total de bactérias e bolores e leveduras através do manual de métodos de análises microbiológicas de alimentos e água (SILVA *et al.*, 2017).

Os meios de cultura utilizados foram preparados no laboratório de microbiologia da empresa Brasil Citrus. Para o preparo dos meios de cultura foi utilizada água destilada. Para completar a dissolução foi necessário aquecimento do meio e, após esse processo, os meios de cultura foram auto clavados em temperatura de 121°C durante 15 min. No momento do uso do meio, o mesmo foi resfriado a temperatura de 45°C.

As diluições seriadas das amostras foram realizadas em água tamponada, seguido de homogeneização e autoclavagem. Em seguida foram pesados 2,4-8,9g de amostra (base seca) e então transferidos para frascos esterilizados de diluição contendo 90 mL de água tamponada estéril, homogeneizada e, a partir dessa diluição

foram realizadas as diluições subsequentes até a 10^{-8} .

Contagem de bactérias: Para a contagem de bactérias mesófilas foi utilizado o método de *Pour Plate*, retirou-se 1 mL de cada diluição e inoculou-se em placas de Petri esterilizadas, acrescentado em seguida de 20 mL de meio de cultura “*Orange Serum Agar*” (OSA) (Figura 11). As medidas foram determinadas após a obtenção do subproduto (etapa de extração do suco de laranja) e ao longo do período de secagem. A Equação 2 apresenta o resultado pelo número de unidades formadoras de colônia por grama (base seca) de amostra.

$$\text{UFC} = (N \times I) / MS \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

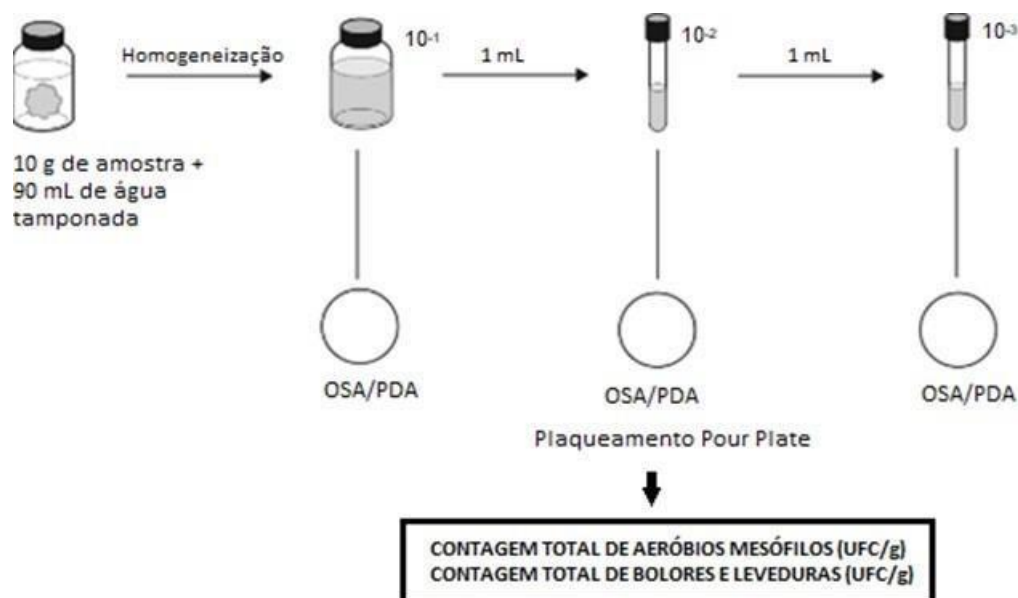
LogUFC = Logaritmo de unidade formadora de colônia por grama de material em base seca (LogUFC.g^{-1}).

N = Número de colônias.

I = Inverso da diluição que foi realizada no processo de contagem de colônias.

MS = Massa de subproduto de laranja em base seca (g)

Figura 11. Esquema geral de análise para contagem total de aeróbios mesófilos e contagem total para bolores e leveduras em alimentos usando o método de plaqueamento Pour Plate.



Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2017).

Contagem de Bolores e Leveduras: Para a determinação do nível de bolores e leveduras, foi utilizado o meio “*Potato Agar Dextrose*” (PDA), seguido de homogeneização e autoclavagem. O meio de cultura, após ser acidificado com ácido tartárico 10% (volume/volume) foi distribuído em uma quantidade de 20 mL em placas de Petri estéreis. Foi utilizado o método de plaqueamento Pour Plate das diluições seriadas (10^{-1} até 10^{-8}) previamente preparadas. Desta forma, inoculou-se 1 mL de cada diluição na superfície do meio PDA solidificado nas placas de Petri. As placas foram incubadas em estufa de demanda de oxigênio bioquímico (B.O.D) a 25°C por 4 dias (Figura 11). A Equação 2 apresenta o resultado expresso pelo número de unidades formadoras de colônia por grama de amostra (dados em base seca) através do método Pour Plate (SILVA *et al.*, 2017). As medidas foram determinadas após a obtenção do subproduto (etapa de extração do suco de laranja) e ao longo do período de secagem.

4.3. Extração de pectina

As amostras de bagaço da laranja previamente coletadas foram colocadas em sacos plásticos e armazenadas em câmara fria a temperatura de aproximadamente 18°C (Brasil Citrus) até o momento de seu uso. Previamente, a extração da pectina foi necessário, o preparo das amostras, e a primeira etapa constituiu no descongelamento a temperatura de 25°C por 4h seguido de secagem em estufa a temperatura de 45°C por 72h. As amostras secas em estufa até massa constante foram trituradas em moinhos de facas (tela de retenção de 0,8 mm de diâmetro). Para a extração de pectina foi utilizado o método proposto por Zanella e Taranto (2015), com adaptações. Aproximadamente 2 g de subproduto de laranja (subproduto do processamento da laranja desidratados provindos da secagem) foi adicionado em Erlenmyer de 250 mL. A relação de bagaço de laranja/volume de água destilada foi de 1:70 (massa/volume, dados em base seca). O pH da mistura foi ajustado para 2,5 através da adição de ácido cítrico. A mistura, previamente acidificada, foi colocada em banho maria com agitação de 130 rpm e temperatura de 80°C. Após 2h a suspensão, ainda quente, foi submetida ao processo de centrifugação durante 10 min a 9.000 rpm para a separação da fração sólida e do extrato clarificado (sobrenadante), o qual foi depositado em uma proveta para medição volumétrica. Na sequência foi adicionado, etanol 95% (volume/volume) até a razão de 1:2 (sobrenadante/etanol). Ao término da adição do etanol, a mistura permaneceu em repouso por 1h, para assegurar a separação da pectina e do etanol. A pectina foi separada por filtração em sistema munido de vácuo, utilizando papel de filtro quantitativo. Então a pectina separada foi seca em estufa de circulação de ar a 45°C até massa constante. O rendimento da extração da pectina foi calculado conforme apresentado na Equação 3:

$$R = (MP \times 100\%) / MS \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

R = Rendimento de pectina
extraída (%); MP = Massa de
pectina seca (g);

MS = Massa do subproduto de laranja seca (g).

4.4. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

As amostras de pectina previamente secas foram analisadas por FTIR-ATR, a fim de identificar os principais grupos químicos (bandas) característicos presentes nas pectinas obtidas. Uma pectina comercial foi usada para a comparação (Êxodo, 13022010). Os espectros foram registrados na região compreendida entre 4000-400 cm^{-1} , por 32 varreduras em resolução de 4 cm^{-1} . Foi utilizado um Espectrofotômetro TENSOR 27/BRUKER (FONTE: HeNe, detector DLaTGS).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Monitoramento do processo de desidratação do subproduto de laranja

5.1.1. Aspecto visual, temperatura, pH e umidade

O acompanhamento do aspecto visual do bagaço de laranja em processo de desidratação natural é um parâmetro muito importante proporcionando ao observador respostas rápidas das alterações ocorridas no material (nas condições de secagem ao qual o subproduto está acometido), demonstrando que há interações químicas e bioquímicas ocorrendo com diferentes graus de intensidade ao longo do tempo de desidratação. Salienta-se que este é um fenômeno natural, que se acentua conforme prolonga-se o estado do material sob condições de temperatura e oxigênio diversificadas.

A Figura 12bc, mostra o comportamento do processo de desidratação do bagaço de laranja (Ensaio 1, 7-21 dias). Verifica-se características de deterioração através do aspecto visual quando comparado com a amostra do ponto inicial (Figura 12).

Figura 12. Processo de desidratação natural de bagaço de laranja (Ensaio 1). (a) Ponto inicial. (b) 7 dia. (c) 21 dia.

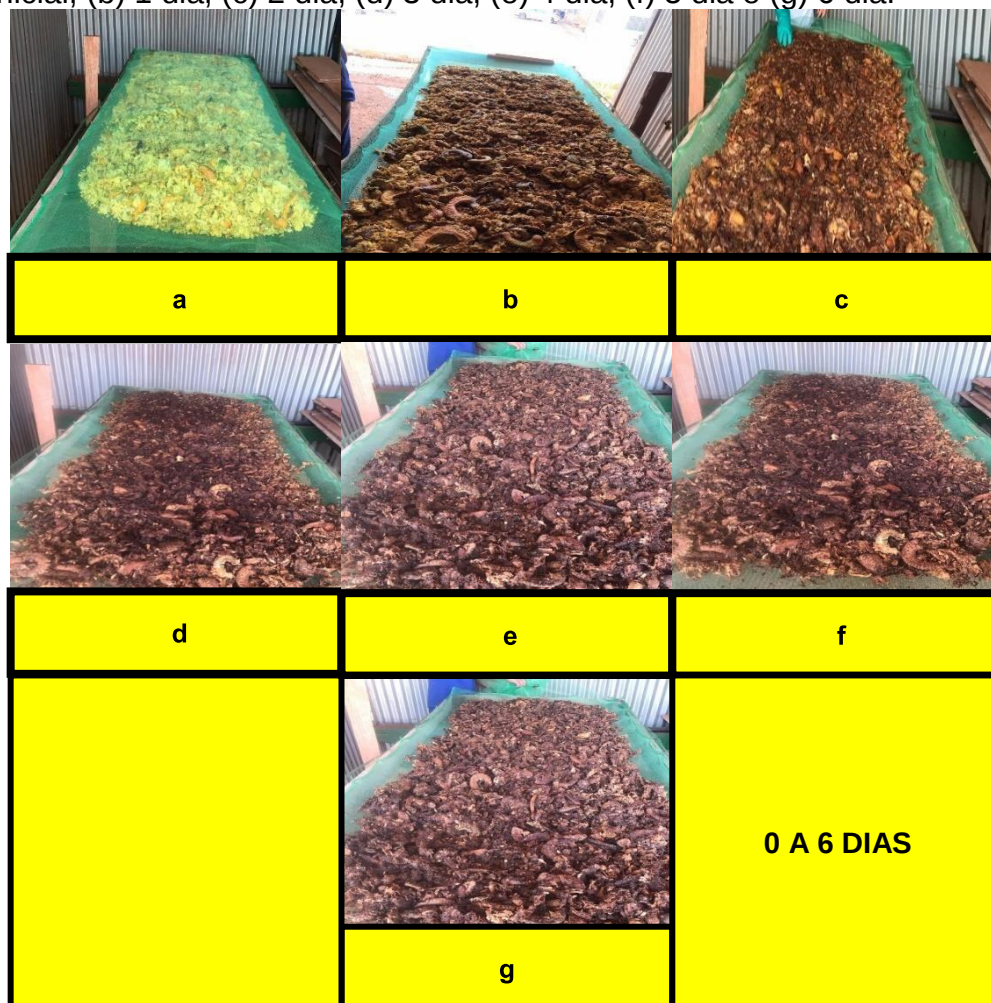


Fonte: Acervo Pessoal

A avaliação visual é importante como resposta às condições de secagem, sendo os longos tempos de secagem os principais fatores para a deterioração do produto. Apesar das vantagens, durante a desidratação dos vegetais várias alterações químicas e físicas ocorrem, afetando a qualidade do produto desidratado em relação a cor, *flavor* (sabor e aroma) e textura. Os carotenoides são os pigmentos responsáveis pela coloração amarelada e alaranjada dos frutos e quando submetidos ao calor ocorrem diversas alterações químicas. Os vegetais possuem maiores probabilidades às alterações provocadas pela secagem devido ao baixo teor de acidez e açúcares, sendo os principais fatores de deterioração durante a desidratação refletem no aspecto visual, gerando um grande impacto na cor do produto devido às reações de escurecimento (reações enzimáticas e não enzimáticas), oxidação de vitaminas e degradação de pigmentos, corroborando com os resultados observados no presente estudo (Figura 12) (EMBRAPA, 2010).

A Figura 13 mostra o comportamento do processo de desidratação do bagaço de laranja em períodos mais curtos (Ensaio 2, ponto zero - 6 dias).

Figura 13. Processo de desidratação natural de bagaço de laranja (Ensaio 2). (a) Ponto inicial; (b) 1 dia; (c) 2 dia; (d) 3 dia; (e) 4 dia; (f) 5 dia e (g) 6 dia.



Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 13 também mostra características de deterioração através do aspecto visual quando comparado com a amostra no ponto inicial (Figura 13a). Desta forma, através da variação de coloração do bagaço de laranja em processo de desidratação natural, foi notável a alteração de cor do material, quando comparado ao bagaço no ponto inicial (Figura 13a) e do sexto dia (Figura 13g). A alteração de cor do bagaço de laranja desidratado corrobora com o aumento da temperatura do subproduto, presença de oxigênio e microrganismos tornando o material susceptível à biodegradação e oxidação (EMBRAPA, 2010).

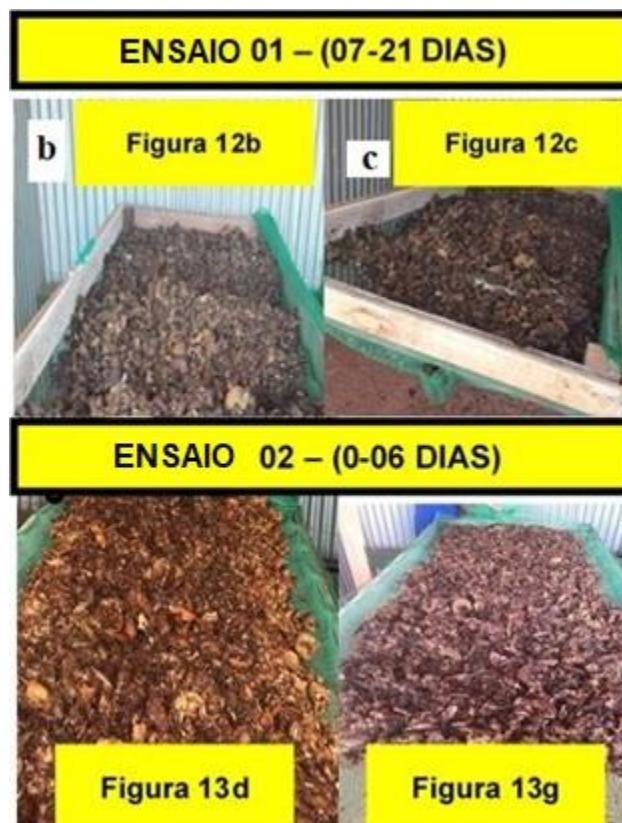
Neste ensaio (Ensaio 2) o monitoramento do processo de desidratação foi intensificado nos primeiros dias, com o intuito de avaliar as características do subproduto da laranja em um período menor (0-6 dias) de secagem natural a fim de determinar o tempo em que se inicia a biodegradação do subproduto de laranja, uma

vez que a partir do sétimo dia de desidratação é notável o aumento do processo de biodegradação, conforme apresentado na Figura 13.

Para tanto notou-se maior acentuação de alteração de cor no primeiro (após 24h) dia (Figura 13b), ao qual o material de coloração amarelada já inicia alterações em suas propriedades resultando em tonalidade amarronzada, desta forma, caracterizando a intensificação de variação de propriedades visuais no presente período. Também é notável que após o terceiro dia de desidratação (Figura 13d), as alterações se estabelecem de forma mais definitiva, e como resposta a característica de deterioração, durante a homogeneização do bagaço de laranja foi perceptível que ocorreu a manifestação de insetos sobre o subproduto exposto para a secagem. Segundo Belessiotis et al. (2010), a secagem a temperatura do meio ambiente apresenta algumas desvantagens devido as perdas qualitativas e quantitativas serem muito grandes quando as condições meteorológicas e o ambiente para a secagem não são favoráveis, devido aos ataques de insetos, poeiras, ataques de roedores, pássaros, e entre outras condições imprevisíveis, podendo deteriorar o material.

Quando se faz a comparação entre o Ensaio 1 e 2 (Figura 14), percebe-se com mais clareza que acentuação realmente ocorre após o primeiro dia, uma vez que o material sofre variações muito pequenas após o sétimo dia.

Figura 14. Comparação do processo de desidratação natural do bagaço de laranja (Ensaio 1 e 2).



Fonte: Acervo Pessoal

Sob esta ótica, tem-se que a redução no período de avaliação das datas de desidratação do Ensaio 1 para o Ensaio 2, nos permitiu estabelecer qual a data de maior intensidade de alteração de características do bagaço de laranja. No entanto, cabe ressaltar que esta é uma avaliação primitiva, afinal muitas outras reações estão englobadas nesta alteração de coloração do bagaço (durante o processo de desidratação natural), como por exemplo, alterações físico-químicas, que afetam diretamente a condição e textura do material.

Este fato tem semelhança direta com a avaliação realizada no Ensaio 1, no qual podemos visualizar esta modificação na Figura 12ac, mostrando a intensidade de coloração em função do tempo, porém com sensibilidade menor à diferença de coloração por conta da degradação acentuada ao longo dos dias. Tsotsas *et al.* (2015), reportam que este fato está relacionado aos pigmentos presentes no fruto que quando submetidos ao calor sofrem diversas reações químicas, tais como a degradação e isomeração de carotenoides. Outro aspecto que interfere diretamente na característica do subproduto está relacionado com as condições ambientais quanto a pré-colheita da safra e seleção do vegetal para a obtenção de frutos maduros e

firmes e que devem ser bem lavados para remover o excesso de microrganismos. Também é essencial a etapa de pré-tratamento do subproduto antes do processo de secagem a fim de evitar a deterioração, uma vez que os microrganismos quando expostos por um período de tempo prolongado, se desenvolvem aumentando sua biomassa. De modo geral, cada safra tem suas próprias condições ótimas e técnicas de pré-tratamento, com a finalidade de prevenir as perdas de cor, sabor e nutrientes, agindo também como um desinfetante para manter a boa qualidade do produto final (BELESSIOTIS *et al.*, 2010).

Oliveira *et al.* (2014), analisando a secagem de resíduos de mamão também relataram visualmente a alteração de coloração e atrelou este fato ao aumento da concentração dos pigmentos naturais do fruto, decorrente dos processos da secagem.

Ferreira e Pena (2010), avaliaram a influência da temperatura de secagem sobre a característica visual do subproduto do maracujá. Os autores reportaram a variação da cor original do subproduto do maracujá devido o aumento da temperatura (60-90°C) em estufa (Cienlab) com circulação forçada de ar. Os autores atribuíram o escurecimento da casca de maracujá ao tempo da secagem combinado com a temperatura e a presença de açúcares e proteínas na amostra. Um método diferente de secagem foi utilizado no estudo comparativo, porém, os resultados corroboraram quanto a avaliação do aspecto visual do subproduto da laranja do presente estudo.

A Tabela 2 apresenta a umidade média relativa do ar e a temperatura média diária do ar ambiente em função dos períodos dos ensaios experimentais.

Tabela 2. Temperatura e umidade relativa do ar durante período de desidratação natural do bagaço de laranja.

Período (dias)	Data	Umidade relativa do ar (%)	Temperatura do ambiente (°C)	Estação
Ensaio 1				
Ponto inicial	04/11/2019	27	28	INMET
7 Dias	11/11/2019	35	24	INMET
14 Dias	18/11/2019	30	24	INMET
21 Dias	22/11/2019	46	25	INMET
Ensaio 2				
Ponto inicial	10/09/2020	14	27	INMET
1 Dia	11/09/2020	13	27	INMET
2 Dias	12/09/2020	12	28	INMET
3 Dias	13/09/2020	14	27	INMET
4 Dias	14/09/2020	14	25	INMET
5 Dias	15/09/2020	20	24	INMET
6 Dias	16/09/2020	16	24	INMET

Instituto Nacional de Meteorologia (INMET)

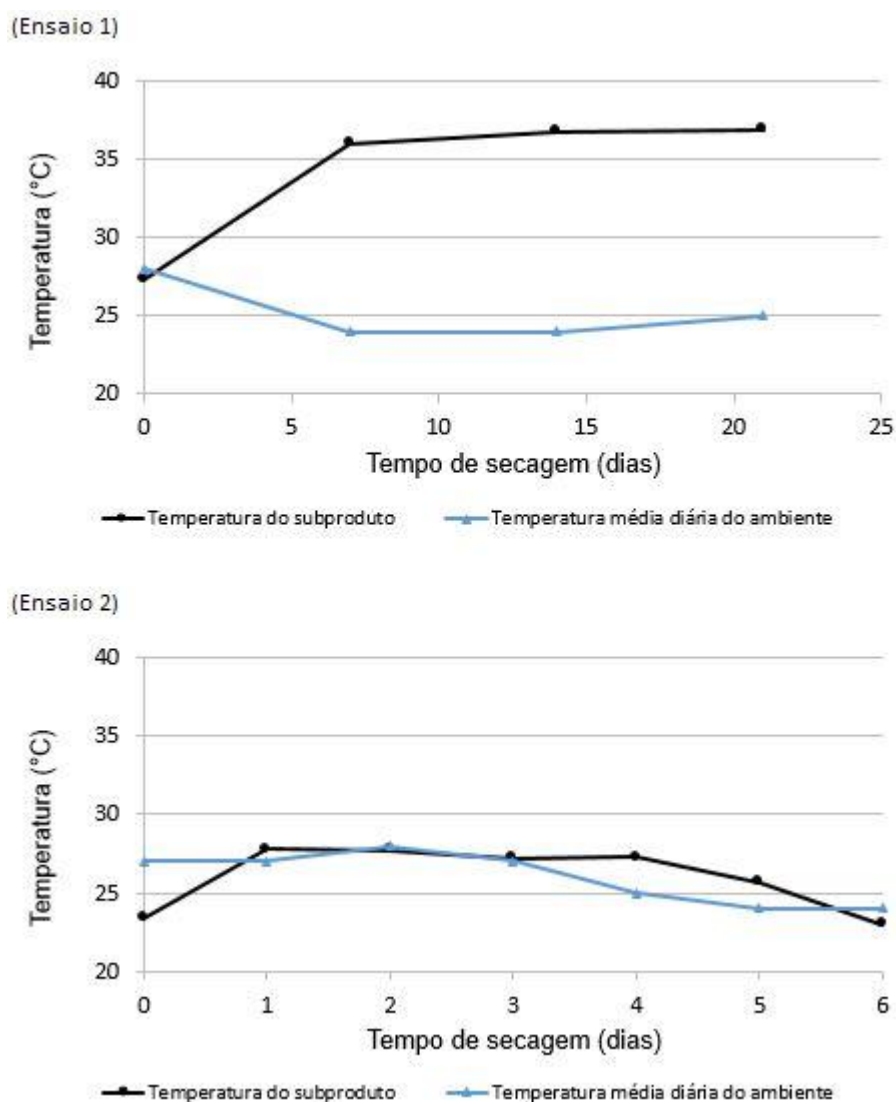
A umidade relativa, a temperatura do ar e o tempo de secagem são fatores extremamente importantes e que influenciam a secagem do subproduto. Dessa forma, foi constatado uma variação na umidade relativa do ar (27-46%) ao longo do Ensaio 1. Já no período do Ensaio 2, percebeu-se que a umidade relativa do ar, ao longo da semana estudada apresentou valores menores (14-20%). Segundo Heldman e Hartel (2000) a umidade relativa do ar varia de acordo com a temperatura. As variações nos valores de umidades comparadas (Ensaio 1 e 2) são consequências dos ensaios experimentais terem sido realizados em diferentes estações climáticas.

A temperatura do ar de secagem é importante para os produtos agrícolas a fim de manter os valores de nutrientes, ou seja, vitaminas sensíveis para aquecer e reter a cor e o sabor, dessa forma uma temperatura do ar de secagem mais amena inicia-se em torno de 30 °C, sendo considerado uma taxa de secagem muito lenta havendo riscos de deterioração (BELESSIOTIS *et al.*, 2010). A temperatura do ar no ensaio 1 apresentou uma variação semelhante ao Ensaio 2 (entre 25-28 °C), porém, a umidade relativa do ar mostrou valores menores e diferentes do Ensaio 2. De acordo com esses resultados fica evidente que a secagem a temperatura do meio ambiente é considerada como uma operação instável, pois o comportamento da temperatura e

umidade relativa do ar para o secador solar estão em função das condições meteorológicas, períodos e época do ano.

A temperatura do subproduto também é um fator importante como indicativo da qualidade em estudo, ao qual tem ligação direta com a perda de umidade da biomassa. A Figura 15 (Ensaio 1 e 2) apresenta uma correlação da temperatura do subproduto e a temperatura média diária do ambiente de acordo com os registros obtidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (Tabela 2) em função do tempo de desidratação natural do subproduto de laranja. No Ensaio 1 a avaliação da temperatura do subproduto iniciou-se imediatamente após o processamento da laranja, onde o subproduto *in natura* apresentou uma umidade média de 75,4% (massa/massa).

Figura 15. Temperatura do subproduto da laranja e temperatura do ambiente em função do tempo de secagem.



A temperatura média do subproduto de laranja ao início da desidratação natural (ponto inicial) foi de $27,0^{\circ}\text{C} \pm 1,6$. Após sete dias de desidratação natural do subproduto da laranja houve um aumento na temperatura, obtendo um valor médio de $36,0^{\circ}\text{C} \pm 0,9$, sendo que entre 7-21 dias de desidratação natural a temperatura do subproduto de laranja permaneceu constante (média de $37,0^{\circ}\text{C} \pm 0,3$) (Figura 15). Já a temperatura média diária do ambiente apresentou uma pequena variação entre 24-28 °C no decorrer do Ensaio 1.

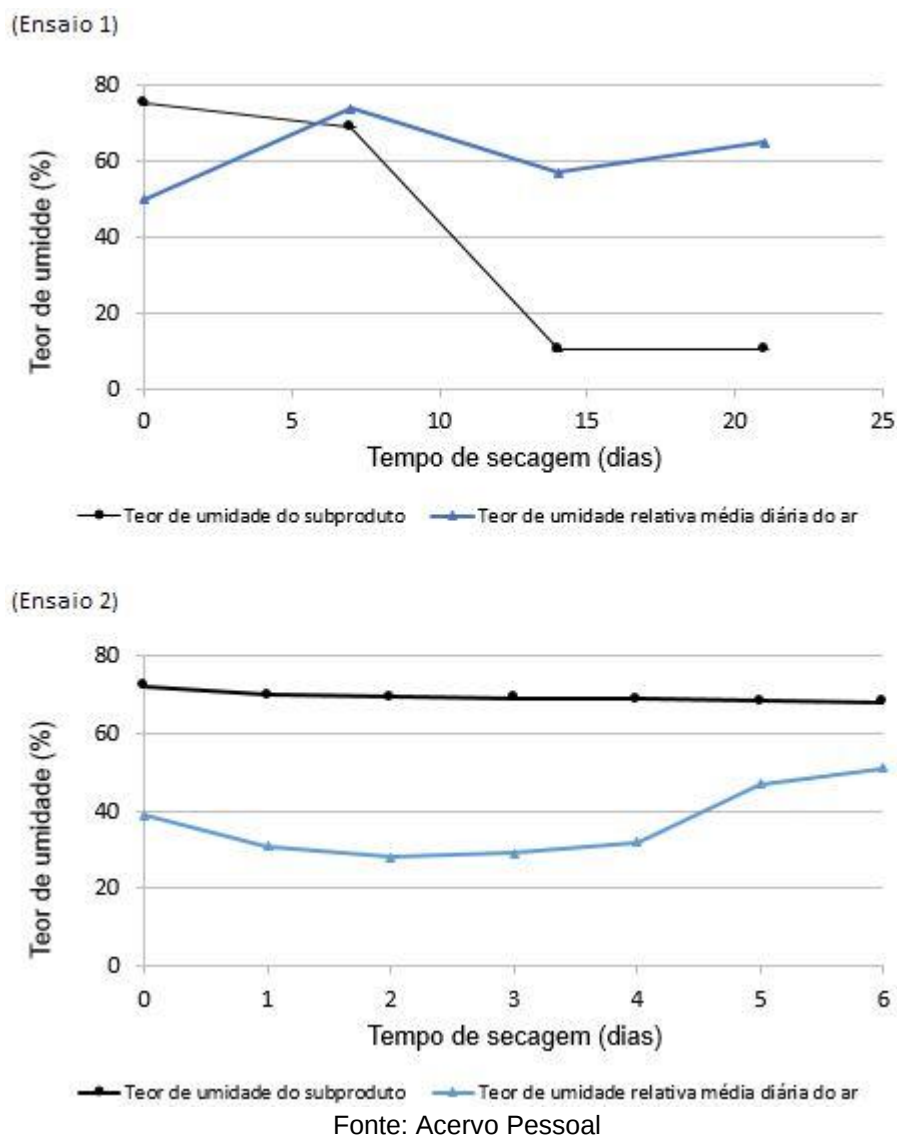
No Ensaio 2, podemos observar que entre 0-6 dias consecutivos de

desidratação natural do bagaço de laranja, a temperatura do subproduto se manteve na faixa de 25,0-27,8°C. Desta forma, entre o segundo e terceiro dia de desidratação a temperatura manteve-se acima de 27,7°C (Figura 15). Entretanto, o Ensaio 2 após o quarto dia apresentou um decréscimo da temperatura ininterruptamente, chegando ao sétimo dia por volta de 25,0°C, sendo este resultado distinto do Ensaio 1, para o qual houve um aumento na temperatura do subproduto, obtendo um valor médio de 36,0°C $\pm$ 0,9 após o sétimo dia de avaliação da desidratação natural do subproduto da laranja. Os dados obtidos pelo INMET da temperatura média diária do ambiente no Ensaio 1 quando comparados com o Ensaio 2, apresentaram a mesma faixa (24-28°C.

Apesar dos ensaios experimentais terem sido realizados sob as mesmas condições, ressalta-se que por se tratar de uma secagem natural, as condições de desidratação foram totalmente dependentes dos períodos meteorológicos da região de Tabatinga-SP e que apesar da radiação solar ser a variável responsável pela elevação da temperatura do ambiente nem sempre dias com alta incidência solar registram temperaturas elevadas, por se tratar de uma secagem em que os fatores meteorológicos interferem, principalmente em dias chuvosos e nublados (THOMAZINI, 2015).

Os resultados da correlação dos teores de umidade do subproduto e umidade relativa do ar também foram obtidos através do INMET (Tabela 2) em função do tempo de desidratação natural do subproduto de laranja e estão apresentados na Figura 16.

Figura 16. Correlação do teor de umidade do subproduto da laranja e umidade relativa média do ar diária em função do tempo de secagem.



O bagaço oriundo do processamento de laranja (ponto inicial) do Ensaio 1 apresentou uma umidade de 75,4%, corroborando com a literatura, em torno de 65-75% (MACÊDO, 2015). Verificou-se que ao longo do período de desidratação natural do subproduto de laranja houve uma perda lenta de umidade no decorrer dos primeiros sete dias, atingindo uma umidade em torno de 69% (massa/massa), o decréscimo do teor de umidade realmente ocorreu a partir do décimo quarto dia de desidratação, atingindo um valor de 10,3% (massa/massa), o qual permaneceu neste patamar até o vigésimo primeiro dia (Figura 16).

Oliveira *et al.* (2020), utilizando secador natural do tipo plano com exposição direta solar do subproduto da laranja pêra reportaram um valor de umidade inicial de 68%. Cavichiolo *et al.* (2014), reportaram a desidratação de um subproduto de laranja utilizando um secador adaptado de forno de micro-ondas convencional com controle das condições do ar em seu interior, sendo que a variação de temperatura ao longo da desidratação foi de 38,5-199,8°C. Nestas condições, foi atingida uma umidade média de 12% (massa/massa). Este resultado corrobora com o valor médio de umidade (10,3%, massa/massa) encontrado ao longo do período a partir do décimo quarto dia de secagem a temperatura ambiente. Técnicas de secagem diferentes foram encontrados na literatura comparando com a técnica de secagem a temperatura ambiente do presente trabalho.

A literatura reporta um valor de umidade média de aproximadamente 14% (massa/massa) para um subproduto de caju desidratado em estufa de circulação de ar a 55°C (ALCÂNTARA *et al.*, 2012). Os valores do teor de umidade (após desidratação do subproduto de laranja) encontrados nesse trabalho corroboraram com o reportado pelos autores. As variações de umidade dos resultados podem ser explicadas pela diferença das metodologias aplicadas nos processos de secagem dos subprodutos.

A umidade do material *in natura* no Ensaio 2 foi de 72% (massa/massa) e a perda de umidade mais intensa ocorreu nos três primeiros dias. A quantidade de água removida nestes dias foi de apenas 3,3% resultando em um teor de umidade do bagaço de laranja de 69% (massa/massa). Entre o 3-6 dias o bagaço permaneceu a ser desidratado, porém, com uma taxa inferior, culminando em 68% de teor de umidade (massa/massa) ao período final de avaliação, este resultado foi de encontro com o valor de umidade comparado com Ensaio 1 no período de sete dias de secagem, apresentando valor de 69% (Figura 16).

Desta forma, destaca-se que a temperatura do subproduto está intimamente associada a eficiência da secagem do material e ao tempo de secagem, pois no Ensaio 1, houve reduções nos valores de umidade de 74% para 10,3% (massa/massa) após o décimo quarto dia de desidratação a temperatura do meio ambiente, permanecendo neste patamar até o vigésimo primeiro dia.

A umidade relativa do ar também foi verificada de acordo com os registros estabelecidos pelo INMET. No Ensaio 1, a umidade relativa do ar média variou entre

27-46%, já no Ensaio 2 apresentou valores menores (13-20%) comparado com o Ensaio 1. Percebe-se que de acordo com a correlação das umidades, ocorreu uma queda significativa do teor de umidade do subproduto a partir do décimo quarto dia de desidratação enquanto a umidade relativa do ar apresentou um aumento no valor de 30% para 46%. Já a correlação do teor de umidade do subproduto permaneceu constante no período do Ensaio 2 enquanto a umidade relativa do ar apresentou um aumento entre o 5-6 dias do período estudado.

Segundo Thomazini, (2015) o aumento da temperatura do ar faz diminuir a umidade relativa do ar, considerando que não haja inserção de vapor d'água no ar atmosférico, sendo que dias nublados e, principalmente, chuvosos interferem na elevação da temperatura e a redução da umidade relativa.

Contudo, é considerável dizer que a secagem a temperatura do ar ambiente não ocorreu nos primeiros sete dias, apresentando apenas uma perda lenta de umidade no Ensaio 1 e 2. Uma perda apreciável de umidade ocorreu apenas a partir do décimo quarto dia, atingindo um valor de 10,3%.

Segundo dados da ANVISA, (2010), um valor aceitável para a umidade de subprodutos, com aplicações posteriores, seria na ordem de 15% (massa/massa) para que haja a conservação dos produtos finais. Valores acima deste teor favorecem a degradação do material, somados a carboidratos ainda presentes no insumo, promovendo o crescimento de contaminantes (principalmente fungos), e considerando o Ensaio 2 o bagaço de laranja não poderia ser considerado como um material adequado a esse processo de conservação, devido ao baixo teor de matéria seca no período que foi avaliado (Figura 16). A umidade excessiva provoca perdas significativas de nutrientes e encarecimento do transporte (DELANNYS *et. al.*, 2010), por este motivo a utilização de um processo de secagem natural adequado, pode trazer retornos significativos, principalmente quando se trata dos gastos energéticos, que outros processos de secagem podem ocasionar.

O pH do subproduto de laranja variou em apenas 4,1-3,9 em função do período de tempo de desidratação natural do subproduto de laranja (Ensaio 1), indicando que essa variável não foi afetada de forma significativa no processo de desidratação natural do subproduto em estudo. Desta forma, a variação encontrada do pH em função da desidratação poderia ser explicada em função do aumento da atividade microbiana e consequente aumento da produção de ácidos orgânicos durante o processo de desidratação natural.

Alcântara *et al.* (2012), reportaram um pH de 3,8 para o resíduo seco do maracujá, após o processo de desidratação realizado em sistema de leito fixo a 55°C, o que corrobora com o pH das amostras previamente desidratadas de subproduto de laranja (média de 3,9). Itavo *et al.* (2000), reportou um pH constante de bagaço de laranja armazenado em silos de PVC por um período de 16 dias.

No Ensaio 2 o pH resultou em decréscimo semelhante ao Ensaio 1, porém esse decréscimo já foi conferido entre o primeiro e segundo dia de desidratação natural de 4,6 para 4,0 mantendo-se constante ao longo dos dias subsequentes, não ocorrendo alterações significativas.

De acordo com Nussio e Ribeiro (2008), valores de pH menores que 5, como os encontrados no bagaço de laranja estudado (3,9-4,6), são fundamentais para silagem de boa qualidade, uma vez que o baixo pH inibe o crescimento de bactérias do gênero *Clostridium*. Destaca-se que, estas bactérias são responsáveis pela síntese de ácido butílico e também pela biodegradação de proteínas, deixando a silagem com aparência e odor desagradável, o que, promove o declínio da ingestão de matéria seca pelos animais.

Comparando-se os valores dos pHs dos Ensaio 1 e 2, constata-se que houve uma variação semelhante entre os dois Ensaio e que o decréscimo dos pHs ocorreram no início do processo de desidratação natural, conforme demonstrado anteriormente no Ensaio 2.

5.1.2. Níveis de contaminação

A determinação do nível de bactérias mesófilas é muito importante no decorrer da desidratação natural do subproduto de laranja, pois através deste resultado é possível obter informações de atividade microbiológica e o consequente nível de biodegradação do subproduto em estudo, além de suas condições de armazenamento. Níveis elevados destes microrganismos podem resultar na deterioração do subproduto e consequentemente na diminuição do período de vida útil do mesmo, sendo possível identificar se o mesmo está em condições sanitárias adequadas e/ou livres de contaminantes (CARDOSO *et al.*, 2005). Os microrganismos são os principais causadores da deterioração do subproduto, uma vez, que estes promovem seu crescimento a partir dos constituintes do meio, causando a sua biodegradação e comprometendo sua armazenagem. A contagem destes microrganismos permite estabelecer um parâmetro de qualidade diretamente

relacionado ao rendimento de recuperação da fração de pectina, pois as substâncias pécicas são biodegradáveis por microrganismos e suas enzimas, e quanto mais houver a presença destes no meio, menor será a eficiência do processo de desidratação natural.

O nível de mesófilas totais tem sido usado como indicador de qualidade higiênico-sanitário em alimentos, dessa forma, baixos níveis de mesófilos totais indicam se o subproduto foi armazenado sob condições sanitárias adequadas (MACÊDO, 2015).

A Tabela 3 apresenta os resultados para os níveis de contaminação total e de bolores e leveduras do subproduto de laranja em função do período de desidratação natural.

Tabela 3. Níveis de contaminação de mesófilos totais e bolores + leveduras por grama de subproduto de laranja (base seca) em função do tempo de desidratação natural do subproduto de laranja.

Tempo (Dias)	Mesófilos Totais (Log.UFC.g⁻¹)	Bolores e Leveduras (Log.UFC.g⁻¹)
Ensaio 1		
Ponto inicial	4,10	3,50
7 Dias	9,40	9,40
14 Dias	8,80	*IC
21 Dias	8,90	*IC
Ensaio 2		
Ponto inicial	4,43	4,34
1 Dia	5,84	5,98
2 Dias	*IC	*IC
3 Dias	*IC	*IC
4 Dias	*IC	*IC
5 Dias	*IC	*IC
6 Dias	*IC	*IC

Fonte: Acervo Pessoal

A Tabela 3 mostra um nível médio de contaminação de mesófilos totais do subproduto de laranja (ponto zero) de 4,1 (logUFC.g⁻¹, dados em base seca, Ensaio 1). Entretanto, após 7 dias de desidratação natural do subproduto de laranja houve um aumento gradativo nos níveis de mesófilos totais atingindo um valor médio de 9,4 (LogUFC.g⁻¹, base seca, Ensaio 1). Os resultados apresentados na Tabela 3, (Ensaio1) indicam que os níveis de bolores e leveduras aumentaram significativamente ao longo do período de desidratação natural do subproduto de laranja. Assim, o nível médio de contaminação de bolores e leveduras do subproduto de laranja no ponto zero foi de 3,5 (LogUFC.g⁻¹, base seca, Ensaio 1). Todavia, após 7 dias de desidratação natural do subproduto de laranja foi constatado um nível médio de contaminação de bolores e leveduras de 9,4 (LogUFC.g⁻¹, base seca, Ensaio 1). No período de 14-21 dias de desidratação natural do subproduto de laranja o nível de contaminação de bolores e leveduras foi aumentando ainda mais, apresentando valores incontáveis. Além disso, altos níveis de contaminação de bolores e leveduras indicam aumento na biodegradação da matéria orgânica, incluindo a fração de pectina. Os níveis de contaminantes de mesófilos totais e bolores + leveduras após o

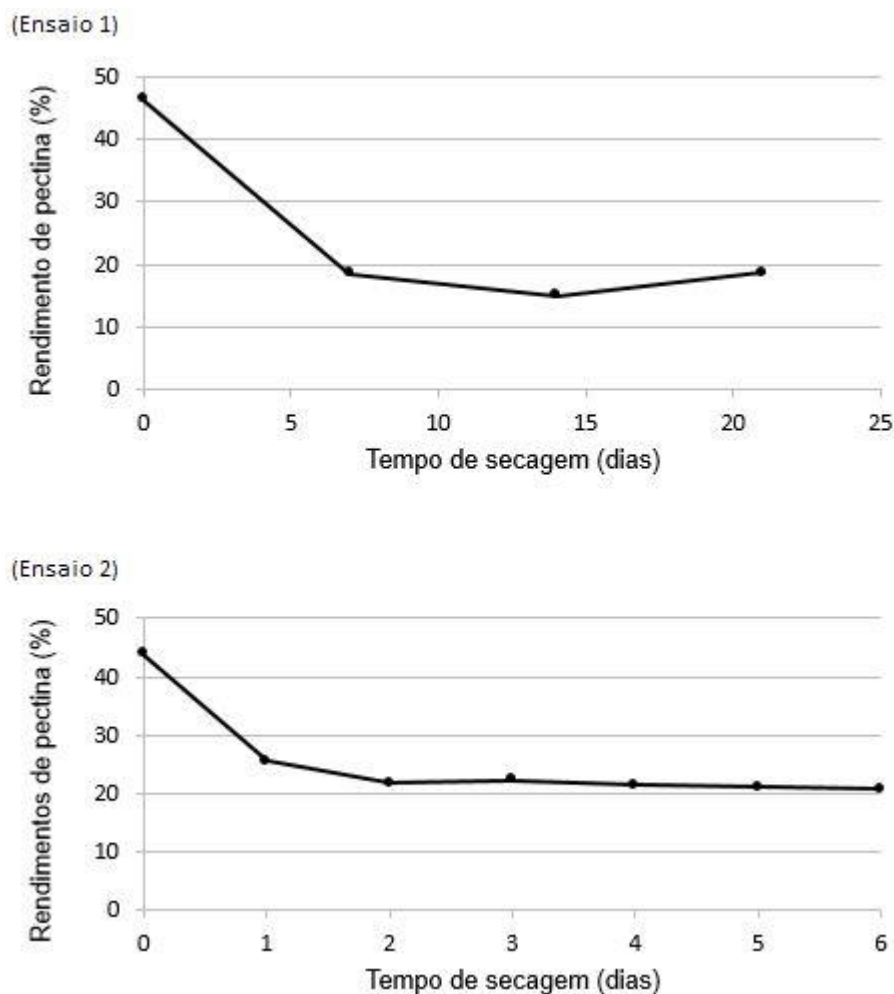
primeiro dia de desidratação do subproduto de laranja foram de 4,4 e 4,3 (logUFC.g⁻¹, base seca, Ensaio 2, Tabela 2), respectivamente, estes resultados foram ligeiramente maiores quando comparados aos resultados do Ensaio 1 (Tabela 2), o qual resultou em um nível médio de contaminação de 4,1 (logUFC.g⁻¹, base seca). Os valores obtidos aumentaram no segundo dia para os dois contaminantes avaliados (Ensaio 2, Tabela 2). Após o terceiro dia os níveis de contaminantes foram ainda maiores, tornando-se incontáveis, e diferindo do Ensaio 1, para o qual ao sétimo dia de desidratação natural do subproduto houve um aumento gradativo, mas com níveis de contagem de mesófilos totais e bolores + leveduras da ordem de 9,4 (LogUFC.g⁻¹, base seca, Tabela 2). Este resultado está em consonância como teor de umidade do subproduto, o qual encontrava-se elevada, próxima de 68% (massa/massa) (Figura 16, Ensaio 2) devido as condições de temperatura mais amenas na etapa de desidratação. Contudo, fica evidente o quanto é necessário o processo de desidratação/secagem do subproduto, principalmente por resultar em perdas substanciais da fração de pectina.

Macêdo, (2015) avaliou a vida de prateleira da farinha obtida do subproduto da laranja por meio de indicadores microbiológicos por um período de 150 dias. Em sua desidratação através de estufa com circulação de ar a temperatura de 70 °C por 22h constatou que houve um aumento gradual dos níveis de mesófilos (em todo período de desidratação, 0-150 dias). Em relação aos níveis de bolores + leveduras também foi notado um aumento a partir do tempo zero, tornando o produto impróprio para consumo. Essa avaliação corrobora com o presente estudo que também apresentou um aumento gradual nos níveis de contaminantes (mesófilas e bolores + leveduras, Tabela 2) no decorrer da desidratação natural do subproduto de laranja.

5.1.3. Extração de pectina

A Figura 17 apresenta os rendimentos de pectina do subproduto de laranja em função do período de desidratação natural.

Figura 17. Rendimento de produção de pectina em função do tempo de desidratação natural.



Fonte: Acervo Pessoal

Assim, o maior rendimento de pectina obtido (48,3%, massa/massa) foi justamente no ponto zero do subproduto de laranja (amostra “*in natura*” imediatamente após o processamento do suco de laranja, em ambos Ensaio). Outros estudos reportaram valores semelhantes ao extraírem pectina do subproduto da laranja *in natura*, utilizando técnica de extração com ácido cítrico. Lavagnini (2018), ao realizar o processo de liofilização e posterior extração da pectina com ácido cítrico do subproduto da laranja Valência, encontrou um rendimento máximo de 34,3% (massa/massa). De acordo com Zanella e Taranto (2015) que, extraíram pectina com ácido cítrico a partir do albedo e flavedo da laranja pera após realização de secagem convectiva, constaram rendimento máximo de 38,2% (massa/massa). Segundo Oliveira (2019), a pectina extraída com ácido cítrico do mesocarpo do babaçu apresentou um rendimento de 40,4% (massa/massa).

Entretanto, o rendimento de pectina sofreu interferências ao longo do período de desidratação natural do subproduto de laranja. A partir do sétimo dia (Ensaio 1, Figura 17) e do primeiro dia (Ensaio 2, Figura 17) em procedimento de desidratação natural, houve um declínio no rendimento de pectina em ambos Ensaios (17,3%, massa/massa), sendo que este valor permaneceu neste patamar até o último dia de desidratação do subproduto natural (ambos Ensaios, Figura 17). Os resultados de rendimento de pectina estão diretamente relacionados à desidratação natural do subproduto, já que as amostras oriundas do ponto zero submetidas à secagem controlada em estufa apresentou um rendimento de pectina superior (46,3%, massa/massa) (Figura 17). Uma explicação para a diminuição do rendimento da pectina pode estar relacionada ao aumento do nível de atividade microbiológica resultando em biodegradação da pectina pelas bactérias e fungos, corroborando com os resultados da avaliação do aspecto visual (Figuras 12 e 13) e dos níveis de contaminação (Tabela 3).

Segundo Çiftçioglu *et al.* (2020) e Embrapa, (2010), a desidratação natural refere-se a um procedimento relativamente lento, que pode gerar impacto na qualidade do produto devido os aspectos: longo período da matéria-prima exposta a irradiação solar, a proliferação de microrganismos, reações enzimáticas e infestações por insetos. Além de influenciar nas características físicas e visuais, com escurecimento do produto através da deterioração da matéria orgânica e consequentemente perda de rendimento da pectina. Dessa forma, a desidratação natural é uma técnica simples, e usada em pequenas comunidades e instalações industriais, embora seja um mecanismo em desenvolvimento e pouco reportado na literatura não sendo possível a comparação dos resultados obtidos para o rendimento de pectina durante o período de desidratação natural (período que ocorreu declínio no rendimento da pectina), quando comparado com o ponto zero. Portanto, pode-se constatar que o declínio do rendimento de pectina ocorreu devido ao método de desidratação natural utilizado no presente trabalho.

O rendimento de recuperação de pectina e sua qualidade são os grandes gargalos do setor industrial, por se tratar de um polissacarídeo estrutural presente na parede celular de vegetais, conferindo aos mesmos a propriedade de serem firmes, sendo o subproduto de laranja um dos citros mais utilizados para esta finalidade. Assim, tem-se que a recuperação de pectina pode ser mais elevada nos primeiros dias de desidratação do subproduto em estudo, no entanto, dependendo das

condições do processo (por exemplo, necessitar de armazenamento) a utilização da secagem natural resultará em grandes variações no rendimento de pectina, até mesmo em amostras com altos teores de umidade (Figura 16, Ensaio 2).

5.1.3.1. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A fim de avaliar as características das pectinas extraídas do subproduto da laranja, foi realizada a técnica de FTIR-ATR sobre as amostras em estudo.

O fenômeno da absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho ocorre devido à presença de grupos funcionais que constituem o material analisado, neste caso a molécula de pectina. Desta forma, utilizou-se a técnica de FTIR-ATR para verificar os principais grupos funcionais presentes na estrutura das pectinas em estudo. A Tabela 4 apresenta as principais bandas característica desta molécula (SOUZA *et al.*, 2017; GNANASAMBANDAM *et al.*, 2009; ZANELLA, 2013).

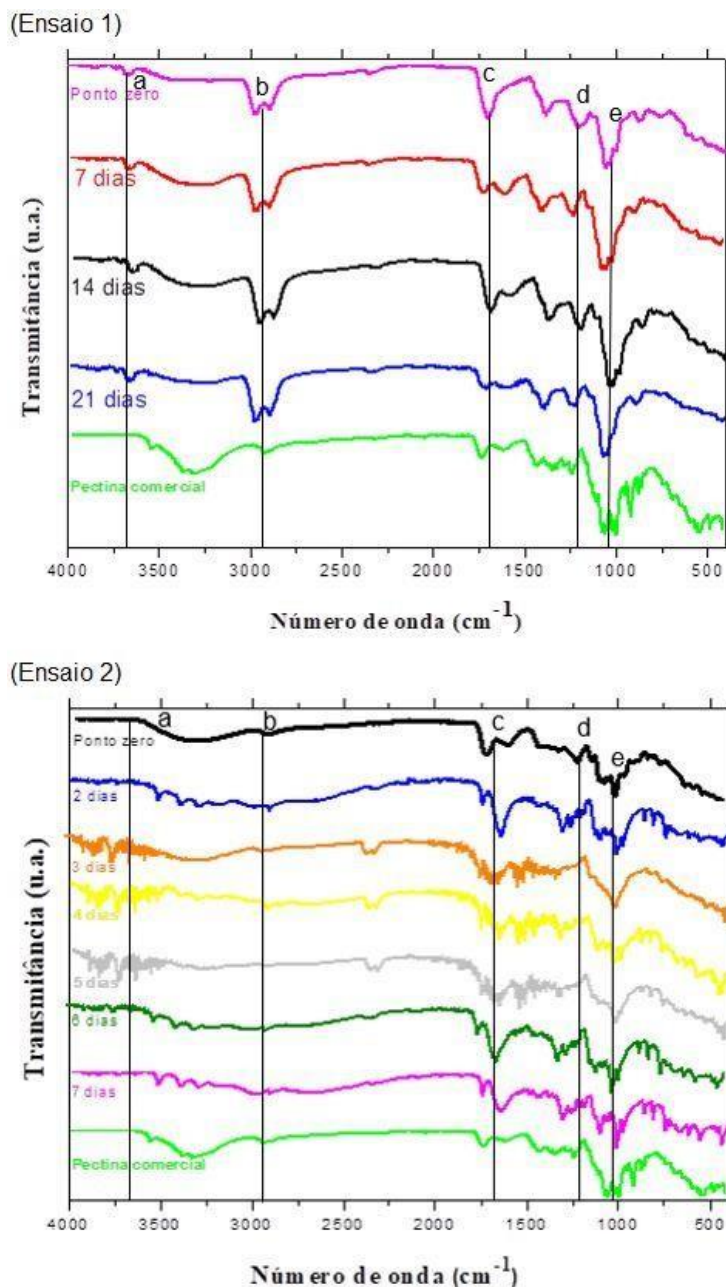
Tabela 4. Características das principais moléculas de pectina espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR).

Número de onda (cm ⁻¹)	Identificação da banda de absorção	Letras que identificam as bandas na Figura 18
3750	Alongamento vibracional da ligação O-H	a
3000	Alongamento vibracional da ligação O-H	b
1750	Grupos carboxílicos esterificados (-COOCH ₃)	c
1250	Ligações do tipo éter (C-O-C) e entre carbonos (C-C)	d
1000	Estiramento de ligações C-C	e

Fonte: Souza *et al.*, (2017); Gnanasambandam *et al.* (2009); Zanella, (2013)

Os espectros de FTIR-ATR das pectinas obtidas confirmaram a presença das principais bandas características de moléculas de pectina (Ensaio 1 e 2, Figura 18 e Tabela 4).

Figura 18. Espectroscopia de Infravermelho de Reflexão total atenuada por Transformada de Fourier (ATR-FTIR) de pectinas oriundas do subproduto de laranja e comercial.



Fonte: Acervo Pessoal

Verifica-se uma banda intensa em 1000 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento de ligações do tipo C-C de moléculas de pectina, esta banda foi verificada nas pectinas obtidas ao longo do processo de desidratação do subproduto de laranja que foram semelhantes a pectina comercial (Figura 18, Ensaios 1 e 2).

Outra banda menos intensa (1750 cm^{-1} (c), Tabela 4), no entanto, extremamente importante para avaliar a qualidade de pectinas é atribuída a grupos carboxílicos esterificados. Essa banda foi verificada em todas as pectinas obtidas a partir do subproduto em estudo, além da pectina comercial. Uma análise semi-quantitativa indica que as pectinas obtidas no ponto zero (Ensaio 1 e 2) apresentaram uma intensidade similar a pectina comercial, todavia, as pectinas obtidas ao longo do processo de desidratação do subproduto mostraram uma intensidade maior desta banda quando comparado as pectinas do ponto zero e comercial (Figura 18, Ensaio 1 e 2). Desta forma, há indicativo que o processo de desidratação natural do subproduto promoveu aumento de grupos carboxílicos esterificados na molécula de pectina (SINGTHONG *et al.*, 2004; FAJARDO *et al.*, 2012; VRIESMANN *et al.*, 2012) corroborando com o processo de biodegradação discutido anteriormente (Figuras 12 e 13 e Tabela 3).

Destaca-se que a banda em 3000 cm^{-1} (a), que é atribuída ao alongamento vibracional de ligações do tipo O-H de moléculas de pectina foi mais intensa nas pectinas obtidas do subproduto no Ensaio 1 quando comparado ao Ensaio 2. Entretanto, a pectina comercial apresentou uma intensidade menor da banda em 3000 cm^{-1} (a), semelhante as pectinas obtidas do subproduto ao longo do processo de desidratação natural do Ensaio 2 (Tabela 4 e Figura 18). Uma explicação para a diferença de intensidade da banda em 3000 cm^{-1} , pode estar relacionado com diferenças no teor de umidade das amostras, pois a banda refere-se ao alongamento vibracional da ligação O-H, é tores disitintos de água nas amostras implicaram no aumento da intensidade desta banda (RIBEIRO *et al.*, 2017).

6. CONCLUSÕES

- A partir do primeiro dia de desidratação natural do subproduto de laranja (Ensaio 1) foram constatadas alterações em suas características, como por exemplo, escurecimento do material, além do alto nível de atividade microbológica;
- O aumento gradativo nos níveis de atividade microbológica (bactérias mesófilas e bolores + leveduras) e a perda lenta do teor de umidade foram os fatores principais para o aumento da biodegradação do subproduto;
- O aumento da atividade microbológica no processo de desidratação natural do subproduto de laranja resultou em perda de rendimento na obtenção de pectina;
- As pectinas obtidas do subproduto de laranja ao longo do processo de desidratação natural apresentaram características químicas semelhantes a uma pectina comercial;
- O presente método de desidratação natural não mostrou ser o ideal para a secagem do subproduto;
- O potencial de comercialização do subproduto de laranja por desidratação natural ainda é restrito, pois as perdas de rendimento na obtenção de pectina foram muito elevadas (aproximadamente 36%);
- Uma estratégia seria desenvolver um método híbrido de desidratação, ou seja, secagem forçada com ar utilizando-se a radiação solar e temperatura natural do ambiente;

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar sequência ao presente estudo, as principais sugestões para etapas futuras são:

- Desenvolver outros métodos de secagem e avaliar qual será mais eficiente em reposta à obtenção de pectina de qualidade;
- Desenvolver um método híbrido de desidratação que combina a energia solar e a temperatura natural do ambiente com uma fonte de energia auxiliar, utilizando ventiladores para a circulação de ar;
- Investigar técnicas de pré-tratamento do subproduto antes do processo de secagem a fim de prevenir a atividade microbológica e consequente deterioração.

8. REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, S.R.; SOUSA C.A.B.; ALMEIDA, F.A.C.; GOMES, J.P. Caracterização físico-química das farinhas do pedúnculo do caju e da casca do maracujá. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.14, p. 473-478, Campina Grande, 2012.
- ALCÂNTARA, S. R.; ALMEIDA, F. A. C.; SILVA, F. L.H. Emprego do bagaço seco do pedúnculo do caju para posterior utilização em um processo de fermentação semi-sólida. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 9, n. 2, p. 137-142, 2007.
- ALCÂNTARA, S.R.; ALMEIDA, F.A.C.; SILVA, F.L.H. Pectinases production by solid-state fermentation with cashew apple bagasse: water activity and influence of nitrogen source. **Chemical Engineering Transactions**. v.20, p. 121-126, 2010.
- ALI, J.; ABID, H.; HUSSAIN, A. Study on some macronutrients composition in peels of different citrus fruits grown. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 32, n. 1, p. 83-86, 2010.
- ANDRADE C. T.; BRANDÃO E., M.; Influência de fatores estruturais no processo de geleificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros - Ciência e tecnologia**. V. 9, n. 3, p. 38-42, Jul / Set 1999.
- ANDRADE, J. M. M.; JONG, E. V.; HENIQUES, A. T. Subprodutos da extração de laranja: influência de diferentes tratamentos na composição das fibras e nos parâmetros físico – químicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo v. 50 n.3, p.1, jul / set. 2014.
- AOAC. Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 17th. ed. Gaithersburg, Md: AOAC International, 2002. 1094 p.
- ASPINALL, G.O. "Pectins, plants gums, and other plant polysaccharides". in: PIGMAN, V.; HORTON; D. (ed.). **The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry**. New York: Academic Press, 1970. v.2b, 515 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPORTADORES DE CÍTRICOS. **Industrialização da laranja**. Disponível em: www.abecitrus.com.br. Acesso em: 28 de janeiro de 2019.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES E SUCOS CÍTRICOS (CITRUSBR): Comunicado ao Mercado. **Produção total de suco de laranja no cinturão citrícola de São Paulo e Triângulo Mineiro na safra 2019/20**. Disponível em: <http://www.citrusbr.com/pressreleases/>.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instrução Normativa n. 60 23 dez. 2019. **Padrões microbiológicos de alimentos, com exceção dos alimentos comercialmente estéreis**. Brasília, DC: ANVISA, 2019.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em:
http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0263_22_09_2005.html.
 Acesso em: 25 mar. 2020.

BASTOS, C.D; FERREIRA, A. E; PASSOS, S. O; SÁ, F. J.; ATAIDE, M. E.;
 CALGARO, M. Cultivares copa e porta – enxertos para a citricultura brasileira.
Informe agropecuário, Belo Horizonte, jul. / ago. 2014, v. 35, p. 36 – 45.

BLANK, M.M. Fine Structure and Elemental Composition of Segment Membranes os
 Valencia Orange Fruit and their possible Role in Raggyness. **Journal of applied
 Botany – Angewandtle Botanik**, v.77, p.28-31, 2003.

BELESSIOTIS, V.; DELYANNISS, E. Solar drying: **Solar Energy**. v. 85, p. 1665-
 1691, Agosto de 2011.

BENELLI, P. **Agregação de valor ao bagaço de laranja (Citrus Sinensis L. Osbeck)
 mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de
 extração**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade
 Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2010.

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

CANTERI, M.H.G.; MORENO, L.; WOSIACK, G.; SCHEER, A.P.; Pectina: da
 matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, São Carlos, v.22, n.2, p.149-152, 2012.

CARDOSO, A.L.S.P., TESSARI, E.N.C; CASTRO, A.G.M; KANASHIRO, A.M.I;
 Pesquisa de Salmonella spp, coliformes totais, coliformes fecais, mesófilos, em
 carcaças e cortes de frango. **Higiene Alimentar**. v. 19, n. 128, p. 144-150, jan.-fev.
 2005.

CAVICHIOLO, J. R.; BIAGI, J.D.; JUNIOR A. M. Caracterização do bagaço de
 laranja úmido e seco. Inn: XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA
 AGRÍCOLA – CONBEA. Anais... CAMPO GRANDE-MS, 2014.

CELESTINO, S.M.C. **Princípios de secagem de alimentos**. Embrapa Cerrados.
 Planaltina-DF, Jan. 2010.

CHENG, L. *et al*. Characterization of physicochemical properties of cellulose from
 potato pulp and their effects on enzymatic hydrolysis by cellulose. **International
 Journal of Biological Macromolecules**. Elsevier B.V, v. 131, p. 564-571, 2019.

CYPRIANO, D.Z. **Biomassa de Casca de laranja industrial como fonte de
 bioetanol e produtos de alto valor agregado**. Dissertação (Mestrado em Química)
 – Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2015.

ÇİFTÇIOĞLU, G.A; KADIRGAN, F.; KADIRGAN, M. NA.; KAYNAK, G. Smart
 agriculture through using cost-effective and high-efficiency solar drying. **Helyon**. v. 6,
 n. 2, e03357, 31 janeiro de 2020.

ELNAWAWI, S. A.; SHEHATA, F. R. Extraction of pectin from egyptian orange peel – Factors affecting the. **Biological Wastes**, v. 20, n. 4, p. 281-290, 1987.

ESPINOZA, C. L.; MILLÁN, E. C.; QUINTANA, R. B.; FRANCO, Y.L.; RÁSCON-CHU, A. Composite materials based on pectin and pectin: beyond the texture of Food. **Molecules**. V.23; p.942. Abril, 2018.

FRANCO, A. S. M. O suco de laranja brasileiro no mercado global. **Análise Conjuntural**, v.38. n.11-12, 2016.

FERREIRA, M. F. P.; PENA, R. S. Estudo da secagem da casca do maracujá. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.12, n.1, p.15-28, 2010.

FIORENTIN, L.D.; MENON, B.T.; ALVES, J. A.; BARROS, S.T.D; PEREIRA, N.C.; LIMA, O.C.M.; MODENES, A.N. Análise da secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. **Engevista**. V.14; n.1; p. 22-33, abril 2012.

FONSECA, M. A. **Avaliação da produção de xilo-oligossacarídeos a partir de casca de soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2015.

FOX, P. **Food Enzymology**. New York: Editora Elsevier Science Publishers, 1991. v. 1, 1.108 p.

FUNDO DE DEFESA DA CITRICULTURA (FUNDECITRUS). **Estimativa da safra de laranja parque citrícola de São Paulo e Triângulo/Sudoeste Mineiro**. Disponível em: <https://www.fundecitrus.com.br/pes/estimativa>.

GEERKENS, C.H.; NAGEL, A.; MEKE, K.; MILLER-ROSTEK, P.; ROLF, D.; SCHWEIGGERT, R.; CARLE, R. Mango Pectin Quality as Influenced by Cultivar, Ripeness, Peel Particle Size, Blanching, Drying, and Irradiation. **Food Hydrocoll**. v.51, 241–251, 2015.

GERMANO, P.M.L.; GERMANO, M.I.S. **Higiene e Vigilância Sanitária dos Alimentos**. São Paulo: Varela, 2003. 629 p.

GELLERSTEDT, G.; Ek, M.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and Biotechnology**, Berlin: De Gruyter, 2009. (Pulp and Paper Chemistry and Technology, v. 1.).

HELIANTO FARMACÊUTICA. **Polyhexam Pec 30g**. São José do Rio Preto. Disponível em: <http://helianto.com.br/os-produtos/?&SingleProduct=13>. Acesso em: 27 jan. 2020.

HUBER, D.J.; KARAKURT, Y.; JEONG J. Pectin Degradation in Ripening and wounded fruits. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 13, p.225, 2001.

HWANG, J.; PYUN, Y. R.; KOKINI, J.L. Sidechains of pectins: some thoughts on their role in plant cell walls and foods. **Food Hydrocolloids**, v. 7, n.1, p. 39-53, 1993. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80023-4](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80023-4).

ÍTAVO, L.C.V.; SANTOS, G.D.; JOBIM, C.C.; VOLTOLINI, T.V.; BORTOLASSI, J.R.; FERREIRA, C.C.B. Aditivos na conservação do bagaço de laranja in natura na forma de silagem. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.29, p.1474- 1484, 2000.

IUAMOTO, M. Y.; JACOMINO, A.P.; MATTIUZ, C.F.M.; SILVA A.P.G.; KLUGE, R.A.; PALHARINI, M.C. Sanificação e eliminação do excesso de líquidos em laranja “Pêra” minimamente processada. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v.18; n. 2; p. 85-92, abr./jun. 2015.

JAYANI, R. S.; SAXENA, S.; GUPTA, R. Microbial pectinolytic enzymes: A review. **Process Biochemistry**. v. 40, p. 2931-2944, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511305001765>.

JORGE, A. **Avaliação comparativa entre processos de secagem na produção de tomate em pó**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2014.

KORSTEN, L.; TAVERNER, P. Citrus. In: REES, D.; FARREL, G. et al. (ed.). **Crop Post-Harvest: Science and Technology Perishables 1**: Hoboken : Wiley-Blackwell; Blackwell Publ., 2012. cap. 4, p. 43 – 87.

LAVAGNINI, M.G. **Obtenção de pectina do subproduto da indústria de suco da Citrus Sinensis L.** Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Medianeira, 2018.

LIANG, R. H.; CHEN, J.; LIU, W.; LIU, C. M.; YU, W.; YUAN, M.; ZHOU, X. Q. Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn.) seeds. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p.76- 83, 2012.

LICANDRO, G.; ODIO, C. E. Citrus by-products. In: DUGO, G.; DI GIACOMO, A. (Ed.). **Citrus: The genus Citrus**. London: Taylor & Francis, 2002. cap. 11.

LUO, Y. ZENGH, L.; The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**. Elsevier B.V., v. 319, p. 14–24, 2019.

MACÊDO; P.D. **Avaliação da vida de prateleira da farinha obtida de resíduos de casca de laranja por meio de indicadores microbiológicos**. Trabalho de conclusão de curso. (Curso Superior em Tecnologia em Alimentos) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia. Rio Grande do Norte, 2015.

MAMMA, D.; CHRISTAKOPOLUS, P. Biotransformation of Citrus By-products in value added products. **Waste and Biomass Valorization**, volumeRevista, v.5; p.529-549, 2014.

MELLO FILHO, A.B.; VASCONCELOS, M. A.S. **Conservação de alimentos**. Recife, PE: EDUFRPE, 2010. 130 p. (Programa Escola técnica Aberta do Brasil. ETEC-Brasil).

MUNHOZ, J. R.; MORABITO, R. Otimização no planejamento agregado de produção em indústrias de processamento de suco concentrado congelado de laranja. **Gestão & Produção**, v. 17, n.3, p. 465-481, 2010.

MUNIZ, E.N.; GOMIDE, C.A.M.; RANGEL, J.H.A.; ALMEIDA, S.A.; SÁ, C.O.; SÁ, J.L. **Alternativas alimentares para ruminantes II**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2008. p.53-80.

NASCIMENTO FILHO, W.B.; MELLO FILHO, A.A. Estudo reológico da pectina extraída da casca de maracujás. **Virtual Química**. v 8. n.3, p. 838-855, Maio, 2016.

NEVES, M.F.; TROMBIN V. G. **A importância social da citricultura**. In: Anuário da citricultura 2017. São Paulo, CitrusBR, 2017. Cap. 5, p. 34-35. Disponível em: www.citrusbr.com.br

OLIVEIRA, J. **Extração e caracterização de pectina da farinha do mesocarpo de babaçu**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Rondônia – UNIR, Ariquemes, 2019.

OLIVEIRA, F.I.P. **Influência do pré-tratamento ultrassom e desidratação osmótica na secagem, cor, textura e enzimas do mamão formosa**. Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. 2014.

OLIVEIRA, F.I.P. **Influência do pré-tratamento ultrassom e desidratação osmótica na secagem, cor, textura e enzimas do mamão formosa**. Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. 2014.

OAKENFULL, D. G. The Chemistry of High-Methoxyl Pectins. In: WALTER, R. H. **The Chemistry and Technology of Pectin**. San Diego, CA, USA: Academic Press, cap. 5, p.87-108, 1991.

PAIVA; E.P.; LIMA M.S.; PAIXÃO J.A.; Pectina: Propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Ibero-americana de Polímero**. Recife, Brasil. v.10, n. 4, p.198-199 Julho/2009.

PIETTA; G.M.; BORGES; E.C; CARLI; E.M. Geleia light produzido a partir do resíduo do suco de laranja. **Unoesc & Ciência – ACET**. v.7, p. 203-210, n. 2, jul/dez 2016.

POSSAMAI, A.; **Processamento de vegetais minimamente processados: uma abordagem sobre a higienização e os sanitizantes nela utilizados**. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

RADENKOV, V.; RADENKOVA, K.J; GÓRNÁS, P.; SEGLINA, D. Non-waste technology through the enzymatic hydrolysis of agro-industrial by-products. **Trends in food Science & Technology**, p. 64-76, 2018.

REGO, F.C.A.; LUDOVICO, A.; SILVA, L.C.; LIMA, L.D.; SANTANA, E.W.; FRANÇOZO, M.C. Perfil fermentativo, composição bromatológica e perdas em silagem de bagaço de laranja com diferentes inoculantes microbianos. **Semina: Ciências Agrárias**, v.33, Suplemento, 2, p. 3411-3420, 2012.

SABLANI, S.S. Drying of fruits and vegetables: Retention of Nutritional / Funcional quality. **Drying Technology**, v. 24, n. 2, p. 123 – 135, 2007.

SANTI, L.; BERGER, M.; SILVA, W.O.B. Pectinases e pectina: aplicação comercial e potencial biotecnológico. **Caderno Pedagógico**, Lajeado. v.11; n.1; p. 130-139, 2014.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo-SP, v.35, n.5, 2012.

SILVA, E. A. **Manual de Controle Higiênico-Sanitário em Serviço de Alimentação**. 6 ed. São Paulo: Varela. 2010. 623p.

SILVA, E.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A.; TANIWAKI, M.H.; GOMES, R. A. R.; OKAZAKI, M. M. Contagem de Bolors e Leveduras; in: SILVA, N., et al. (Ed.). **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos e água**. Cap. 7.

SOUZA, V.F.; REBELLO, F.F.P.; REGO, J.O.; PENTEADO, A.L.; ASCHIERI, J.L.R.; **Análise microbiológica e estabilidade de farinha de cascas e albedo de maracujá e arroz pelo processo de extrusão termoplástica**. In: VII CONGRESSO LATINO-AMERICANO E XII CONGRESSO BRASILEIRO DE HIGIENISTAS DE ALIMENTOS. Anais.Abr, Gramado-RS, 2013.

SPOLADORE, S.F.; **Modelagem matemática da secagem de casca de maracujá e influência da temperatura na cor, compostos fenólicos e atividade antioxidante**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

SRIVASTAVA, P.; MALVIYA, R. Extration, Characterization and Evoluotion of Orange Peel Waste Derived Pectin as a Pharmaceutical Excepiente. **The Natural Products Journal**. p.65-70, 2011.

STORCK, C. R.; BASSO, C; FAVARIN, RODRIGUES, A. C. Qualidade microbiológica e composição de farinhas de resíduos da produção de sucos de frutas em diferentes granulometrias. **Brazilian Journal of Food Technology**. V.18; n. 4; p. 277-284, out/dez 2015, Campinas.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; **Paredes Celulares: Estrutura Biogênese e Expansão**. In: Fisiologia Vegetal. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. Cap. 15. p. 426 – 449.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; Paredes Celulares: Estrutura Biogênese e Expansão. In: **Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2017. Cap. 14. p. 379 – 406.

THIBAUT, J. F.; RALET, M. C. **Pectin, their origin, structure and function**. In: McCLEARY, B. V.; PROSKY, L. (Eds.). *Advanced Dietary Fiber Technology*. Hoboken, N.J.: Wiley-Blackwell, p. 369-378, 2001.

THOMAZINI, L.F.V. **Estudo do comportamento da temperatura e da umidade relativa do ar no interior de um secador solar misto de ventilação natural**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. São Paulo, 2015.

THUR, S.; CHAUDHARY, J.; KUMAR, V.; THAKUR, V.K. Progress in pectina based hydrodels for water purification: Trends and Challenges. **Journal of Environmental Management**, v.238, p. 210-223, May 2019.

TROMP, R. H.; KRUIT, C. G.; EIJK, M. V.; ROLIN, C. On the mechanism of stabilization of acidified milk drinks by pectin. **Food Hydrocolloids**, v.18, p.565- 572, 2003.

TSOTSAS, E. Multiscale Approaches to Processes That Combine Drying with Particle Formation. **Drying Technology**, v. 33, n. 15-16, p. 1859-1871, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1047954>.

VORAGEN, A. G. J.; COENEN, G.-J.; VERHOEF, R. P.; SCHOLS, H. A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemistry**, v. 20, Article number: 263, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9442-z>.

VRIESMANN, L. C.; PETKOWICZ, C. L. O. Polysaccharides from the pulp of cupuassu (*Theobroma grandiflorum*): structural characterization of a pectic fraction. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p.72-79, 2009.

ZANELLA, K.; TARANTO, O. P. Influence of the drying operating conditions on the chemical characteristics of the citric acid extracted pectins from ‘pera’ sweet orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) albedo and flavedo. **Journal of Food Engineering**. Campinas, v. 166, p. 111-118, 2015.

ZANELLA, K. **Extração de pectina da casca da laranja – pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) com solução diluída de ácido cítrico**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia química, Campinas – SP, 2013.