



KARINE ZANELLA

**EXTRAÇÃO DA PECTINA DA CASCA DA LARANJA-
PERA (*Citrus sinensis* L. Osbeck) COM SOLUÇÃO
DILUÍDA DE ÁCIDO CÍTRICO**

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

KARINE ZANELLA

**EXTRAÇÃO DA PECTINA DA CASCA DA LARANJA-
PERA (*Citrus sinensis* L. Osbeck) COM SOLUÇÃO
DILUÍDA DE ÁCIDO CÍTRICO**

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA
KARINE ZANELLA E ORIENTADA PELO PROF. DR.
OSVALDIR PEREIRA TARANTO

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

Z161e Zanella, Karine, 1987-
Extração da pectina da casca da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) com
solução diluída de ácido cítrico / Karine Zanella. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Osvaldir Pereira Taranto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Secagem. 2. Laranja. 3. Extração. 4. Pectina. 5. Ácido cítrico. I. Taranto,
Osvaldir Pereira, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Extraction of pectin from 'pera' sweet orange peel (*Citrus sinensis* L. Osbeck) with dilute citric acid solution

Palavras-chave em inglês:

Drying

Orange

Extraction

Pectin

Citric acid

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Osvaldir Pereira Taranto [Orientador]


Edson Tomaz

Flávio Luis Schmidt

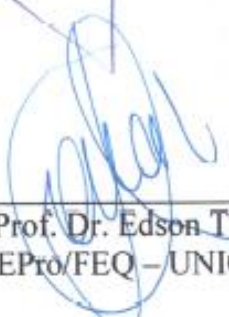
Data de defesa: 06-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química


Dissertação de Mestrado defendida por Karine Zanella e aprovada em 06 de Dezembro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. – Osvaldir Pereira Taranto
DEPro/FEQ – UNICAMP



Prof. Dr. Edson Tomaz
DEPro/FEQ – UNICAMP



Prof. Dr. Flávio Luis Schmidt
DTA/FEA - UNICAMP

DEDICATÓRIA

*Dedico este estudo à minha família,
em especial aos meus pais, meu
irmão e meu namorado.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sem explicação cabível.

Agradeço aos meus pais, Vanira Friedrich Zanella e Reinaldo Zanella e ao meu irmão, Ricardo Antonio Zanella, pelo amor incondicional e pelo apoio e compreensão durante todo esse período, mesmo a distância.

Ao meu namorado, Wilson Junior Dos Santos, pelo companheirismo, paciência e suporte emocional, estando presente em todos os momentos difíceis e alegres durante a realização deste mestrado.

Aos meus tios, Valdir Friedrich (*in memoriam*), Valira Friedrich Foiato e Olides Foiato e aos meus primos Tauana, Tariane, Eduardo, Marcelo e Tiago por apoio e carinho.

Ao professor Dr. Osvaldir Pereira Taranto pela sua dedicação na orientação deste trabalho, ensinamento compartilhado, paciência e apoio.

Aos meus grandes amigos Pricila Marin, Silvia Priscila, Sidmara Bedin, Giovana Genevro, Alan Butzke, Tiago Bogler e Luciano Kaibers, pelo companheirismo, parceria e por todos os bons momentos de alegria compartilhados.

Aos meus amigos de longa data, Su, Paty, Cadu, Fera e Brunão por de uma maneira ou de outra sempre estarem presentes e sempre me receberem de braços abertos.

Aos meus amigos de laboratório e novos amigos, Kaci, J.J, Carlos, Rosi, Harrison e Thais, pela amizade, apoio, companhia, esclarecimentos e pelos momentos de confraternização.

Agradeço também a CAPES pelo suporte financeiro, a Unicamp e ao programa de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química pela oportunidade dada.

A M^a. Ana Koon pela ajuda nas análises de ácido galacturônico.

Ao Dr. Fernando Frederico pela ajuda nas análises de cromatografia de permeação em gel.

E, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho se concretizasse.

*“Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar,
ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da
vida, que o mais importante é o decidir.”*

Cora Coralina

RESUMO

A laranja é utilizada no Brasil principalmente no processamento de suco, o qual gera entre 40-60% (em peso) de resíduos líquidos e sólidos, que posteriormente são utilizados na produção de subprodutos. A casca da laranja é composta por flavedo (porção colorida) e albedo (porção branca e esponjosa) que, quando desidratados são utilizados no processo de extração da pectina, utilizada principalmente em indústrias alimentícias e farmacêuticas. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência das variáveis operacionais da secagem convectiva, temperatura (40, 55 e 70 °C) e velocidade do ar (0,1, 0,2 e 0,3 m.s⁻¹), no rendimento, na qualidade e nas características da pectina extraída da casca da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck). Os experimentos foram realizados em secador de leito fixo e os dados cinéticos foram avaliados através da modelagem matemática por aplicação dos modelos de Page, Henderson e Pabis e de Midilli. Este último foi o que melhor ajustou os dados experimentais, tanto para a secagem do albedo quanto do flavedo. As condições operacionais utilizadas na extração da pectina, do albedo e do flavedo foram: temperatura (80°C), velocidade de agitação (650 rpm) e pH (2,5). O agente extrator utilizado para o processo de extração foi a mistura entre água e ácido cítrico. Os maiores valores de rendimento obtido foram de 38,21% de pectina seca por albedo seco (g/g) (Pectina-A) e de 29,35% de pectina seca por flavedo seco (g/g) (Pectina-F), os quais foram desidratados nas seguintes condições de secagem: 70°C e 0,10 m.s⁻¹ para o albedo e 40 °C e 0,1 m.s⁻¹ para o flavedo. Foi verificado pela análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que tanto a Pectina-A quanto a Pectina-F, apresentaram grau de esterificação acima de 50%, sendo caracterizadas como pectinas de alto teor de metoxilação (ATM). Além disto, as pectinas foram analisadas quanto ao seu peso molecular pela técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) e variaram entre 337,41 e 606,85 *KDa* para a Pectina-A e entre 487,92 e 1702,00 *KDa* para a Pectina-F. A análise da qualidade das pectinas foi realizada pela determinação do teor de ácido galacturônico (AGA) por espectrofotometria. Os maiores valores de AGA foram de 93,64% para a Pectina-A e de 93,29% para a Pectina-F. Pela análise dos dados foi constatado que não houve influência das variáveis operacionais de secagem nas pectinas obtidas. Contudo, verificou-se que independente da configuração escolhida durante o processo de secagem, todas as pectinas apresentaram alta qualidade e podem ser utilizadas como pectinas comerciais. Portanto, concluiu-se que o processo de obtenção da pectina utilizado neste estudo é viável.

ABSTRACT

The orange production in Brazil is mainly directed to juice processing which generates ca. 40-60% (weight) of solid and liquid wastes, which are subsequently used in the production of by-products. The orange peel is composed of flavedo (colored portion) and albedo (the white and spongy portion) which when dried are used for the extraction process of pectin with great interest in pharmaceutical and food industries. The aim of this work were to study the influence of the operating variables of convective drying, temperature (40, 55 and 70 °C) and air velocity (0,1, 0,2 and 0,3 m.s⁻¹), on the yield, quality and characteristics of pectin extracted from 'Pera' sweet orange peel (*Citrus sinensis* L. Osbeck). The experiments were carried out in a fixed bed dryer and the drying kinetics data were evaluated through the application of mathematical modeling, by using the following models: Page, Henderson and Pabis and Midilli. The latter one was the best model that fitted the experimental data, for drying both albedo and flavedo. The operating conditions used for extraction of pectin, from albedo e flavedo, were: temperature (80 °C), stirring rate (650 rpm) and pH (2,5). The extracting agent used for the extraction process was a mixture of water and citric acid. The highest yield values obtained were 38,21% of dried pectin for dried albedo (g/g) (Pectin-A) and 29,35% of dried pectin by dried flavedo (g/g) (Pectin-F), which were dehydrated in the following conditions: 70 °C and 0,10 m.s⁻¹ for the albedo and 40 °C and 0,1 m.s⁻¹ for the flavedo. It was found by analysis of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) that both Pectin-A and Pectin-F showed a degree of esterification above 50%, being characterized as high methoxyl pectin (ATM). In addition, the pectin were analyzed for its molecular weight by the technique of gel permeation chromatography (GPC), and varied between 337,41 and 606,85 kDa for Pectin-A and between 487,92 and 1702,00 kDa for Pectin-F. The quality of pectin was obtained by determination of galacturonic acid (AGA) by spectroscopic analyzes. The highest values from AGA were 93,64% for Pectin-A and 93,29% for Pectin-F. From the data obtained, it was found that there was no influence of the operating variables of drying on the pectin. However, it was found that regardless of the chosen configuration during the drying process, all pectin had a high quality and can be used as commercial. Therefore, is possible to conclude that the process of obtaining pectin, used in this study, is viable.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Laranja	4
3.1.1 Morfologia e composição da laranja	4
3.1.2 Uso da laranja na indústria química	6
3.2 Pectina.....	6
3.2.1 Estrutura da pectina.....	7
3.2.2 Grau de esterificação	9
3.2.3 Fontes de obtenção da pectina.....	10
3.2.4 Aplicação da pectina	11
3.2.5 Processo da produção de pectina.....	12
3.3 Secagem	14
3.3.1 Fundamentos de secagem.....	14
3.3.2 Cinética de secagem.....	16
3.3.3 Secador de leito fixo.....	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 Procedência da Fruta.....	23
4.2 Preparo das Amostras de Flavedo e Albedo	23
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	25
4.4 Determinação do Teor de Voláteis e Conteúdo de Umidade.....	25
4.5 Módulo Experimental da Secagem Convectiva.....	27
4.6 Cinética de Secagem e Delineamento Experimental	29
4.7 Ajuste dos dados cinéticos	31
4.8 Extração da Pectina.....	32
4.9 Caracterização da Pectina	33
4.9.1 Determinação do grau de esterificação	34

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	38
5.2 Determinação do Teor de Voláteis e Conteúdo de Umidade.....	42
5.3 Secagem convectiva em secador de leito fixo	43
5.3.1 Curvas da cinética e da taxa de secagem.....	43
5.3.2 Ajuste das curvas da cinética de secagem.....	48
5.4 Extração da Pectina.....	52
5.4.1. Rendimento da extração	52
5.5 Caracterizações da Pectina Extraída	54
5.5.1 Grau de esterificação por espectros de FTIR	55
5.5.2 Porcentagem de Ácido Galacturônico.....	62
5.5.3 Peso molecular	64
5.6. Considerações sobre os resultados apresentados.	65
6 CONCLUSÕES	67
6.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	68
REFERÊNCIAS	69
APÊNDICE A	81
APÊNDICE B.....	83

FIGURAS

Figura 3.1. Morfologia da laranja (Adaptado de Ladaniya, 2008).	4
Figura 3.2. (a) Repetição de segmento da molécula do componente principal da pectina e grupos funcionais: (b) ácido d-galacturônico; (c) éster metílico (Adaptado de Sriamornsak, 2003). .	8
Figura 3.3. Diagrama esquemático da estrutura da pectina. Ác. G. = ácido galacturônico; Ra = ramnose; Áç = açúcares neutros (Adaptado de Sriamornsak, 2003).	9
Figura 3.4. Processo de produção da pectina (Adaptado de Rolin e De Vries, 1990).....	12
Figura 3.5. Secadores comumente utilizados para secagem de frutas (Adaptado de Ratti e Mujumdar, 2005).....	16
Figura 3.6. Curva típica da cinética (a) e da taxa de secagem convectiva (b) (Adaptado de Strumillo e Kudra, 1986).....	17
Figura 4. 1. Descascador de laranja manual.....	24
Figura 4. 2. Sistema experimental de secagem em leito fixo. (Adaptado de Cavalcante, 2003). .	27
Figura 4. 3. Áreas dos picos dos grupos carboxílicos esterificados e não esterificados.	35
Figura 5. 1. Termograma e termograma diferencial do albedo <i>in natura</i>	38
Figura 5. 2. Termograma e termograma diferencial do flavedo <i>in natura</i>	39
Figura 5. 3. Albedo antes (A) e após (B) o processo de secagem em leito fixo (ensaio 3).....	43
Figura 5. 4. Curva da cinética de secagem do albedo da laranja-pera.....	44
Figura 5. 5. Curva da cinética de secagem do flavedo da laranja-pera.	45
Figura 5. 6. Curva da taxa de secagem do albedo da laranja-pera.	45
Figura 5. 7. Curva da taxa de secagem do flavedo da laranja-pera.	46
Figura 5. 8. Ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC1) do albedo.....	50
Figura 5. 9. Ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC1) do flavedo.....	50
Figura 5. 10. Gráfico dos valores de RU preditos pelo modelo de Midilli <i>versus</i> os observados, para a secagem do albedo (ensaio PC1).....	51
Figura 5. 11. Pectina extraída úmida (a) e desidratada (b).	52
Figura 5. 12. Espectros normalizados das pectinas obtidas do albedo da laranja-pera.	58
Figura 5. 13. Espectros normalizados das pectinas obtidas do flavedo da laranja-pera.....	58
Figura 5. 14. Espectro de FTIR para o albedo com maior grau de esterificação (A) e para o flavedo com menor grau de esterificação (B).	60
Figura 5. 15. Teor de ácido galacturônico para a Pectina-A e Pectina-F.	63

TABELAS

Tabela 3. 1. Teor de pectina de algumas frutas.	11
Tabela 3. 2. Modelos matemáticos para descrever a curva da cinética de secagem de produtos agroindustriais.	20
Tabela 4. 1. Tabela de níveis e fatores.	30
Tabela 4. 2. Ensaios correspondentes à secagem da casca da laranja-pera.	31
Tabela 4. 3. Variáveis operacionais de extração.	32
Tabela 5. 1. Valores do teor de água + voláteis, teor de água e teor de voláteis do albedo e flavedo da laranja-pera.	42
Tabela 5. 2. Umidades finais obtidas na secagem convectiva para o albedo e o flavedo.	48
Tabela 5. 3. Parâmetros dos modelos de Midilli para a secagem do albedo.	48
Tabela 5. 4. Parâmetros dos modelos de Midilli para a secagem do flavedo.	49
Tabela 5. 5. Rendimento da extração das pectinas obtidas do albedo e do flavedo.	53
Tabela 5. 6. Valores do grau de esterificação obtidos por FTIR para a Pectina-A.	55
Tabela 5. 7. Valores do grau de esterificação obtidos por FTIR para a Pectina-F.	55
Tabela 5. 8. Teor de ácido galacturônico para a Pectina-A e Pectina-F.	62
Tabela 5. 9. Peso molecular da Pectina-A e da Pectina-F.	64

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

a, b, c, n	Parâmetros dos modelos de secagem	-
a_1	Área do tubo	cm^2
a_2	Área do orifício da placa	cm^2
Abs	Absorbância	-
A_{leito}	Área do leito de secagem	m^2
AP_{est}	Área dos picos dos grupos carboxílicos esterificados lidos no <i>software</i> Origin 8.0 [®]	-
APN_{est}	Área dos picos dos grupos carboxílicos não esterificados lidos no <i>software</i> Origin 8.0 [®]	-
C	Concentração do ácido galacturônico	$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
k	Constante de secagem	min^{-1}
m_{ini}	Massa inicial da amostra	g
m_{mp}	Massa de matéria-prim	g
m_{ps}	Massa de pectina seca	g
m_{ss}	Massa de sólido seco	g
MM	Massa molar do ar atmosférico	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
N	Taxa de secagem	min^{-1}
p	Pressão barométrica local	mmHg
P_{atm}	Pressão atmosférica	atm
P_{Est}	Pressão estática a montante da placa de orifício	cmH_2O
Q	Vazão mássica	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
Q_{ar}	Vazão mássica do ar	$\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$
R	Constante dos gases ideais	$\text{m}^3\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$Rend$	Rendimento de pectina extraída	%
RU	Razão de umidade	-
SQR	Soma dos quadrados dos resíduos	-
t	Tempo de secagem	min

T	Temperatura do ar a montante da placa de orifício	°C
T_{leito}	Temperatura do ar de secagem no leito	K
T_{placa}	Temperatura do ar a montante da placa de orifício	K
VC_{WB}	Teor de voláteis	%
(WC_{KF})	Conteúdo de água	%
X_{BU}	Teor de água + voláteis	%
X_{eq}	Umidade de equilíbrio da amostra	gumidade/gsólido.seco
X_R	Umidade relativa	-
X_t	Umidade da amostra com o tempo t	gumidade/gsólido.seco
X_0	Umidade inicial da amostra	gumidade/gsólido.seco
Y_i	Valor de RU experimental	-
$Y_{0,i}$	Valor de RU obtido pelo modelo	-

α = coeficiente de descarga para a placa de orifício;

Letras gregas

α	Coeficiente de descarga para a placa de orifício	-
ΔP_1	Queda de pressão na placa de orifício	cmH ₂ O
v_{leito}	Velocidade do ar se secagem no leito	m.s ⁻¹
ξ	Fator de compressibilidade para a placa de orifício	-
ρ_{leito}	Densidade do ar no leito de secagem	kg.m ⁻³
ρ_{placa}	Densidade do ar a montante da placa de orifício	kg.m ⁻³

1 INTRODUÇÃO

Durante o processamento do suco de frutas, há uma grande produção de resíduos, tais como cascas, sementes e polpa úmida (bagaço). Atualmente estes resíduos são utilizados para a produção de subprodutos, por exemplo, fertilizantes e ração animal.

A laranja doce (*Citrus sinensis*) é uma das frutas mais conhecidas, cultivadas e estudadas no mundo, tendo como principal produto o suco. No Brasil, a maior parte da produção ocorre no estado de São Paulo e, de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (2011), a estimativa da safra de laranja para o ano de 2012 no cinturão citrícola de São Paulo e no triângulo mineiro é de $14,74 \times 10^6$ toneladas. De acordo com Licandro e Odio (2002), quando uma laranja é processada, cerca de 40 a 60% de seu peso é considerado como resíduo. Desta maneira, a busca por novas alternativas do uso deste como subproduto é de grande interesse.

Os subprodutos das indústrias processadoras do suco de laranja são de grande valor comercial e, entre eles destacam-se o farelo de polpa cítrica, óleos essenciais, flavonoides, material adsorvente e pectina (Braddock, 1999; Licandro e Odio, 2002; Arami *et al.*, 2005).

Pectina é um polissacarídeo composto em maior parte de polímeros lineares e é encontrado na maioria das plantas superiores (angiospermas e gimnospermas), agindo como agente “cimentante”, e é dividida de acordo com seu grau de metoxilação (DM) em duas categorias: pectina de alto teor de metoxilação (ATM) quando $DM \geq 50\%$ e, pectina de baixo teor de metoxilação (BTM) quando $DM < 50\%$ (Bemiller, 1986; Ting e Rouseff, 1986; Rolin e De Vries, 1990; Van Buren, 1991). As principais fontes para obtenção da pectina comercial (ATM) são a casca da laranja e o bagaço de maçã, ambos resíduos das indústrias processadoras de suco (Smith e Hong-Shum, 2003). Outras matérias-primas como a polpa de beterraba e da batata (Turquois *et al.*, 1999; Smith e Hong-Shum, 2003), miolo do girassol (Adams e Seiler, 1984; May, 1990; Iglesias e Lozano, 2004) e o bagaço da laranja (Aravantinoszafiris e Oreopoulou, 1992; Calliari, 2004), vêm sendo estudadas como fonte alternativa da obtenção da pectina, seja esta ATM ou BTM.

A pectina tem ampla aplicabilidade em indústrias alimentícias, devido ao seu alto poder de gelificação, sendo utilizado como agente gelificante, floculante, substituto de gordura, entre outros, e na indústria farmacêutica onde atua principalmente como uma espécie de fibra alimentar

solúvel, reduzindo níveis de colesterol LDL no sangue (Jenkins *et al.*, 1975; Miettinen e Tarpila, 1977).

Os passos do processo de produção da pectina incluem as etapas de extração da matéria-prima, purificação do extrato líquido e isolamento da pectina deste extrato (Rolin e De Vries, 1990). A etapa de extração ocorre através de um solvente aquecido, em meio ácido ou básico (McCreedy e McComb, 1952). Frequentemente, os solventes utilizados são uma mistura entre água, hexano, ácido clorídrico, metanol ou dióxido de carbono, tornando-se um desafio às indústrias por se tornarem efluentes prejudiciais ao meio ambiente (Liu, Shi e Langrish, 2006). Uma alternativa a estes solventes é a utilização da mistura entre água e um ácido orgânico fraco (*e.g.* ácido cítrico) como agente extrator.

A fim de obter uma pectina de alta qualidade durante o período de fabricação, é necessário ter uma quantidade suficiente de matéria-prima adequada. No estado “*in natura*” a casca da laranja está sujeita à ação de atividade enzimática, deteriorando-a com o tempo, por isso é necessário extrair a pectina logo após a 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 resíduo, garantindo seu estoque durante meses, contudo, é inevitável a perda da qualidade da matéria-prima durante a secagem, uma vez que a pectina é termolábil (May, 1990). Apesar deste fato, a secagem adequada e controlada da matéria-prima é um processo fundamental nas etapas de produção de pectina.

Para a secagem de produtos agrícolas, um dos secadores mais utilizados é o de leito fixo, o qual apresenta um dos sistemas de contato sólido-fluido de concepção mais simples e é um dos mais utilizados na indústria química, pois possui configuração de projeto e operação simples, resultando em baixos custos de implantação e manutenção (Brooker, Bakker-Arkema e Hall, 1982; De Faria, 1998).

Diante do exposto, torna-se interessante a investigação da influência das variáveis operacionais de secagem, em leito fixo, no rendimento, nas características e na qualidade da pectina extraída, em meio ácido, dos resíduos sólidos da casca (albedo e flavedo) provenientes da produção do suco de laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a influência das variáveis operacionais do processo de secagem (velocidade e temperatura do agente de secagem), sobre rendimento da pectina extraída e sobre as características, obtida por meio da extração, em meio aquoso ácido, da casca (albedo e flavedo) da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck).

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar pelo método de análise termogravimétrica (TGA), a temperatura de degradação da casca (albedo e flavedo) da laranja *in natura*, a fim de obter as temperaturas ideais para o processo de secagem;
- Determinar as cinéticas de secagem do albedo e do flavedo a diferentes temperaturas e velocidade do ar de secagem, em secador de leito fixo, com a finalidade da obtenção das curvas de secagem destes materiais, bem como verificar qual modelo cinético melhor se ajusta aos dados;
- Extrair a pectina do albedo e do flavedo da laranja-pera, utilizando água e ácido cítrico como agente extrator;
- Determinação do rendimento, das características e da qualidade da pectina extraída da casca da laranja-pera;
- Determinar qual a melhor condição de temperatura e velocidade do ar de secagem para obtenção de pectina com alto rendimento de extração e alta qualidade, nas condições estudadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Laranja

A laranja doce (*Citrus sinensis*) é uma das frutas mais conhecidas, cultivadas e estudadas no mundo, tendo como principal produto o suco. De acordo com Korsten e Taverner (2012), o Brasil está em primeiro lugar no *ranking* entre os países mais importantes na produção de citros. A maior parte da produção de frutas cítricas no Brasil ocorre no estado de São Paulo, e de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB (2011), a estimativa da safra de laranja para o ano de 2012 no cinturão citrícola de São Paulo e no triângulo mineiro é de $14,74 \times 10^6$ toneladas. Dentre as variedades de laranja que são comumente comercializadas no Brasil, destacam-se a produção das laranjas Pera, Hamlin, Natal, Valencia, Pineapple e Westin, todas pertencentes ao grupo de laranjas doces (Fairchild e Gunter, 1986; Kimball, 1991).

3.1.1 Morfologia e composição da laranja

A laranja é composta basicamente de três partes morfológicas: epicarpo, mesocarpo e endocarpo (Ting e Rouseff, 1986). Uma representação da morfologia da laranja é apresentada na Figura 3.1 a seguir:

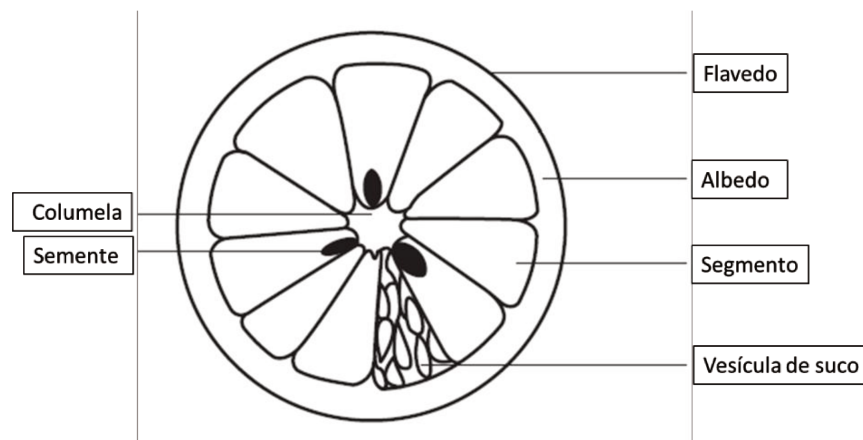


Figura 3.1. Morfologia da laranja (Adaptado de Ladaniya, 2008).

A casca da laranja (pericarpo) consiste predominantemente de duas porções, denominadas de flavedo (epicarpo) e albedo (mesocarpo).

O flavedo consiste na porção colorida e externa da casca, é geralmente fino, e nesta camada, estão localizadas as células que contêm os carotenoides, responsáveis pela coloração das frutas cítricas. No flavedo também se encontram as glândulas que possuem os óleos essenciais aromáticos que fornecem o aroma característico, D-limoneno em maioria. O flavedo recebe este nome devido à presença de flavonoides em sua composição (Ting e Rouseff, 1986; Braddock, 1999; Ortiz, 2002; Ladaniya, 2008).

Imediatamente sob o flavedo está localizado o albedo, que é tipicamente uma camada espessa, branca e esponjosa que consiste de células parenquimatosas, ricas em lignina, substâncias pécicas, celulósicas e hemicelulósicas. A espessura e consistência do albedo divergem entre as espécies, tangerinas possuem camada fina do albedo (1-2 mm), enquanto que a laranja possui uma camada ligeiramente espessa (2-5 mm). O albedo envolve completamente o endocarpo, que é a porção comestível da fruta, protegendo-o de possíveis impactos. A nomenclatura albedo provém do latim *albus* que significa branco (Soule e Grierson, 1986; Ting e Rouseff, 1986; Braddock, 1999; Ortiz, 2002; Mendonça *et al.*, 2006; Ladaniya, 2008).

A parte comestível do fruto (endocarpo) é composta por um conjunto de segmentos. Normalmente, os frutos cítricos possuem entre 8 e 13 segmentos. Dentro de cada segmento estão localizadas as sementes, que contêm lipídios, proteínas e carboidratos, e as vesículas de suco, também denominadas de polpa, a qual varia a intensidade da cor de acordo com o teor de carotenoides e antocianinas em sua composição. Essas vesículas contêm além do suco, outros componentes solúveis como enzimas e óleos essenciais (Ting e Rouseff, 1986; Braddock, 1999; Ortiz, 2002; Korsten e Taverner, 2012).

A parte central da fruta, conhecida como columela, apresenta consistência e textura muito similar à do albedo e é conectada a este através das membranas presentes entre os segmentos (Soule e Grierson, 1986; Ortiz, 2002).

Muitos constituintes químicos estão presentes nos tecidos apresentados acima, e de acordo com Braddock (1999), na laranja, estão distribuídos da seguinte maneira: 85% de água e 15% de sólidos, dos quais, 10% são açúcares solúveis (glicose, frutose, sacarose, xilose e ramnose), 2% são fibras (pectina, hemicelulose, celulose e lignina), 1% são os ácidos orgânicos (ascórbico, cítrico, málico, oxálico), 1% são aminoácidos e proteínas (prolina, ácido aspártico e asparagina), 0,7% são minerais (potássio, fósforo, cálcio e magnésio) e, 0,3% são óleos (terpenos) e lipídeos (ácidos linoleico e linolênico).

3.1.2 Uso da laranja na indústria química

Durante o processamento de uma laranja, cerca de 40 a 60% de seu peso é considerado como resíduo (Licandro e Odio, 2002) e um dos principais problemas que as indústrias processadoras de suco de laranja enfrentam é o destino do grande volume de resíduos sólidos e líquidos produzidos. Os resíduos sólidos são constituídos pelas cascas, sementes e polpas e, quando tratado adequadamente é chamado de bagaço. Entre os resíduos líquidos, a “água amarela” que possui proteínas, óleos essenciais, pectinas, açúcares, ácidos orgânicos e sais em sua composição, é o que mais preocupa, pois contém altos índices de matéria orgânica, tornando-o um agente altamente poluidor (Tavares *et al.*, 1998; Braddock, 1999). Desta maneira o uso destes resíduos como subprodutos é de grande interesse.

Os subprodutos das indústrias processadoras do suco de laranja são de grande valor comercial e, entre eles destacam-se os *pellets*, na produção de farelo de polpa cítrica como complemento de ração animal, os óleos essenciais, o d-limoneno, a aplicação como material adsorvente, com características semelhantes ao carvão ativado e, a pectina comercial (Braddock, 1999; Licandro e Odio, 2002; Arami *et al.*, 2005).

3.2 Pectina

Substâncias pécticas são carboidratos complexos e são componentes encontrados primeiramente nas paredes celulares de plantas superiores (angiospermas e gimnospermas), agindo como “agente cimentante”, contribuindo tanto para a adesão entre as células, quanto para a resistência mecânica da parede celular (Kertesz, 1951; Van Buren, 1991; Thakur, Singh e Handa, 1997). A concentração mais elevada de pectina é encontrada na lamela média das paredes celulares, com uma redução gradual da parede celular primária para a membrana plasmática (Thakur, Singh e Handa, 1997). Nos cítricos, as substâncias pécticas influenciam na firmeza das frutas e no aumento da viscosidade dos sucos (Ting e Rouseff, 1986).

Em 1944, o comitê da *American Chemical Society* (ACS) classificou as substâncias pécticas em quatro categorias (Kertesz, 1951):

- Ácidos pécticos: são ácidos poligalacturônicos de cadeia longa sem, ou com apenas um teor insignificante de grupos metil éster em sua cadeia (Kertesz, 1951; Bemiller, 1986; Ting e Rouseff, 1986);

- Ácidos pectínicos: termo usado para designar ácidos poligalacturônicos que contém uma proporção, maior que os encontrados nos ácidos pécticos, de grupos metil éster em sua cadeia (Kertesz, 1951; Bemiller, 1986; Ting e Rouseff, 1986);
- Protopectina: Consistem na forma natural da pectina, quando associada à celulose, hemicelulose e lignina. Este termo é aplicado para a pectina insolúvel em água, que se encontra nas plantas. Quando a protopectina é submetida à hidrólise podem-se formar os ácidos pectínicos (Kertesz, 1951; Bemiller, 1986; Ting e Rouseff, 1986);
- Pectina: São os ácidos pectínicos solúveis em água, com teor variável de grupos metil éster que, quando submetido a condições adequadas, são capazes de formar géis (Kertesz, 1951; Bemiller, 1986; Ting e Rouseff, 1986).

3.2.1 Estrutura da pectina

Pectina é um polissacarídeo composto em maior parte de polímeros lineares e como a maioria dos outros polissacarídeos de vegetais, é polidisperso e poli molecular, ou seja, é heterogêneo com relação à sua estrutura química e seu peso molecular (Bemiller, 1986).

De acordo com Novosel'skaya, Voropaeva *et al.* (2000), a composição e a estrutura da pectina são difíceis de determinar, mesmo tendo sido descoberta a mais de 200 anos. Isto porque a estrutura da pectina pode ser alterada durante o seu isolamento, armazenamento e processamento, e segundo Bemiller (1986), parâmetros como o peso molecular e/ou o conteúdo das subunidades particulares que compõe a cadeia, variam de molécula para molécula, em qualquer amostra de pectina. De acordo com Lucas, Soares e Monteiro (2001), o peso molecular é uma característica importante da pectina que reflete nas suas propriedades funcionais, sendo estas propriedades responsáveis pela aplicação a ser dada à pectina. Para alguns autores, o peso molecular da pectina varia entre 50.000-150.000 *Daltons*, dependendo do tamanho da cadeia (Licandro e Odio, 2002; Sriamornsak, 2003).

A estrutura química da pectina consiste de uma cadeia principal linear (*c.a.* 70%) composta por unidades de ácido d-galacturônico unidas através de ligações glicosídicas α -(1→4), conhecida como região “*smooth*”, que são as regiões lisas da cadeia (De Vries *et al.*, 1982; Bemiller, 1986; Rolin e De Vries, 1990; Van Buren, 1991; Mohnen, 2008). Dependendo da fonte e do modo de extração da pectina, os grupos carboxilas das unidades do ácido d-galacturônico,

são parcialmente esterificados por metanol em diferentes extensões, tornando-se ésteres metílicos e, em certas pectinas, são parcialmente acetilados (Bemiller, 1986; Wang, Pagán e Shi, 2002). Uma estrutura representativa do componente principal da pectina é ilustrada na Figura 3.2.

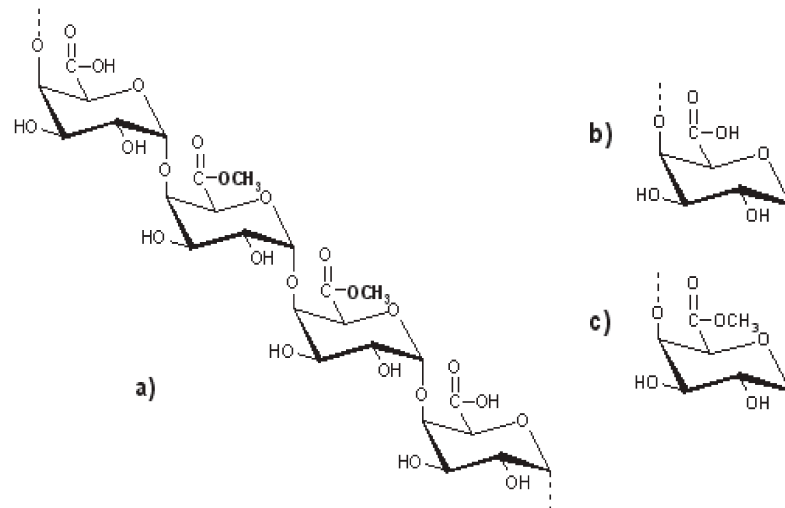


Figura 3.2. (a) Repetição de segmento da molécula do componente principal da pectina e grupos funcionais: (b) ácido d-galacturônico; (c) éster metílico (Adaptado de Sriamornsak, 2003).

Além dos segmentos mostrados na figura acima, a cadeia da pectina pode ser interrompida por unidades de l-ramnose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 2), às quais estão ligadas açúcares neutros, na ordem de 5-10% do peso do ácido d-galacturônico, formando as cadeias laterais. Ramnose, como componente minoritário da cadeia estrutural da pectina, introduz uma leve torção na cadeia linear, enquanto que os açúcares neutros, tais como arabinose, galactose, glucose e xilose ocorrem nas cadeias laterais, formando as regiões “*hairy*” da cadeia, ramificando a estrutura da pectina (De Vries *et al.*, 1982; Rolin e De Vries, 1990; Oakenfull, 1991). A Figura 3.3 apresenta um diagrama esquemático mostrando como a ramnose e os açúcares neutros encontram-se na estrutura da pectina.

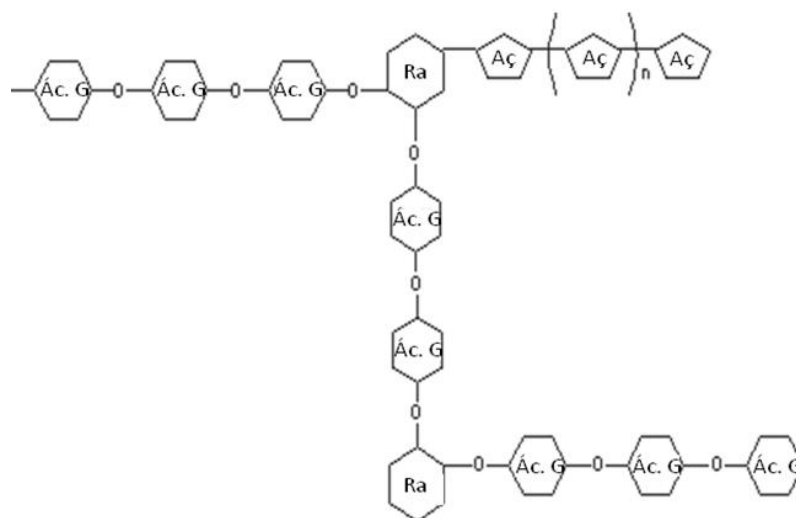


Figura 3.3. Diagrama esquemático da estrutura da pectina. Ác. G. = ácido galacturônico; Ra = ramnose; Aç = açúcares neutros (Adaptado de Sriamornsak, 2003).

A presença destes açúcares neutros formando cadeias laterais influenciam altamente as propriedades funcionais da pectina, como a capacidade gelificante e a solubilidade (Oakenfull, 1991)

Segundo Brett e Waldon (1996), a pectina provinda da lamela média possui inserções menores de ramnose, ramificações mais curtas e em menor quantidade e, apresenta teor mais elevado do grau de esterificação do que a pectina da parede celular primária.

3.2.2 Grau de esterificação

Um importante fator característico das cadeias de pectina é conhecido como grau de esterificação (DE – *Degree of Esterification*), que está diretamente relacionado à firmeza e a coesão dos tecidos das plantas, e influencia fortemente a solubilidade e a capacidade de formação de gel, condições estas requeridas para a gelificação. Há uma grande variação no valor do DE dependendo da espécie, tecido e maturidade da fonte de obtenção. Em geral, pectinas provindas dos tecidos das plantas apresentam grau de esterificação por volta de 60-90% (Bemiller, 1986; Van Buren, 1991).

A razão entre o ácido d-galacturônico esterificado e o ácido d-galacturônico total é conhecido como grau de esterificação (DE), e compreende a percentagem de grupos carboxilas

esterificados pelo metanol (Bemiller, 1986), sendo algumas vezes denominado de grau de metoxilação (DM – *Degree of Metoxilation*).

As pectinas são subdivididas de acordo com o grau de esterificação. Pectinas de alto teor de metoxilação (ATM) apresentam DE superior a 50%, enquanto aquelas com valores de DE abaixo de 50% são conhecidas como pectinas de baixo teor de metoxilação (BTM) (Bemiller, 1986; Rolin e De Vries, 1990; Thakur, Singh e Handa, 1997).

3.2.3 Fontes de obtenção da pectina

Apesar de a pectina ser encontrada comumente na maioria dos tecidos das plantas, o número de fontes que podem ser usada para produção de pectina comercial é muito limitado, isto porque a habilidade de formação de gel das pectinas depende do grau de esterificação e do tamanho da molécula. Portanto, a detecção de uma grande quantidade de pectina em um fruto, por si só, não é suficiente para qualificar que a fruta atua como uma fonte de pectina comercial, devido à variação destes parâmetros (Simpson, Egyankor e Martin, 1984).

A pectina comercial de alto teor de metoxilação (ATM) é usualmente extraída da casca da laranja ou do bagaço de maçã, subprodutos da indústria processadora de sucos (Thakur, Singh e Handa, 1997; Smith e Hong-Shum, 2003).

Segundo Elnawawi e Shehata (1987) cerca de 23% (em base úmida) do bagaço da laranja é pectina, portanto apresenta-se como uma fonte alternativa à pectina obtida a partir de citros e que vem sendo estudada por alguns pesquisadores (Aravantinoszafiris e Oreopoulou, 1992; Calliari, 2004).

A pectina de baixo teor de metoxilação (BTM) é geralmente obtida através do tratamento controlado de desesterificação da pectina ATM em meios alcoólicos heterogêneos com ácido ou amônia, ou através da desesterificação enzimática (Axelos e Thibault, 1991).

O miolo do girassol é uma fonte alternativa para a obtenção direta da pectina BTM pela extração com uso de agentes quelantes, (Adams e Seiler, 1984; May, 1990). Iglesias e Lozano (2004), obtiveram em seus estudos de extração da pectina do miolo do girassol, 11% de teor de esterificação, o que a caracteriza como pectina de baixo teor de metoxilação.

Outras fontes de obtenção de pectinas que têm atraído à atenção de pesquisadores são as polpas de beterraba e de batata, contudo a maior acetilação destas pectinas altera

significativamente as propriedades gelificantes, dificultando seu uso (Turquois *et al.*, 1999; Smith e Hong-Shum, 2003). O albedo de maracujá também vem sendo estudado como fonte alternativa de obtenção de pectina (Pinheiro, 2007).

Fontes alternativas de substâncias pécticas são apresentadas na Tabela 3.1:

Tabela 3. 1. Teor de pectina de algumas frutas.

Fruta	% Substâncias Pécticas (b.u.)	Referência
Bagaço de Maçã (<i>Malus</i> ssp.)	1,5 – 2,5	Renard e Thibault (1993)
Banana (<i>Musa acuminata</i> L.)	0,7 – 1,2	Karr (1976)
Carambola (<i>Averrhoa carambola</i>)	0,66	Hodgson e Kerr (1991)
Casca da laranja (<i>Citrus sinensis</i>)	3,5 – 5,5	Renard e Thibault (1993)
Cenoura (<i>Daucus carota</i>)	0,2 – 0,5	Renard e Thibault (1993)
Lichia (<i>Litchi chinensis</i> S.)	0,42	Karr (1976)
Maçã (<i>Malus</i> ssp.)	0,5 – 1,6	Karr (1976)
Manga (<i>Mangifera indica</i> L.)	0,26 – 0,42	Hodgson e Kerr (1991)
Maracujá (<i>Passiflora edulis</i> S.)	0,50	Hodgson e Kerr (1991)
Polpa da beterraba (<i>Beta vulgaris</i>)	1,0	Renard e Thibault (1993)
Tomate (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	0,2 – 0,6	Karr (1976)
Polpa de Limão (<i>Citrus limon</i>)	2,5 – 4,0	Renard e Thibault (1993)

Modificado de Thakur, Singh e Handa (1997).

3.2.4 Aplicação da pectina

As pectinas constituem um grupo de substâncias de grande interesse pela indústria alimentícia. Estes compostos são utilizados na forma de pó, como ingrediente de grande valor, devido a sua capacidade de gelificação. A pectina comercial ATM, vem sendo utilizada como agente gelificante na elaboração de geleias e compotas, agente espessante, floculante, estabilizador, em confecções de bebidas de frutas e dietéticas, em glacês e recheios de produtos de panificação, além de molhos para saladas, e substituto de gordura na produção de manteiga, margarina, patê, etc (Rolin e De Vries, 1990; Thakur, Singh e Handa, 1997; Smith e Hong-Shum,

2003). A pectina de baixo teor de metoxilação (BTM) é utilizada na formulação de doces em massa de baixo valor calórico (light) (Christensen, 1986).

Além do uso em indústria alimentícia, a pectina tem aplicações na indústria farmacêutica, onde atua principalmente como uma espécie de fibra alimentar reduzindo os níveis de colesterol LDL no sangue. Miettinen e Tarpila (1977), reportaram uma redução de 13% no nível do colesterol de pessoas de várias idades com uma dieta de 40-50 g/dia de pectina durante duas semanas. Jenkins, Newton *et al.* (1975), também obtiveram resultados significativos na redução de colesterol (12-18%) com uma dieta de 36 g/dia de pectina durante duas semanas de tratamento.

Pesquisas mostram que a pectina vem atuando como uma substância profilática natural, como apresenta Kohn (1982), onde a pectina atua contra o envenenamento de cátions tóxicos mostrando-se efetiva na remoção de chumbo e mercúrio do trato gastrointestinal, e Cipriani, Gracher *et al.* (2009), no qual a pectina de citros possui efeito anticoagulante e antitrombótico.

3.2.5 Processo da produção de pectina

O processo de produção da pectina inclui basicamente as etapas de extração da matéria-prima, purificação do extrato líquido e isolamento da pectina deste extrato (Rolin e De Vries, 1990). Um esquema da produção industrial da pectina é apresentado na Figura 3.4 a seguir:

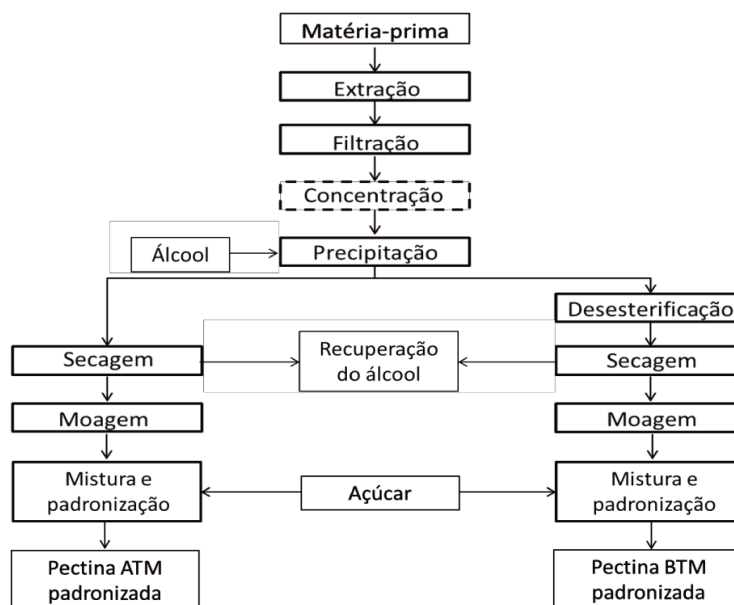


Figura 3.4. Processo de produção da pectina (Adaptado de Rolin e De Vries, 1990).

Como dito anteriormente, uma das principais fontes de obtenção da pectina é a casca da laranja, resíduo provindo da produção do suco desta fruta. A fim de obter uma pectina de alta qualidade durante a fabricação, é necessário ter uma quantidade suficiente de matéria-prima adequada. No estado “*in natura*” a casca da laranja está sujeita à ação de atividade enzimática, deteriorando-a com o tempo, por isso é necessário extrair a pectina logo após a 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 resíduo, garantindo seu estoque durante meses, contudo, é inevitável a perda da qualidade da matéria-prima durante a secagem, uma vez que a pectina é termo lábil (May, 1990). Apesar deste fato, a secagem adequada e controlada da matéria-prima é um processo fundamental nas etapas de produção de pectina.

Antes da extração, a casca passa pelo processo de corte (peças de 2 cm²) para garantir a eficiência na extração e pelo processo de lavagem com água, este com a finalidade de remover açúcares, glicosídeos e outros materiais hidrossolúveis. Caso a matéria-prima não seja diretamente destinada ao processo, ela passa pela etapa de secagem, no qual a temperatura deve ser abaixo de 110 °C, para evitar o escurecimento e o teor de umidade final deve ser menor que 12%, para reduzir o risco de fermentação e combustão espontânea (Kimball, 1991; Licandro e Odio, 2002).

A etapa de extração ocorre através de um solvente aquecido, em meio neutro, ácido ou básico (McCreedy e McComb, 1952). Comumente, os solventes utilizados são os ácidos nítrico, clorídrico ou sulfúrico, amônia e hexano (May, 1990; Wang, Pagán e Shi, 2002). Condições típicas de extração variam de acordo com a maturidade da fruta, e os parâmetros de controle são a temperatura, pH e tempo de extração. Pode vir a ocorrer alguma desesterificação durante o processo de extração, então os parâmetros de controle devem ser alterados de acordo com o produto pretendido. Outro fator que influencia na extração é a razão entre água/casca, que deve ser suficiente para garantir uma concentração de pectina no extrato clarificado na ordem de 1% (Rolin e De Vries, 1990; Licandro e Odio, 2002).

Após a etapa de extração, a solução acidificada passa pelo processo de filtração ou centrifugação, que visa à remoção dos resíduos da casca (Braddock, 1999). O extrato clarificado é então misturado com álcool (isopropanol, metanol ou etanol). Como pectina é insolúvel em álcool, estes irão separar-se. A pectina é então recuperada por filtração. Em algumas fábricas o extrato clarificado é concentrado antes da precipitação, sob vácuo ou sob evaporação, com intuito

de obter um teor de pectina de 3 a 4% no extrato e de reduzir a quantidade de álcool requerida na etapa de precipitação (Rolin e De Vries, 1990; Licandro e Odio, 2002; Wang, Pagán e Shi, 2002).

Posteriormente, a pectina ainda úmida, é enviada para os processos de secagem a ar quente (50 °C), obtendo um teor de umidade de 6-10%, e moagem diretamente para obtenção da pectina de alto teor de metoxilação (ATM), ou passa pelo processo de desesterificação em suspensão de álcool, se pectina de baixo teor de metoxilação (BTM) for desejada, antes de seguir para a secagem e moagem. Esta desesterificação deve ser obtida com o uso de um ácido ou base. Se amônia for o produto usado, alguns dos grupos de éster metílico são substituídos por grupos amidas. O produto resultante é conhecido como pectina amidada (Rolin e De Vries, 1990; Kimball, 1991; Braddock, 1999; Licandro e Odio, 2002; Wang, Pagán e Shi, 2002).

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, a pectina obtida também pode variar. A fim de padronizar, é usual misturar pectinas de lotes diferentes e “diluídas” em açúcar ou dextrose, para obtenção de um grau de gelificação padrão. O produto final é então empacotado e armazenado em área refrigerada para evitar possível degradação (May, 1990; Rolin e De Vries, 1990; Licandro e Odio, 2002).

3.3 Secagem

3.3.1 Fundamentos de secagem

Um dos objetivos principais das indústrias de processamento de alimentos é a conversão dos alimentos perecíveis, *e.g.* frutas e legumes, em produtos estáveis que possam ser armazenados por longos períodos de tempo, a fim de reduzir a perda pós-colheita. Diversas tecnologias vêm sendo empregadas em escala industrial para a preservação destas frutas, e alguns exemplos são a conserva dos alimentos, o congelamento e a desidratação. Dentre estas técnicas, a desidratação/secagem é amplamente utilizada, pois é um meio muito eficaz e prático de preservação de alimentos perecíveis, uma vez que a retirada da umidade inibe o crescimento e desenvolvimento de micro-organismos responsáveis pelas reações de deterioração (Jayaraman e Das Gupta, 2006).

A secagem é uma das práticas mais antigas utilizadas para a preservação de alimentos. O termo secagem refere-se aos processos que realizam a retirada da umidade por evaporação ao invés do uso da pressão ou outros meios físicos (Arsdel, Copley e Morgan, 1973).

O processo de secagem tem como finalidade a conversão da matéria-prima (sólido, semissólido ou líquido) em um produto final sólido por meio da evaporação do líquido (não necessariamente água) através do aquecimento. Eliminam-se a partir dessa definição as operações mecânicas de remoção de água, tais como filtração, centrifugação e sedimentação. Sendo assim, a mudança de fase e a produção de um produto sólido são características essenciais deste processo (Mujumdar, 2009).

A secagem é uma das operações unitárias mais complexas da engenharia química, pois envolve simultaneamente as transferências de calor e massa bem como as transformações físicas e químicas que podem ocorrer no material, contudo esta operação é uma etapa essencial em vários processos de diversas indústrias, tais como química, agrícola, farmacêutica e alimentícia. A aplicação do processo de secagem é necessária em diversas matérias-primas, com a finalidade de um ou mais dos motivos apresentados a seguir (Cohen e Yang, 1995; Ratti e Mujumdar, 2005; Jayaraman e Das Gupta, 2006; Sokhansanj e Jayas, 2006; Araya-Farias e Ratti, 2009; Mujumdar, 2009):

- Preservação da matéria-prima;
- Concentração das características da matéria-prima (sabor, aroma) no produto;
- Aumento da vida de prateleira do produto;
- Redução do peso e do volume;
- Facilidade de manuseio e armazenamento;
- Redução dos custos de transporte.

Em muitos processos industriais, a secagem inadequada da matéria-prima, pode levar a danos irreparáveis na qualidade do produto final, obtendo, desta maneira, um produto sem a qualidade necessária para a venda, acarretando em prejuízos financeiros às indústrias (Mujumdar, 2009).

Com relação à secagem de fruta, esta pode ser feita com ela inteira (*e.g.* uvas, damasco, ameixa, etc.), fatiada (*e.g.* manga, banana, mamão, kiwi, etc.), na forma de pasta (*e.g.* manga, damasco, açaí, amora, etc.) ou ainda na forma de pó através da secagem em *spray dryer* ou em tambor rotativo. Dependendo da forma em que a fruta se encontra fisicamente (*e.g.* inteira,

fatiada, pasta), a secagem deve ser feita em diferentes tipos de secadores (Ratti e Mujumdar, 2005). A Figura 3.5 apresenta alguns dos secadores encontrados na prática de secagem de frutas.

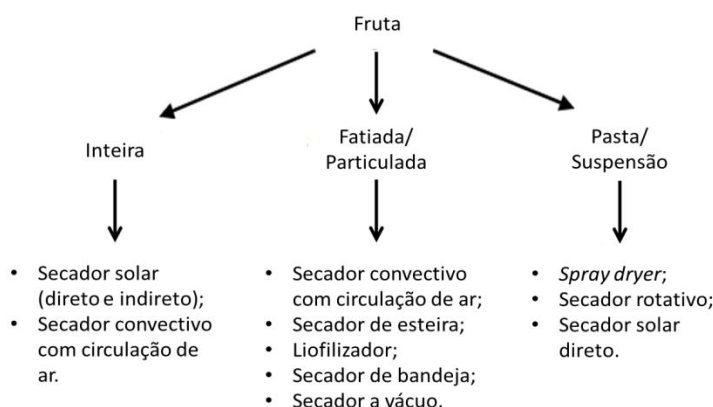


Figura 3.5. Secadores comumente utilizados para secagem de frutas (Adaptado de Ratti e Mujumdar, 2005).

As frutas são caracterizadas por apresentarem alto teor de umidade inicial, alto teor de açúcar, possuírem alta susceptibilidade ao ataque microbiano e serem sensíveis a temperaturas elevadas, as quais podem ocasionar danos em sua cor, sabor, textura e valor nutricional. Estas características devem ser consideradas na seleção do secador, bem como as variáveis operacionais (Ratti e Mujumdar, 2005).

Segundo Ratti e Mujumdar (2005), torna-se claro a partir das características apresentadas acima, que a secagem de frutas deve ser necessariamente um processo lento e ser realizado sob suaves condições operacionais, contudo o tipo de tratamento a ser utilizado depende das espécies de frutas a serem secas, desta maneira nenhuma generalização pode ser feita.

3.3.2 Cinética de secagem

A cinética de secagem relaciona a mudança do conteúdo de umidade e da temperatura do material úmido com o tempo. Logo, a determinação da curva cinética é realizada a partir de dados que relacionam a variação da massa e da temperatura do material com o tempo, aplicando o ar aquecido (normalmente) como agente de secagem. Estes dados possuem extrema importância para a simulação e projeto dos diversos tipos de secadores, uma vez que a partir da cinética de secagem é possível determinar o comportamento do material sob condições

específicas, o tempo necessário para a secagem pretendida (tempo de residência), e a quantidade de água evaporada (Strumillo e Kudra, 1986; Araya-Farias e Ratti, 2009).

A cinética de secagem é afetada por condições externas do meio (*e.g.* temperatura, pressão total, umidade relativa e velocidade do meio de secagem) e pela estrutura física e química do material a ser desidratado (*e.g.* espessura, geometria e densidade) (Strumillo e Kudra, 1986; Araya-Farias e Ratti, 2009).

O progresso das transferências simultâneas de calor e de massa durante a operação de secagem, de produtos úmidos, faz com que esta seja, em geral, dividida esquematicamente em três períodos (Figura 3.6), os quais são classificados como período inicial de secagem, período de secagem à taxa constante e período de secagem à taxa decrescente.

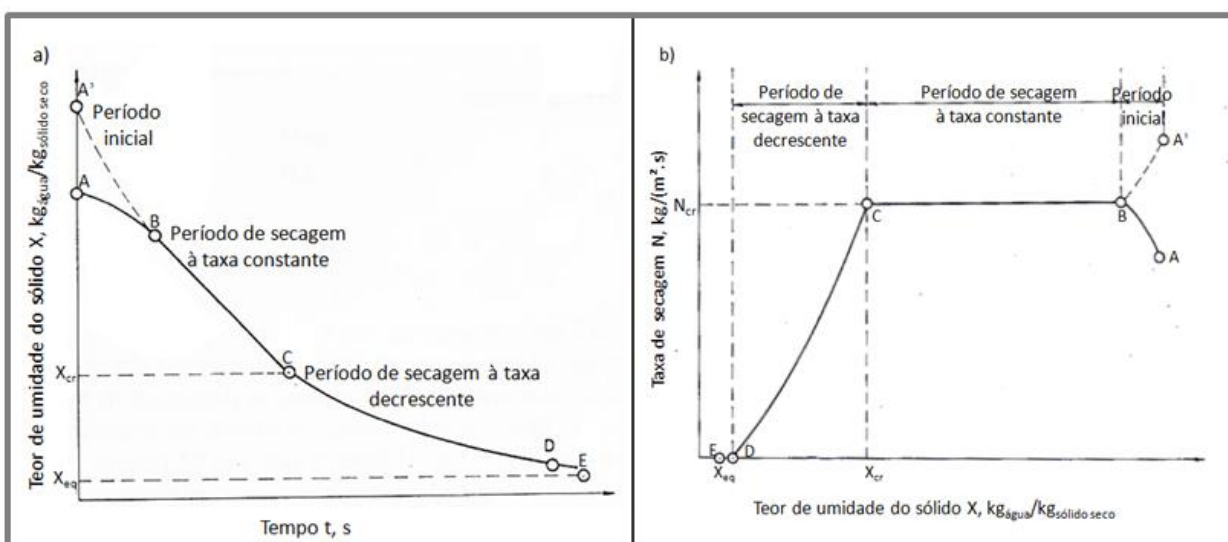


Figura 3.6. Curva típica da cinética (a) e da taxa de secagem convectiva (b) (Adaptado de Strumillo e Kudra, 1986).

Os períodos apresentados na Figura 3.6 são descritos a seguir de acordo com Strumillo e Kudra (1986), Park, Antonio *et al.* (2007), Keey (1972); Mujumdar (1997), Araya-Farias e Ratti (2009):

1. **Período inicial da secagem:** Ilustrado na Figura 3.6 pelo segmento A-B ou A'-B, é o período necessário para que o meio entre em regime operacional. Inicialmente, se o material possui temperatura inferior ao ar de secagem, a transferência de calor será elevada, acarretando em um aumento da temperatura do produto, aumentando desta maneira, a pressão parcial de vapor de água e a velocidade de secagem (A-B). Este fenômeno ocorre até que as transferências de calor e massa se compensem. O mesmo

estado de equilíbrio deverá ser atingido caso a temperatura do material seja maior que a do ar de secagem (A'-B). O tempo do período inicial de secagem é desprezível em relação ao período total de secagem.

2. Período de secagem à taxa constante: Ilustrado na Figura 3.6 pelo segmento B-C, neste período, o material exposto à secagem, apresenta superfície saturada, coberta por uma camada delgada e contínua de água, a qual evapora como água livre. Nesta etapa são as condições externas (*e.g.* temperatura e fluxo do ar de secagem, umidade relativa, etc.) e a camada limite que delimitam a taxa de secagem, sendo esta independente do material a ser secado. Neste período, as transferências de calor e de massa se compensam, portanto a pressão de vapor de água na superfície do produto é constante e igual à pressão de vapor da água pura à temperatura de bulbo úmido (temperatura do sólido), e por consequência, a taxa de secagem é constante. Este período termina quando a migração da água contida no interior do sólido úmido até a sua superfície, não seja mais suficiente para acompanhar a taxa de evaporação da água na superfície do sólido, caracterizado pelo ponto C na figura, denominado ponto crítico, o qual corresponde à umidade crítica X_{cr} do sólido e marca a transição no comportamento da secagem. Em geral, não há a existência deste período para materiais biológicos, uma vez que as resistências de transferências de massa, para estes tipos de materiais, encontram-se em grande maioria no interior do produto.
3. Período de secagem à taxa decrescente: Ilustrado pelo segmento C-D na Figura 3.6, este período inicia-se a partir da umidade crítica do sólido. Durante este período, a quantidade de água na superfície do material é escassa e não há mais a formação de um filme ao redor do sólido, uma vez que o fator limitante é a migração interna de água, assim a temperatura do sólido tende à temperatura do ar de secagem. Ao término deste período, o produto e o ar de secagem entrarão em equilíbrio (segmento D-E), a umidade de equilíbrio X_{eq} é alcançada (ponto E) e a taxa de secagem é nula.

3.3.2.1 Modelagem matemática para a cinética de secagem

Um dos principais aspectos do processo de secagem é a modelagem matemática, tanto do processo de secagem em si quanto do secador. A modelagem possui como principal objetivo, a capacidade de permitir ao engenheiro escolher o método de secagem mais eficaz, bem

como as condições operacionais adequadas para a secagem de determinado material (Strumillo e Kudra, 1986).

O princípio da modelagem baseia-se em um sistema de equações matemáticas, no qual a solução prevê os parâmetros do processo de secagem como uma função do tempo em qualquer ponto no secador, com base nas condições iniciais apenas, apesar de que alguns dados de saída podem ser necessários (Strumillo e Kudra, 1986).

Inúmeras são as teorias que tentam explicar como a cinética de secagem de materiais porosos se comporta. O principal objetivo é descrever a transferência de umidade do interior do sólido até a superfície e qual o mecanismo de transferência (interno ou externo) que controla o processo de secagem. Os modelos matemáticos tradicionalmente utilizados na simulação da cinética de secagem são três: os modelos empíricos, semi-teóricos e os teóricos (Brooker, Bakker-Arkema e Hall, 1982; Mayta, Massarani e Pinto, 1996).

Os modelos teóricos descrevem a taxa decrescente de secagem de um sólido e, consideram tanto as condições externas nas quais ocorrem a secagem como os mecanismos internos de transferência de calor e massa, contudo estes métodos, que geralmente consideram como mecanismo principal, a difusão baseada na segunda Lei de Fick, requerem diversas suposições, tais como a não consideração do encolhimento, a não existência do efeito de capilaridade, equilíbrio térmico instantâneo com o ar de secagem e os efeitos da transferência de energia e massa de um corpo para outro, admitidos como desprezíveis (Brooker, Bakker-Arkema e Hall, 1982; Machado, 2009).

Os modelos empíricos de secagem, que consistem na abordagem com base em dados experimentais e na análise adimensional, omitem os fundamentos do processo e seus parâmetros não tem significado físico, não oferecendo visão ampla dos processos importantes que ocorrem durante o fenômeno (Brooker, Bakker-Arkema e Hall, 1982; Machado, 2009).

Os modelos semi-teóricos, apesar de descreverem melhor o período decrescente de secagem, são os mais utilizados na literatura para representar a cinética, pois contribuem para que haja harmonia entre a teoria e os dados experimentais, além da facilidade de uso e, baseiam-se na lei de Newton para resfriamento, aplicada à transferência de massa, ou seja, supõe condições isotérmicas e que a resistência à transferência se restrinja à superfície do produto (Brooker, Bakker-Arkema e Hall, 1982; Machado, 2009).

Alguns dos modelos utilizados para representar a curva da cinética de secagem de produtos agroindustriais são apresentados na Tabela 3.2 a seguir:

Tabela 3. 2. Modelos matemáticos para descrever a curva da cinética de secagem de produtos agroindustriais.

Modelos	Equações	Referência	Equação
Exponencial de dois termos	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot a \cdot t)$	Sharaf-Eldeen, Blaisdell <i>et al.</i> (1980)	3.1
Henderson e Pabis	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	Panchariya, Popovic <i>et al.</i> (2002)	3.2
Midilli	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli, Kucuk <i>et al.</i> (2002)	3.3
Newton	$RU = \exp(-k \cdot t)$	Lewis (1921)	3.4
Page	$RU = \exp(-k \cdot t^n)$	Panchariya, Popovic <i>et al.</i> (2002)	3.5
Thompson	$RU = \exp\left\{\frac{[-a - (a^2 + 4 \cdot b \cdot t)^{0,5}]}{2 \cdot b}\right\}$	Thompson, Peart <i>et al.</i> (1968)	3.6
Wang e Sing	$RU = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$	Wang e Singh (1978)	3.7

Em que a, b, c, n são constantes dos modelos; k é a constante de secagem ($[t]^{-1}$) RU é a razão de umidade (adimensional); t é o tempo de secagem ($[t]$).

Em que:

$$RU = \frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad 3.8$$

RU = Razão de umidade (adimensional);

X_t = Umidade da amostra com o tempo t ($g_{umidade}/g_{sólido.seco}$);

X_{eq} = Umidade de equilíbrio da amostra ($g_{umidade}/g_{sólido.seco}$);

X_0 = Umidade inicial da amostra ($g_{umidade}/g_{sólido.seco}$).

3.3.3 Secador de leito fixo

Para a obtenção de produtos desidratados de alta qualidade a um custo razoável, a desidratação deve ocorrer de forma bastante rápida (Jayaraman e Das Gupta, 2006). De acordo com Holdsworth (1971) existem quatro principais fatores que afetam a taxa e tempo total de secagem: propriedades físicas do alimento a ser desidratado (*e.g.* tamanho e geometria da partícula), a disposição do sólido em relação ao ar (*e.g.* fluxo sobre ou através do sólido), propriedades físicas do agente de secagem (*e.g.* temperatura, umidade relativa, velocidade, etc.), e as características do secador (*e.g.* leito fixo, leito fluidizado, concorrente, contracorrente, etc.).

O leito fixo é um dos sistemas de contato sólido-fluido de concepção mais simples na área de meios porosos e um dos mais utilizados na indústria química, principalmente na área de secagem de produtos agrícolas, em especial para estudos laboratoriais ou em planta piloto, uma vez que apresenta configuração de projeto e operação simples, o que resulta em baixos custos de implantação e manutenção do secador. (Brooker, Bakker-Arkema e Hall, 1982; De Faria, 1998). De acordo com Greensmith (1971) o secador de leito fixo é particularmente útil para estabelecer as características de secagem de um novo produto, antes de uma execução em grande escala comercial.

Secadores de leito fixo são relativamente pequenos e operam em batelada para secagem de quantidades pequenas de produtos. Consistem basicamente em um trocador de calor para o agente de secagem (normalmente ar ambiente), um soprador para forçar o escoamento desse ar através de uma camada estática de material, que deve permanecer sobre uma base de sustentação. A transferência de calor do agente de secagem para o material a ser desidratado é devida à convecção (Brooker, Bakker-Arkema e Hall, 1982; De Faria, 1998; Maroulis e Saravacos, 2003; Sokhansanj e Jayas, 2006). O ar de secagem no secador de leito fixo se move da parte inferior até a parte superior do leito, e em geral, é reutilizado para a conservação da energia térmica.

As principais vantagens dos secadores de leito fixo estão relacionadas à simplicidade no manuseio devido ao seu pequeno tamanho, alta eficiência, minimização de possíveis danos mecânicos ao produto e versatilidade, já que a colheita pode ser realizada a qualquer ritmo. A principal desvantagem está diretamente relacionada com a dificuldade da distribuição uniforme do ar de secagem através do material (Brooker, Bakker-Arkema e Hall, 1982; Sokhansanj e Jayas, 2006). Neste tipo de secador, é relativamente fácil configurar e controlar as condições ótimas de

secagem, por esta razão, vários materiais, como por exemplo, os alimentos, que são sensíveis ao calor podem ser secados em pequenos lotes (Sokhansanj e Jayas, 2006).

O secador de leito fixo é adequado particularmente para secagem de frutas, vegetais, carne e seus derivados. O produto em forma de pedaços ou partículas é colocado em bandejas metálicas perfuradas, as quais são reutilizadas após o processo (Von Loesecke, 1943; Greensmith, 1971; Maroulis e Saravacos, 2003; Sokhansanj e Jayas, 2006).

A literatura apresenta diversos estudos sobre a secagem de diversos materiais em secador de leito fixo devido ao seu fácil manuseio e versatilidade.

Braga, Cremasco *et al.* (2005), em seus estudos sobre o efeito da secagem em leito fixo na composição e na produção do óleo essencial de folhas de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC) verificaram que o rendimento de óleo essencial aumentou duas vezes após o processo de secagem.

Silva, Melo *et al.* (2009), estudaram a cinética de secagem em camada fina da banana maçã em secador de leito fixo e observaram que o processo de secagem ocorre totalmente à taxa decrescente e a variável temperatura tem maior influência no processo.

Zhang e You (2011), fizeram uma investigação experimental e numérica de partículas de lignito em secador de leito fixo e mostraram que os efeitos das condições de secagem podem ser avaliados numericamente.

Leyva Danil, Barragan Huerta *et al.* (2012), estudaram o efeito da secagem em leito fixo sobre a retenção de compostos fenólicos, antocianinas e atividade antioxidante de rosela (*Hibiscus sabdariffa* L.), verificaram diferenças significativa nos teores dos compostos nas diferentes condições de secagem utilizadas.

Garau, Simal *et al.* (2006), estudaram o efeito da temperatura do ar de secagem sobre a cinética de secagem e sobre propriedades funcionais da casca de laranja (*Citrus aurantium*) utilizando secador de leito fixo. Também propuseram um modelo matemático para simular as curvas da cinética de secagem obtidas, considerando o encolhimento da amostra durante a secagem sobre o coeficiente de difusão efetivo, obtendo boa concordância com os resultados experimentais.

Fiorentin, Menon *et al.* (2010), obtiveram em seus estudos as curvas de secagem e da taxa de secagem do bagaço de laranja em um secador convectivo, em uma faixa de temperatura de 33 a 92 °C com velocidade do ar constante de 1,3 m.s⁻¹.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de secagem da casca (albedo e flavedo) da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck), em leito fixo bem como, da extração da pectina destes materiais e da caracterização da mesma são descritas a seguir. Contudo antes da aplicação destes processos, é necessária a caracterização de algumas propriedades das matérias-primas, visando a obtenção de resultados satisfatórios ao longo do processo. Desta maneira, neste trabalho, foram realizadas as seguintes análises: análise termogravimétrica (TGA), determinação do teor de voláteis e do conteúdo de umidade.

Todas as análises das matérias-primas, bem como as etapas seguintes, foram realizadas nos laboratórios da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.1 Procedência da Fruta

As laranjas-pera utilizadas neste trabalho como matéria-prima para obtenção do flavedo e do albedo, com padrão de consumo humano, foram obtidas no comércio das Centrais Estaduais de Abastecimento (CEASA/Campinas/SP) no mês de maio de 2012.

As amostras de flavedo e albedo da laranja-pera foram armazenadas em diversos sacos plásticos com fecho hermético (com quantidade necessárias de amostras para realização dos experimentos) e colocadas sob-refrigeração, à temperatura de aproximadamente -18 °C, em refrigerador doméstico (CVU20, Consul) até posterior uso, no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP). Após a retirada do refrigerador, determinada quantidade de amostra foi utilizada para realização do experimento e o remanescente no saco hermético foi descartado.

4.2 Preparo das Amostras de Flavedo e Albedo

A primeira etapa do preparo das amostras foi o processo de lavagem (em água corrente) para remoção de impurezas grosseiras, a fim de evitar alteração nos dados posteriormente obtidos. Após a lavagem, as laranjas passaram pelo processo de descascamento do flavedo

(porção colorida da casca), através do uso do descascador de laranjas manual (LUCRE) apresentado na Figura 4.1. O descascador de laranja foi escolhido para esta operação devido à facilidade de seu manuseio e por favorecer a obtenção de amostras homogêneas, tanto na espessura quanto na largura. As amostras de flavedo foram então moídas em moinho de rotor tipo ciclone (TE-651/2), assegurando granulometria menor igual a 10 *mesh* Tyler (2 mm de diâmetro – padrão do equipamento), pesadas, armazenadas em sacos plásticos com fecho hermético e colocadas sob-refrigeração, à temperatura de aproximadamente -18 °C em refrigerador doméstico (CVU20, Consul), até posterior uso, no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP).



Figura 4. 1. Descascador de laranja manual.

Após a remoção do flavedo, as amostras de laranja foram então processadas para a obtenção do albedo (porção branca e esponjosa da casca). Este processo envolve a extração do suco, através de um espremedor de frutas comercial (Bellagio, Britânia), e a remoção manual do restante agregado ao albedo, como por exemplo, vesículas de suco. As amostras do albedo foram então moídas em moinho de rotor tipo ciclone (TE-651/2), assegurando granulometria menor igual a 10 *mesh* Tyler (2 mm de diâmetro – padrão do equipamento), pesadas, armazenadas em sacos plásticos com fecho hermético e colocadas sob-refrigeração, à temperatura de aproximadamente -18 °C em refrigerador doméstico (CVU20, Consul), até posterior uso, no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química na Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP).

Com a etapa de moagem espera-se que a extração da pectina seja mais eficiente, devido ao aumento da área de contato.

Para a utilização das amostras em outras etapas, estas foram retiradas cerca de 4 horas antes das análises e, deixadas em dessecador durante esse tempo, assegurando o equilíbrio térmico com o meio ambiente.

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram determinadas pelo método de análise termogravimétrica (TGA), as temperaturas de mudança de massa da casca (albedo e flavedo) da laranja-pera *in natura* a fim de obter informações a respeito das temperaturas de operação ideais para os processos de secagem e extração sem ocorrência de perdas indesejáveis de compostos das amostras ao longo das etapas. Para esta análise foi utilizado o analisador termogravimétrico (TGA 50, Shimadzu), instalado no Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos (LCPP) na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP).

As análises foram feitas em uma ampla faixa de temperatura, a fim de verificar com precisão a mudança da massa das amostras. A temperatura inicial foi a ambiente e a temperatura final de 900 °C. Como atmosfera inerte, utilizou-se gás nitrogênio na vazão de 50 ml/min, a fim de evitar possíveis reações de oxidação nas amostras. A variação de temperatura foi de 10 em 10 °C por minuto até atingir os 100 °C, permanecendo nesta durante 20 minutos, para garantir a total remoção de água presente na amostra. Após este período, a variação foi de 5 em 5 °C até atingir a temperatura de 900 °C.

4.4 Determinação do Teor de Voláteis e Conteúdo de Umidade

O teor de água + voláteis foi determinado pelo método gravimétrico estatístico através da estufa com circulação de ar forçada, no Laboratório de Termofluidodinâmica (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP). Aproximadamente 3,0 gramas de amostra permaneceram durante 24 horas à temperatura de 105 °C, normas padrões da AOAC (1995), para a determinação de quanto material volátil é perdido

durante o processo. Foram determinados os teores de água + voláteis médios (triplicata) em base úmida, apresentado pela Eq. 4.1.

$$X_{BU} = \frac{m_{ini} - m_{ss}}{m_{ini}} \cdot 100 \quad 4.1$$

Em que:

X_{BU} = Teor de água + voláteis em base úmida (%);

m_{ini} = Massa inicial da amostra (g);

m_{ss} = Massa de sólido seco (g).

O método utilizado para determinar o conteúdo de umidade (água) foi a análise através do titulador Karl Fischer (758 KFD, Metrohm) acoplado a um forno (768 KF, Metrohm) conectado a um cilindro de nitrogênio (gás de arraste). Esta análise foi realizada no Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem (LFS) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP). Este método determina apenas a quantidade de água removida, portanto, pela comparação entre o método gravimétrico e o Karl Fischer foi possível determinar a quantidade de material volátil (com exceção da água) perdido durante a secagem.

O uso do forno para a determinação do conteúdo de água deu-se necessário, pois as amostras de albedo e flavedo são insolúveis no reagente Karl Fischer.

Aproximadamente 0,1 gramas de amostra úmida foram colocadas no forno, no qual o nitrogênio, a 105 °C e 80 ml/min arrastou a umidade presente até o frasco onde ocorre a reação de titulação Karl Fischer.

Após o término a análise, o equipamento fornece, em percentagem, o valor do conteúdo de água (WC_{KF}) presente na amostra.

Para a determinação do teor de voláteis (VC_{WB}) (Eq. 4.2) faz-se a subtração entre o teor de água + voláteis (X_{BU}) e o conteúdo de água (WC_{KF}).

$$VC_{WB} = X_{BU} - WC_{KF} \quad 4.2$$

4.5 Módulo Experimental da Secagem Convectiva

O módulo experimental utilizado para o estudo da secagem dos resíduos sólidos da laranja-pera é composto de um secador convectivo de leito fixo. Este sistema experimental é o mesmo utilizado por Cavalcante (2003). A Figura 4.2 apresenta o módulo experimental.

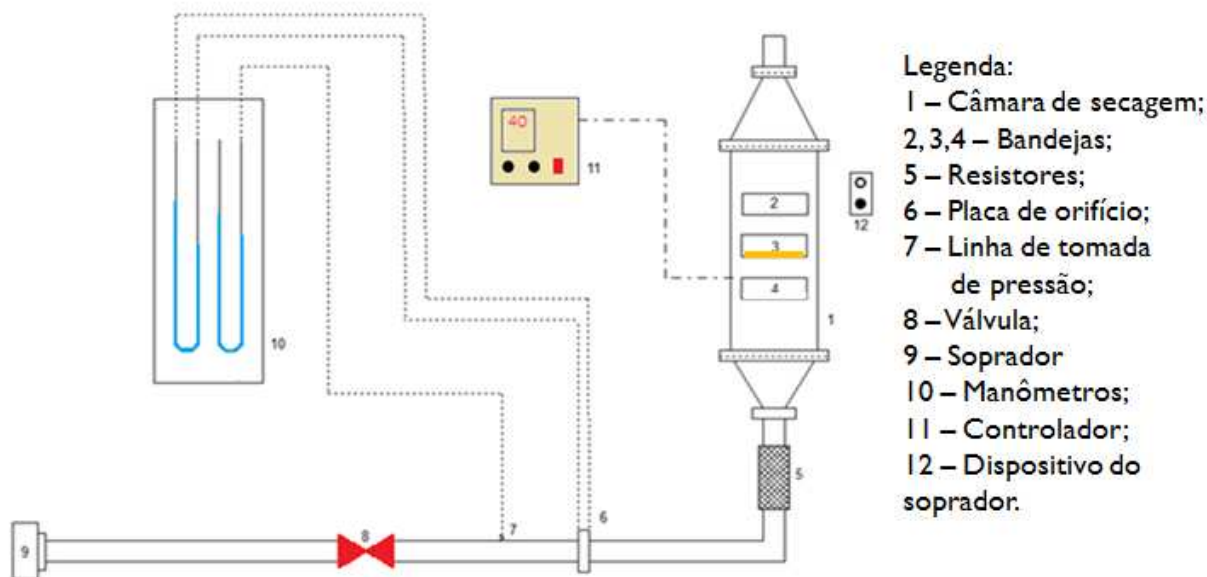


Figura 4. 2. Sistema experimental de secagem em leito fixo. (Adaptado de Cavalcante, 2003).

O secador de leito fixo é composto por uma câmara de secagem (1), acoplado com três bandejas (2, 3, 4), que são inseridas no leito por aberturas. O leito consiste em uma coluna de seção cilíndrica de chapa de ferro com dimensões de 16 cm de diâmetro interno e 70 cm de altura. O ar de secagem é fornecido por um soprador radial (0,75 cv, CRE02) e é aquecido por um conjunto de quatro resistores situado na parte inferior do leito. A temperatura do ar de secagem no leito é controlada por um controlador de indicação digital (N1200-485, Novus), o qual possui um termopar localizado na entrada do leito. A tubulação pela qual o ar é conduzido é constituída de aço galvanizado e possui 3,175 cm de diâmetro. O ar de secagem possui vazão controlada através de uma válvula, e as medidas de pressão, monitoradas por manômetros diferenciais em U, são obtidas através de pontos de tomada de pressão na linha de passagem do ar e na placa de orifício (2 cm de diâmetro).

De acordo com Ower e Penkhurst (1977), a vazão mássica do ar pode ser calculada através da equação de aferição utilizando as medidas de temperatura do ar a montante da placa de

orifício, da perda de carga na placa de orifício e da pressão estática na linha. A equação para obtenção da vazão mássica do ar de secagem é apresentada a seguir:

$$Q_{ar} = k\xi\alpha a_2 \sqrt{\frac{1}{1-m^2} (\Delta P_1) \frac{p}{k_1 + T}} \quad 4.3$$

$$\xi = 1 - \beta \frac{\Delta P_1}{P_{Est}} \quad 4.4$$

$$\beta = 0,3041 + 0,0876m - 0,1166m^2 + 0,4089m^3 \quad 4.5$$

$$\alpha = 0,5959 + 0,312m^{1,05} - 0,814m^4 \quad 4.6$$

Em que:

Q_{ar} = Vazão mássica do ar (kg/min);

α = Coeficiente de descarga para a placa de orifício;

T = Temperatura do ar a montante da placa de orifício (°C);

ΔP_1 = Queda de pressão na placa de orifício (cmH₂O);

$m = a_2/a_1$

a_2 = Área do orifício da placa (cm²);

a_1 = Área do tubo (cm²);

p = Pressão barométrica local (mmHg);

ξ = Fator de compressibilidade para a placa de orifício;

P_{Est} = Pressão estática a montante da placa de orifício (cmH₂O).

Os valores das constantes k e k_1 são 0,0573 e 273, respectivamente, quando a temperatura e a pressão barométrica do local forem dadas nas unidades de °C e mmHg (Ower e Penkhurst, 1977).

A velocidade do ar de secagem será obtida pela Eq. 4.7. Esta equação leva em consideração a temperatura, logo a densidade, tanto a montante da placa de orifício, quanto à temperatura do ar de secagem, que passa pelo conjunto de resistores.

$$v_{leito} = \frac{\rho_{placa} Q}{\rho_{leito} A_{leito}} \quad 4.7$$

$$\rho_{placa} = \frac{P_{atm}MM}{RT_{placa}} \quad 4.8$$

$$\rho_{leito} = \frac{P_{atm}MM}{RT_{leito}} \quad 4.9$$

Em que:

v_{leito} = Velocidade do ar se secagem no leito (m/s);

ρ_{placa} = Densidade do ar a montante da placa de orifício (kg/m³);

A_{leito} = Área do leito de secagem (m²);

Q = Vazão mássica (kg/s);

ρ_{leito} = Densidade do ar no leito de secagem (kg/m³);

P_{atm} = Pressão atmosférica (atm);

MM = Massa molar do ar atmosférico (28,84 g/mol);

R = Constante dos gases ideais (8,2057 · 10⁻⁵ m³ · atm · K⁻¹ · mol⁻¹);

T_{placa} = Temperatura do ar a montante da placa de orifício (K);

T_{leito} = Temperatura do ar de secagem no leito (K).

4.6 Cinética de Secagem e Delineamento Experimental

Os dados para a obtenção da curva cinética foram obtidos no laboratório de fluidodinâmica e secagem (LFS) da Faculdade de Engenharia Química na UNICAMP, medindo-se a variação da massa em função do tempo, a uma temperatura constante, utilizando ar aquecido como agente de secagem em um secador de leito fixo. O procedimento para a cinética é brevemente descrito a seguir:

As amostras da casca (albedo e flavedo) da laranja-pera foram adicionadas à bandeja do leito fixo (já pesada), que continha uma tela específica para evitar a queda do material. Em intervalos de tempo previamente determinados, pesou-se o sistema (amostra + bandeja) em balança semianalítica (AL 500, Marte), para posterior análise da variação da massa com o tempo, em temperatura fixa.

O término da cinética procedeu-se quando a amostra e o ar de secagem atingiram o equilíbrio (umidade de equilíbrio), ou seja, quando não houve mais variação do peso do sistema

(três pesagens). Após a secagem, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos hermeticamente fechados e colocadas sob-refrigeração à temperatura de aproximadamente -18 °C, até posterior uso.

As curvas de secagem foram representadas pela razão de umidade em função do tempo (Eq. 3.8, p. 20) e as curvas da taxa de secagem estão representadas em função da taxa de secagem (N) (Eq. 4.10) e não em função da área de contato, devido o encolhimento da amostra.

$$N = - \frac{dX_R}{dt} \quad 4.10$$

Em que:

X_R = Umidade relativa (adimensional), calculada pela razão entre X_t e X_o .

Para que o estudo da influência das variáveis operacionais de secagem nas características da pectina extraída fosse verificado, elaborou-se um planejamento experimental considerando as duas variáveis do processo de secagem como fatores: temperatura e velocidade do ar aquecido, variando em dois níveis e com triplicata no ponto central. A Tabela 4.1 apresenta os níveis e os fatores que foram utilizados neste estudo.

Tabela 4. 1. Tabela de níveis e fatores.

Níveis	-1,00	0,00	1,00
Temperatura (°C)	40,00	55,00	70,00
Velocidade do ar (m/s)	0,10	0,20	0,30

Os valores de temperatura e velocidade foram escolhidos com base na literatura sobre estudos da cinética de secagem de resíduos da indústria processadora de sucos de laranja e outras frutas (Garau *et al.*, 2006; Marquez, De Michelis e Giner, 2006; Kaya *et al.*, 2007; Ben Slama e Combarous, 2011; Janjai *et al.*, 2011). A cinética de secagem da casca (flavado e albedo) da laranja-pera foi realizada de acordo com os ensaios apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Ensaio correspondentes à secagem da casca da laranja-pera.

Ensaio	Temperatura (°C)	Velocidade do ar (m/s)
1	40,00	0,10
2	70,00	0,10
3	40,00	0,30
4	70,00	0,30
PC1*	55,00	0,20
PC2*	55,00	0,20
PC3*	55,00	0,20

*Ponto central (PC).

4.7 Ajuste dos dados cinéticos

Os dados experimentais da cinética de secagem, para todas as condições estudadas, foram ajustados aos modelos matemáticos semi-teóricos de Henderson e Pabis, Midilli e Page. Estes modelos estão representados pelas Eqs. 3.2, 3.3 e 3.5, respectivamente no item 3.3.2.1.

A estimativa dos parâmetros dos modelos foi realizada através da minimização da função objetivo (soma dos quadrados dos resíduos - SQR) (Eq. 4.11), por meio do algoritmo de otimização global *Simulated Annealing*, utilizando o *software* Fortran®.

$$SQR = \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_{0,i})^2 \quad 4.11$$

Em que:

Y_i = Valor de RU experimental;

$Y_{0,i}$ = Valor de RU obtido pelo modelo.

Após a obtenção da cinética de secagem e dos ajustes dos dados experimentais, as próximas etapas do estudo foram a extração da pectina e sua caracterização quanto ao rendimento da extração, grau de esterificação, peso molecular e teor de ácido galacturônico.

4.8 Extração da Pectina

A extração da pectina procedeu-se em batelada no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química na UNICAMP.

Os dados das variáveis operacionais utilizados para extração da pectina do albedo e do flavedo da laranja-pera são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3. Variáveis operacionais de extração.

	Temperatura de extração	Valor do pH*	Velocidade de agitação	Razão m/v**	Tempo de extração
Variáveis da extração	80 °C	2,5	650 rpm	1:70	120 min

* Valor médio. ** Razão entre a massa da matéria-prima e volume de água destilada.

O valor da temperatura de extração foi determinado de acordo com o trabalho de (Kratchanova *et al.*, 1994), já os dados de tempo de extração e razão entre matéria-prima e solvente foram escolhidos de acordo com o trabalho apresentado por Elnawawi e Shehata (1987), que estudaram os fatores que afetam a extração da pectina da casca da laranja egípcia e obtiveram rendimentos de pectina extraída na faixa entre 21-30% para as variáveis operacionais estudadas em seus pontos ótimos. O ajuste do valor do pH, após ensaios preliminares, delimitou-se ao valor médio de 2,5. A velocidade de agitação foi estabelecida em 650 rpm, pois em ensaios preliminares o melhor rendimento foi obtido nesta velocidade. O procedimento para a extração da pectina é brevemente descrito a seguir O método utilizado é uma adaptação aos métodos apresentados por McCready e McComb (1952) e por Kratchanova, Panchev *et al.* (1994).

Aproximadamente 2,0 gramas de amostra (albedo e flavedo desidratados provindos da secagem) foram depositadas em Erlenmeyer com 250 mL de capacidade e pesadas em balança analítica (AUY 220, Shimadzu) previamente tarada com o Erlenmeyer. O volume de água destilada necessário, 1:70 (m/v), foi adicionado ao frasco. O pH da mistura foi ajustado para 2,5 através da adição de ácido cítrico (1 Molar, Nuclear). A mistura, então acidificada, foi posta sob agitação (utilizando barra magnética) no agitador magnético com aquecimento (752A, Fisatom), o qual manteve a temperatura da mistura em aproximadamente 80 °C (controlado por termômetro de bulbo úmido) e velocidade de agitação em 650 rpm. Após 120 minutos a extração foi

considerada concluída e procedeu-se para a etapa de purificação do extrato para obtenção da pectina, descrita a seguir.

O extrato, ainda quente, foi submetido ao processo de centrifugação durante 10 minutos a 10.000 rpm (Quimis) para a separação dos resíduos e do extrato clarificado (sobrenadante), o qual era depositado em uma proveta para medição volumétrica. Este sobrenadante foi despejado em um Becker de 500 mL, e posto sob agitação (utilizando barra magnética) no agitador magnético (752A, Fisatom). O próximo passo consistiu na adição, por gotejamento, de etanol 95% (Nuclear) na razão de 1:2 v/v (sobrenadante/etanol) ao sobrenadante. Ao término da adição do etanol, cessou-se a agitação e a mistura ficou em repouso por uma hora, para assegurar a separação da pectina e do etanol. A pectina foi separada por filtração a vácuo (825T, Fisatom), utilizando papel filtro quantitativo (JP42, J.Prolab), lavada duas vezes e seca em estufa de ar forçada (520, Fanem) a 50 °C até peso constante. A primeira lavagem foi feita com etanol 70% (Nuclear) e a segunda com etanol 95% (Nuclear).

O rendimento da extração (Eq. 4.12) foi calculado como a razão da pectina seca pela matéria-prima desidratada.

$$Rend = \frac{m_{ps}}{m_{mp}} \cdot 100 \quad 4.12$$

Em que:

$Rend$ = Rendimento de pectina extraída (%);

m_{ps} = Massa de pectina seca (g);

m_{mp} = Massa da matéria-prima (g).

4.9 Caracterização da Pectina

A pectina extraída da casca da laranja-pera (albedo e flavedo) foi caracterizada quanto ao seu grau de esterificação através da aplicação de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), quanto a sua qualidade através da determinação de ácido galacturônico, determinado por espectrofotometria e quanto ao seu peso molecular, por análise de cromatografia de permeação em gel (GPC). Estas caracterizações são descritas a seguir.

4.9.1 Determinação do grau de esterificação

Existem vários métodos descritos na literatura que são utilizados para a determinação do grau de esterificação. Entre eles encontram-se a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Monsoor, Kalapathy e Proctor, 2001b), a Ressonância Magnética Nuclear (NMR) (Skoog, Holler e Nieman, 2002) e a técnica de titulação potenciométrica (Boчек, Zabivalova e Petropavlovskii, 2001). O método por FTIR foi escolhido neste trabalho e conduzido de acordo com Monsoor, Kalapathy e Proctor (2001b). Este é um método eficaz para a análise estrutural e quantitativa da pectina, além de ser um método rápido e preciso na região do infravermelho médio ($200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) (Gnanasambandam e Proctor, 2000).

Os espectros de FTIR foram coletados utilizando o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet 6700, Thermo Scientific). As medidas foram feitas no modo absorvância utilizando pastilha de KBr (*ca.* 3,0 mm) como acessório. Os espectros foram obtidos por coadicionar 32 varreduras (*scans*) com resolução de 4.0 cm^{-1} na região de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Esta análise foi realizada nas dependências do Laboratório de Frutas e Hortaliças da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (FEA/UNICAMP).

A determinação do grau de esterificação (DE) das amostras de pectina obtidas da casca da laranja-pera (albedo e flavedo) foi obtida utilizando a Eq. 4.13.

$$DE = \left(\frac{AP_{est}}{APN_{est} + AP_{est}} \right) \times 100 \quad (4.13)$$

Em que:

AP_{est} = Área dos picos dos grupos carboxílicos esterificados;

APN_{est} = Área picos dos grupos carboxílicos não esterificados.

Os valores das áreas sob as curvas foram determinadas utilizando o *software* Origin 8.0[®], conforme apresenta a Figura 4.3.

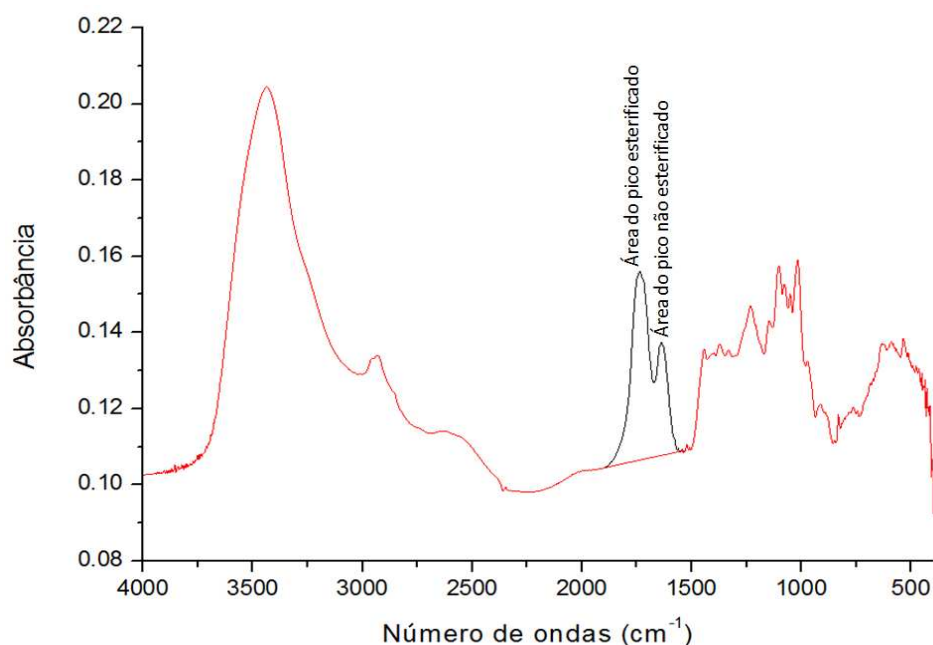


Figura 4. 3. Áreas dos picos dos grupos carboxílicos esterificados e não esterificados.

4.9.2 Ácido galacturônico

O teor de ácido galacturônico (AGA) presente nas amostras de pectina, provindas da extração, foi determinado através do método proposto por Blumenkrantz e Asboe-Hansen (1973). Esta análise foi realizada nas dependências do Laboratório de Frutas e Hortaliças (LFH) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) na UNICAMP. Para a análise foram utilizados os seguintes reagentes: ácido galacturônico (P.A, Fluka Chemika) ácido sulfúrico (P.A., Merck), solução de tetraborato/H₂SO₄ (0,0125 M de tetraborato de sódio dissolvido em ácido sulfúrico (P.A., Merck)), solução de m-hidroxidifenil (0,15% de m-hidroxidifenil (Sigma-Aldrich) em 0,5% de hidróxido de sódio (NaOH) (Synth)). O procedimento para a determinação do AGA é descrito a seguir.

4.9.2.1 Preparo da amostra

Pesou-se aproximadamente 5 mg de amostra de pectina seca (provindas da extração do albedo e do flavedo) em um béquer de 10 mL. Adicionou-se, por gotejamento, 2 mL de ácido sulfúrico concentrado (resfriado) sob-baixa agitação. O ácido deve ser resfriado para que a

amostra não queime. Após a completa adição do ácido sulfúrico, transferiu-se o béquer para um banho de água e gelo, depositado sobre agitador magnético (752 A, Fisaton). Ao béquer, sob baixa agitação, foram adicionados 0,5 mL de água destilada (por gotejamento). Após cinco minutos, adicionaram-se mais 0,5 mL de água destilada (por gotejamento). Essa mistura de pectina, ácido sulfúrico e água (solução A) permaneceu sob agitação até a completa dissolução da pectina. A solução 'A' foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL, utilizando repetidas lavagens do béquer com água, até preencher o volume do balão. A esta amostra presente no balão denominou-se solução 'B'.

4.9.2.2 Determinação do teor de ácido galacturônico.

Alíquotas da solução 'B' (0,2 mL) foram adicionadas em tubos de ensaios (em duplicata), que estavam depositos em banho de água e gelo. A cada tubo de ensaio adicionou-se 3,6 mL da solução de tetraborato e posteriormente à adição agitou-se manualmente. Esta mistura foi denominada de solução 'C'.

Os tubos de ensaios contendo a solução 'C' foram colocados em banho-maria (água fervente) por 5 minutos. Após este período, os tubos foram retirados do banho-maria e resfriados em água corrente. Após o resfriamento, adicionou-se 60 μ L da solução m-hidroxidifenil, e esta mistura foi denominada de solução 'D'. A solução 'D' foi então agitada e seguiu para a leitura da absorbância por espectrofotometria com comprimento de onda de 520 nm.

Após a leitura de cada ensaio, os valores de absorbância foram comparados com a curva de calibração, previamente realizada, para a determinação do teor de ácido galacturônico nas amostras de pectina.

A curva de calibração, apresentada na Eq. 4.14, ($R^2 = 0,9962$) foi construída, em duplicata, utilizando solução de ácido galacturônico (padrão) em cinco concentrações (20, 50, 100, 150 e 200 μ g/mL), seguindo o mesmo procedimento descrito acima, contudo no lugar da solução 'B', utilizou-se alíquotas do padrão.

O branco para a curva padrão foi realizado utilizando 1,0 mL de água destilada no lugar do padrão e 0,1 mL de NaOH 0,5% no lugar da solução de m-hidroxidifenil. O espectrofotômetro foi calibrado com água destilada e a absorbância do branco descontada da absorbância da amostra.

$$Abs = 0,0046C - 0,01117 \quad (4.14)$$

Em que:

Abs = Valor da absorvância lida (adimensional);

C = Concentração do ácido galacturônico ($\mu\text{g/ml}$).

4.9.3 Peso molecular

A caracterização da pectina quanto ao seu peso molecular é importante visto que esta característica influencia diretamente sua propriedade gelificante e a força do gel formado por este polissacarídeo.

A determinação do peso molecular das pectinas provindas do albedo e do flavedo da laranja-pera foi realizada seguindo o procedimento universal descrito por Berth e Lexow (1991), os quais utilizaram a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). Os dados para a obtenção do peso molecular foram colhidos no Laboratório GPC/HPLC da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual e Campinas (FEQ/UNICAMP).

Para a realização do experimento foram utilizadas as seguintes especificações: Dispersões de pectina em água (1,0 mg/mL), volume de injeção de amostra de 3 μL , coluna 7,8 \times 300 mm (Ultrahydrogel, Linear), vazão da fase móvel de 0,5 mL/min, solução tampão fosfato de potássio (pH 6,5, Dinâmica), filtros de membranas (Phenex RC 0,45 μm), bomba peristáltica (515, Water), degaseificador (VE7510, Viscotek), injetor de 200 μL (7725i, Rheodyne), detectores a 50 $^{\circ}\text{C}$ (TDA, Viscotek).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada tanto para o albedo quanto para o flavedo, ambos *in natura*, com o intuito de determinar as temperaturas adequadas a serem utilizadas no processo de secagem, uma vez que estas análises forneceram as temperaturas de degradação das amostras.

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os termogramas e os termogramas diferenciais do albedo e do flavedo *in natura* respectivamente.

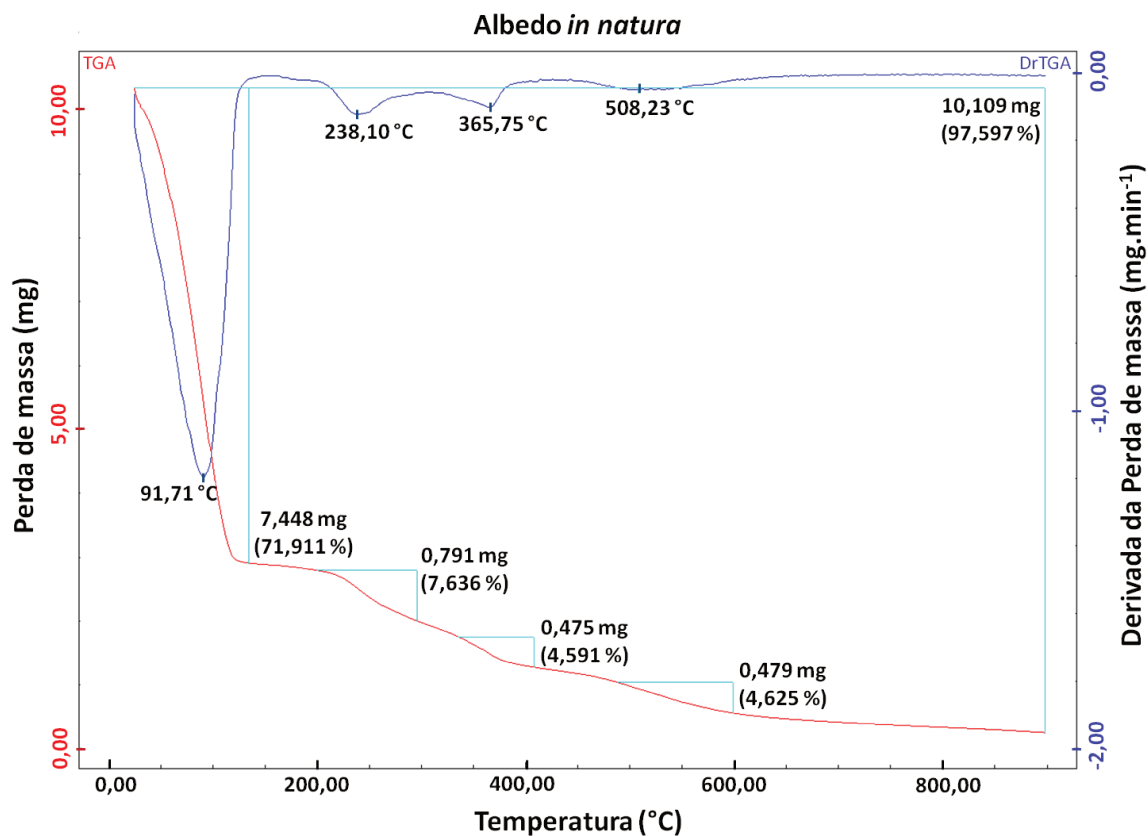


Figura 5. 1. Termograma e termograma diferencial do albedo *in natura*.

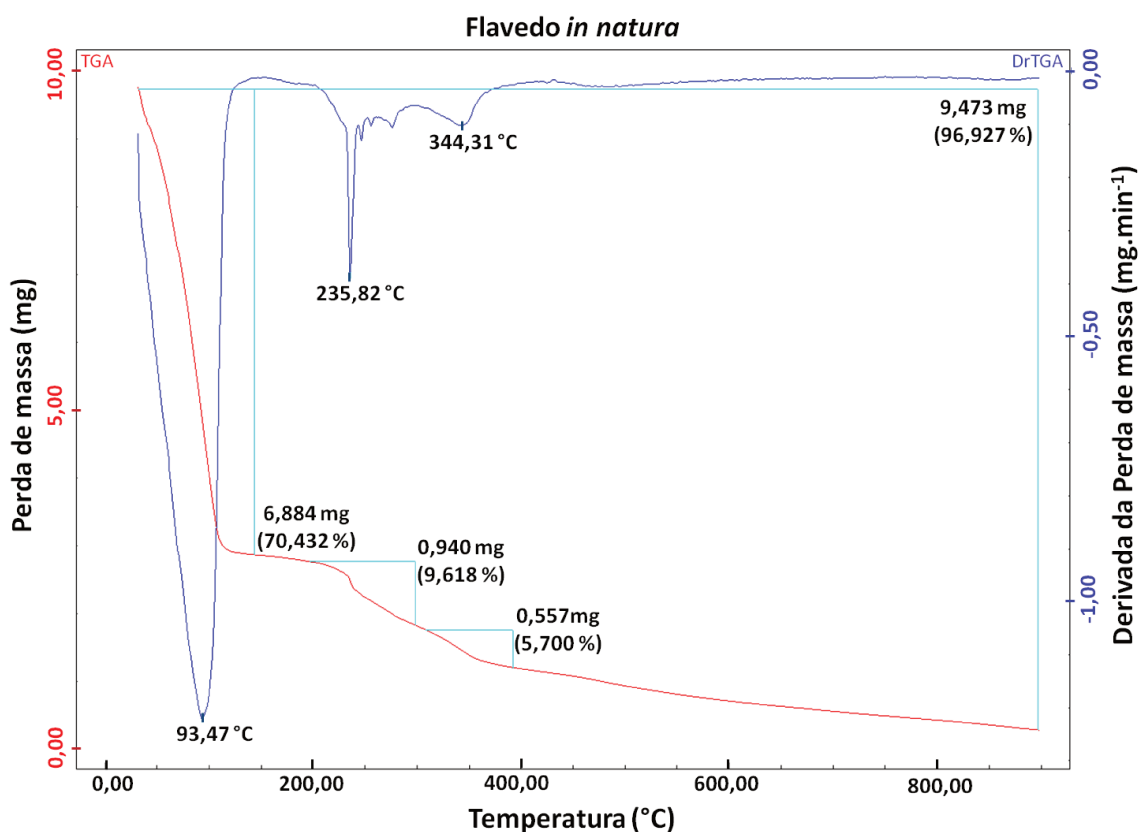


Figura 5. 2. Termograma e termograma diferencial do flavedo *in natura*.

Analisando as Figuras 5.1 e 5.2 é possível observar que há distinção de quatro principais eventos térmicos correspondentes à degradação da massa do albedo *in natura* e de três estágios referentes à decomposição do flavedo *in natura*. O primeiro estágio representa uma perda de massa de 71,91%, para o albedo, e de 70,43%, para o flavedo, quando comparado à massa inicial (aproximadamente 10 gramas).

Na Figura 5.1, o segundo, terceiro e quarto estágio apresentam perda de massa de 7,64%, 4,59% e 4,63%, respectivamente para o albedo. Na Figura 5.2 a perda de massa é de 9,62%, 5,70% referentes ao segundo e terceiro estágio da degradação do flavedo.

Em relação aos quatro processos de decomposição da massa de albedo e aos três processos do flavedo, apresentados pelas análises termogravimétricas (TGA), quatro picos são observados na curva do termograma diferencial do material (DrTGA) para o albedo e três picos para o flavedo. Os termogramas diferenciais também são representados pelas Figuras 5.1 e 5.2.

Com relação ao primeiro processo de degradação térmica, este possui taxa máxima de decomposição na temperatura de 91,71 °C, para o albedo, e de 93,47 °C, para o flavedo. Este

estágio refere-se à degradação de pequenas moléculas de compostos orgânicos voláteis (*e.g.* terpenos) e às moléculas de água fisicamente adsorvidas na biomassa (Lugo-Lugo *et al.*, 2009; Zapata *et al.*, 2009; Sanchez Orozco *et al.*, 2012).

As seguintes perdas de massa estão associadas com a decomposição da biomassa. No caso do albedo, aos seus três principais componentes, hemicelulose, celulose e lignina e no caso do flavedo, as perdas de massa estão relacionadas à degradação da hemicelulose e da celulose.

A hemicelulose, uma mistura de vários açúcares neutros (*e.g.* glicose, manose, galactose, xilose e arabinose) e ácidos urônicos, apresenta temperatura de degradação entre 200 – 260 °C (Soltes e Elder, 1981; Mohan, Pittman e Steele, 2006). Portanto, o segundo processo de degradação, tanto para o albedo quanto para o flavedo, visualizados nas Figuras 5.1 e 5.2, que apresenta taxa máxima de 238,10 °C (albedo) e 235,82 °C (flavedo) refere-se à decomposição térmica da hemicelulose.

O terceiro pico identificado nos termogramas diferenciais, com taxa máxima na temperatura de 365,75 °C (albedo) e de 344,31 °C (flavedo) está relacionado à decomposição da celulose, com pequena parte de degradação da lignina. Este valor está de acordo com a literatura, que aponta que a degradação da celulose está completa em torno de 360 °C (Mohan, Pittman e Steele, 2006). Observe que para o flavedo, este foi o último evento térmico identificado na análise térmica.

O último estágio da decomposição do albedo *in natura* corresponde à ruptura das ligações carbono-carbono entre as unidades estruturais da lignina. Esta degradação apresentou taxa máxima na temperatura de 508,23 °C. De acordo com Zapata (2009), a lignina é uma resina reticulada amorfa que não apresenta estrutura exata, e apresenta degradação térmica entre 280 e 500 °C. Segundo o mesmo autor, estudos sobre a sua degradação da lignina separada não coincidem necessariamente com o seu comportamento térmico quando está presente em alguma biomassa.

Apesar de não ter sido verificado nestas análises termogravimétricas o intervalo referente à degradação da pectina, a despolimerização das cadeiras deste polissacarídeo já foi reportada por outros autores e encontra-se na faixa de 200 e 250 °C (Einhorn-Stoll, Kunzek e Dongowski, 2007; Wang *et al.*, 2007; Bigucci *et al.*, 2008; Kumar, Mishra e Banthia, 2010). Portanto, as moléculas de pectina presentes nas cascas da laranja-pera, utilizadas para este estudo, não serão degradadas durante o processo de secagem e podem ser desidratadas em temperaturas elevadas.

Comparando as duas análises termogravimétricas, observa-se que o termograma diferencial do flavedo não apresentou a taxa máxima de temperatura relativa à degradação da lignina. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de que alguma parcela da lignina do flavedo ter sido degradada juntamente com a celulose (Campos *et al.*, 2011), limitando a aparência de sua decomposição em outras temperaturas no termograma.

Resultados semelhantes à degradação mássica do albedo foram encontrados por Orozco *et al.* (2012), os quais investigaram a degradação de cascas de laranja pela radiação gama. Na análise termogravimétrica, os autores observaram quatro principais estágios térmicos, referentes à água da superfície (perda de massa até 105 °C), hemicelulose (150 a 265 °C), celulose (265 – 372 °C) e lignina (372 – 570 °C), respectivamente.

Em seus estudos sobre a eliminação dos micropoluentes, por adsorção em carvão ativado, preparado a partir de resíduos agrícolas tais como borras de café, sementes de melão e cascas de laranja, Djilani *et al.* (2012) através da análise termogravimétrica para a casca de laranja obteve três valores de taxas máximas de temperatura. O valor de 70 °C para o primeiro estágio, de 288 °C para o segundo estágio e 385 °C para o último estágio. Estes eventos são referentes à água adsorvida, hemicelulose e celulose, e são similares aos eventos térmicos encontrados aqui para o flavedo.

Não foram encontradas na literatura análises térmicas do albedo e do flavedo, portanto, as diferenças entre os valores aqui referenciados com os deste trabalho são aceitáveis, visto que os estudos apresentados foram realizados para as cascas de laranja como um todo e não para suas porções (albedo e flavedo).

Outros estudos sobre análises térmicas realizadas para as cascas de laranja são descritos por Lugo-Lugo *et al.* (2009), onde avaliaram o uso das cascas de laranja como adsorventes para a remoção de chumbo de soluções aquosas, por Miranda *et al.* (2009), os quais obtiveram três produtos a partir da pirólise da casca da laranja doce, por Chen e Chen (2009) que estudaram sorção de naftaleno e 1-naftol em carvão feitos a partir da casca de laranja, e por Zapata *et al.* (2009), que analisaram o perfil termo cinético da casca da laranja em ar atmosférico através da análise termogravimétrica, varredura diferencial de calorimetria e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

5.2 Determinação do Teor de Voláteis e Conteúdo de Umidade

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos, em base úmida, para o teor de água + voláteis (X_{BU}), para o conteúdo de água (WC_{KF}) e para o teor de voláteis (VC_{WB}) do albedo e do flavedo da laranja-pera. O valor do teor de água + voláteis foi obtido pela secagem em estufa, o conteúdo de água pela titulação volumétrica no Karl Fischer e o teor de voláteis foi obtido pela diferença nos valores dos outros dois métodos (Eq. 4.2, p. 26).

Tabela 5. 1. Valores do teor de água + voláteis, teor de água e teor de voláteis do albedo e flavedo da laranja-pera.

Parte da casca	X_{BU} (%)	WC_{KF} (%)	VC_{WB} (%)
Albedo	77,43 ± 0,09	66,52 ± 1,05	10,91 ± 1,13
Flavedo	73,36 ± 0,20	67,33 ± 0,31	6,03 ± 0,33

Analisando a Tabela 5.1, é possível verificar que há diferença nos valores entre as técnicas aplicadas, principalmente para o albedo. Esta diferença é aceitável e esperada visto que a titulação por Karl Fischer identifica apenas o conteúdo de umidade (água) do material, enquanto que a análise em estufa identifica tanto o teor de umidade quanto de voláteis. A diferença entre os valores dessas análises pode vir a fornecer a percentagem do teor de voláteis que o material possui. Desta maneira, verifica-se que o albedo possui em média 10,91% de voláteis em sua composição, e o flavedo possui em média 6,03%. A utilização do titulador Karl Fisher já foi aplicada por outros autores para a determinação do conteúdo de umidade do material. Heinze e Isengard (2001) comprovaram a eficácia do método Karl Fischer ao utilizarem esta análise como referência na determinação da umidade de diferentes tipos de xaropes de açúcar.

Não foram encontrados na literatura resultados que trouxessem valores do conteúdo de umidade, obtido através do método Karl Fischer, referente à casca da laranja úmida, dificultando a comparação com os resultados obtidos neste trabalho. No entanto, a literatura traz resultados do teor de umidade/voláteis da casca de laranja analisados por outros métodos, permitindo uma breve discussão. Braddock e Crandall (1981) obtiveram um valor de 74,1% (base úmida) do teor de umidade/voláteis ao secarem o albedo da laranja Valência em estufa a vácuo, na temperatura de 60 °C durante 16 horas. Lindhout (2007) estudou o processo de secagem em estufa do flavedo de duas espécies de laranja, Navelina e Thomson, na temperatura de 40 °C durante 2 dias e,

obteve teor de umidade/voláteis nos valores de 76,1% e 76,5% (base úmida), para as espécies Navelina e Thomson. Estes resultados obtidos são semelhantes aos encontrados neste trabalho para o teor de umidade/voláteis do flavedo obtidos em estufa (73,36%).

Apesar de estes trabalhos utilizarem espécies de laranjas e métodos de secagem diferentes do estudado neste trabalho, observa-se que os resultados obtidos são semelhantes, e que as diferenças nos valores são aceitáveis e devidas a inúmeros fatores, entre eles, às diferentes condições de secagem estudadas, às diferentes espécies, às condições climáticas e regionais, etc.

5.3 Secagem convectiva em secador de leito fixo

O processo de secagem da casca da laranja-pera foi efetuado em secador de leito fixo, como descrito no item 4.6. Aproximadamente 15 gramas de amostra foram colocadas na bandeja do leito fixo, iniciando o processo de secagem. A Figura 5.3 apresenta fotos do albedo na bandeja antes e após a etapa de secagem, na temperatura de 40 °C e velocidade do ar de secagem de 0,3 m.s⁻¹ (ensaio 3).

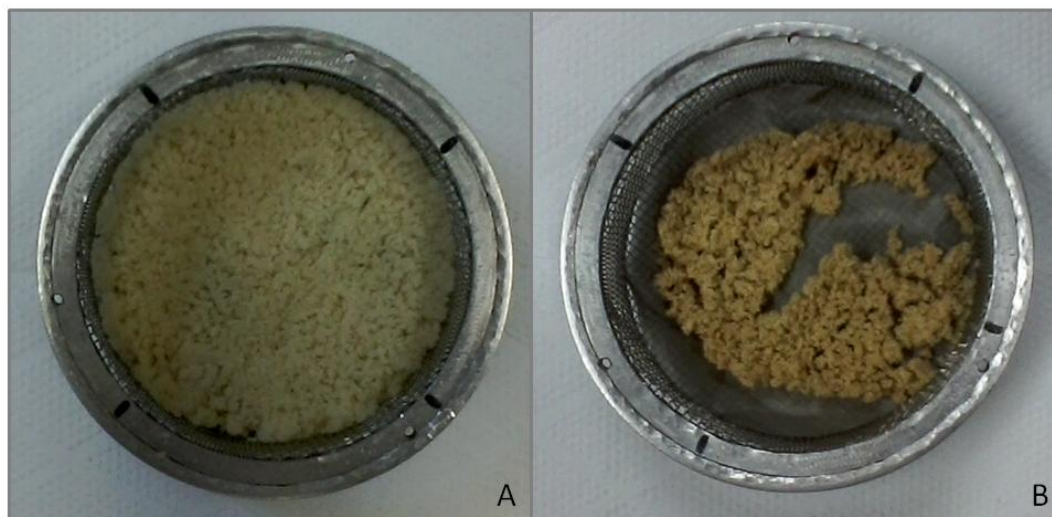


Figura 5. 3. Albedo antes (A) e após (B) o processo de secagem em leito fixo (ensaio 3).

5.3.1 Curvas da cinética e da taxa de secagem

A etapa de secagem da casca da laranja-pera foi realizada com o intuito de avaliar o comportamento do albedo e do flavedo durante este processo.

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram a cinética de secagem do albedo e do flavedo, enquanto as Figuras 5.6 e 5.7 apresentam a taxa de secagem desses materiais, em todas as condições testadas de temperatura (40, 55 e 70 °C) e de velocidade do ar (0,1, 0,2 e 0,3 m.s⁻¹). A curva de cinética é representada pela razão de umidade em função do tempo, e a taxa de secagem está em função da razão da umidade. A reprodutibilidade do processo de secagem, de ambas as amostras, pôde ser observada pelos resultados do ponto central. Observe que não foram determinadas as umidades críticas dos materiais.

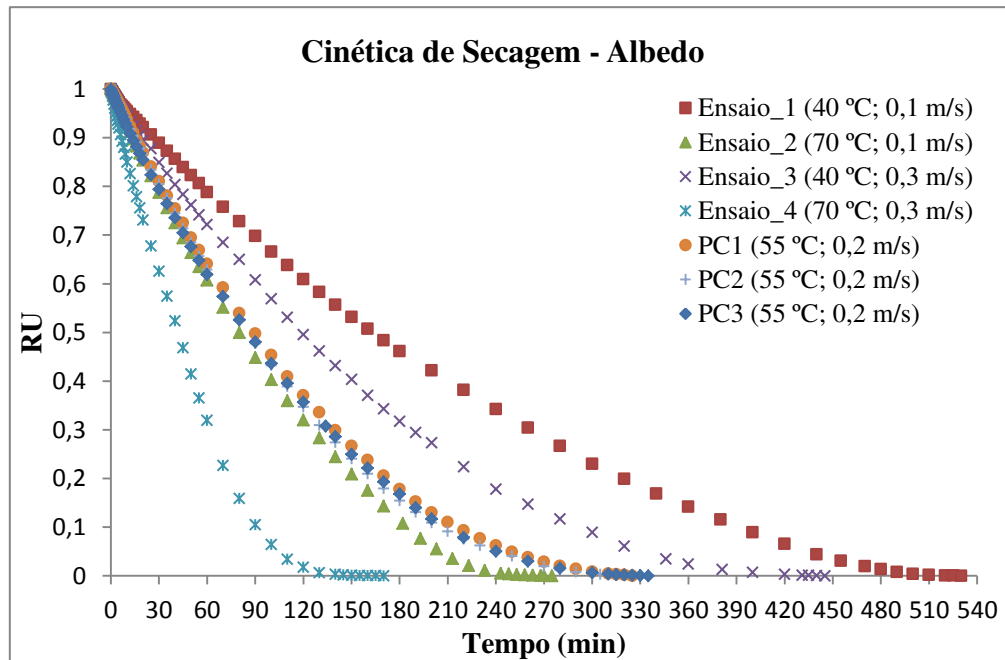


Figura 5. 4. Curva da cinética de secagem do albedo da laranja-pera.

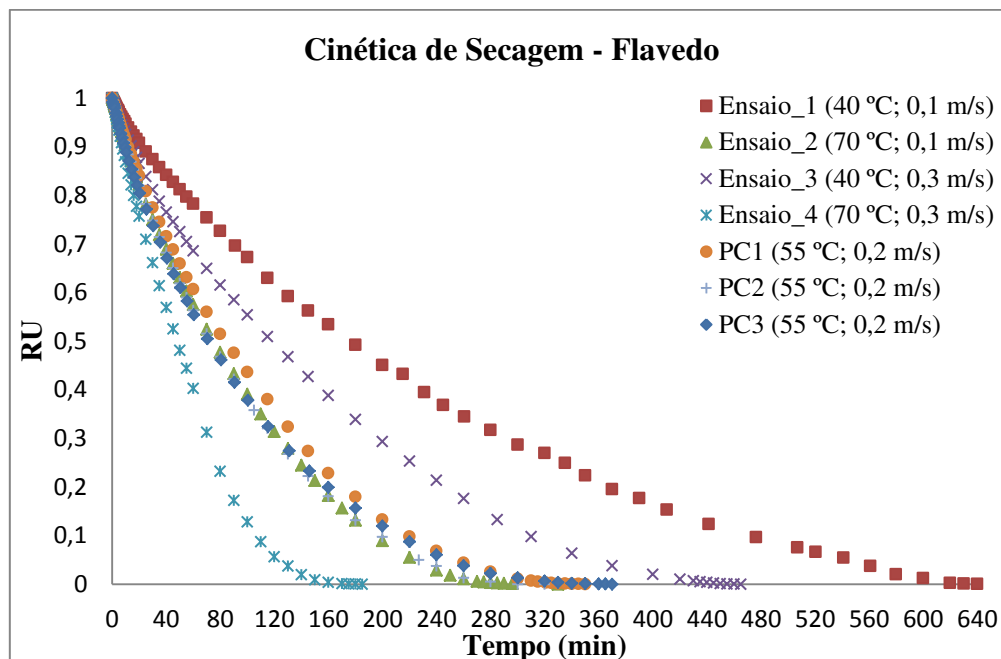


Figura 5. 5. Curva da cinética de secagem do flavedo da laranja-pera.

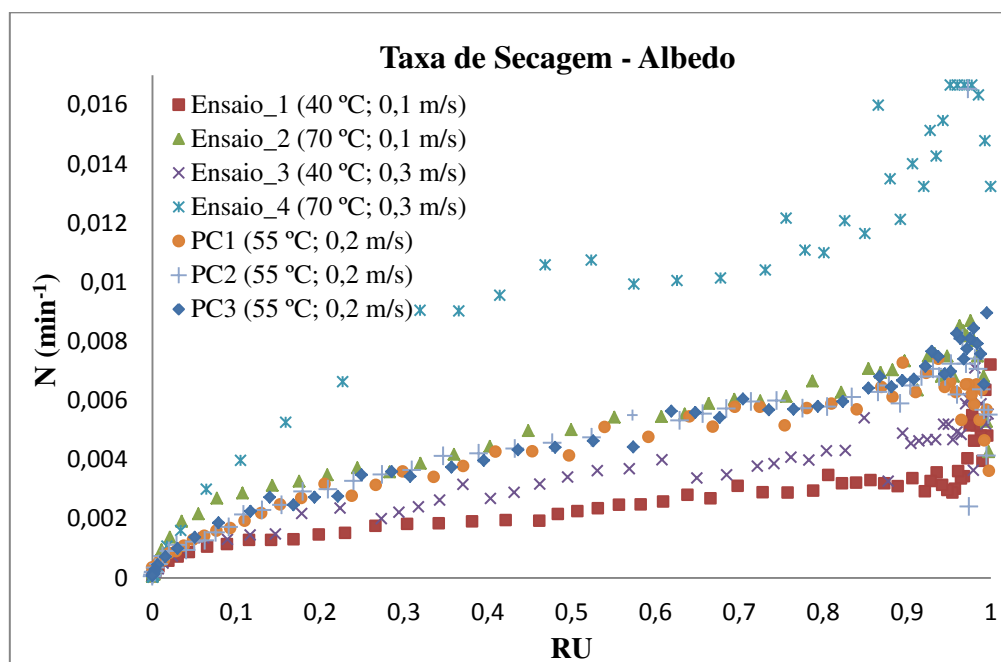


Figura 5. 6. Curva da taxa de secagem do albedo da laranja-pera.

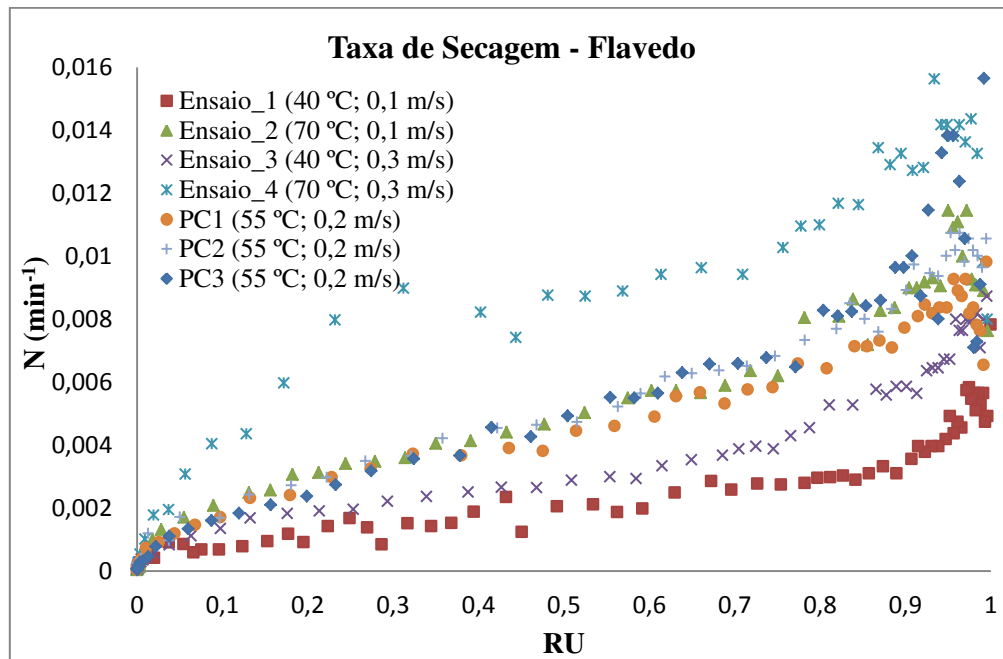


Figura 5. 7. Curva da taxa de secagem do flavedo da laranja-pera.

Pelas curvas da cinética de secagem (Figuras 5.4 e 5.5) nota-se que apesar do albedo e do flavedo apresentarem perfis semelhantes, o tempo de secagem do albedo foi menor do que o do flavedo em todas as condições estudadas. Esse comportamento pode ser explicado pelas diferentes estruturas de cada material. Enquanto o albedo é mais esponjoso e poroso, o flavedo apresenta maior rigidez em sua composição, dificultando a eliminação da água e prolongando o tempo de secagem. Verifica-se também que o menor tempo de secagem (170 minutos para o albedo e 185 minutos para o flavedo) foi obtido na maior temperatura (70 °C) e na maior velocidade (0,3 m.s⁻¹), resultado este já esperado. O maior tempo de secagem do flavedo deve-se ao fato de que, provavelmente, sua água interna esteja mais fortemente ligada em relação à água presente no albedo.

Apesar de existir influência do aumento da velocidade do ar no tempo de secagem, constata-se que o aumento na temperatura possui maior influência sobre esta variável operacional, nas faixas estudadas, provavelmente devido à reduzida geometria do material. Por exemplo, nas curvas de secagem do albedo, a mudança de temperatura do ensaio 3 (40 °C e 0,3 m.s⁻¹) para o 4 (70 °C e 0,3 m.s⁻¹) fornece uma redução de aproximadamente 62% (de 445 para 170 minutos) do tempo de secagem, enquanto que a mudança de velocidade do ar do ensaio 2 (70 °C e 0,1 m.s⁻¹) para o 4 (70 °C e 0,3 m.s⁻¹) fornece uma redução de aproximadamente 40% (de

275 para 170 minutos) do tempo de secagem. Esse comportamento repete-se nos outros ensaios deste material e também para o flavedo, indicando que o efeito da temperatura é proeminente na secagem. Contudo, o efeito da velocidade não pode ser desprezado, visto que ao ter seu valor aumentado, a curvatura da curva é acentuada, portanto, quanto maior a velocidade, mais rápida será a secagem.

Analisando as curvas da taxa de secagem (Figuras 5.6 e 5.7), é possível verificar que ambos, albedo e flavedo, apresentaram três períodos distintos. Primeiro, o período inicial de adaptação do material, o qual, neste caso, é o período de aquecimento do material até a temperatura do agente de secagem. Segundo, um pequeno período constante, referente à evaporação da umidade superficial do material. E por último, um longo período decrescente, dividido em duas partes (melhor visualizado no ensaio 4). A primeira delas é relativa à umidade interna do material facilmente removida, onde a taxa decresce lentamente até um patamar com um valor praticamente constante, e a segunda parte é relativa à umidade interna que apresenta barreiras em sua remoção. Entretanto, o aquecimento do material aumenta a solubilidade de algumas substâncias pécnicas das amostras, podendo provocar a quebra da ligação ou a ruptura celular (Díaz *et al.*, 2003). Neste sentido, com o material menos estruturado, este apresenta menor resistência ao transporte da água, iniciando então a segunda parte do período decrescente da secagem.

Nota-se também pelas Figuras 5.6 e 5.7 que a curva da taxa apresenta forma sigmoideal e, com uma temperatura maior, a taxa inicial de secagem é muito maior, como pode ser visto pelo ensaio 4. Contudo, ao longo da secagem, a umidade do material vai diminuindo, inibindo o efeito da temperatura na taxa de secagem em um baixo teor de umidade. As umidades finais obtidas, apresentadas na Tabela 5.2, tanto do albedo quanto do flavedo, foram inferior a 25%, padrão aceitável de umidade para frutas desidratadas (Brasil, 2005), indicando que o processo de secagem escolhido neste estudo foi eficiente para estes materiais, nas condições operacionais estudadas. Verifica-se que os valores das umidades finais de todos os ensaios do albedo são maiores que os do flavedo, indicando que, possivelmente, o albedo possui mais umidade ligada em sua estrutura.

Tabela 5. 2. Umidades finais obtidas na secagem convectiva para o albedo e o flavedo.

Ensaio	Umidade final (% b.u)						
	1 (40 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	2 (70 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	3 (40 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	4 (70 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	PC1*	PC2*	PC3*
Albedo	10,85	9,03	14,11	7,37	8,42	7,86	8,36
Flavedo	1,59	2,37	8,40	1,59	4,68	4,37	3,20

*Ponto Central (PC) (55 °C; 0,2 m.s⁻¹)

5.3.2 Ajuste das curvas da cinética de secagem

Os dados obtidos nas curvas de secagem do albedo e do flavedo foram submetidos a ajustes com os modelos de Midilli, Page e Henderson e Pabis, apresentados na Tabela 3.2 (item 3.3.2.1). O grau de ajuste dos modelos foi analisado considerando o valor da função objetivo, escolhida neste estudo como sendo a soma dos quadrados dos resíduos (SQR), Eq. 4.11 (p. 31).

As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os valores dos parâmetros do modelo de Midilli, bem como os valores da soma dos quadrados dos resíduos no ajuste, para cada ensaio de secagem do albedo e do flavedo, respectivamente. O modelo de Midilli foi escolhido para representar os dados cinéticos, visto que, dentre os modelos estudados, foi o que melhor representou os dados experimentais. Os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos de Page e de Henderson e Pabis, encontram-se no Apêndice A.

Tabela 5. 3. Parâmetros dos modelos de Midilli para a secagem do albedo.

Ensaio	Parâmetros do modelo de Midilli para o albedo				Função Objetivo (SQR)**
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> (min ⁻¹)	<i>n</i>	
1 (40 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	0,9899	-0,0002	0,0024	1,0850	0,0024
2 (70 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	0,9909	-0,0003	0,0039	1,1684	0,0061
3(40 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	0,9876	-0,0001	0,0026	1,1558	0,0041
4 (70 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	0,9719	-0,0002	0,0054	1,3027	0,0117
PC1* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	0,9938	-0,0002	0,0036	1,1638	0,0027
PC2* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	0,9896	-0,0001	0,0033	1,1988	0,0031
PC3* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	0,9873	-0,0002	0,0042	1,1399	0,0044

*Ponto Central (PC) **Função objetivo foi calculada pela soma dos quadrados dos resíduos dos ajustes.

Tabela 5. 4. Parâmetros dos modelos de Midilli para a secagem do flavedo.

Ensaio	Parâmetros do modelo de Midilli para o flavedo				Função Objetivo (SQR) **
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> (min ⁻¹)	<i>n</i>	
1 (40 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	0,9929	-0,0002	0,0044	0,9591	0,0015
2 (70 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	0,9920	-0,0002	0,0076	1,0384	0,0054
3 (40 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	0,9928	-0,0002	0,0057	0,9441	0,0049
4 (70 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	0,9811	-0,0002	0,0073	1,2426	0,0104
PC1 * (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	0,9925	-0,0002	0,0066	1,0463	0,0036
PC2 * (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	0,9928	-0,0002	0,0084	1,0210	0,0024
PC3 * (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	0,9923	-0,0001	0,0098	0,9930	0,0025

*Ponto Central (PC) ** Função objetivo foi calculada pela soma dos quadrados dos resíduos dos ajustes.

Analisando as Tabelas 5.3 e 5.4, verifica-se que o modelo de Midilli ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, sendo que proporcionou baixos valores da função objetivo (SQR) para todos os ensaios realizados, nas condições operacionais estudadas. De acordo com Vieira (2006), o parâmetro *k* está relacionado com a resistência interna à secagem, enquanto que o parâmetro *n* reflete os efeitos das condições externas durante a secagem. A secagem do albedo seguiu o seguinte padrão: o aumento nos valores da temperatura e da velocidade aumentaram o valor dos parâmetros *k* e *n*. Contudo esta relação não foi observada na secagem do flavedo, a qual apresentou dados aleatórios dos parâmetros ao serem elevados os valores da temperatura e da velocidade do ar de secagem.

As Figuras 5.8 e 5.9 representam o ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC1), do albedo e do flavedo da laranja-pera, expondo que o melhor ajuste foi obtido através da aplicação do modelo de Midilli. Os ajustes dos dados cinéticos para os outros ensaios encontram-se no Apêndice B.

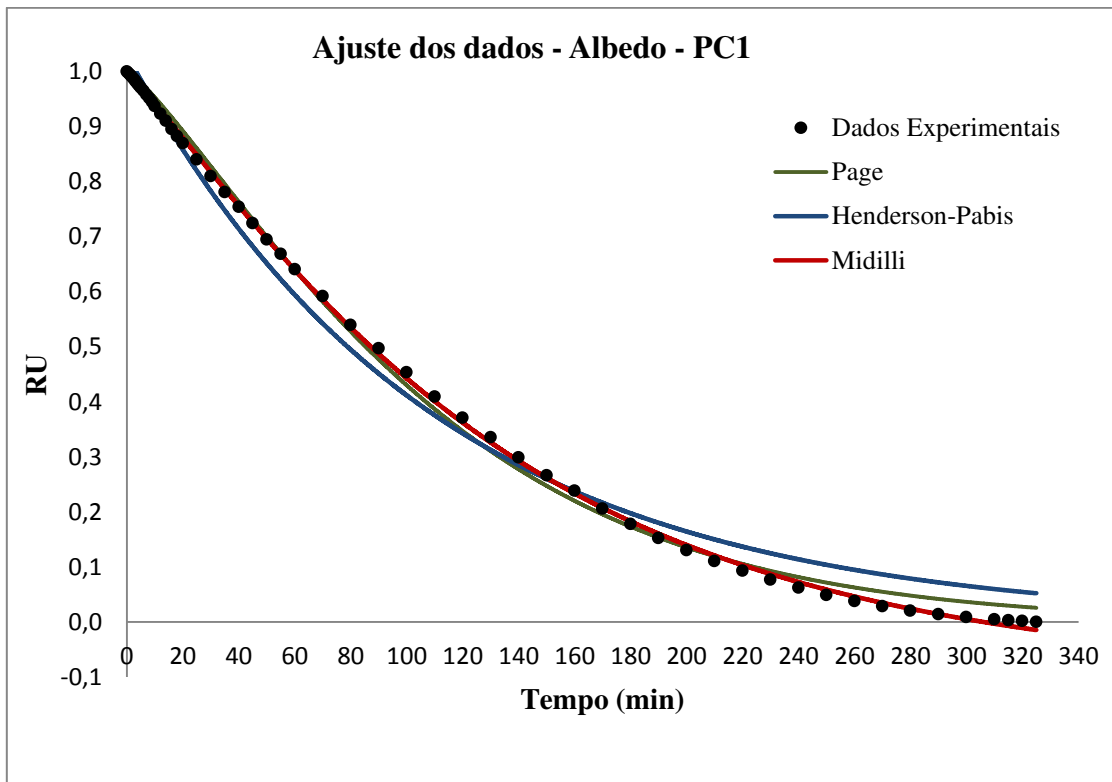


Figura 5. 8. Ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC1) do albedo.

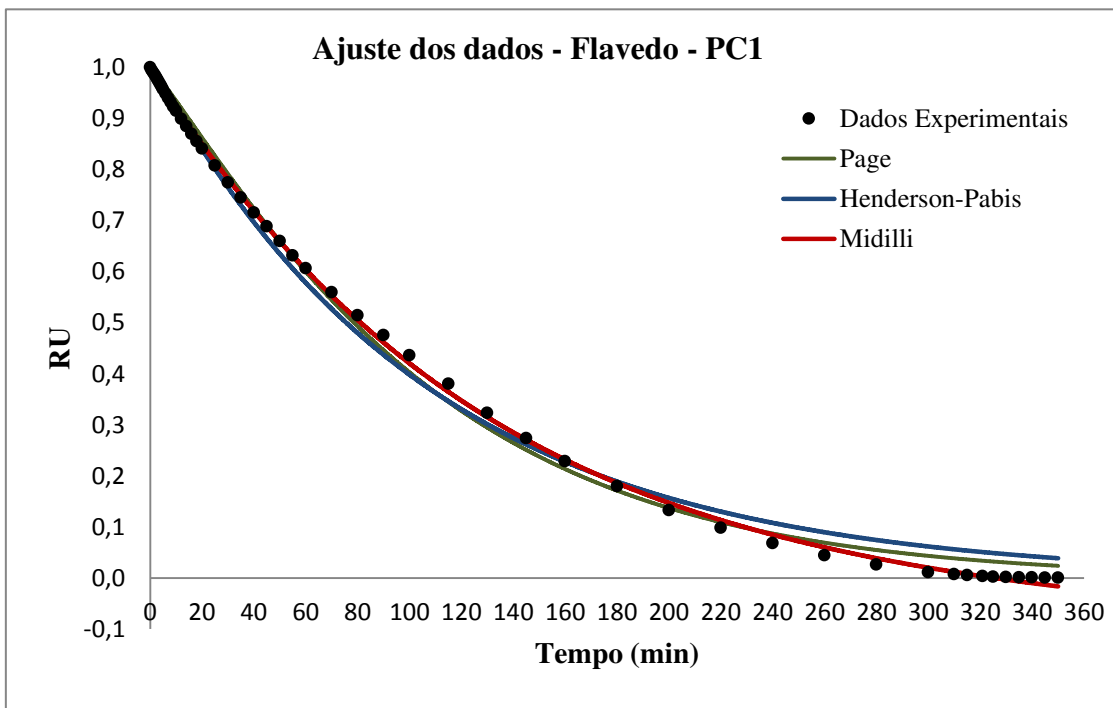


Figura 5. 9. Ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC1) do flavedo.

Analisando as Figuras 5.8 e 5.9, observa-se que o modelo que apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais foi o de Midilli, entretanto, este não ajustou satisfatoriamente os pontos iniciais e, principalmente os pontos finais da cinética de secagem. Este comportamento pode ser explicado, visto que os modelos semi-teóricos representam melhor os dados do período decrescente da cinética.

Ao realizar o gráfico dos valores de RU preditos pelo modelo *versus* os observados experimentalmente, é possível perceber com mais clareza que o modelo de Midilli não se ajustou bem aos dados iniciais e finais, conforme mostra a Figura 5.10, construída utilizando os dados da secagem do albedo (PC1). Contudo foram realizados testes de ajuste com apenas os dados do período decrescente, e não houve diferença significativa no valor da função objetivo, provavelmente pelo fato de o período constante ser insignificante frente o período decrescente de secagem. Deste modo, optou-se trabalhar com o modelo que ajustasse todos os dados experimentais, e conclui-se que o modelo de Midilli pode ser utilizado para representar os dados da cinética de secagem do albedo e do flavedo da laranja-pera, nas condições operacionais estudadas.

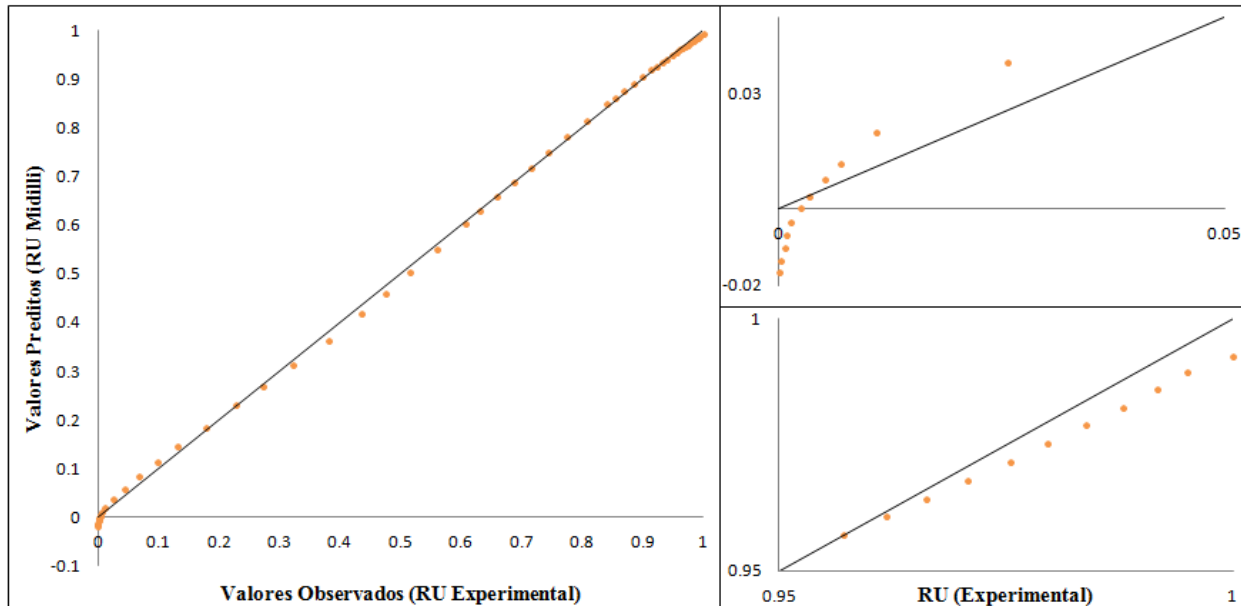


Figura 5. 10. Gráfico dos valores de RU preditos pelo modelo de Midilli *versus* os observados, para a secagem do albedo (ensaio PC1).

5.4 Extração da Pectina

A etapa de extração da pectina foi realizada de acordo com a metodologia descrita no item 4.8. A Figura 5.11 apresenta a pectina extraída antes e após a etapa de desidratação em estufa a 50 °C. A matéria-prima utilizada para a extração da pectina, apresentada nesta figura, foi obtida pelo ensaio 4 (70 °C e 0,3 m.s⁻¹) do processo de secagem convectiva do albedo.

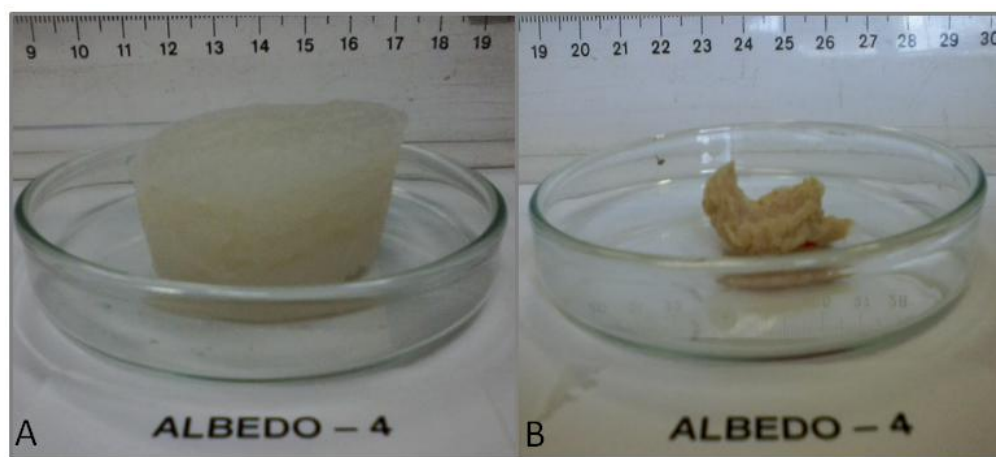


Figura 5. 11. Pectina extraída úmida (a) e desidratada (b).

A coloração da pectina é importante, uma vez que afeta a aparência do gel produzido por meio desta. Quanto mais clara a cor da pectina, menor será o seu efeito na aparência do, e este produto será preferido frente aos que possuem coloração mais escura (Shaha, Punichelvana e Afandi, 2013). Observando a cor da pectina obtida pelo albedo, nota-se que esta possui coloração branda. Portanto, os alimentos que apresentarem gel derivado desta, seriam bem aceitos comercialmente.

5.4.1. Rendimento da extração

A Tabela 5.5 apresenta os valores dos rendimentos obtidos na extração ácida (pH *ca.* 2,5) da pectina provinda do albedo (Pectina-A) e do flavedo (Pectina-F). O rendimento da extração foi calculado utilizando a Eq. 4.12 (p. 33) e, expresso em gramas de pectina seca por gramas de matéria-prima seca (albedo ou flavedo provindos da secagem convectiva).

Tabela 5. 5. Rendimento da extração das pectinas obtidas do albedo e do flavedo

Ensaio	Rendimento (% $\text{g}_{\text{pectina_seca}}/\text{g}_{\text{amostra_seca}}$)	
	Pectina-A	Pectina-F
1 (40 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	31,73	29,35
2 (70 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	38,21	28,27
3(40 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	32,94	26,74
4 (70 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	29,79	25,23
PC1* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	33,64	20,28
PC2* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	36,25	28,45
PC3* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	32,64	24,07

*Ponto Central (PC)

Os rendimentos obtidos da extração da Pectina-A variaram entre 29,79 e 38,21%, enquanto que da Pectina-F variaram entre 20,28 e 29,35%. Pela Tabela 5.3, observa-se que o menor rendimento obtido pela Pectina-A (29,79%) possui valor mais elevado do que o maior rendimento obtido pela Pectina-F (29,35%). Outros autores obtiveram comportamento semelhante ao extraírem pectina destas duas partes da laranja. Chaidedgumjorn *et al.* (2009) estudaram a extração ácida (ácido clorídrico) da pectina do albedo e do flavedo da laranja-natal (*Citrus máxima*) e, obtiveram como média, de três diferentes variedades desta laranja, o rendimento de 11,26% para a pectina extraída do albedo e de 8,51% para a pectina extraída do flavedo (rendimento expresso em gramas de pectina seca por gramas de amostra seca). Liu, Shi e Langrish (2006), ao realizarem a extração aquosa assistida por micro-ondas, obtiveram os rendimentos de 1,6 e 0,6% ($\text{g}_{\text{pectina_seca}}/\text{g}_{\text{matéria-prima_seca}}$), respectivos para a pectina extraída do albedo e do flavedo da laranja-navelina. Estes resultados de maior rendimento obtido através da extração do albedo devem-se ao fato de que este material possui maior quantidade de substâncias pécnicas, em sua composição, quando comparado ao flavedo.

O melhor rendimento da Pectina-A (38,21%) foi obtido pela extração do albedo obtido do ensaio 2 (70 °C e 0,1 m.s⁻¹) do processo de secagem convectiva, enquanto que o melhor rendimento da Pectina-F (29,35%) foi encontrado pela extração do flavedo provindo do ensaio 1 (40 °C e 0,1 m.s⁻¹) da secagem. Não foi verificada influência direta das variáveis operacionais de secagem no rendimento da extração. Contudo, de uma maneira geral, os valores dos rendimentos obtidos estão em equivalência ou acima dos encontrados em outros estudos. Elnawawi e Shehata

(1987), em seu estudo sobre a otimização das variáveis operacionais sobre o rendimento da extração da pectina, obtida a partir da casca de laranja, obtiveram como melhor resultado, o valor de 30,7% ($\text{g}_{\text{pectina_seca}}/\text{g}_{\text{matéria-prima_seca}}$). Kurita, Fujiwara e Yamazaki (2008) ao realizarem a caracterização da pectina extraída da casca de tangerina (*Citrus unshiu* e *Citrus nobilis*), utilizando ácido cítrico como agente de extração, obtiveram rendimento de 7,4%. Srivastava e Malviya (2011) realizaram a extração ácida (ácido cítrico) da pectina, utilizando resíduos sólidos da laranja, para posterior uso como excipiente farmacêutico, e obtiveram 18,69% ($\text{g}_{\text{pectina_seca}}/\text{g}_{\text{matéria-prima_seca}}$) de rendimento. De maneira geral, os resultados destes estudos comparativos, apresentaram valores de rendimento inferiores aos encontrados neste trabalho, seja para a Pectina-A ou para a Pectina-F (com exceção do trabalho apresentado por Elnawawi e Shehata (1987)). Portanto, nas condições aqui estudadas, foram obtidos valores significantes de rendimento da extração ácida da pectina, principalmente para a pectina extraída do albedo da laranja-pera.

A contribuição que esta etapa do estudo traz é importante. A utilização da mistura de água e ácido cítrico, como agente extrator, torna o processo de extração da pectina interessante, isto porque, além de o ácido cítrico de ser um ácido fraco e derivado da própria fruta, sua aplicação no processo diminui os impactos ambientais que são gerados pelas indústrias processadoras de pectina ao utilizarem solventes fortes (mistura entre água, hexano, ácido clorídrico, metanol ou dióxido de carbono) como agente extrator.

Após a etapa de extração foram realizadas as análises de caracterização e qualidade da Pectina-A e da Pectina-F.

5.5 Caracterizações da Pectina Extraída

Com o intuito de avaliar as características das pectinas, extraídas do albedo e do flavedo da laranja-pera, foram realizadas as análises de determinação do grau de esterificação utilizando análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e determinação do peso molecular pela técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). Também foram realizadas avaliações da qualidade da Pectina-A e da Pectina-F através da determinação do teor de ácido galacturônico.

5.5.1 Grau de esterificação por espectros de FTIR

A análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é um excelente método para análises estrutural e quantitativa da pectina, principalmente para a determinação do grau de esterificação, um importante fator de sua caracterização. As Tabelas 5.5 e 5.7 apresentam os valores do grau de esterificação, da Pectina-A e da Pectina-F. Por meio da utilização do *software* Origin 8.0, foi possível determinar o valor das áreas dos picos, correspondentes aos grupos carboxílicos livres e esterificados, presentes nos espectros das pectinas. Os valores do grau de esterificação foram determinados aplicando a Eq. 4.13 (p. 34).

Tabela 5. 6. Valores do grau de esterificação obtidos por FTIR para a Pectina-A.

Amostra	Área sob a curva do pico esterificado	Área sob a curva do pico não esterificado	Grau de esterificação (%)
1 (40 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	4,509	1,857	70,830
2 (70 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	3,809	1,616	70,207
3(40 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	4,548	1,856	71,020
4 (70 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	1,717	1,096	61,029
PC1* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	2,415	1,162	67,509
PC2* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	8,478	2,476	77,395
PC3* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	5,692	2,214	71,996

*Ponto Central (PC)

Tabela 5. 7. Valores do grau de esterificação obtidos por FTIR para a Pectina-F.

Amostra	Área sob a curva do pico esterificado	Área sob a curva do pico não esterificado	Grau de esterificação (%)
1 (40 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	1,936	1,347	58,982
2 (70 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	6,171	2,580	70,519
3(40 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	3,208	2,018	61,383
4 (70 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	5,573	2,388	70,007
PC1* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	8,684	2,570	77,166
PC2* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	7,976	2,514	76,030
PC3* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	2,370	1,658	58,840

*Ponto Central (PC)

Avaliando as Tabelas 5.6 e 5.7, observa-se que em ambas as amostras de pectina, o maior valor do grau de esterificação foi obtido em um dos pontos centrais, que corresponde ao valor de temperatura de 55 °C e de velocidade do ar de secagem de 0,20 m.s⁻¹.

Analisando os valores do grau de esterificação da Pectina-A e Pectina-F, verifica-se que há homogeneidade entre as pectinas encontradas, visto que independente da fonte, as amostras são classificadas como sendo de alto teor de esterificação (ATM), pois todos os valores obtidos do grau de esterificação estão acima de 50%. Resultados similares ao grau de esterificação do albedo e do flavedo foram encontrados na literatura, a qual trás diferentes tratamentos do albedo, do flavedo e da casca da laranja ou de outro citros para a obtenção da pectina. Entre eles encontram-se os trabalhos de Fishman *et al.* (2003), que extraiu pectina do albedo da laranja Valência por injeção de vapor sob pressão, o de Chaidedgumjorn *et al.* (Chaidedgumjorn *et al.*, 2009) Em todos estes estudos o valor do grau de esterificação da pectina esteve acima de 50%, caracterizando-as como ATM.

Apesar de Constenla, Ponce e Lozano (2002) afirmarem que o grau de esterificação é afetado principalmente pelas condições de secagem da matéria prima, pelas Tabelas 5.6 e 5.7, é possível verificar que, as variáveis operacionais de secagem não influenciaram nesta característica das pectinas, já que todas estão acima dos 50%. Isto pode ser explicado visto que entre a etapa de secagem e a análise do grau de esterificação há vários outros processos envolvidos, os quais podem ter ocultado a influência das variáveis operacionais da secagem.

Na literatura, foram encontrados trabalhos que apresentaram o comportamento do grau de esterificação similar ao reportado aqui, nos quais os valores desta característica não foram influenciados nem pela variação das temperaturas nem pelos métodos de secagem. Monsoor (2005), ao estudar o efeito de três diferentes métodos de secagem nas propriedades da pectina extraída da casca de soja, verificou que o método de secagem não apresentou influência estatística no valor do grau de esterificação, que foi de 19,35, 18,84 e 20,23% para a secagem a vácuo, liofilização e *spray dryer* respectivamente, caracterizando as pectinas como sendo de baixo teor de esterificação (BTM). Monsoor (2005) utilizou 90 °C e 60 minutos para a extração com ácido clorídrico em leito fixo e determinou o grau de esterificação pela técnica de FTIR. Constenla, Ponce e Lozano (2002), estudaram o efeito da temperatura de secagem em secador rotativo nas características da pectina extraída do bagaço da maçã e encontraram os valores de 72,8, 73,9, 79,6 e 79,3% (ATM) para o grau de esterificação nas seguintes temperaturas de

secagem 60, 70, 80 e 105 °C. Constenla, Ponce e Lozano (2002), utilizaram 80 °C, pH 2,5 e 60 minutos para a extração com ácido nítrico e método titulométrico para a determinação do grau de esterificação. Nota-se que nem a secagem realizada a 105 °C, temperatura maior à da extração, influenciou no grau de esterificação, tornando-se mais um indício de que os processos subsequentes à secagem mascararam a influência desta.

Uma vez que a aplicação do FTIR permite a determinação do grau de esterificação da pectina de maneira mais rápida que o método titulométrico, esta técnica vem sendo amplamente aplicada na caracterização de pectinas. Pourbafrani *et al.* (2010) determinaram o grau de esterificação por FTIR de pectina recuperada através da hidrólise ácida de resíduos cítricos e encontraram o valor de 63,7% para o grau de esterificação, caracterizando esta pectina como sendo ATM. Gnanasambandam e Proctor (2000) compararam o valor do grau de esterificação obtido pelas áreas do FTIR com o método titulométrico de pectinas cítricas comerciais e encontraram diferenças insignificantes nos valores, menores de 2,5%, em média. Sinitsya *et al.* (2000) aplicaram a técnica das áreas do FTIR e encontraram o valor de 72% para uma pectina cítrica comercial, que apresentava especificação de 73% no valor do grau de esterificação. De uma maneira geral, estes trabalhos comparativos aumentam a confiabilidade no método de determinação do grau de esterificação por FTIR, já que comprovaram a eficiência da técnica.

As representações gráficas dos espectros obtidos para a Pectina-A e Pectina-F são apresentadas nas Figuras 5.12 e 5.13, as quais mostram os espectros do FTIR normalizados. A normalização da linha base foi realizada para representar a diferença entre as bandas dos ácidos carboxílicos esterificados dos não esterificados.

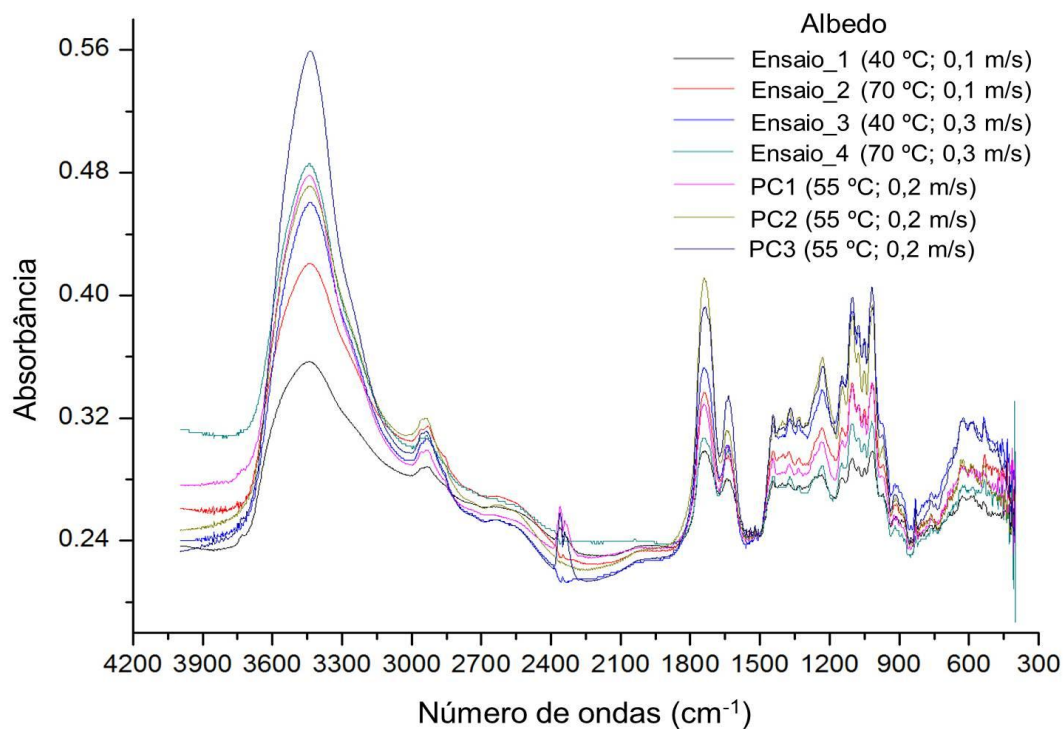


Figura 5.12. Espectros normalizados das pectinas obtidas do albedo da laranja-pera.

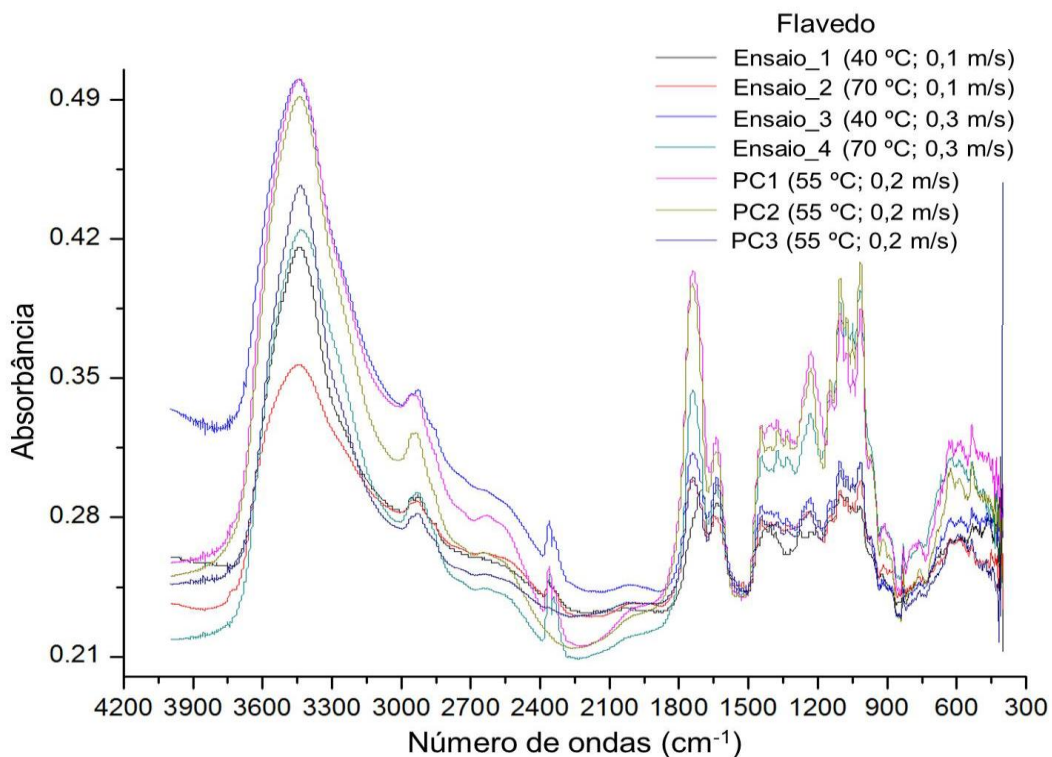


Figura 5.13. Espectros normalizados das pectinas obtidas do flavedo da laranja-pera.

Analisando as Figuras 5.12 e 5.13, observa-se que os espectros da Pectina-A e da Pectina-F são semelhantes entre si, em suas principais bandas (900-1900 cm^{-1}). Esta semelhança implica em composições iguais para as amostras estudadas. Portanto, a diferença entre as amostras de pectina é somente a intensidade da absorbância, que está relacionada diretamente com a quantidade de amostra utilizada para a formação da pastilha de KBr, utilizada na leitura dos espectros. De acordo com Gnanasambandam e Proctor (2000), uma pequena diferença na estrutura e na composição de uma molécula pode resultar em mudanças significativas na intensidade dos picos de absorção no FTIR. Desta maneira, é esperado que amostras de mesma fonte/origem possuam menores variações espectrais, como é o caso aqui apresentado.

Pelos espectros apresentados, verifica-se que os perfis de cada Pectina-A, na região de *fingerprint*, são semelhantes entre si, assim como os perfis de cada Pectina-F. Esta característica, em particular, permite utilizar a técnica do FTIR como controle de qualidade destes polissacarídeos (Gnanasambandam e Proctor, 2000; Monsoor, Kalapathy e Proctor, 2001a; Fertoni *et al.*, 2006; Ismail *et al.*, 2012). Portanto, é possível afirmar que as pectinas obtidas neste estudo possuem qualidades semelhantes umas das outras.

Avaliando simultaneamente as Tabelas 5.6 e 5.7 com as Figuras 5.12 e 5.13, verifica-se que o aumento no valor do grau de esterificação aumenta a intensidade e o valor da área da banda dos grupos carboxilas esterificados, o que contribui para a determinação da classificação da pectina em alto ou baixo teor de esterificação. Se a banda esterificada for maior (em valor e intensidade) que a não esterificada, tem-se uma pectina ATM, caso contrário, tem-se uma pectina BTM.

Para análise mais detalhada das principais bandas características da pectina cítrica, representações gráficas individuais dos espectros da Pectina-A, que apresentou maior grau de esterificação (PC2 - 77%), e da Pectina-F, que apresentou menor grau de esterificação (Amostra 1 - 58%) são expostas pela Figura 5.14.

Por meio de análises dos espectros de FTIR foi possível identificar os principais grupos funcionais, da pectina extraída do albedo e do flavedo, que apresentaram absorção no infravermelho na faixa de número de ondas entre 400-4000 cm^{-1} .

A análise dos espectros da pectina do albedo e do flavedo será descrita simultaneamente, visto que a principal diferença entre eles está relacionada à intensidade de cada banda e não à sua característica.

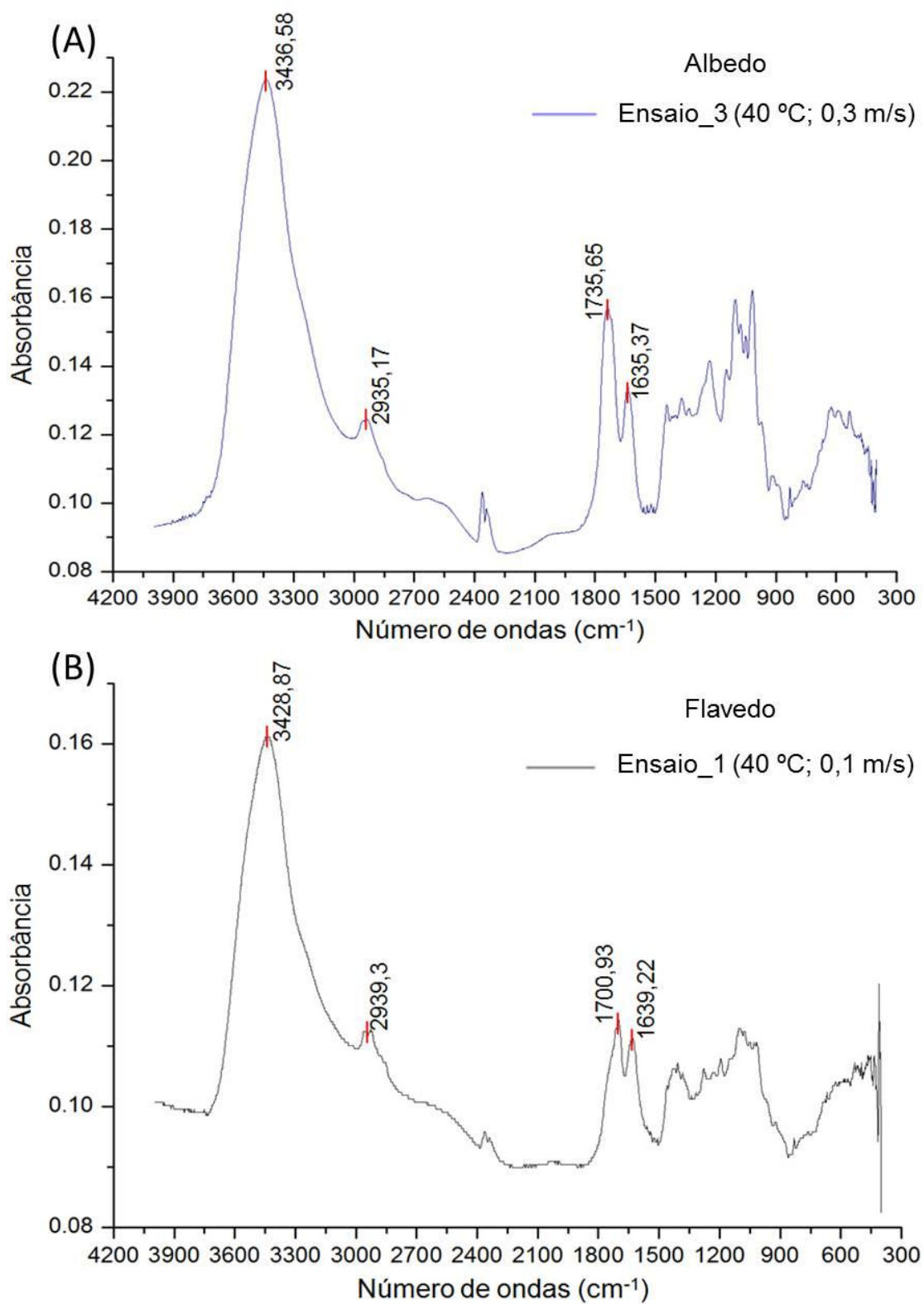


Figura 5. 14. Espectro de FTIR para o albedo com maior grau de esterificação (A) e para o flavedo com menor grau de esterificação (B).

Entre as bandas de absorção comuns a ambos os espectros destacam-se as seguintes: bandas na região de 3436 cm^{-1} (Pectina-A) e 3428 cm^{-1} (Pectina-F), que correspondem ao estiramento do OH, devido à umidade adsorvida nas amostras de pectina; bandas na região de 2935 cm^{-1} (Pectina-A) e 2939 cm^{-1} (Pectina-F), atribuídas ao estiramento do CH do grupo CH_3 presente na molécula de pectina; e as duas principais bandas encontradas na pectina, que são utilizadas para a determinação do grau de esterificação. As bandas na região de 1740 cm^{-1} (Pectina-A) e 1700 cm^{-1} (Pectina-F), que é característica da deformação axial do grupo carbonila, $\text{C}=\text{O}$, do éster de metila, ou seja, dos grupos carboxílicos esterificados por metanol, COOCH_3 , e as bandas na região de 1635 cm^{-1} (Pectina-A) e 1639 cm^{-1} (Pectina-F) a qual representa a deformação axial dos íons carboxilato, COO^- , da carboxila livre, ou seja, dos grupos carboxílicos não esterificados. Os íons carboxilatos apresentam uma banda de deformação axial muito fraca em torno de 1400 cm^{-1} , de difícil quantificação, o que torna possível pequenas alterações no valor real do grau de esterificação, calculado a partir dos valores das áreas das bandas identificadas no FTIR (Gnanasambandam e Proctor, 2000; Silverstein e Webster, 2000; Monsoor, Kalapathy e Proctor, 2001a; Skoog, Holler e Nieman, 2002).

Outras bandas, não representadas numericamente na Figura 5.14, mas identificadas nos espectros das pectinas são descritas a seguir.

As bandas localizadas na região de $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas aos açúcares neutros presentes na molécula de pectina. As bandas entre $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ compreendem as ligações de éter (C-O-C) e entre carbonos (C-C) no anel aromático do ácido galacturônico da molécula de pectina. As bandas de absorção na faixa de $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ são específicas para cada pectina e coletivamente são referidos como a região “*fingerprint* das pectinas”, consideradas como uma região de complexa interpretação, mas utilizadas para determinação do controle de qualidade destes polissacarídeos, como já mencionado.

A determinação do grau de esterificação por transformada de Fourier foi importante, não só para a determinação desta característica, mas também para a verificação de que obteve-se uma pectina de qualidade muito semelhante à pectina encontrada em outros trabalhos e à pectina comercial. E esta pectina, encontrada neste estudo foi obtida utilizando-se um processo muito mais simples, desde a secagem do material, realizado em leito fixo até a extração, realizada em batelada e com a utilização de um ácido fraco e derivado da própria fruta.

5.5.2 Porcentagem de Ácido Galacturônico

A determinação do ácido galacturônico é importante, visto que sua presença nos alimentos pode afetar as características químicas e sensoriais, tais como o pH, acidez total, estabilidade microbiana, a doçura. Além disto, o ácido galacturônico determina a qualidade da pectina (Chinnici *et al.*, 2005). Desta maneira, a qualidade da Pectina-A e da Pectina-F foi determinada. Os valores dos teores de ácido galacturônico são apresentados pela Tabela 5.8.

Tabela 5. 8. Teor de ácido galacturônico para a Pectina-A e Pectina-F.

Ensaio	Teor de Ácido Galacturônico (%) **	
	Pectina-A	Pectina-F
1 (40 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	77,792 ^{b,c}	81,554 ^c
2 (70 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	84,947 ^{a,b}	89,078 ^{a,b}
3(40 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	80,761 ^{a,b,c}	89,261 ^{a,b}
4 (70 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	93,636 ^a	93,291 ^a
PC1* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	73,767 ^{b,c}	87,649 ^{a,b}
PC2* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	69,391 ^c	89,161 ^{b,c}
PC3* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	68,521 ^c	86,747 ^{b,c}

*Ponto Central (PC), ** Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Segundo a FAO (Food and Agriculture Organization) (2009) para a pectina ser considerada de alta qualidade, esta deve possuir valor do teor de ácido galacturônico acima de 65%. Neste estudo, todas as pectinas obtidas, mesmo de origens diferentes, estão acima deste liminar, como pode ser observado pela Tabela 5.8 e pela Figura 5.15.

Observa-se, pela tabela e pela figura expostas, que os maiores valores de ácido galacturônico foram obtidos para o ensaio 4 (70°C e 0,3 m.s⁻¹), tanto para a Pectina-A quanto para a Pectina-F. Apesar de o albedo possuir maior quantidade de pectina, como pôde ser observado pelo rendimento da extração, a qualidade da pectina obtida do flavedo da laranja-pera é mais alta, visto que os valores do teor de ácido galacturônico são maiores. No entanto, de acordo com a FAO todas as pectinas aqui obtidas são de alta qualidade.

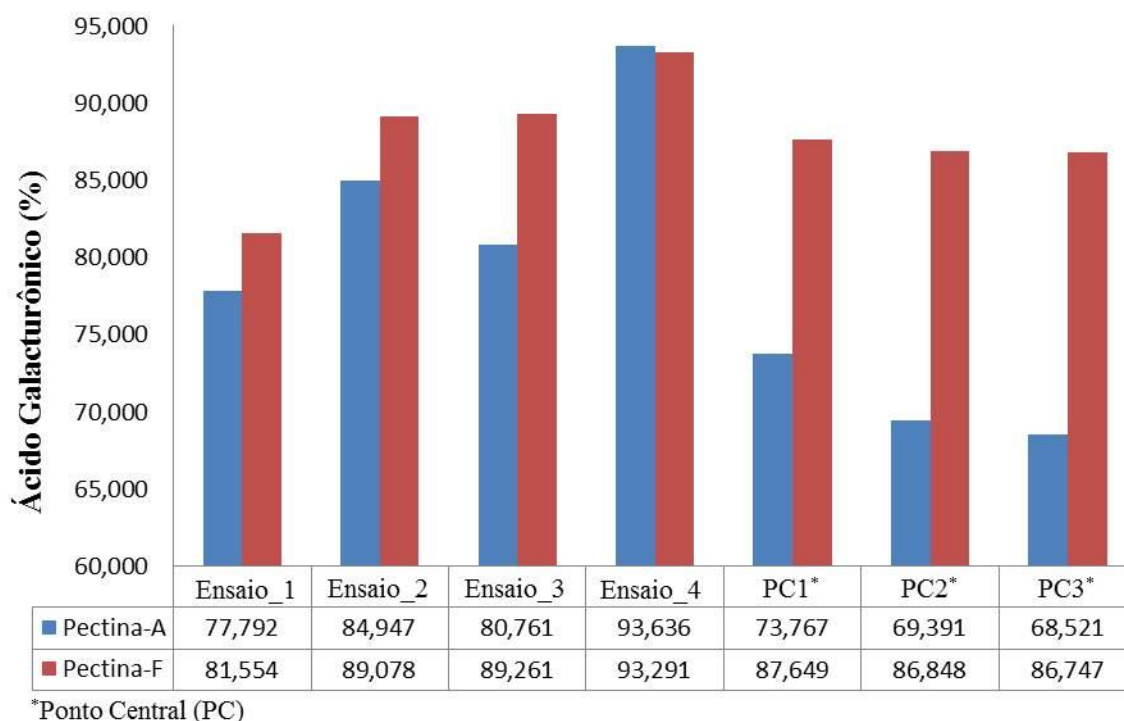


Figura 5. 15. Teor de ácido galacturônico para a Pectina-A e Pectina-F.

Os elevados valores de ácido galacturônico podem estar relacionados diretamente com as temperaturas trabalhadas de secagem e de extração. Isto porque em elevadas temperaturas (50-100 °C), ocorre a degradação por hidrólise de alguns materiais não pécnicos (*e.g.* hemicelulose e galactano) que são misturados com pectina durante a extração, tornando-a mais pura. (Elnawawi e Shehata, 1987).

Além disso, de acordo com Georgiev *et al.* (2012), a etapa de purificação da pectina com etanol 70% e 95% (duas lavagens consecutivas), pode remover os açúcares neutros presentes na molécula da pectina, aumentando sua pureza, e conseqüentemente o valor do ácido galacturônico.

Como observado para as outras características da pectina, verifica-se que as variáveis operacionais de secagem não interferiram diretamente no valor do ácido galacturônico encontrado, ou seja, não há relação direta entre os valores do teor de ácido galacturônico e a temperatura e velocidade do ar de secagem. Este comportamento também foi encontrado por Constenla, Ponce e Lozano (2002), os quais extraíram e caracterizaram a pectina do bagaço da maçã em quatro diferentes temperaturas (60, 70, 80, 105 °C), não encontrando influência da temperatura de secagem no teor de ácido galacturônico e, por Monsoor (2005), que ao estudar a

influência do método de secagem nas características da pectina extraída da casca, também não encontrou influência da secagem no valor do ácido galacturônico.

5.5.3 Peso molecular

O valor do peso molecular (M_w) e da polidispersividade (M_w/M_n) da Pectina-A e da Pectina-F são apresentados na Tabela 5.9. O valor do peso molecular foi obtido utilizando a cromatografia de permeação de gel (GPC), como descrito no item 4.8.3. Para a Pectina-A o peso molecular variou entre 337,41 e 606,85 kDa , e para a Pectina-F variou entre 487,92 e 1702,00 kDa .

O índice de polidispersividade (IPD) variou entre 1,54 e 2,30 para a Pectina-A e entre 1,72 e 2,90 para a Pectina-F. O valor do IPD propicia avaliar a amplitude de distribuição do peso molecular e, observando os valores obtidos, constata-se que os comprimentos das cadeias formadas estão distantes entre si, pois o valor da polidispersividade está acima e distante da unidade (Harding, 2005). Pela Tabela 5.9 verifica-se que os valores do IPD divergiram bastante entre si, tanto para a Pectina-A quanto para a Pectina-F. Este comportamento é aceitável, visto que, de acordo com Catoire *et al.*(1998), pectinas comerciais provindas da mesma origem possuem ampla gama no valor do índice de polidispersividade.

Tabela 5. 9. Peso molecular da Pectina-A e da Pectina-F.

Ensaio	Peso Molecular -		Polidispersividade (IPD ^{**}) -	
	M_w (kDa)		M_w/M_n	
	Pectina-A	Pectina-F	Pectina-A	Pectina-F
1 (40 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	450,96	537,35	1,66	2,22
2 (70 °C; 0,1 m.s ⁻¹)	366,97	522,87	1,89	2,90
3(40 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	606,85	487,92	1,67	1,84
4 (70 °C; 0,3 m.s ⁻¹)	515,69	1702,00	1,71	2,32
PC1* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	602,11	1056,00	2,12	1,72
PC2* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	540,02	610,62	2,30	2,20
PC3* (55 °C; 0,2 m.s ⁻¹)	337,41	996,98	1,54	2,02

* Ponto Central (PC); ** O índice de polidispersividade (IPD) é obtido pela razão entre o peso molecular ponderal médio M_w e o peso molecular numérico médio M_n .

Pelos resultados do peso molecular apresentados na Tabela 5.9 é possível verificar que a pectina é polidispersa e polimolecular, ou seja, é heterogêneo com relação à sua estrutura química (observado pelo IPD) e seu peso molecular (Bemiller, 1986), visto que possui aleatoriedade nos valores dos pesos moleculares obtidos para pectinas provindas da mesma origem.

Em geral, o peso molecular da pectina cítrica varia entre 50.000 e 150.000 *kDa*. Contudo os valores encontrados para a Pectina-A e a Pectina-F estão bem acima do padrão. Os elevados valores do peso molecular, das pectinas apresentadas na Tabela 5.9, devem-se, provavelmente, à polimerização dos açúcares neutros presentes nas moléculas da pectina e, a consecutiva reticulação (ligação cruzada) entre os açúcares neutros polimerizados e a molécula da pectina. Esta reticulação é devida à utilização de ácido cítrico no processo de extração, que deve ter atuado como um agente de reticulação entre as moléculas de pectina e os açúcares neutros polimerizados, produzindo desta maneira, polímeros tridimensionais com alta massa molecular (Kurita, Fujiwara e Yamazaki, 2008).

O valor do peso molecular da pectina influencia na rigidez do gel formado pela pectina, e quanto maior o peso molecular maior a rigidez do gel, além disto, uma molécula com baixo peso molecular é incapaz de formar gel em qualquer condição (Pagan e Ibarz, 1999). Outra importante aplicação de pectinas com alto peso molecular é em alimentos derivados do leite, onde atua como agente estabilizante, e segundo Deckers *et al.* (1986), o acréscimo no valor do peso molecular aumenta a estabilidade destes alimentos. Portanto, a análise dos resultados obtidos neste estudo mostra que as pectinas obtidas, tanto do flavedo quanto do albedo, são capazes de formar géis com alta rigidez, e estão propícias para a aplicação como agente estabilizante em alimentos.

5.6. Considerações sobre os resultados apresentados.

O propósito inicial principal desta pesquisa foi verificar quais seriam as influências que as variáveis operacionais de secagem em leito fixo (temperatura e velocidade do ar) teriam sobre o rendimento da extração e sobre as características das pectinas obtidas do albedo e do flavedo da laranja-pera, desidratados em diversas condições. Contudo essa ideia inicial foi refutada. Isto porque não foi verificada nenhuma influência das variáveis operacionais de secagem nem sobre o rendimento da extração, nem sobre as características das pectinas obtidas. Este comportamento é provável ao fato de que entre a etapa de secagem e os processos referentes ao rendimento de

extração e caracterização da pectina (por diversas análises) há outros processos envolvidos, os quais podem ter ocultado qualquer influência que as variáveis operacionais da secagem possam apresentar. Além disto, este comportamento também pode ser explicado pelo pequeno intervalo escolhido para os valores de temperatura e velocidade do ar de secagem.

No entanto, apesar de não ter sido verificada nenhuma influência, o estudo realizado possui grande contribuição para a área de pesquisa de obtenção da pectina. Isto porque a secagem é uma etapa indispensável e pode ser dispendiosa. E neste estudo verificou-se que no leito fixo, podem-se utilizar as condições mais brandas de temperatura (40 °C) e velocidade do ar (0,1 m.s⁻¹) (para as condições aqui estudadas) e se obter pectina com alto rendimento de extração, com estrutura característica igual à pectina comercial, com elevado peso molecular e com alta qualidade. Desta maneira, utilizando as variáveis mais brandas, há uma provável redução dos gastos energéticos com a etapa de secagem da matéria-prima, tornando-se possível reduzir o custo do produto final.

Além disto, para o processo de extração em batelada, utilizou-se ácido cítrico como agente extrator, que além de ser um ácido orgânico fraco (diminuindo os danos ambientais quando comparados aos ácidos utilizados em indústrias) e derivado da própria fruta, aumenta significativamente o valor do peso molecular das pectinas. Assim, tanto a Pectina-A quanto a Pectina-F podem ser utilizadas como agentes estabilizantes em produtos alimentícios derivados do leite, além de serem utilizadas como agente gelificante em diversos alimentos, que é uma das principais aplicações da pectina de alto teor de esterificação.

Portanto, diante dos resultados obtidos e das considerações expostas acima, verifica-se que este estudo contribui para o avanço de pesquisas em planta piloto e para uma possível aplicação em larga escala, visto que este estudo utilizou operações unitárias simples (secagem em leito fixo e extração em batelada) e obteve resultados satisfatórios, indicando que os processos aplicados são viáveis para obtenção de pectina comercial de alta qualidade.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados expostos e de suas discussões, foi possível concluir que:

- A obtenção da pectina provinda do albedo e do flavedo da laranja-pera desidratados propiciou uma análise investigativa de que as condições operacionais de secagem, estudadas nesta pesquisa, não influenciaram no valor do rendimento de extração, nas características e na qualidade das pectinas obtidas.

- Com relação à secagem em leito fixo, constatou-se que esta foi considerada satisfatória, pois tanto a umidade final do albedo e do flavedo foram abaixo do valor estipulado para frutas desidratadas (25% b.u). Através do ajuste dos dados cinéticos experimentais, observou-se que o modelo que melhor representou os dados foi o de Midilli, tanto para o albedo e o flavedo, podendo este ser utilizado para a representação dos dados cinéticos, nas faixas estudadas de temperatura e velocidade do ar de secagem.

- Todos os valores dos rendimentos obtidos na etapa de extração são considerados satisfatórios para o processo, visto que os resultados obtidos estão acima dos encontrados por trabalhos de otimização da extração da pectina.

- No que se referem às características das pectinas obtidas, observou-se que ambas, Pectinas-A e Pectinas-F, se caracterizaram como ATM, ou seja, com grau de esterificação (DE) acima de 50%, e apresentaram propriedades semelhantes às presentes nas pectinas comerciais. Além disso, através da análise de GPC, constatou-se que, independentemente da matéria-prima, todas as pectinas apresentaram alto valor do peso molecular, ampliando desta maneira sua aplicação em produtos alimentícios.

- Com relação à qualidade da pectina, verificou-se, por meio da análise do teor de ácido galacturônico, que todas as pectinas apresentaram qualidade elevada, uma vez que seus valores de ácido galacturônico foram acima de 65%, valor requerido para que pectina seja de qualidade aceitável.

- Finalmente concluiu-se que mesmo não possuindo influência das variáveis operacionais de secagem, nas condições escolhidas, o processo de obtenção da pectina mostrou ser viável a fim de produção de pectina com bom rendimento e alta qualidade, resultados estes esperados em um processo industrial. Isto porque, independente da escolha do valor da temperatura e da

velocidade do ar de secagem, os resultados obtidos para o rendimento de extração, as características e qualidade da pectina obtida foram satisfatórios.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros.

Para dar continuidade ao estudo da influência das variáveis operacionais de secagem na pectina extraída da casca da laranja-pera, bem como a aplicação da mesma, as principais sugestões para trabalhos futuros são:

- Realizar um planejamento experimental que apresente valores de temperatura do ar de secagem acima da temperatura utilizada na extração.
- Avaliar outros tipos de secagem, para determinar qual é mais viável.
- Alterar a granulometria do albedo e do flavedo para verificação de possíveis mudanças no processo de secagem, na extração da pectina e na caracterização da mesma.
- Realizar estudo energético junto com o estudo do processo, para ser possível determinar com qual configuração de temperatura e velocidade do ar de secagem se trabalhar.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P.; SEILER, G. J. WHOLE-PLANT UTILIZATION OF SUNFLOWERS. **Biomass**, v. 4, n. 1, p. 69-80, 1984 1984. ISSN 0144-4565.
- AOAC. **Official methods of analysis of AOAC international** 16. Arlington, VA: Association of Official Analytical Chemists, 1995.
- ARAMI, M. et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 2, p. 371-376, 2005.
- ARAVANTINOSZAFIRIS, G.; OREOPOULOU, V. THE EFFECT OF NITRIC-ACID EXTRACTION VARIABLES ON ORANGE PECTIN. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 60, n. 1, 1992.
- ARAYA-FARIAS, M.; RATTI, C. Dehydration of Foods: General Concepts In: RATTI, C. (Ed.). **Advances in Food Dehydration**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC, 2009. cap. 1, p.1-36.
- ARSDDEL, W. B.; COPLEY, M. J.; MORGAN, A. I. J. **Food Dehydration**. 2. Westport, CT: AVI Publishing Company, Inc., 1973.
- AXELOS, M. A. V.; THIBAUT, J.-F. The Chemistry of Low-Methoxyl Pectin Gelation. In: WALTER, R. H. (Ed.). **The Chemistry and Technology of Pectin**. San Diego, CA, USA: Academic Press, Inc., 1991. cap. 6, p.109-118.
- BEMILLER, J. N. AN INTRODUCTION TO PECTINS - STRUCTURE AND PROPERTIES. In: FISHMAN, M. L. e JEN, J. J. (Ed.). **Chemistry and Function of Pectins**. Washington, DC, USA: American Chemical Society, v.310, 1986. cap. 1, p.2-12.
- BEN SLAMA, R.; COMBARNOUS, M. Study of orange peels dryings kinetics and development of a solar dryer by forced convection. **Solar Energy**, v. 85, n. 3, 2011.
- BERTH, G.; LEXOW, D. THE DETERMINATION OF THE MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF PECTINS BY CALIBRATED GPC .2. THE UNIVERSAL CALIBRATION. **Carbohydrate Polymers**, v. 15, n. 1, p. 51-65, 1991.

- BIGUCCI, F. et al. Chitosan/pectin polyelectrolyte complexes: Selection of suitable preparative conditions for colon-specific delivery of vancomycin. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 35, n. 5, p. 435-441, 2008.
- BLUMENKRANTZ, N.; ASBOE-HANSEN, G. New Method for Quantitative Determination of Uronic Acids. **Analytical Biochemistry**, v. 54, p. 6, 1973.
- BOCHEK, A. M.; ZABIVALOVA, N. M.; PETROPAVLOVSKII, G. A. Determination of the esterification degree of polygalacturonic acid. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, 2001.
- BRADDOCK, R. J. **Handbook of citrus by-products and processing technology**. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- BRADDOCK, R. J.; CRANDALL, P. G. CARBOHYDRATE FIBER FROM ORANGE ALBEDO. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 2, p. 650, 1981.
- BRAGA, N. P.; CREMASCO, M. A.; VALLE, R. The effects of fixed-bed drying on the yield and composition of essential oil from long pepper (*Piper hispidinervium* C. DC) leaves. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 2, 2005.
- BRASIL. **Resolução-RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Produtos de Vegetais, Produtos de Frutas e Cogumelos Comestíveis**. SANITÁRIA., A. A. N. D. V. Brasília, DF: Diário Oficial da União 2005.
- BRETT, C. T.; WALDRON, K. W. **Physiology and biochemistry of plant cell walls**. 2. London, UK: Chapman and Hall 1996. 255.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying Cereal Grains**. Westport, CT: AVI Publishing Co. Inc., 1982. 264.
- CALLIARI, C. M. **Extração térmica, química e enzimática de pectina de bagaço de laranja**. 2004. 90 (Mestrado). Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.
- CAMPOS, A. D. et al. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros [online]**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

- CATOIRE, L. et al. An efficient procedure for studying pectin structure which combines limited depolymerization and C-13 NMR. **European Biophysics Journal with Biophysics Letters**, v. 27, n. 2, p. 127-136, 1998.
- CAVALCANTE, J. D. A. **Análise Experimental da Cinética de Secagem da Alga Marinha *Sargassum sp.*** 2003. 191 (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.
- CHAIDEDGUMJORN, A. et al. Pectins from *Citrus maxima*. **Pharmaceutical Biology**, v. 47, n. 6, p. 521-526, 2009.
- CHEN, B.; CHEN, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. **Chemosphere**, v. 76, n. 1, p. 127-133, 2009.
- CHINNICI, F. et al. Optimization of the determination of organic acids and sugars in fruit juices by ion-exclusion liquid chromatography. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 2-3, p. 121-130, 2005.
- CHRISTENSEN, S. H. Pectins. In: GLICKSMAN, M. (Ed.). **Food Hydrocolloids**. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, v.3, 1986. p.205-230.
- CIPRIANI, T. R. et al. Influence of molecular weight of chemically sulfated citrus pectin fractions on their antithrombotic and bleeding effects. **Thrombosis and Haemostasis**, v. 101, n. 5, p. 860-866, 2009.
- COHEN, J. S.; YANG, T. C. S. PROGRESS IN FOOD DEHYDRATION. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, n. 1, p. 20-25, 1995.
- CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento: Acompanhamento da Safra Brasileira. Laranja, safra 2011/2012: 12 p.** 2011.
- CONSTENLA, D.; PONCE, A. G.; LOZANO, J. E. Effect of pomace drying on apple pectin. **Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 216-221, 2002.
- DE FARIA, L. J. G. **ANÁLISE EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE SECAGEM DE URUCUM (*Bixa orellana L.*) EM LEITO FIXO.** 1998. 305 (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

- DE VRIES, J. A. et al. ENZYMIC DEGRADATION OF APPLE PECTINS. **Carbohydrate Polymers**, v. 2, p. 25-33, 1982.
- DECKERS, H. A. et al. CALIBRATION AND APPLICATION OF HIGH-PERFORMANCE SIZE EXCLUSION COLUMNS FOR MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF PECTINS. **Carbohydrate Polymers**, v. 6, n. 5, p. 361-378, 1986.
- DJILANI, C. et al. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 189, p. 203-212, 2012.
- DÍAZ, G. R. et al. Modelling of dehydration-rehydration of orange slices in combined microwave / air drying. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 4, p. 7, 2003.
- EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 7, p. 1101-1112, 2007.
- ELNAWAWI, S. A.; SHEHATA, F. R. EXTRACTION OF PECTIN FROM EGYPTIAN ORANGE PEEL - FACTORS AFFECTING THE EXTRACTION. **Biological Wastes**, v. 20, n. 4, p. 281-290, 1987.
- FAIRCHILD, G. F.; GUNTER, D. L. Brazil, Cuba and Mexico. In: WARDOWSKI, W. F.; NAGY, S., *et al* (Ed.). **Fresh Citrus Fruit**. Westport, CT: The AVI Publishing Company, Inc., 1986. cap. 6, p.133-142.
- FAO. Food and Agriculture Organization Pectins - Monograph 7, Disponível em: <http://www.fao.org/ag/agn/jecfa-additives/specs/monograph7/additive-306-m7.pdf>. 2009. Acesso em: 13 de Março.
- FERTONANI, H. C. R. et al. Influência da concentração de ácidos no processo de extração e na qualidade de pectina de bagaço de maçã **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, n. 4, p. 599-612, 2006.
- FIORENTIN, L. D. et al. Determinação da cinética e das isotermas de secagem do bagaço da laranja **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 2, p. 147-152, 2010.
- FISHMAN, M. L. et al. Flash extraction of pectin from orange albedo by steam injection. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 4, p. 880-889, 2003.

- GARAU, M. C. et al. Drying of orange skin: drying kinetics modelling and functional properties. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 2, 2006.
- GEORGIEV, Y. et al. Isolation, characterization and modification of citrus pectins. **Journal of Bioscience and Biotechnology**, v. 1, n. 3, p. 11, 2012.
- GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 327-332, 2000.
- GREENSMITH, M. **Practical Dehydration**. London, UK: Food Trade Press LTD., 1971. 174.
- HARDING, S. E. Analysis of polysaccharides by ultracentrifugation. Size, conformation and interactions in solution. **Polysaccharides 1: Structure, Characterization and Use**, v. 186, p. 211-254, 2005.
- HEINZE, P.; ISENGARD, H. D. Determination of the water content in different sugar syrups by halogen drying. **Food Control**, v. 12, n. 7, p. 483-486, 2001.
- HODGSON, A. S.; KERR, L. H. Tropical fruits products. In: WALTER, R. H. (Ed). **The Chemistry and Technology of Pectin**. New York, NY: Academic Press. 1991.
- HOLDSWORTH, S. D. Dehydration of food products: A review **Journal of Food Technology**, v. 6, p. 331-370, 1971.
- IGLESIAS, M. T.; LOZANO, J. E. Extraction and characterization of sunflower pectin. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 3, p. 215-223, 2004.
- ISMAIL, N. S. M. et al. Extraction and Characterization of Pectin from Dragon Fruit (*Hylocereus polyrhizus*) using Various Extraction Conditions. **Sains Malaysiana**, v. 41, n. 1, p. 41-45, 2012.
- JANJAI, S. et al. Thin-layer drying of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.). **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, n. C3, 2011.
- JAYARAMAN, K. S.; DAS GUPTA, D. K. Drying of Fruits and Vegetables. In: MUJUMDAR, A. S. (Ed.). **Handbook of Industrial Drying**. 3. New York, NY: Taylor & Francis Group, LLC., 2006. cap. 25, p.606-631.

-
- JENKINS, D. J. A. et al. EFFECT OF PECTIN, GUAR GUM, AND WHEAT FIBER ON SERUM-CHOLESTEROL. **Lancet**, v. 1, n. 7916, p. 1116-1117, 1975.
- KARR, A. L. Cell wall bigenesis. In: BONNER, J.; VARNER, J. E. (Ed). **Plant Biochemistry**. New York, NY: Academic Press. 1976.
- KAYA, A. et al. An experimental study on the drying kinetics of quince. **Desalination**, v. 212, n. 1-3, 2007.
- KEEY, R. B. **DRYING Principles and Practice**. 1. Oxford, UK: Pergamon Press, 1972.
- KERTESZ, Z. I. **The pectic substances**. New York and London: Interscience Publisher, Inc., Interscience Publisher, Ltd. 1951.
- KIMBALL, D. A. **Citrus Processing: Quality Control and Technology**. New York, NY, USA: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- KOHN, R. Binding of Toxic Cations to Pectin, Its Oligomeric Fragments and Plant Tissues. **Carbohydrate Polymers**, v. 2, p. 273-275, 1982.
- KORSTEN, L.; TAVERNER, P. Citrus. In: REES, D.; FARRELL, G., et al (Ed.). **Crop Post-Harvest: Science and Technology Perishables** 1: Blackwell Publishing Ltd., 2012. cap. 4, p.43-87.
- KRATCHANOVA, M. et al. EXTRACTION OF PECTIN FROM FRUIT MATERIALS PRETREATED IN AN ELECTROMAGNETIC-FIELD OF SUPER HIGH-FREQUENCY. **Carbohydrate Polymers**, v. 25, n. 3, p. 141-144, 1994.
- KUMAR, M.; MISHRA, R. K.; BANTHIA, A. K. Development of pectin based hydrogel membranes for biomedical applications **International Journal of Plastics Technology**, v. 14, n. 2, p. 10, 2010.
- KURITA, O.; FUJIWARA, T.; YAMAZAKI, E. Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 725-730, Nov 4 2008.
- LADANIYA, M. S. **Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation**. Elsevier Inc., 2008.

- LEWIS, W. K. The rate of drying of solid materials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry-Us**, v. 13, 1921.
- LEYVA DANIEL, D. et al. Effect of fixed bed drying on the retention of phenolic compounds, anthocyanins and antioxidant activity of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 40, Nov 2012.
- LICANDRO, G.; ODIO, C. E. Citrus by-products. In: DUGO, G. e DI GIACOMO, A. (Ed.). **Citrus: The genus *Citrus*** London: Taylor & Francis, 2002. cap. 11.
- LINDHOUT, K. **Physiology of Chilling-Related Postharvest Rind Breakdown of Navel Orange (*Citrus Sinensis* (L.) Osbeck)**. 2007. 191 (Doutorado). Ciência, Tecnologia e Engenharia, La Trobe University, Austrália.
- LIU, Y.; SHI, J.; LANGRISH, T. A. G. Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. **Chemical Engineering Journal**, v. 120, n. 3, p. 203-209, Jul 15 2006.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro (RJ): e-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.
- LUGO-LUGO, V. et al. A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1255-1264, Jan 30 2009.
- MACHADO, A. V. **Estudo da Secagem do Pedúnculo do Caju em Sistemas Convencional e Solar: Modelagem e Simulação do Processo**. 2009. 143 (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.
- MAROULIS, Z. B.; SARAVACOS, G. D. **Food Process Design**. New York, USA: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- MARQUEZ, C. A.; DE MICHELIS, A.; GINER, S. A. Drying kinetics of rose hip fruits (*Rosa eglanteria* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 3, Dec 2006.
- MAY, C. D. INDUSTRIAL PECTINS - SOURCES, PRODUCTION AND APPLICATIONS. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, n. 1, p. 79-99, 1990.

- MAYTA, S. M. A.; MASSARANI, G.; PINTO, J. C. Modeling of grain drying in continuous cross-flow sliding bed dryers. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 74, n. 5, 1996.
- MCCREADY, R. M.; MCCOMB, E. A. EXTRACTION AND DETERMINATION OF TOTAL PECTIC MATERIALS IN FRUITS. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 12, p. 1986-1988, 1952 .
- MENDONÇA, L. M. V. L. et al. Caracterização da composição química e do rendimento dos resíduos industriais do limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 5, 2006.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20, n. 7, 2002.
- MIETTINEN, T. A.; TARPILA, S. EFFECT OF PECTIN ON SERUM-CHOLESTEROL, FECAL BILE-ACIDS AND BILIARY LIPIDS IN NORMOLIPIDEMIC AND HYPERLIPIDEMIC INDIVIDUALS. **Clinica Chimica Acta**, v. 79, n. 2, p. 471-477, 1977.
- MIRANDA, R. et al. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 2, p. 245-251, Nov 2009.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U., JR.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, May 2006.
- MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 11, n. 3, p. 266-277, Jun 2008.
- MONSOOR, M. A. Effect of drying methods on the functional properties of soy hull pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 3, p. 362-367, Aug 29 2005.
- MONSOOR, M. A.; KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. Determination of polygalacturonic acid content in pectin extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 74, n. 2, p. 233-238, 2001a.
- _____. Improved method for determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 6, p. 2756-2760, 2001b.
- MUJUMDAR, A. S. Drying Fundamentals. In: BAKER, C. G. J. (Ed.). **Industrial Drying of Foods**. 1. London, UK: Black Academic and Professional, 1997. cap. 2, p.7-30.

- _____. Drying: Principles and Practice. In: ALBRIGHT, L. F. (Ed.). **Albright's Chemical Engineering Handbook**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC, 2009. cap. 23, p.1667-1716.
- NOVOSEL'SKAYA, I. L. et al. Trends in the science and applications of pectins. **Chemistry of Natural Compounds**, v. 36, n. 1, p. 1-10, 2000.
- OAKENFULL, D. G. The Chemistry of High-Methoxyl Pectins. In: WALTER, R. H. (Ed.). **The Chemistry and Technology of Pectin**. San Diego, CA, USA: Academic Press, Inc., 1991. cap. 5, p.87-108.
- ORTIZ, J. M. Botany: taxonomy, morphology and physiology of fruits, leaves and flowers In: DUGO, G. e DI GIACOMO, A. (Ed.). **Citrus: The genus *Citrus*** London: Taylor & Francis, 2002. cap. 2.
- OWER, E.; PENKHURST, R. C. **The measurement of air flow**. 5. New York: Pergamon Press, 1977.
- PAGAN, J.; IBARZ, A. Extraction and rheological properties of pectin from fresh peach pomace. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 2, p. 193-201, 1999.
- PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modelling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, 2002.
- PARK, K. J. et al. **Conceitos de Processos e Equipamentos de Secagem**. Campinas, SP: 127 p. 2007.
- PINHEIRO, E. R. **PECTINA DA CASCA DO MARACUJÁ AMARELO (*Passiflora edulis flavicarpa*): OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO COM ÁCIDO CÍTRICO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**. 2007. (Mestrado). Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis.
- POURBAFRANI, M. et al. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4246-4250, 2010.
- RATTI, C.; MUJUMDAR, A. S. Drying of Fruits. In: M., B. D.; SOMOGYI, L., et al (Ed.). **Processing Fruits: Science and Technology**. 2. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2005. cap. 7.

- RENARD, C. M. G. C.; THIBAUT, J. F. Structure and properties of apple and sugar beet pectins extracted by chelating agents. **Carbohydrate Research**. v. 244, n. 1, p. 99-114 1993.
- ROLIN, C.; DE VRIES, J. Pectin. In: HARRIS, P. (Ed.). **Food Gels**. London and New York: Elsevier Science Publishers Ltd., 1990. cap. 10, p.401-434.
- SANCHEZ OROZCO, R. et al. Gamma Irradiation Induced Degradation of Orange Peels. **Energies**, v. 5, n. 8, p. 3051-3063, 2012.
- SHAHA, R. K.; PUNICHELVANA, Y. N. A. P.; AFANDI, A. Optimized Extraction Condition and Characterization of Pectin from Kaffir Lime (*Citrus hystrix*). **Research Journal of Agriculture and Forestry Sciences**, v. 1, n. 2, p. 12, 2013.
- SHARAF-ELDEEN, Y. I.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M. Y. A Model for Ear Corn Drying. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 23, n. 5, p. 1261-1265, 1980.
- SILVA, A. S. A. et al. Cinética de secagem em camada fina da banana maçã em secador de leito fixo. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 9, n. 2, p. 107-115, 2009.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2000.
- SIMPSON, B. K.; EGYANKOR, K. B.; MARTIN, A. M. Extraction, Purification and Determination of Pectin in Tropical Fruits **Journal of Food Processing and Preservation** v. 2, p. 63-72, 1984.
- SINITSYA, A. et al. Amidation of highly methoxylated citrus pectin with primary amines. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 4, p. 359-368, 2000.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. Porto Alegre, RS: Bookman, 2002. 836.
- SMITH, J.; HONG-SHUM, L. **FOOD ADDITIVES DATA BOOK**. Malden, MA, USA: Blackwell Science Ltd, 2003. 1016.
- SOKHANSANJ, S.; JAYAS, D. S. Drying of Foodstuffs. In: MUJUMDAR, A. S. (Ed.). **Handbook of Industrial Drying**. 3. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC., 2006. cap. 21, p.522-545.

- SOLTES, E. J.; ELDER, T. J. Pyrolysis. In: GOLDSTEIN, I. S. (Ed.). **Organic Chemicals from Biomass** Boca Raton, FL: CRC Press, 1981. cap. 5, p.63-95.
- SOULE, J.; GRIERSON, W. Anatomy and Physiology. In: WARDOWSKI, W. F.;NAGY, S., *et al* (Ed.). **Fresh Citrus Fruits**. Westport, CT: The AVI Publishing Company, Inc., 1986. cap. 1, p.1-22.
- SRIAMORNSAK, P. Chemistry of Pectin and Its Pharmaceutical Uses : A Review. **Silpakorn University International Journal**, v. 3, n. 1-2, p. 206-228, 2003.
- SRIVASTAVA, P.; MALVIYA, R. Extraction, Characterization and Evaluation of Orange Peel Waste Derived Pectin as a Pharmaceutical Excipient. **The Natural Products Journal**, v. 1, n. 1, p. 6, 2011.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: Principles, Applications and Design**. Montreux, Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, S.A., 1986.
- TAVARES, V. B. et al. Utilização do resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de *Penicillium citrinum*: Depuração biológica dos resíduo e produção de enzima **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 722-725, 1998.
- THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and uses of pectin - A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47-73, 1997.
- THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; H., F. G. Mathematical simulation of corn drying: A new model. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 11, n. 4, p. 582-586, 1968.
- TING, S. V.; ROUSEFF, R. L. **Citrus Fruits and Their Products**. New York, NY, USA: Marcel Dekker, Inc., 1986.
- TURQUOIS, T. et al. Extraction of highly gelling pectic substances from sugar beet pulp and potato pulp: influence of extrinsic parameters on their gelling properties. **Food Hydrocolloids**, v. 13, n. 3, p. 255-262, 1999.
- VAN BUREN, J. P. Function of Pectin in Plant Tissue Structure and Firmness. In: WALTER, R. H. (Ed.). **The Chemistry and Technology of Pectin**. San Diego, CA, USA: Academic Press, Inc., 1991. cap. 1.

-
- VIEIRA, M. G. A. **Análise da secagem de polpa de celulose para a obtenção de papel reciclado tipo cartão**. 2006. 232 (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- VON LOESECKE, H. W. **Drying and Dehydration of Doods**. New York, USA: Reinhold Publishing Corporation, 1943.
- WANG, C. Y.; SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transaction of American Society of Agricultural Engineers**, v. 11, p. 668-672, 1978.
- WANG, Q.; PAGÁN, J.; SHI, J. Pectin from Fruits In: SHI, J.;MAZZA, G., *et al* (Ed.). **Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects** Boca Raton, FL, USA: CRC Press LLC, v.2, 2002. cap. 9.
- WANG, Q.-W. et al. Synthesis and evaluation of the 5-fluorouracil-pectin conjugate targeted at the colon. **Medicinal Chemistry Research**, v. 16, n. 7-9, p. 370-379, 2007.
- ZAPATA, B. et al. Thermo-kinetics study of orange peel in air. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, n. 1, p. 309-315, 2009.
- ZHANG, K.; YOU, C. Experimental and Numerical Investigation of Lignite Particle Drying in a Fixed Bed. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 9, 2011.

APÊNDICE A

Valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos dados cinéticos pelos modelos de Page e Henderson e Pabis

Tabela A. 1. Parâmetros dos modelos de Page para a secagem do albedo.

Ensaio	Parâmetros do modelo de Page para o albedo		Função Objetivo (SQR)**
	k (min^{-1})	n	
1	0.0013	1.2456	0.0407
2	0.0027	1.2803	0.0309
3	0.0022	1.2135	0.0222
4	0.0072	1.2536	0.0260
PC1*	0.0028	1.2434	0.0164
PC2*	0.0028	1.2492	0.0161
PC3*	0.0038	1.1842	0.0120

*Ponto Central (PC) **Função objetivo foi calculada pela soma dos quadrados dos resíduos dos ajustes.

Tabela A. 2. Parâmetros dos modelos de Page para a secagem do flavedo.

Ensaio	Parâmetros do modelo de Page para o flavedo		Função Objetivo (SQR)**
	k (min^{-1})	n	
1	0.0026	1.0895	0.0332
2	0.0058	1.1220	0.0257
3	0.0046	1.0742	0.0387
4	0.0062	1.2452	0.0229
PC1*	0.0051	1.1276	0.0229
PC2*	0.0071	1.0806	0.0122
PC3*	0.0088	1.0324	0.0122

*Ponto Central (PC) **Função objetivo foi calculada pela soma dos quadrados dos resíduos dos ajustes.

Tabela A.3. Parâmetros dos modelos de Henderson e Pabis para a secagem do albedo.

Ensaio	Parâmetros do modelo de Henderson e Pabis para o albedo		Função Objetivo (SQR)**
	a	k (min ⁻¹)	
1	1.0191	0.0049	0.1104
2	1.0329	0.0105	0.1012
3	1.0193	0.0066	0.0686
4	1.0306	0.0201	0.0737
PC1*	1.0311	0.0092	0.0711
PC2*	1.0308	0.0097	0.0748
PC3*	1.0188	0.0093	0.0543

*Ponto Central (PC) **Função objetivo foi calculada pela soma dos quadrados dos resíduos dos ajustes.

Tabela A.4. Parâmetros dos modelos de Henderson e Pabis para a secagem do flavedo.

Ensaio	Parâmetros do modelo de Henderson e Pabis para o flavedo		Função Objetivo (SQR)**
	a	k (min ⁻¹)	
1	1.0005	0.0043	0.0450
2	1.0108	0.0104	0.0433
3	0.9979	0.0066	0.0455
4	1.0309	0.0175	0.0667
PC1*	1.0115	0.0093	0.0401
PC2*	1.0050	0.0103	0.0207
PC3*	0.9975	0.0102	0.0135

*Ponto Central (PC) **Função objetivo foi calculada pela soma dos quadrados dos resíduos dos ajustes.

APÊNDICE B

Ajuste dos dados cinéticos para os ensaios 1, 2, 3, 4, PC2 e PC3 do albedo pelos modelos de Midilli, Page e Henderson e Pabis.

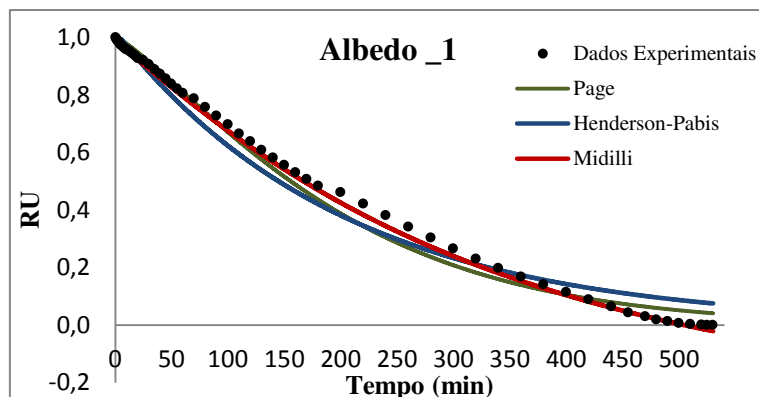


Figura B.1. Ajuste dos dados cinéticos do ensaio 1 do albedo.

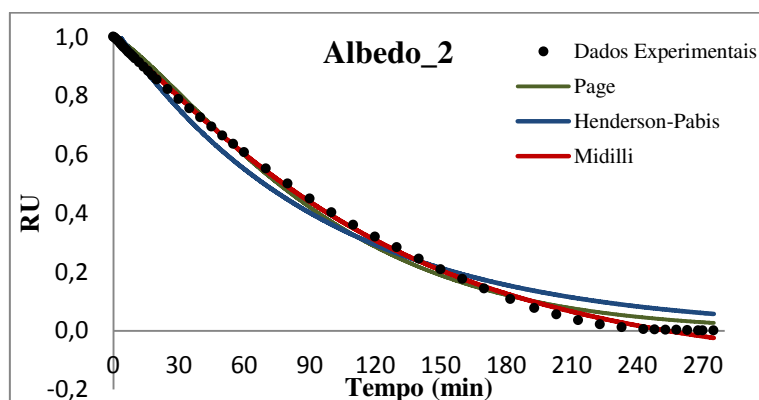


Figura B.2. Ajuste dos dados cinéticos do ensaio 2 do albedo.

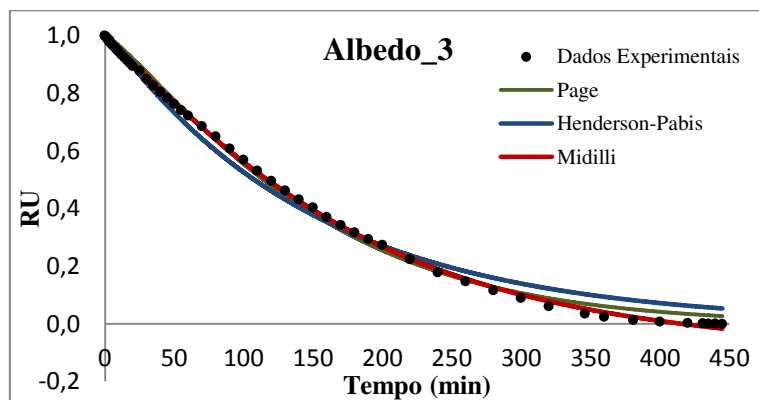


Figura B.3. Ajuste dos dados cinéticos do ensaio 3 do albedo.

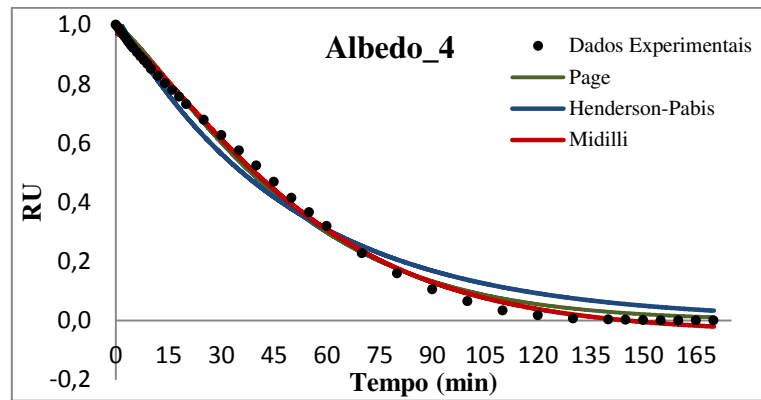


Figura B.4. Ajuste dos dados cinéticos do ensaio 4 do albedo.

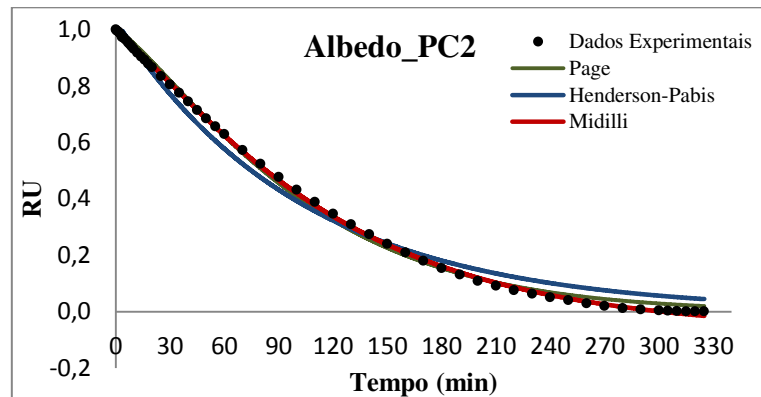


Figura B.5. Ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC2) do albedo.

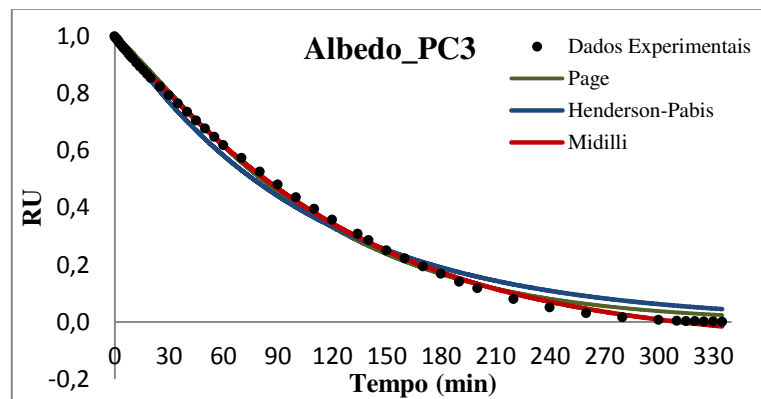


Figura B.6. Ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC3) do albedo.

Ajuste dos dados cinéticos para os ensaios 1, 2, 3, 4, PC2 e PC3 do flavedo pelos modelos de Midilli, Page e Henderson e Pabis.

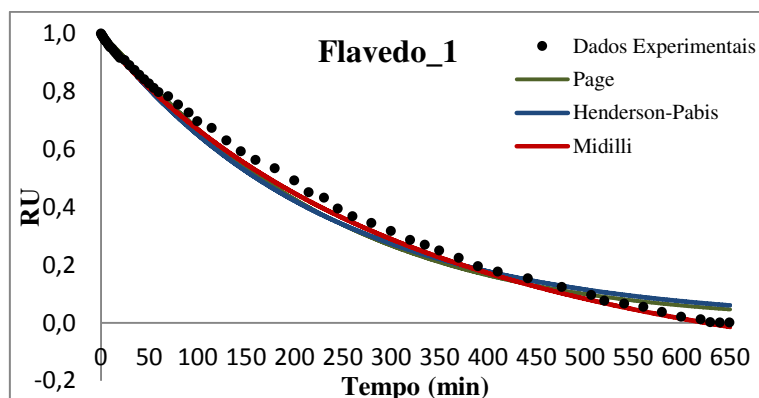


Figura B.7. Ajuste dos dados cinéticos do ensaio 1 do flavedo.

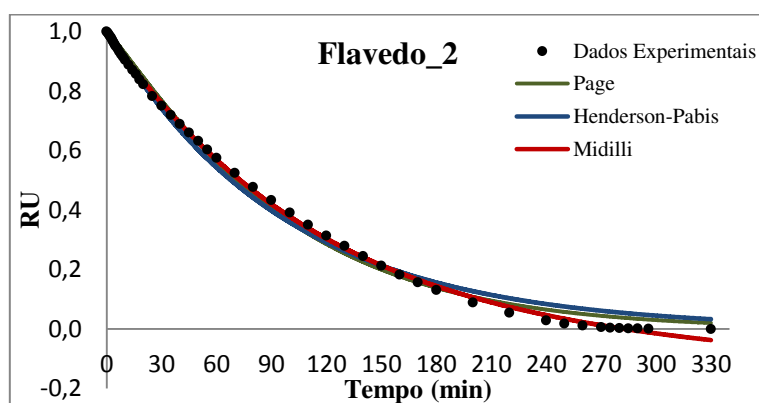


Figura B.8. Ajuste dos dados cinéticos do ensaio 2 do flavedo.

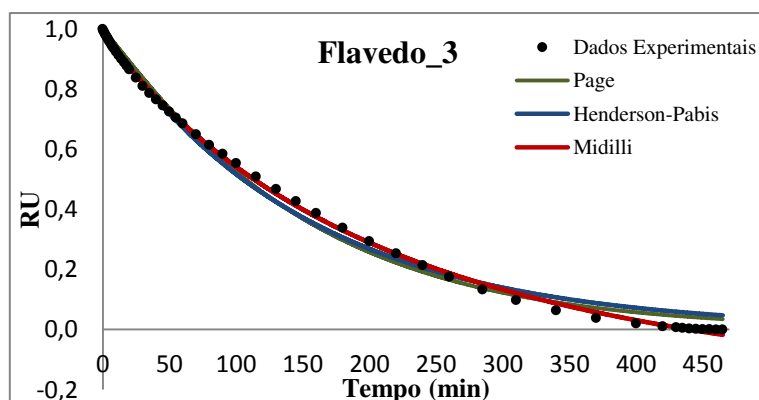


Figura B.9. Ajuste dos dados cinéticos do ensaio 3 do flavedo.

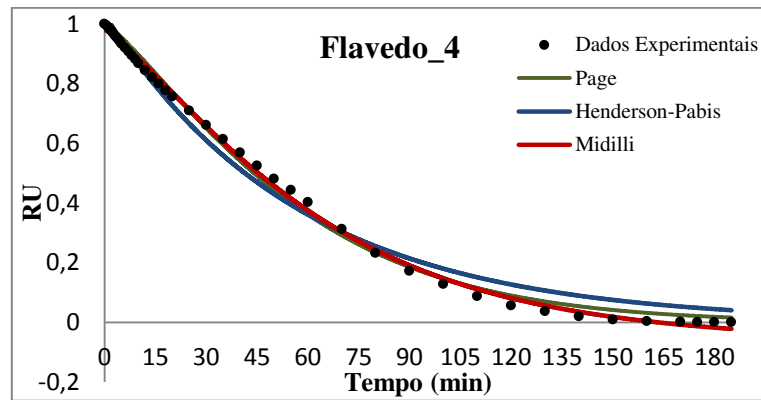


Figura B.10. Ajuste dos dados cinéticos do ensaio 4 do flavedo.

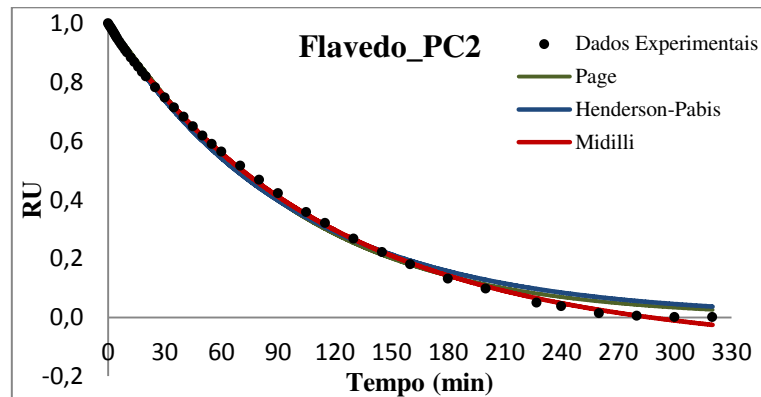


Figura B.11. Ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC2) do flavedo.

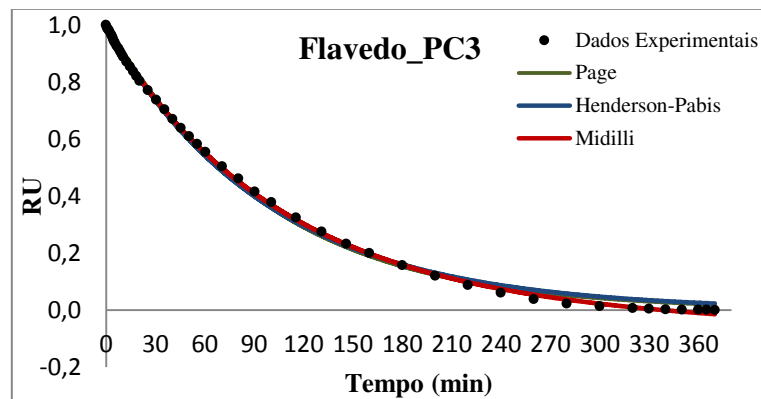


Figura B.12. Ajuste dos dados cinéticos do ponto central (PC3) do flavedo.