



# Revista Conhecer Científico

## CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE BIOFLOCULANTE DA PECTINA EXTRAÍDA DA CASCA DA LARANJA-PERA (*Citrus sinensis* L. Osbeck)

Bruno Carvalho Pereira<sup>1\*</sup>  
Daniel Víctor Santos Silva <sup>1\*</sup>  
Gabriel Costa Katakura <sup>1\*</sup>  
Iago Martins Felipe <sup>1\*</sup>  
Silverio das Neves Carramão Neto <sup>1\*</sup>  
Orientador: Prof. Dr. Alexandre de Jesus Barros

### RESUMO

Neste trabalho extraiu-se e caracterizou-se a pectina da laranja-pera em prol de estudar seu comportamento biofloculante. A extração de pectina se deu com ácido cítrico, seguindo-se 2 protocolos de extração distintos: o primeiro com pH 1,7 e 60 minutos de extração e o segundo com pH 2,5 e 120 minutos. A pectina foi caracterizada quanto ao seu grau de esterificação (GE) e teor de ácido galacturônico (TAG) pelo método de volumetria de neutralização. Os valores de rendimento gravimétrico de extração mostraram que o protocolo 1 apresentou rendimentos médios maiores do que o protocolo 2. Pela caracterização foi possível ratificar que as pectinas extraídas pelo protocolo 1 puderam ser classificadas como BTM e as extraídas pelo protocolo 2 eram ATM. Quanto ao TAG, ambas ultrapassaram o limite mínimo de 65%. Os valores de atividade floculante não apontaram diferença estatística entre as amostras de pectina, apresentando um comportamento praticamente aleatório. Em pH inicial alcalino, todas as amostras apresentaram atividade floculante maior que 90%, sendo a região apontada como mais favorável para o processo de floculação.

**Palavras-chave:** Tratamento de água. Floculação. Biofloculante. Caracterização. Pectina. Laranja.

### ABSTRACT

In this work pectin from orange peel were extracted and characterized in order to study its biofloculant behavior. Pectin was extracted with citric acid following two different extraction protocols: the first with pH 1.7 and 60' of extraction and the second with pH 2.5 and 120'. Pectin was characterized by its degree of esterification (GE) and galacturonic acid content (TAG) by the neutralization volumetric method. The gravimetric extraction yield values showed that protocol 1 presented higher average yields than protocol 2. By characterization it was possible to ratify that pectins extracted by protocol 1 could be classified as BTM and the ones extracted by method 2 as ATM. As for the TAG, both exceeds the minimum limit of 65%. The flocculant activity values showed no statistical difference among the pectin samples, presenting a practically random behavior. At alkaline initial pH, all samples presented flocculant activity greater than 90%, being the region pointed as more favorable for the flocculation process.

**Keywords:** Water treatment. Flocculation. Biofloculant. Characterization. Pectin. Orange.

---

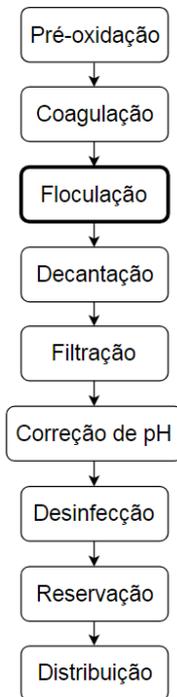
<sup>1</sup> Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina  
Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil  
\* tcc.etecia2019@gmail.com

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1. COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A floculação é uma das principais etapas do atual processo de tratamento de águas residuais (Figura 1), visto que, junto com a coagulação, é diretamente responsável por reduzir o nível de turbidez da água, um dos mais importantes parâmetros físico-químicos avaliados no controle de qualidade do processo. Ambas as etapas estão baseadas em fenômenos de interface capazes de desestabilizar e agregar as partículas coloidais e parte das partículas sólidas suspensas presentes nos efluentes líquidos causadoras da turbidez. Este material exibe carga elétrica superficial negativa em meio aquoso, fazendo com que as partículas tenham resistência a formar aglomerados e decantar espontaneamente, devido às forças de repulsão mútuas que exercem (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; JÚNIOR; ABREU, 2018).

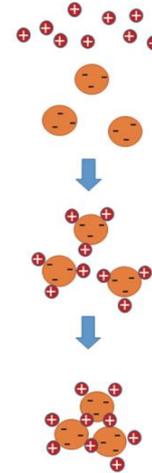
Figura 1: Esquema geral do processo de tratamento de água convencional.



(FONTE: adaptado de Júnior e Abreu, 2018)

A coagulação é a etapa em que estas cargas negativas serão reduzidas ou neutralizadas por meio da adição de sais metálicos inorgânicos à água – comumente sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) ou cloreto férrico ( $FeCl_3$ ). Estes sais, ao passarem por sucessivas reações de hidrólise, devem produzir espécies catiônicas em solução, capazes de reduzir a repulsão entre as partículas e favorecer a criação dos chamados “microflocos” (Figura 2).

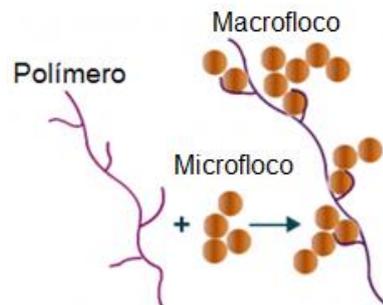
Figura 2: Representação do mecanismo de coagulação pela redução/neutralização das cargas.



(FONTE: Suopajärvi, 2015)

Já na floculação são utilizados polímeros de alto peso molecular – podendo ser catiônicos, aniônicos, anfóteros ou não iônicos – que, ao aglomerar os microflocos em sua cadeia, promovem a formação de agregados maiores, mais densos e mais resistentes ao rompimento (macroflocos), favorecendo sua remoção nas etapas de decantação e filtração (Figura 3) (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).

Figura 3: Representação do mecanismo de floculação por meio da aglomeração dos microflocos na cadeia polimérica.



(FONTE: adaptado de Process Principles, 2019)

Um problema ainda hoje persistente é que o polímero aplicado na etapa de floculação (poliacrilamida) apresenta desvantagens do ponto de vista sanitário e ambiental, visto que se trata de uma substância não biodegradável e capaz de dar origem a monômeros residuais de acrilamida, um agente neurotóxico e provavelmente carcinogênico (JÚNIOR; ABREU, 2018). Baseado nisso, a busca por novos floculantes oriundos de matérias-primas naturais biodegradáveis (biofloculantes) vem ganhando cada vez mais espaço nos centros de pesquisa e desenvolvimento (Ho *et al*, 2010).

## 1.2. LARANJA

Segundo Korsten e Taverner (2012) o Brasil é o maior produtor de citros mundialmente, com uma produção equivalente a 22 milhões de toneladas por ano, sendo que a laranja é a safra mais importante em termos de produção. Após o processamento da laranja pela indústria de sucos, de 40 a 60% do peso da fruta é considerado como subproduto (resíduo), sendo apenas parte dele aproveitado como ração animal ou adubo orgânico. Esse grande volume de resíduos sólidos – majoritariamente a casca da laranja –, além de poder atuar como uma fonte poluidora do solo, traduz-se em custos operacionais para as empresas processadoras de suco que devem descartá-lo (LICANDRO; ODIO, 2002; FILHO; FRANCO, 2015). Este subproduto contém substâncias que podem atingir grande valor comercial, destacando-se o farelo de polpa cítrica, óleos essenciais, flavonoides, material adsorvente e pectina (ZANELLA, 2013).

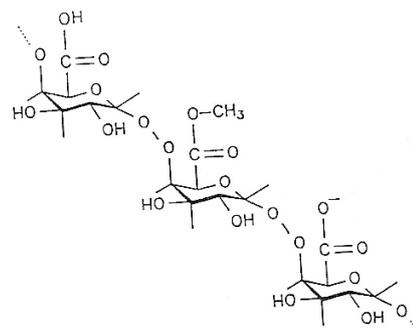
## 1.3. PECTINA

Pectina é um polissacarídeo estrutural hidrocolóide que está presente principalmente nas plantas terrestres produtoras de sementes. Associada a outros polissacarídeos como a celulose e a hemicelulose, a pectina contribui tanto para a adesão entre diferentes células vegetais quanto para conferir resistência mecânica à parede celular de cada célula. (THAKUR; SINGH; HANDA, 1997; ZANELLA, 2013).

O esqueleto péctico é um homopolímero de ácido D-galacturônico, ligado por ligações glicosídicas em  $\alpha(1\rightarrow4)$  (Figura 4), sendo que esta cadeia principal pode ser interrompida por unidades de L-ramnose em  $\alpha(1\rightarrow2)$  que inserem cadeias laterais de açúcares neutros à molécula. A pectina possui grau variável de grupos carboxílicos metil-esterificados, sendo que a proporção entre as carboxilas livres e esterificadas classifica a pectina em 2 tipos: pectinas ATM, que possuem um grau de esterificação acima de 50%; e pectinas BTM que possuem abaixo de 50%. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO), a pectina deve conter no mínimo 65% de ácido galacturônico na sua composição para ser considerada de alta qualidade (CANTERI; WOSIACKI; SCHEER, 2011; ZANELLA, 2013).

O presente estudo teve como objetivo extrair, caracterizar e observar o comportamento biofloculante da pectina extraída da casca da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) em suspensões de caulim, no intuito de averiguar a sua aplicabilidade como biopolímero floculante no processo de tratamento de água.

Figura 4: Fragmento linear da cadeia péctica.



(FONTE: Munhoz, 2008)

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os frutos de laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) foram adquiridos de 3 mercados populares diferentes em São Paulo, Brasil – para evitar a possibilidade de serem originários da mesma árvore –, gerando assim 3 lotes de laranja. Para a extração, empregou-se ácido cítrico anidro P.A. (Merck®). Fez-se uso de álcool etílico nas concentrações de 70% e 96%, ambos de procedência comercial. As soluções de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir dos respectivos reagentes de grau P.A. (Synth®). Também submeteu-se às análises uma amostra de pectina cítrica comercial (PC) da marca Dinâmica®, como comparativo para pectina extraída neste trabalho.

Como água residual sintética foi preparada uma suspensão estoque de caulim (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) com o reagente grau U.S.P. (Synth®), com concentração de 0,4 g.L<sup>-1</sup> (Figura 5). Esta suspensão foi preparada em frascos plásticos de 2 L, agitando-se vigorosamente o conteúdo antes de cada ensaio para homogeneizar a concentração de sólidos suspensos. Uma solução de sulfato de alumínio hidratado (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.(14-18)H<sub>2</sub>O) (Vetec®) foi aplicada como coagulante. Durante todo o procedimento experimental utilizou-se água deionizada.

Figura 5: Alíquota da suspensão estoque de caulim.



(FONTE: Próprio autor, 2019)

Foram utilizados equipamentos como liquidificador (Phillips®, modelo PLQ1400), estufa de secagem (Novatecnica®, modelo NT 523-i), chapa de aquecimento com agitação (Nova Instruments®, modelo NI 1103), agitador magnético (IKA®, modelo Colorsquid White), balança analítica (Gehaka®, modelo AG200), medidor de pH de bancada (Gehaka®, modelo PG1800), micropipeta de volume variável (Labsystems®, modelo Finn timer Digital 200-1000µL), micropipetas de volume fixo (Kacil®, modelos de 500 e 1000 µL) e espectrofotômetro UV-Vis (Nova Instruments®, modelo NI 1600 UV).

## 2.2. EXTRAÇÃO

A primeira etapa do procedimento experimental foi a lavagem em água corrente com detergente neutro dos frutos selecionados da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) (Figura 6a) para a remoção de impurezas grosseiras. Em seguida, com o auxílio de faca de metal inoxidável, as laranjas foram fracionadas em 8 partes iguais (Figura 6b), para logo após separar-se manualmente a polpa – vesículas de suco e as sementes – da casca da laranja (Figura 6c). Estas partes da casca então foram submetidas a tratamento térmico para inativação enzimática por imersão em água em ebulição durante 3 minutos (CANTERI *et al.*, 2010) (Figura 6d).

Figura 6: Pré-tratamento da casca de laranja



(FONTE: Próprio autor, 2019)

Os pedaços cortados foram distribuídos em placas de Petri e levados para secagem em estufa a 50°C por 2 dias (Figura 7a), para em seguida serem moídos em liquidificador até obter-se uma farinha de casca de laranja. Este material foi peneirado em peneira comum (Figura 7b), repetindo-se a moagem para o material retido. A

farinha obtida foi pesada e armazenada em sacos plásticos de polietileno hermeticamente fechados (Figura 7c) sob refrigeração ( $\approx 8^{\circ}\text{C}$ ) até a extração ser realizada.

Figura 7: Preparo da farinha de casca da laranja



(FONTE: Próprio autor, 2019)

De posse da farinha, foi realizada a extração da pectina deste material tomando como base as metodologias realizadas por Zanella (2013) e Canteri e colaboradores (2010), com algumas adaptações. Os níveis adotados para os fatores de extração (temperatura, pH, razão farinha:água e tempo de extração) foram determinados com base nos trabalhos de Zanella (2013) e El-Nawawi e Shehata (1987) e são descritos pela Tabela 1.

Tabela 1: Condições utilizadas para a extração.

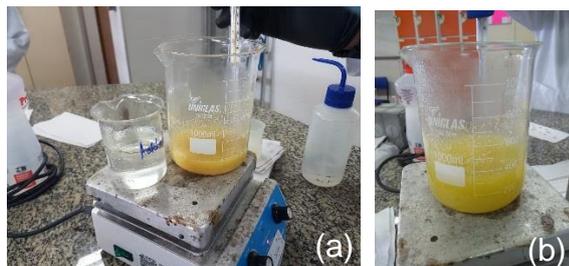
Fator	Nível adotado	
	Protocolo 1	Protocolo 2
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	80	80
pH	1,7	2,5
Razão farinha:água (m/v)	1:70	1:70
Tempo (min.)	60	120

(FONTE: Próprio autor, 2019)

Aproximadamente 5 g da farinha de casca de laranja foram suspensas em 175 mL de água. Paralelo a isso foi preparada uma solução de ácido cítrico de igual volume com a massa necessária para que a mistura final atingisse o pH desejado de 1,7 ou 2,5 – que correspondia a 30,24 g e 1,18 g de ácido cítrico, respectivamente. Ambos os frascos foram aquecidos em chapa de aquecimento até a temperatura de 80°C (controlado por termômetro) (Figura 8a), vertendo-se então a solução ácida no frasco contendo a farinha de casca de laranja (Figura 8b). A partir disso iniciou-se a agitação do

equipamento e foi cronometrado o tempo de extração.

**Figura 8: Extração ácida da pectina.**



(FONTE: Próprio autor, 2019)

Para cessar a reação, o sistema foi levado para um banho de gelo até temperatura ambiente. Em seguida o extrato foi filtrado em filtro de pano, descartando-se conteúdo do filtro e recolhendo-se o filtrado em frasco âmbar, que foi levado para refrigeração ( $\approx 8^{\circ}\text{C}$ ) até a precipitação ser realizada.

Ao recolher-se o extrato, mediu-se seu volume para então ser adicionado, aos poucos e sob agitação, dois volumes de álcool etílico 96% para precipitarem-se exaustivamente as substâncias pécticas. O sistema permaneceu em agitação por 5 minutos e em seguida em repouso por 30 minutos, sendo depois filtrado em filtro de pano mediante duas lavagens: a primeira com 50 mL de álcool etílico 70% e a segunda com 50 mL de álcool etílico 96%. A pectina foi prensada manualmente ainda no filtro e disposta em placa de Petri (Figura 9a), para ser levada à estufa de secagem a  $50^{\circ}\text{C}$  por pelo menos 2 dias. O material seco foi então pesado, moído com almofariz e pistilo (Figura 9b) e armazenado em saco plástico de polietileno hermeticamente fechado (Figura 9c), para então ser levado para refrigeração ( $\approx 8^{\circ}\text{C}$ ).

**Figura 9: características morfológicas da pectina extraída da casca da laranja.**



(FONTE: Próprio autor, 2019)

O rendimento de extração em porcentagem foi calculado de acordo com a Equação 1, em que

$m_p$  é massa da pectina seca (g) e  $m_f$  é a massa da farinha (g).

$$\text{Rendimento} = 100 \times \frac{m_p}{m_f} \quad (1)$$

O procedimento experimental foi seguido rigorosamente como descrito em duplicata. Ao fim das extrações juntou-se essas duas repetições, obtendo-se então 6 frações de pectina distintas: pectinas extraídas nas condições do protocolo 1 com cada um dos 3 lotes de laranja (P11, P21 e P31) e pectinas extraídas nas condições do protocolo 2 com cada um dos 3 lotes de laranja (P12, P22 e P32).

### 2.3. CARACTERIZAÇÃO DA PECTINA

A pectina obtida foi caracterizada para determinar-se o seu grau de esterificação (GE) e seu teor de ácido galacturônico (TAG) utilizando-se da técnica de volumetria de neutralização, com base numa adaptação da metodologia proposta por Fertoni (2006).

Aproximadamente 100 mg de pectina seca foram pesadas e umedecidas com 2 ml de álcool etílico 70%. Foram adicionados 100 mL de água à pectina umedecida com álcool e o sistema foi submetido à aquecimento e agitação constante para dissolver-se o polímero. Após a dissolução, titulou-se as carboxilas livres com uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  na presença de 3 gotas de fenolftaleína (indicador) até o aparecimento da coloração rósea.

Após a neutralização foram adicionados 10 mL de NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e o conteúdo foi submetido a agitação constante por 30 minutos para a saponificação dos grupos carboxílicos esterificados. Em seguida foram adicionados 10 mL de uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e titulou-se novamente com a solução de NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , até o reaparecimento da coloração rósea, anotando-se o volume gasto. A determinação do GE e do TAG foi realizada por meio das Equações 2 e 3 (Fertoni, 2006), em que  $M_{\text{NaOH}}$  é a concentração em quantidade de matéria da solução de NaOH padronizada ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $m$  é massa de pectina seca pesada (mg),  $V_1$  é o volume de titulante gasto na 1ª titulação (mL) e  $V_2$  é o volume de titulante gasto na 2ª titulação (mL).

$$\text{GE} = 100 \times \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (2)$$

$$\text{TAG} = 100 \times \frac{M_{\text{NaOH}} (176V_1 + 207V_2)}{m} \quad (3)$$

## 2.4. ENSAIOS DE FLOCULAÇÃO

Os ensaios de floculação foram realizados com base naqueles propostos por Ho e colaboradores (2010), com algumas modificações. Como água residual sintética utilizou-se uma suspensão estoque de caulim de concentração equivalente a  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$  (Figura 5). Fixou-se a concentração do coagulante  $\text{Al}^{3+}$  em  $0,62 \text{ mmol.L}^{-1}$  e a concentração de floculante em  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  com base no trabalho de Ho e colaboradores (2010).

Em um béquer de 100 mL coletou-se 50 mL da suspensão estoque previamente homogeneizada e o pH do meio foi ajustado para o valor desejado pela adição de 300  $\mu\text{L}$  de HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ou NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Neste trabalho estudou-se a atividade floculante da pectina em 3 valores de pH inicial com base em testes prévios: um ácido (3,3); um próximo ao neutro (7,8) e um alcalino (10,6).

Após o ajuste do pH inicial adicionou-se 1000  $\mu\text{L}$  da solução contendo o cátion  $\text{Al}^{3+}$ , seguido de agitação rápida ( $\approx 300 \text{ rpm}$ ) com bastão de vidro por 3 minutos. Em seguida adicionou-se 500  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo a amostra de pectina em questão e agitou-se lentamente ( $\approx 25 \text{ rpm}$ ) por 15 minutos. O sistema foi deixado sob repouso por 5 minutos para então coletar-se uma alíquota de 10 mL do sobrenadante que seria levada ao espectrofotômetro para a leitura da absorbância no comprimento de onda de 550 nm. Também foi lida a absorbância de uma alíquota da suspensão estoque antes do tratamento, utilizada como controle. A atividade floculante (AF) em porcentagem foi calculada de acordo com a Equação 4, em que  $A_i^{550\text{nm}}$  é a absorbância medida do controle e  $A_f^{550\text{nm}}$  é a absorbância medida da alíquota após o tratamento (Ho *et al*, 2010).

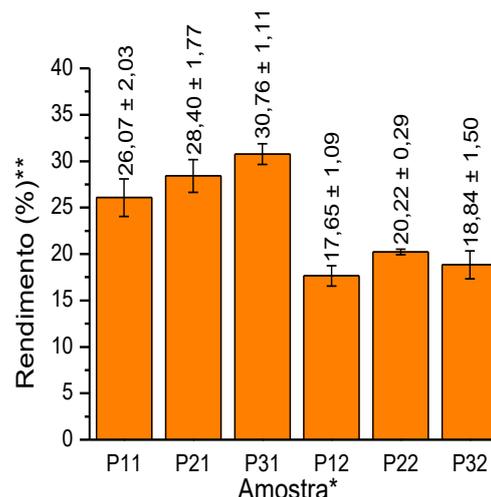
$$AF = 100 \times \frac{A_i^{550 \text{ nm}} - A_f^{550 \text{ nm}}}{A_i^{550 \text{ nm}}} \quad (4)$$

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. RENDIMENTOS DA EXTRAÇÃO

A Figura 10 apresenta os valores dos rendimentos das extrações de pectina da casca da laranja-pera calculados a partir da Equação 1. Pela análise estatística dos dados do gráfico foi possível ratificar, num nível de confiança de 95% pelo teste t de Student, tanto que os rendimentos médios obtidos dentro de um mesmo protocolo não diferem estatisticamente entre si, quanto que o rendimento médio das extrações realizadas pelo protocolo 1 foi maior do que pelo protocolo 2.

Figura 10: Rendimentos obtidos para as extrações de pectina da casca da laranja.



\*P11, P21 e P31 = pectinas extraídas pelo protocolo 1; P12, P22 e P32 = pectinas extraídas pelo protocolo 2. \*\*Valores expressos como  $x = \text{média} \pm s$  ( $N = 2$ ).

(FONTE: Próprio autor, 2019)

Os resultados obtidos pelo protocolo 1 mostram-se coesos com o estudo de El Nawawi e Shehata (1987), que extraíram a pectina da casca da laranja egípcia e atingiram rendimentos na faixa de 21-30% nas condições otimizadas do processo estudado, que foi temperatura de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 1,7 (ácido sulfúrico), tempo de extração de 120 min. e razão farinha:água de 1:70.

Entretanto o protocolo 2 apresentou rendimentos médios baixos quando comparados com aqueles obtidos por Zanella (2013), que atingiu rendimentos na faixa de 29,79-38,21% para a extração de pectina do albedo da laranja-pera e na faixa de 20,28-29,35% para o flavedo da mesma fruta, nas mesmas condições aplicadas no protocolo de extração 2. Esta variação pode ser explicada pela influência de fatores de extração não controlados neste trabalho, como velocidade de agitação do meio reacional e o tamanho de partícula da farinha da casca da laranja, que podem aumentar o rendimento de extração quando em seus níveis otimizados.

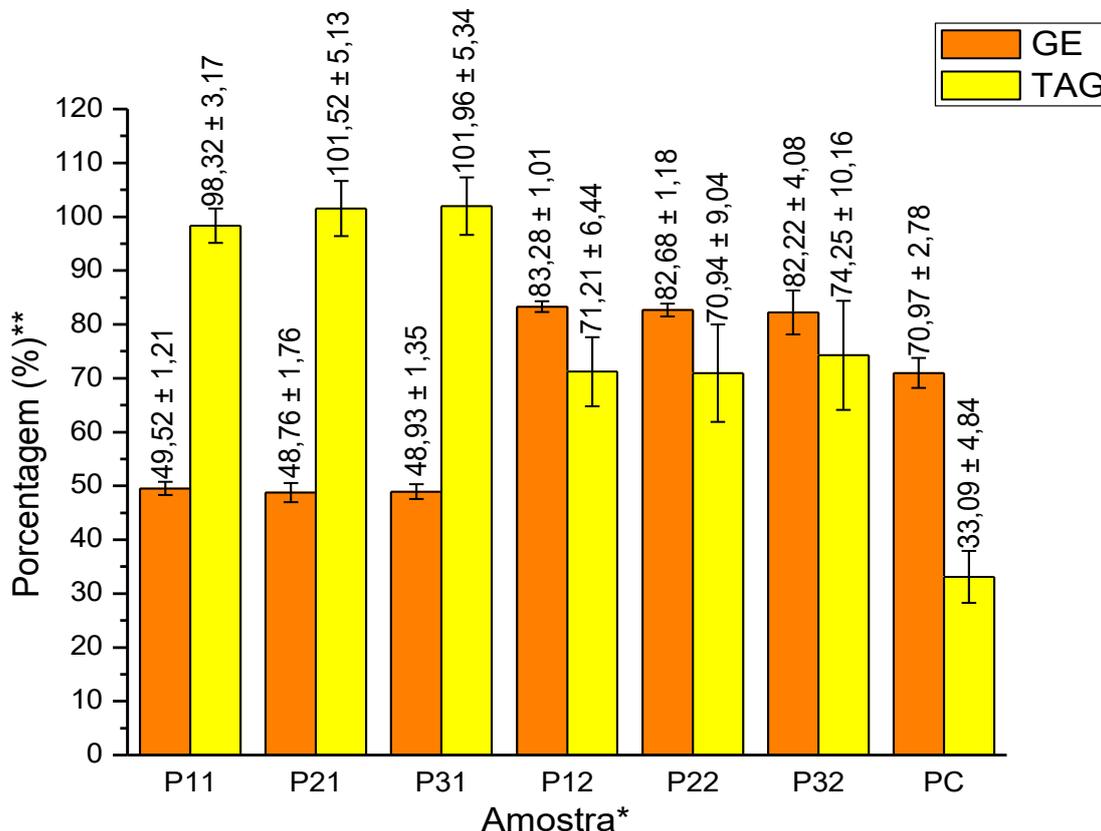
O fato de as extrações ocorridas em um valor de pH mais baixo apresentarem maior rendimento apresenta-se em concordância com o estudo de Tiwari e colaboradores (2017), que observaram um decréscimo linear do rendimento da extração de pectina da laranja com o aumento de pH na faixa de 1 a 2,5. Desta forma, é possível atestar que os resultados obtidos para o rendimento da extração de pectina da casca da laranja-pera estão majoritariamente consoantes com a literatura.

### 3.2. CARACTERÍSTICAS DA PECTINA OBTIDA

A Figura 11 apresenta os valores do grau de esterificação (GE) e teor de ácido galacturônico (TAG) das amostras de pectina

(TAG) das frações de pectina extraídas da casca da laranja-pera e de uma amostra de pectina cítrica comercial (PC), calculados pelas Equações 2 e 3.

Figura 11: Grau de esterificação (GE) e teor de ácido galacturônico (TAG) das amostras de pectina.



\*P11, P21 e P31 = pectinas extraídas pelo protocolo 1; P12, P22 e P32 = pectinas extraídas pelo protocolo 2; PC = pectina cítrica comercial. \*\*Valores expressos como  $x = \text{média} \pm \text{IC}$  (NC = 95%; GL = 2).

(FONTE: Próprio autor, 2019)

A análise estatística dos dados da Figura 10 permitiram concluir, num nível de confiança de 95% pelo teste t de Student, que os resultados de GE e TAG não diferem estatisticamente dentro do mesmo protocolo de extração. Entretanto, eles diferem entre os protocolos, sendo possível observar que as pectinas extraídas pelo protocolo 1 possuem menor GE e maior TAG em comparação com aquelas extraídas pelo protocolo 2.

As pectinas extraídas pelo protocolo 1 podem ser classificadas como pectinas BTM, ou seja, com baixo teor de grupos carboxílicos esterificados, enquanto que as extraídas pelo protocolo 2 são classificadas como ATM (GE > 50%). Ambas ultrapassaram o limite de 65% de ácido galacturônico em sua composição, permitindo desta forma atestar sua qualidade e pureza (CALLIARI, 2004).

A amostra de pectina cítrica comercial (PC) também apresentou GE > 50%, ou seja, também pode ser classificada como ATM. O valor do TAG obtido para esta amostra expressou-se bem abaixo

do limite esperado para pectinas comerciais, de 65% segundo a FAO (CALLIARI, 2004). Em contraponto, Fertoni (2006) também obteve um valor de TAG abaixo de 65% para uma amostra de pectina comercial, que continha  $60,98 \pm 0,25$  de ácido galacturônico em sua composição; este fato pode indicar que nem todas as amostras de pectina de procedência comercial ultrapassam o limiar de 65% de TAG.

Os valores de TAG acima de 100% encontrados para as pectinas dos lotes P21 e P31 –  $101,52 \pm 5,13\%$  e  $101,96 \pm 5,34\%$ , respectivamente – não implicam diretamente em uma falha metodológica, visto que como o intervalo de confiança contempla valores abaixo de 100%, não pode-se descartar a possibilidade dos TAGs dos lotes supracitados estarem nesta área (próximos a 100% e abaixo deste limite), assim como observado para o lote P11, que apresentou um valor de TAG de  $98,32 \pm 3,17\%$ .

Os valores de GE e TAG obtidos dentro do protocolo 2 mostram-se em concordância com o

trabalho de Zanella (2013), que atingiu valores de GE na faixa de 61,029-77,395% e TAG entre 68,521-93,636% para a pectina do albedo da laranja-pera, nas mesmas condições aplicadas neste estudo. Já para o protocolo 1, os valores de GE mostram-se coerentes com o fenômeno observado por Tiwari e colaboradores (2017), ao analisarem também as características da pectina extraída com ácido cítrico da casca da laranja, de que valores de pH menores do que 2 levam à formação de pectinas BTM.

Todavia, em relação ao TAG não encontrou-se estudo na literatura que expressasse um teor médio de ácido galacturônico da pectina extraída da casca da laranja em condições iguais ou semelhantes às do protocolo 1, portanto há carência de material disponível para a comparação direta dos valores, embora seja possível perceber que os valores de TAG neste trabalho atingidos demonstram-se atipicamente altos quando comparados com estudos que utilizam outras fontes de pectina e outros protocolos de extração.

Segundo Paiva, Lima e Paixão (2009), a redução do valor do pH de extração acelera a degradação da pectina e sua desesterificação. Isto mostra-se em consonância com os dados obtidos neste trabalho, visto que as pectinas extraídas em menor pH não só foram classificadas como BTM, ou seja, sofreram desesterificação, como também apresentaram altos valores de TAG, significando que suas cadeias laterais que continham açúcares neutros foram removidas/degradadas. Este fenômeno também está presente no trabalho de Yapo e colaboradores (2007), que ao analisarem as características das pectinas extraídas da polpa da beterraba-sacarina em dois níveis de pH – 1,5 e 2 – atestaram que o valor de pH menor produziu pectinas com maior conteúdo de ácido galacturônico (54,7-76,3% vs. 35,2-49,2%) e menor grau de esterificação (14,4-31,2% vs. 32,4-65,6%) quando comparado com o nível de pH superior.

Frente ao cenário descrito, é possível constatar que os resultados obtidos para a caracterização da pectina apresentam-se em sua maioria coerentes com os valores e tendências previstos com base na literatura acerca do tema.

### 3.3. ENSAIOS DE FLOCULAÇÃO

A Tabela 2 e a Figura 12 apresentam os valores da atividade floculante, calculados a partir da Equação 4, das frações de pectina extraídas da casca da laranja-pera e de uma amostra de pectina cítrica comercial (PC).

É possível depreender da análise estatística dos resultados que as pectinas extraídas da laranja por um mesmo protocolo de extração praticamente não apresentaram valores de atividade floculante

Tabela 2: Atividade floculante das amostras de pectina.

Amostra*	Atividade floculante (%)**		
	pH inicial = 3,3	= 7,8	= 10,6
P11	59,30 <sup>a</sup> ± 10,84	70,03 <sup>a,c</sup> ± 18,50	91,84 <sup>a</sup> ± 8,03
P21	32,68 <sup>b</sup> ± 11,51	68,69 <sup>a,c</sup> ± 15,32	96,69 <sup>a,b</sup> ± 11,21
P31	41,39 <sup>b,c</sup> ± 15,53	84,38 <sup>b</sup> ± 10,52	98,03 <sup>b</sup> ± 2,42
P12	40,58 <sup>b,c</sup> ± 13,24	68,41 <sup>a,c</sup> ± 17,65	94,18 <sup>a</sup> ± 4,20
P22	53,65 <sup>a,c</sup> ± 17,45	61,06 <sup>a</sup> ± 18,66	94,68 <sup>a,b</sup> ± 9,09
P32	69,87 <sup>a</sup> ± 18,66	76,41 <sup>b,c</sup> ± 6,54	92,99 <sup>a,b</sup> ± 11,51
PC	89,21 <sup>d</sup> ± 10,95	95,31 <sup>d</sup> ± 4,32	97,09 <sup>a,b</sup> ± 3,37

\*P11, P21 e P31 = pectinas extraídas pelo protocolo 1; P12, P22 e P32 = pectinas extraídas pelo protocolo 2; PC = pectina cítrica comercial. \*\*Valores expressos como  $x = \text{média} \pm \text{IC}$  (NC = 95%; GL = 2); médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si no nível de 95% de confiança pelo teste t de Student.

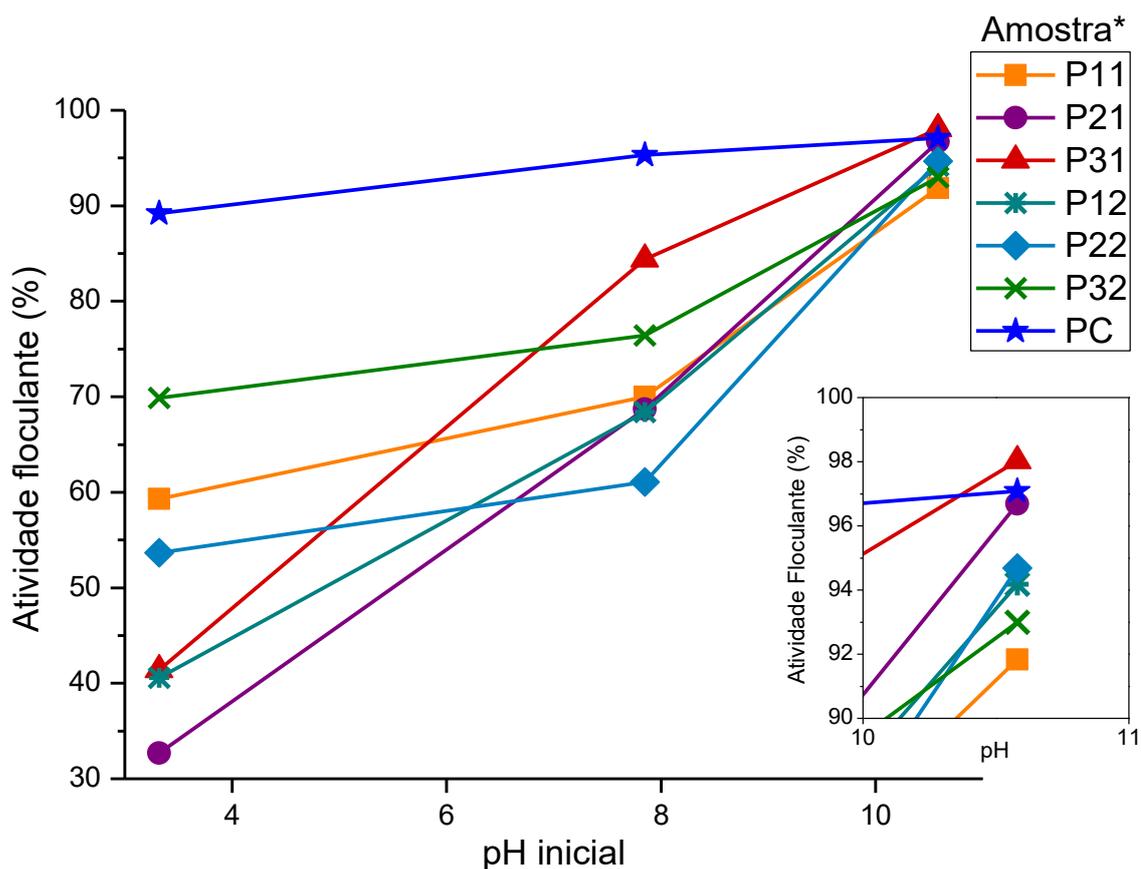
(FONTE: Próprio autor, 2019)

correlatos estatisticamente entre si em nenhuma das condições estudadas – com exceção do protocolo 2 nos ensaios em pH inicial equivalente a 10,6 –, ao mesmo tempo que algumas amostras de um protocolo apresentaram resultados estatisticamente equivalentes com amostras do outro protocolo de extração.

Em suma, dentro do mesmo pH inicial, a atividade floculante das amostras extraídas parece ser aleatória tanto dentro do mesmo protocolo quanto entre ambos. Isso mostra que as diferentes características entre os protocolos observadas na etapa de caracterização (item 3.2.) não foram suficientes para ditar também uma diferença significativa na atividade floculante entre os protocolos.

Os valores de intervalo de confiança apresentados na Tabela 2 mostraram-se elevados, principalmente para os valores mais baixos de atividade floculante, que ocorreram em sua maioria nos ensaios de floculação com as pectinas extraídas em pH inicial 3,3 ou 7,8. Este fenômeno pode ser explicado principalmente pelo caráter impróprio da técnica espectrofotométrica para analisar dispersões turvas, pois ocorrem variações na quantidade de partículas suspensas que são atingidas pelo feixe luminoso emitido pelo equipamento. Deste modo, como os ensaios que resultaram em atividades floculantes menores refletem que as alíquotas finais possuíam maiores níveis de turbidez, é coerente que os resultados

Figura 12: Valores médios da atividade flocculante das amostras de pectina em função do pH inicial.



\*P11, P21 e P31 = pectinas extraídas pelo protocolo 1; P12, P22 e P32 = pectinas extraídas pelo protocolo 2; PC = pectina cítrica comercial.

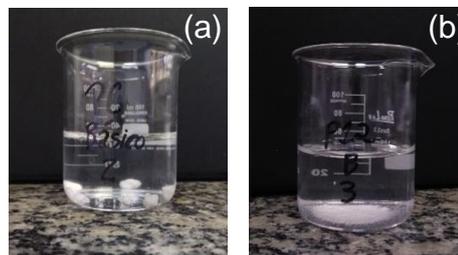
(FONTE: Próprio autor, 2019)

destes ensaios estejam associados a maiores intervalos de confiança.

O fato de a amostra de pectina cítrica comercial ter apresentado no geral uma maior atividade flocculante em comparação com as pectinas extraídas deve estar relacionado a uma provável diferença de peso molecular entre as amostras. Ho e colaboradores em trabalhos publicados em 2009 e 2010 obtiveram os valores de  $16,3 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $2,53 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  para os pesos moleculares médios de uma amostra de pectina cítrica comercial e para uma amostra de pectina extraída em meio ácido e a quente da casca da laranja, respectivamente, o que uma mostra a tendência das pectinas de procedência comercial terem em média um maior peso molecular. Segundo Wu e Ye (2007), o peso molecular de um flocculante é um importante fator para sua atividade flocculante, pois polímeros de alto peso molecular são capazes de criar mais interações com as partículas de caulim, formando assim flocos maiores e fazendo com que tenham uma maior atividade flocculante. Este fenômeno descrito pôde ser observado durante os ensaios de flocculação, em que os flocos formados com a pectina comercial

(Figura 13a) mostraram-se mais fibrosos e maiores do que aqueles formados nos ensaios realizados com as pectinas extraídas (Figura 13b), principalmente com pH inicial de 10,6.

Figura 13: Aspecto dos flocos formados (pH inicial = 10,6).



(FONTE: Próprio autor, 2019)

O aumento da atividade flocculante observado na Figura 12 acompanhando o aumento do pH inicial é uma tendência que mostra-se em desacordo com os trabalhos de Yokoi e colaboradores (2002) e Ho e colaboradores (2009), que ao otimizarem as condições de flocculação da pectina cítrica também em suspensões de caulim, chegaram à conclusões parecidas de que o processo de flocculação era favorecido por

condições ácidas (pH próximo a 3 em ambos os casos). Em contraponto, Belbahloul, Zouhri e Anouar (2015), ao estudarem o comportamento biofloculante da pectina extraída do cacto da espécie *Opuntia Ficus Indica* em uma água residual preparada com solo natural, chegaram a resultados semelhantes àqueles colhidos neste trabalho, observando que o aumento do pH inicial favorecia o processo de floculação.

Isso pode ser explicado ao analisar-se o papel dos grupos carboxílicos presentes na molécula da pectina no processo de floculação. Estes grupos, quando em pH mais baixos, encontram-se livres e carregados negativamente ( $\text{COO}^-$ ), fazendo com que exerçam forças de repulsão entre si dentro da mesma molécula e com moléculas vizinhas, dificultando a formação dos microflocos. Desta forma, explica-se o fato observado de as pectinas apresentarem valores de atividade floculante maiores em pH inicial alcalino, visto que os grupos carboxílicos apresentam-se neutralizados e assim possibilitam o mecanismo de interação da molécula de pectina com as partículas de caulim e também com outros flocos já formados.

Os valores de atividade floculante obtidos em pH inicial equivalente a 10,6 apresentaram-se acima de 90% para a totalidade das amostras de pectina estudadas, mostrando-se uma região favorável para a ocorrência do processo de floculação e, conseqüentemente, remoção de turbidez da água. Todavia, Ho e colaboradores (2009) atingiram valores ainda maiores (acima de 99%) para a atividade floculante da pectina cítrica nas condições otimizadas do processo, que foram pH 3, concentração de  $\text{Al}^{3+}$  de  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  e concentração de pectina de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dado o exposto, torna-se interessante a realização também de ensaios de otimização capazes de atestar a aplicabilidade do biofloculante extraído da casca laranja-pera no processo de tratamento de água.

#### 4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos para os rendimentos de extração e para a caracterização, é possível ratificar a eficiência e a reprodutibilidade da metodologia neste trabalho aplicada para esses dois quesitos, visto que as amostras de pectina extraídas seguindo-se o mesmo protocolo de extração obtiveram tanto rendimentos gravimétricos quanto características estatisticamente equivalentes.

Pela análise dos resultados obtidos para os ensaios de floculação, é possível notar que em pH inicial alcalino todas as amostras de pectina apresentaram bons valores de atividade floculante (todos acima de 90%), tornando essa região

interessante para a realização de ensaios de otimização capazes de atestar a aplicabilidade do biofloculante no processo de tratamento de água.

Como perspectivas futuras, frente aos resultados obtidos, torna-se interessante o estudo da influência de outras características da pectina – como seu peso molecular – na tentativa de esclarecer o comportamento observado para a atividade floculante das frações de pectina extraídas da casca da laranja-pera nas condições de extração aplicadas neste trabalho.

#### AGRADECIMENTOS

Nossa imensa gratidão ao nosso orientador Prof. Dr. Alexandre de Jesus Barros e aos demais professores e professoras do curso técnico quem auxiliaram diretamente na realização deste trabalho. Agradecemos também a nossas famílias e amigos pelo apoio.

#### REFERÊNCIAS

- BELBAHLOUL, M.; ZOUHRI, A.; ANOUAR, A. **Biofloculants extraction from *Cactaceae* and their application in treatment of water and wastewater**. Journal of Water Process Engineering, v. 7, p. 306-313, 2015.
- CALLIARI, C. M. **Extração térmica química e enzimática de pectina de bagaço de laranja**. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2004.
- CANTERI, M. H. G.; SCHEER, A. P.; GINIES, C.; RENARD, C. M. G. C.; WOSIACKI, G. **Importância do tratamento térmico na casca de maracujá para extração de pectina**. Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial, v. 4, n. 1, p. 109-121, 2010.
- CANTERI, M. H. G.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. P. **Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final**. 2011.
- EL-NAWAWI, 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.
- FERTONANI, H. C. R. **Estabelecimento de um modelo de extração ácida de pectina de bagaço de maçã**. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.
- FILHO, W. B. N.; FRANCO, C. R. **Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do**

**processamento agroindustrial no Brasil.** Revista Virtual de Química, v. 7, n. 6, p. 1968-1987, 2015.

HO, Y. C.; NORLI, I.; ALKARKHI, A. F. M.; MORAD, N. **Analysis and optimization of flocculation activity and turbidity reduction in kaolin suspension using pectin as a biopolymer flocculant.** Water Science & technology – WST, v. 60, n. 3, p. 771-781, 2009.

HO, Y. C.; NORLI, I.; ALKARKHI, A. F. M.; MORAD, N. **Reuse of fruit waste as biopolymeric flocculant and optimizing turbidity reduction: comparison study with industrial flocculant.** Journal of Environmental Engineering, v. 136, p. 1267-1276, 2010.

JÚNIOR, R. N. L.; ABREU, F. O. M. S. **Produtos naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: uma revisão sobre benefícios e potencialidades.** Revista Virtual de Química, v. 10, n. 3, p. 709-735, 2018.

KORSTEN, L.; TAVERNER, P. Citrus. Em: REES, D.; FARRELL, G., et. al. (Ed.). **Crop Post-Harvest: Science and Technology Perishables 1.** Blackwell Publishing Ltd., cap. 4, p. 43-87. 2012.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. **A review on application of flocculants in wastewater treatment.** Process Safety and Environmental Protection, v. 92, 2014.

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

MUNHOZ, C. L. **Efeito das condições de extração sobre o rendimento e características da pectina obtida de diferentes frações de goiaba cv Pedro Sato.** Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

PAIVA, E. P.; MARIANNE, S. L.; PAIXÃO, J. A. **Pectina: Propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação.** Revista Iberoamericana de Polímero, v. 10, n. 4, p. 196-211, 2009.

PROCESS PRINCIPLES. **Flocculation Basics in Processing.** Disponível em: <<http://processprinciples.com/2012/12/flocculation-processing/>>. Acesso em 04 nov. 2019.

SUOPAJÄRVI, T. **Functionalized nanocelluloses in wastewater treatment applications.** Act Univ. Oul. C 526, 2015.

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.

TIWARI, A. K.; SAHA, S. N.; YADAV, V. P.; UPADHYAY, U. K.; KATIYAR, D.; MISHRA, T. **Extraction and characterization of pectin from orange peels.** International Journal of Biotechnology and Biochemistry, v. 13, n. 1, p. 39-47, India, 2017.

WU, J.-T.; YE, H.-F. **Characterization and flocculation properties of an extracellular biopolymer produced from a *Bacillus subtilis* DYU1 isolate.** Process Biochemistry, v. 42, p. 1114-1123, 2007.

YAPO, B. M.; ROBERT, C.; ETIENNE, I.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. **Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts.** Food Chemistry, v. 100, p. 1356-1364, 2007.

YOKOI, H.; OBITA, T.; HIROSE, J.; HAYASHI, S.; TAKASAKI, Y. **Flocculation properties of pectin in various suspensions.** Biosource Technology, v. 84, p. 287-290, 2002.

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