

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

SUMAYA HELLÚ EL KADRI NAKAYAMA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E EXTRAÇÃO DOS
PIGMENTOS PRESENTES EM CASCAS DE PITAIA**

LONDRINA
2020

SUMAYA HELLÚ EL KADRI NAKAYAMA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E EXTRAÇÃO DOS PIGMENTOS
PRESENTES EM CASCAS DE PITAIA**

**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND EXTRACTION OF PIGMENTS
PRESENT IN PITAIA PEEL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof. Dra. Lúcia Felicidade Dias

Coorientadora: Prof. Dra. Isabel Craveiro Moreira

1

LONDRINA

2020



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

TERMO DE APROVAÇÃO

20/12/2021 08:51



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Londrina



SUMAYA HELLU EL KADRI NAKAYAMA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E EXTRAÇÃO DOS PIGMENTOS PRESENTES EM CASCAS DE PITAIA

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Alimentos.

Data de aprovação: 11 de Dezembro de 2020

Prof.a Lucia Felicidade Dias, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Caroline Maria Calliari, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Pedro Renato Anizelli, Doutorado - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná (Ifpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 11/12/2020.

Dedico este trabalho ao meu pai, por acreditar em mim e não medir esforços para permanecer sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Rainha Indivisa a Cristo, que sempre estão ao meu lado e me impulsionam na busca pela santidade da vida diária.

À minha orientadora Prof. Dra. Lúcia Felicidade Dias, por todo o apoio, paciência, amizade e incentivo diário para a realização deste trabalho.

À minha coorientadora, Prof. Dra. Isabel Craveiro Moreira, por sempre acreditar na minha capacidade e nunca me deixar desistir diante das dificuldades.

Aos Professores, Dra. Caroline Maria Calliari e Dr. Pedro Renato Anizelli, por aceitarem avaliar este estudo e contribuírem com seus conhecimentos.

À Professora e amiga Amélia Elena Terrile, por me mostrar que sempre há tempo para realizar sonhos e por todo o seu auxílio na realização deste trabalho.

À Prof. Dra. Neusa Fátima Seibel, pela colaboração na pesquisa e fornecimento de alguns reagentes e de seus conhecimentos para realização das análises.

Às Professoras Dra. Marianne Ayumi Shirai e Dra. Margarida Masami Yamaguchi, por toda a colaboração durante a realização deste trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, por compartilharem seus conhecimentos comigo e por toda a paciência durante este período.

Ao querido Rafael Motoki Bertho, por todo o companheirismo, auxílio e dedicação durante a realização das análises.

À minha amiga tão querida Amanda Martins Coutinho, por me apoiar e incentivar o tempo todo e por dividir comigo esta etapa tão significativa para nós.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela estrutura disponibilizada e indispensável para a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas de trabalho Jaqueline, Roberta, Marcão, Juliano e Fernanda, por me apoiarem e incentivarem nesta etapa e, especialmente às queridas Érika e Talita, pela constante ajuda e disponibilidade.

Ao meu esposo e melhor amigo José Ricardo e aos meus filhos Luísa e Vicente, por todo o amor, apoio, exemplo e motivação constante. Obrigada por serem a razão dos meus melhores sorrisos e acreditarem tanto em mim! Amo vocês!

À minha irmã e amiga Katiany, por passar horas me auxiliando na finalização deste trabalho e não me deixar desistir.

Aos Instituto de Famílias de Schoenstatt, especialmente ao Curso *Fiat Laeta Nazareth*, por rezarem por mim e me estimularem a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus pais, minha irmã e meus sogros, pelo cuidado com meus filhos sempre que precisei estar ausente e por todo o incentivo.

À minha psicóloga e amiga Aline Pimentel Rodrigues, por toda a paciência, incentivo e dedicação!

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização desta pesquisa.

Quem tem uma missão, há de ser fiel e cumpri-la, ainda que um salto mortal siga o outro. (Pe. José Kentenich)

NAKAYAMA, S. H. K. **Caracterização físico-química e extração dos pigmentos presentes em cascas de pitiaia**. 2020. 41 f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina. 2020.

RESUMO

Pertencente à família Cactaceae e conhecida mundialmente como *Dragon Fruit* (Fruta-do-Dragão), a pitiaia é uma fruta exótica bastante atrativa devido às suas características sensoriais, coloração e aparência. O interesse na extração dos corantes naturais presentes tanto na polpa quanto na casca da pitiaia têm oportunizado diversos estudos em relação à sua extração, caracterização e determinação da atividade antioxidante desta fruta. A casca da pitiaia é considerada um resíduo da indústria alimentícia e apresenta elevada quantidade de betalaínas em sua composição, tornando-se uma fonte promissora destes compostos para a utilização como corantes naturais em diversos segmentos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar as características físico-químicas e espectroscópicas de cascas de pitiaia de polpa branca e de pitiaia de polpa vermelha. A composição proximal das cascas de ambas as pitaias foi determinada de acordo com as Normas Analíticas do ITAL, sendo os carboidratos calculados por diferença. Os extratos foram obtidos utilizando-se um planejamento experimental Simplex Centroide de três solventes: solução aquosa de ácido cítrico 2 %, etanol e acetona e liofilizados. A análise espectroscópica na região do UV-Vis e do infravermelho foi realizada com cada extrato e os dados espectrais obtidos foram submetidos à análise das componentes principais (ACP). Os parâmetros da composição proximal apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre as cascas das pitaias analisadas. A ACP dos dados espectrais no UV-Vis e no FTIR mostrou que a casca de pitiaia de polpa vermelha apresenta teor de pigmentos, compostos ácidos, polifenólicos e açúcares levemente maior que a casca da pitiaia de polpa branca. O baixo teor de proteínas foi confirmado no FTIR. A utilização da casca da pitiaia constitui-se de uma opção para o aproveitamento deste resíduo, como fonte de corantes naturais e de antioxidantes.

Palavras-chave: *Hylocereus undatus*. *Hylocereus costaricensis*. Composição proximal. Betalaínas. Análise exploratória.

NAKAYAMA, S. H. K. **Physico-chemical characterization and extraction of pigments present in pitiaia peel**. 2020. 41 p. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina. 2020.

ABSTRACT

The dragon fruit is belonging to the Cactaceae family and known in the worldwide like an extremely attractive exotic fruit due to its sensory characteristics, color, and appearance. The interest in extracting the natural dyes present in pulp and peel of the dragon fruit has led to several studies regarding its extraction, characterization, and determination of the antioxidant activity of this fruit. The dragon fruit peel is considered a residue of food industry and it has a high amount of betalains in its composition, making it a promising source of these compounds for use as natural dyes in several segments. In this context, the aim of this work was to evaluate the physicochemical and spectroscopic characteristics of peels of white and red pulp dragon fruit. The proximate composition of the peels was determined according to the Analytical Norms of ITAL, and the carbohydrates content was calculated by difference. Simplex Centroid design for three components was used: aqueous solution of citric acid 2 %, ethanol and acetone and then, the extracts was lyophilized. Spectroscopic analysis in the UV-Vis and Infrared regions was performed with each extract and the spectral data were submitted to Principal Components Analysis (PCA). The parameters of the proximate composition showed a significant difference ($p < 0.05$) between the peel parameters of the analyzed dragon fruits. The PCA of the spectral data in UV-Vis and FTIR showed that the peel of red pulp dragon fruit has a slightly higher content of pigments, acid compounds, polyphenolic and sugars than the peel of white pulp dragon fruit. The low protein content was confirmed by the FTIR. The use of dragon fruit peel is an option for the use of this residue, as a source of natural dyes and antioxidants.

Keywords: *Hylocereus undatus*. *Hylocereus costaricensis*. Proximate composition. Betalains. Exploratory analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química geral das betalaínas, constituída por uma molécula do ácido betamânico (A) ligado aos grupamentos R1 e R2 (B).....	16
Figura 2 – Pitaia de polpa branca (a) e pitaia de polpa vermelha (b).....	18
Figura 3 – Casca da pitaia de polpa branca (a) e casca da pitaia de polpa vermelha (b).....	19
Figura 4 – Esquema de extração dos pigmentos presentes nas cascas de pitaia de polpa vermelha e de polpa branca.....	23
Figura 5 – Béquer protegido por tecido (tipo tule) preso com elástico, para evaporação do solvente por meio de circulação forçada de ar.....	23
Figura 6 – Extratos obtidos das cascas das pitaias de polpa branca (1) e de polpa vermelha (2), utilizando solventes extratores puros e em misturas (e - etanol; a - acetona; A - solução aquosa de ácido cítrico 2 %).....	27
Figura 7 – Extratos brutos das cascas das pitaias de polpa branca (1) e de polpa vermelha (2), utilizando solventes extratores: e - etanol; a - acetona; w - solução aquosa de ácido cítrico 2 %. (a) solventes puros; (b) misturas binárias; (c) misturas ternárias.....	27
Figura 8 – Interação dos grupamentos hidroxila presentes na estrutura química do ácido cítrico com moléculas de água, por meio de ligações de hidrogênio.....	29
Figura 9 – Gráfico dos escores de CP1 x CP2 dos perfis espectroscópicos no UV-Vis dos extratos das cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha.....	30
Figura 10 – Gráfico dos escores de CP1 x CP2 dos espectros FTIR dos extratos obtidos das cascas das pitaias de polpa branca (1) e de polpa vermelha (2).....	32
Figura 11 – Gráfico dos <i>loadings</i> de CP1 x CP2 dos espectros FTIR dos extratos obtidos das cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha.....	32
Figura 12 – Espectros FTIR dos extratos de CPB(1) w(a), a(b), e(c) e de CPV(2) w(d), a(e), e(f).....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento Experimental Simplex Centroid para três componentes: etanol (e), acetona (a) e solução aquosa de ácido cítrico 2 % (w).....	22
Tabela 2 – Composição proximal em base úmida das cascas de pitaia de polpa branca (CPB) e de polpa vermelha (CPV).....	25
Tabela 3 – Rendimento dos extratos brutos das cascas de pitaia de polpa branca (1) e de polpa vermelha (2).....	28

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a – Acetona

ACP – Análise das Componentes Principais

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

aw – Mistura binária de acetona e solução aquosa de ácido cítrico 2 %

CP1 – Componente Principal 1

CP2 – Componente Principal 2

CPB – Casca da Pitaia de Polpa Branca

CPV – Casca da Pitaia de Polpa Vermelha

e – Etanol

ea – Mistura binária de etanol e acetona

eaw – Mistura ternária de etanol, acetona e solução aquosa de ácido cítrico 2 %

ew – Mistura binária de etanol e solução aquosa de ácido cítrico 2 %

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

IAL – Instituto Adolfo Lutz

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

w – Solução aquosa de ácido cítrico 2 %

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 PITAIA.....	13
3.2 CORANTES	14
3.3 BETALAÍNAS	16
3.4 ANÁLISE EXPLORATÓRIA	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 AMOSTRAS DE PITAIA	18
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	19
4.3 COMPOSIÇÃO PROXIMAL	20
4.3.1 <i>Determinação de Umidade</i>	20
4.3.2 <i>Determinação de Cinzas</i>	20
4.3.3 <i>Determinação de Proteínas</i>	20
4.3.4 <i>Determinação de Lipídios</i>	21
4.3.5 <i>Determinação de Carboidratos</i>	21
4.4 <i>EXTRAÇÃO DE PIGMENTOS</i>	21
4.5 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	24
4.6 TRATAMENTO DE DADOS	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 COMPOSIÇÃO PROXIMAL	25
5.2 EXTRAÇÃO DE PIGMENTOS	26
5.3 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	29
5.3.1 <i>Análise do perfil espectroscópico na região do UV-Vis</i>	29
5.3.2 <i>Análise da impressão digital na região do Infravermelho</i>	31
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se mundialmente por ser um dos maiores produtores de frutas tropicais e exóticas. Consideram-se frutas exóticas todas as originárias de outros países ou que apresentam características diferenciadas, capazes de distingui-las de outras em relação à cor, formato e arquitetura da planta (WATANABE; OLIVEIRA, 2014).

A pitaia é uma fruta de aparência exótica, com polpa cremosa e sabor suavemente doce, de cor branca ou púrpura, dependendo da espécie, com numerosas e pequenas sementes pretas (HOA et al., 2006), com aceitação crescente por parte dos consumidores.

Cerca de 22 % da fruta inteira da pitaia é constituída por casca, considerada um resíduo da indústria de processamento da fruta, podendo ser utilizada como matéria prima para a extração de corantes naturais (JAMILAH et al., 2011). A casca da pitaia é rica em betalaínas, o que a torna uma fonte promissora de corante natural (MELLO, 2014), apresentando elevada atividade antioxidante devido à presença de compostos fenólicos (LI-CHEN et al., 2006). Uma vez extraídas, as betalaínas podem ser utilizadas, especialmente na indústria de alimentos, em substituição aos corantes sintéticos disponíveis. Informações do perfil metabólico da casca da pitaia podem ser obtidas utilizando espectroscopia UV-Vis e na região do Infravermelho médio, permitindo que os dados sejam estudados com análise exploratória.

Diante deste contexto, o presente estudo visa agregar novos conhecimentos sobre a composição da casca de pitaia, considerada resíduo para a indústria de processamento, como uma alternativa para a substituição de corantes sintéticos e antioxidantes empregados, principalmente, na indústria alimentícia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as características físico-químicas e espectroscópicas de cascas de pitaia de polpa branca e de pitaia de polpa vermelha.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição proximal das cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha;
- Realizar a extração dos pigmentos presentes nas cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha, por meio de planejamento experimental de misturas;
- Investigar os compostos extraídos das cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha, utilizando dados espectroscópicos nas regiões do UV-Vis e do Infravermelho médio e análise exploratória.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PITAIA

A pitiaia é um fruto com polpa suculenta e delicada, com coloração variando de roxo-vermelho para branca, com grande quantidade de sementes pequenas e macias, casca em escamas bem desenvolvidas, de coloração rosa intenso ou amarela, dependendo da espécie (FERNANDES et al., 2010).

Originária da América Tropical e Subtropical (MARQUES et al. 2011), cultivada em larga escala em países como Taiwan, Malásia, Vietnã e Tailândia (JAMILLAH et al., 2011), a pitiaia é uma fruta exótica e bastante atrativa por conta de suas características sensoriais, coloração e aparência (ALVES; MONTEIRO; POMPEU, 2018). Pertence à família Cactaceae e é conhecida em todo o mundo como *Dragon Fruit* ou Fruta-do-Dragão (LIMA et al., 2013).

Segundo Junqueira et al. (2010), as principais espécies de pitaias são: *Hylocereus undatus* (casca vermelha de polpa branca), *Hylocereus costaricensis* (casca vermelha de polpa vermelha), *Selenicereus megalanthus* (casca amarela de polpa branca) e *Selenicereus setaceus* (pitiaia do cerrado). As espécies mais comercializadas são as *Hylocereus undatus* e *Selenicereus megalanthus* (DONADIO, 2009).

Devido à alta variedade genética de seus frutos, a pitiaia pode apresentar características químicas e físicas, com variações em relação ao formato, à cor da casca e da polpa, à presença ou não de espinhos, bem como em relação aos valores de pH e teores de sólidos da polpa (LIMA et al., 2013).

Inúmeros estudos verificaram as propriedades funcionais da pitiaia. Em relação à polpa da fruta, Stintzing et al. (2004) constataram a presença de antioxidantes, tais como betalaínas e flavonoides, enquanto Wichienchot, Jatupornpipat e Rastall (2010) encontraram oligossacarídeos com propriedades prebióticas e Trejo-Gonzalez et al. (1996) verificaram a presença de fibras solúveis. Já nas sementes, Ariffin et al. (2009) detectaram a presença de ácidos graxos essenciais, enquanto Li-Chen et al. (2006) observaram a presença de elevada quantidade de antioxidantes na casca, principalmente as betalaínas (MELLO, 2014).

Tanto a polpa quanto a casca da fruta apresentam elevada atividade antioxidante, em função da presença de compostos fenólicos, como flavonoides (VAILLANT et al., 2005). Segundo Mobhammer; Stintzing; Carle (2005a), há um grande interesse na extração dos corantes naturais presentes na pitáia. Além disso, a pitáia tem a vantagem de não apresentar algumas substâncias que conferem sabor residual desagradável, como o sabor de terra (MELLO, 2014), característico da beterraba, principal fonte comercial de betalaína, concentrada ou em pó (VOLP; RENHE; STRINGUETA, 2009).

Le Bellec, Vaillant e Imbert (2006) observaram um interesse crescente por parte dos produtores e da indústria de alimentos em relação à pitáia. Por se tratar de uma fruta carnosa, apresentando grande quantidade de polpa quando comparada a outras cactáceas, a pitáia desperta interesse tanto para o consumo *in natura* como para o seu processamento (CORDEIRO et al., 2015).

Estudos realizados por Jamilah et al. (2011) comprovaram que a casca da pitáia corresponde a cerca de 22 % da fruta inteira, podendo ser utilizada em diversas aplicações comerciais, visto que se trata de uma boa fonte de pectina, fibras e pigmentos naturais.

Considerada um resíduo do consumo e processamento da fruta (JAMILAH et al., 2011), a casca de pitáia é geralmente descartada. No entanto, diversos estudos apontam este resíduo como matéria-prima para a extração de pigmentos de interesse na indústria alimentícia, devido à presença de betalaínas que apresentam uma cor bastante atraente (LI-CHEN et al., 2006; MELLO, 2014; GARCÍA-CRUZ et al., 2017).

3.2 CORANTES

A cor de um alimento está se tornando cada vez mais importante na indústria alimentícia, pois está diretamente relacionada à maneira como os alimentos são exibidos e comercializados, além de ser utilizada como parâmetro indicativo no controle de qualidade e ser adicionado aos alimentos como estimulante de apetite (DIAS et al., 2012). Sob esse aspecto, Lopes et al. (2007) afirmam que a aparência e a cor são atributos de grande importância na aceitação de produtos alimentícios pelo consumidor, o que faz com que o uso de corantes na indústria de alimentos seja uma prática bastante comum.

Segundo a ANVISA (2018), corante é a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir, intensificar ou restaurar a cor de um alimento, podendo ser classificados como naturais e artificiais ou sintéticos.

A adição de corantes apropriados com a finalidade de recondicionar ou restituir a coloração em alimentos se faz necessária devido às modificações que o processamento ou armazenamento causam na cor destes produtos (LOPES et al., 2007).

As indústrias de alimentos utilizam, na maioria das vezes, corantes sintéticos, pois estes apresentam menores custos de produção, grande capacidade tintorial e maior estabilidade. Porém, a variedade e quantidade dos corantes sintéticos permitidos em muitos países desenvolvidos vêm diminuindo a cada ano, estimulando as pesquisas de corantes naturais que podem ser utilizados em produtos alimentícios (LOPES et al., 2007). Além disso, outro aspecto evidenciado nos últimos anos é um crescente interesse por corantes naturais em substituição aos sintéticos, devido às suas potenciais propriedades medicinais e, especialmente aos seus efeitos sobre sistemas biológicos (LOPES et al., 2007).

Cada vez mais os consumidores têm rejeitado o uso de corantes artificiais em alimentos (HERBACH; STINTZING; CARLE, 2006), sendo este comportamento associado às descobertas científicas da toxicidade de alguns destes corantes, ocasionando mudanças de regulamentação mundial (MELLO, 2014).

A importância e o interesse pelos corantes naturais como substitutos de diversos aditivos sintéticos empregados nas indústrias alimentícias, cosmética e farmacêutica, bem como as restrições impostas pelos órgãos de controle internacionais à utilização de corantes artificiais, tem corroborado com o aumento da demanda do mercado consumidor por corantes naturais (ANDRADE et al., 2017). Observa-se ainda que esses compostos naturais são mais seguros, não carcinogênicos, hipoalergênicos e podem ser extraídos de diversas matérias-primas (LUCAS; HALLAGAN; TAYLOR, 2001), além de serem biodegradáveis (CHET, 2009).

Quando comparados aos corantes sintéticos, os naturais apresentam algumas desvantagens como o fato de apresentarem maior custo, menor estabilidade diante das condições de processamento de alimentos, como pH e temperatura, além da menor disponibilidade de cores (CHET, 2009).

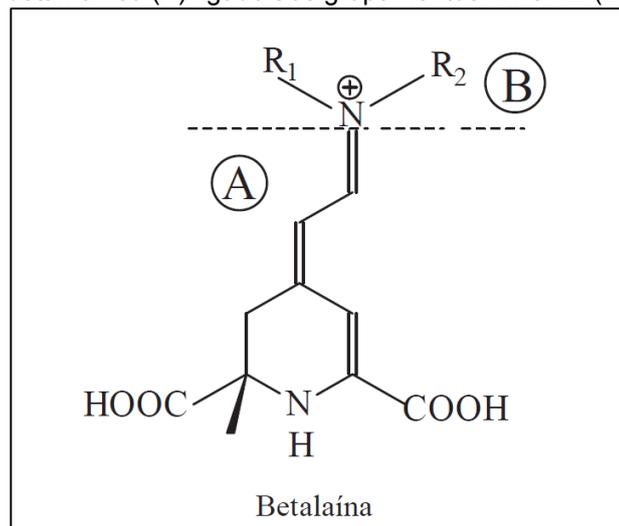
3.3 BETALAÍNAS

A grande variedade de pigmentos naturais presentes em frutas e vegetais, é responsável por despertar maior ou menor interesse em alimentos (DIAS et al., 2012). Dentro desta classe de compostos destacam-se as antocianinas, as betalaínas, os carotenoides e as clorofilas (GANDÍA-HERRERO; ESCRIBANO; GARCÍA-CARMONA, 2005).

As betalaínas são pigmentos naturalmente presentes em algumas plantas, frutas e flores, capazes de proporcionar cores atrativas e estáveis em alimentos processados, com fontes de extração bastante escassas, devido à sua ocorrência restrita no ambiente (MELLO, 2014).

Pertencentes à classe dos compostos nitrogenados, as betalaínas são moléculas solúveis em água e caracterizadas por uma estrutura química geral, formada pelo ácido betalâmico ligado aos grupamentos R1 e R2 (Figura 1). Estes radicais podem ser substituídos por hidrogênio ou grupamentos mais complexos, fazendo com que ocorra variação na coloração das betalaínas. Desta maneira, as betalaínas que apresentam coloração amarela são conhecidas como betaxantinas enquanto as de coloração vermelho-violeta são as betacianinas (VOLP; RENHE; STRINGUETA, 2009).

Figura 1 – Estrutura química geral das betalaínas, constituída por uma molécula do ácido betalâmico (A) ligado aos grupamentos R1 e R2 (B).



FONTE: VOLP; RENHE; STRINGUETA, 2009.

Estudos realizados por Wybraniec et al. (2007) detectaram a presença de betalaínas tanto na polpa quanto na casca da pituaia, sendo que em algumas

espécies a maior incidência destes compostos está presente na casca da fruta. Assim, a extração deste corante natural a partir da casca da pitáia é uma boa alternativa para as indústrias de alimentos, devido à redução do impacto que o descarte destes subprodutos gera no ambiente (CHET, 2009).

A beterraba (*Beta vulgaris*) é a principal fonte de extração comercial de betalaínas, porém conferem sabor desagradável aos alimentos, devido à presença de algumas substâncias em sua composição (STINTZING et al., 2004). Além de abranger amplo espectro de cores de amarelo ou laranja (*Opuntia*) a vermelho-violeta (*Hylocereus*) (MOBHAMMER et al., 2005b; GONÇALVES et al., 2015), as betalaínas presentes na pitáia podem ser utilizadas em produtos alimentícios, sem alteração de sabor (MELLO, 2014). Assim, esta fruta desperta crescente interesse como matéria prima para a extração de pigmentos naturais.

3.4 ANÁLISE EXPLORATÓRIA

Análises de compostos presentes em produtos naturais geram dados multivariados quando usadas técnicas espectroscópicas e cromatográficas assim como espectrometria de massas (BRERETON, 2007). O processamento destes dados com metodologia adequada pode fornecer informações que permitem estudar semelhanças e diferenças entre as espécies e/ou variedades analisadas. Desta maneira, se consegue classificar ou agrupar as amostras de acordo com suas características (FERREIRA, 2015).

A análise das componentes principais (ACP) é uma metodologia que permite reduzir o número de dados gerados numa análise instrumental, de tal maneira que as amostras são classificadas pelo seu comportamento, podendo identificar os fatores que o determinam (FERREIRA, 2015).

Cada componente principal resulta da combinação linear das variáveis originais, fornecendo valores denominados escores. A primeira componente principal (CP1) é a que representa a maior variância dos dados originais. Desta maneira, ela contém a maior quantidade de informação. A segunda componente principal (CP2) é perpendicular à primeira e assim sucessivamente. A importância de cada variável dentro das combinações lineares geradas é dada pelo seu peso (*loading*) (FERREIRA, 2015; MILLER; MILLER, 2010).

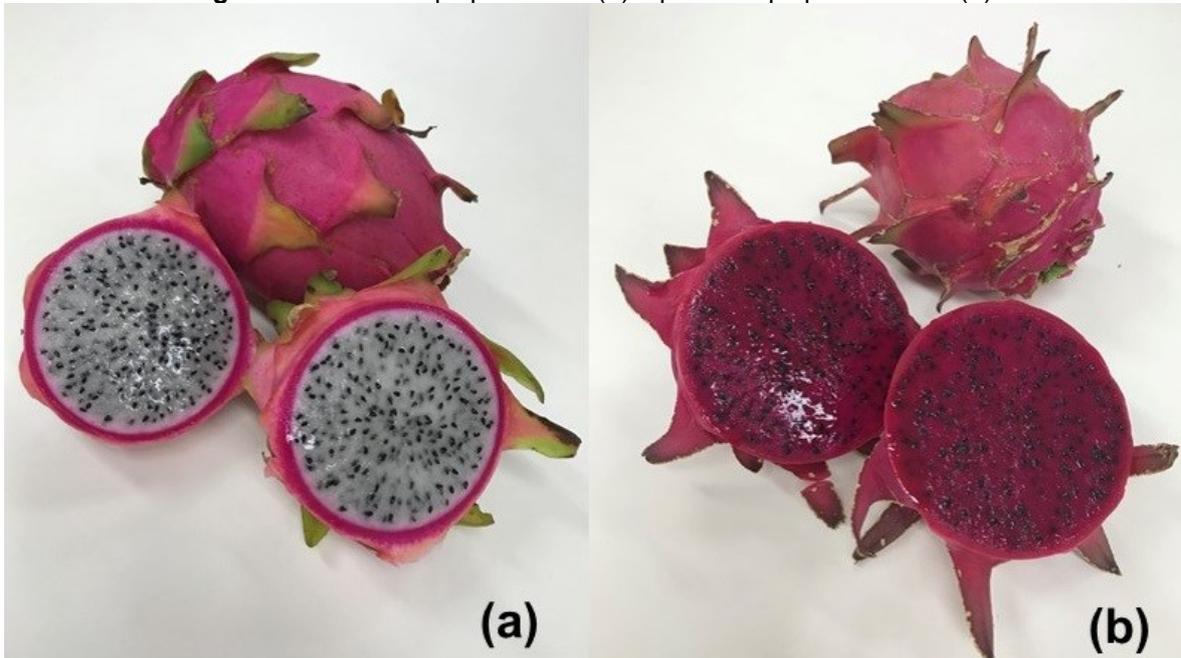
4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho trata-se de uma pesquisa qualitativa e quantitativa de caráter experimental, sendo as análises realizadas no período de março a setembro de 2019, com a finalidade de avaliar as características físico-químicas e espectroscópicas das cascas de pitiaia de polpa branca e polpa vermelha, bem como extrair e investigar os principais pigmentos presentes nos extratos obtidos utilizando diferentes solventes extratores.

4.1 AMOSTRAS DE PITAIA

As amostras de pitiaia de polpa branca e polpa vermelha (Figura 2) foram adquiridas de um produtor rural da cidade de Apucarana/PR em março de 2019, sendo todas as análises realizadas no Laboratório de Análise de Alimentos e no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina.

Figura 2 – Pitiaia de polpa branca (a) e pitiaia de polpa vermelha (b).



FONTE: O próprio autor, 2020.

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

Os frutos de pitiaia foram submetidos a lavagem prévia em água corrente, separando-se as cascas (Figura 3) das polpas de forma manual (com o auxílio de colher) e pesando cada uma das partes para cálculos de rendimento.

Figura 3 – Casca da pitiaia de polpa branca (a) e casca da pitiaia de polpa vermelha (b).



FONTE: O próprio autor, 2020.

As amostras das cascas das pitaias de polpa branca e polpa vermelha foram trituradas em processador de alimentos (Faet, modelo MC5). Parte das amostras trituradas foram mantidas sob refrigeração para serem utilizadas nas análises de umidade e cinzas, sendo a outra parte mantida em congelador (Consul, modelo CRD-41DB) por um período de 48 horas para, então, ser submetida ao processo de desidratação. A desidratação das amostras foi realizada em liofilizador (Christ, modelo Alpha 1-2 LD plus), sob temperatura de $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão $-28,6$ milibar, por cerca de 72 horas. Após secagem completa, as amostras foram submetidas à moagem (Moedor Cadence, modelo MDR301), para posterior peneiração em peneira Bertel ASTM 40; TYLER 35, abertura de 425 μm . As amostras processadas foram embaladas em sacos plásticos à vácuo e mantidas em freezer até o momento das análises.

4.3 COMPOSIÇÃO PROXIMAL

4.3.1 Determinação de Umidade

A umidade das amostras foi determinada por meio de método gravimétrico, fundamentado na diferença de peso da amostra por desidratação, de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). A análise foi realizada em triplicata, utilizando-se uma massa de 5,0000 g de amostra, pesada em cápsula de porcelana previamente tarada. Para a pesagem, foi utilizada balança analítica (Shimadzu, modelo ATY224) com precisão de 0,0001 g. As amostras foram mantidas em estufa a vácuo (Tecnal, modelo TE-395) a 70 °C e pressão reduzida (100 mmHg), até peso constante. Estas condições foram utilizadas por se tratar de amostras passíveis de decomposição e/ou perdas de suas características químicas quando expostas a temperaturas muito elevadas.

4.3.2 Determinação de Cinzas

A determinação de cinzas foi realizada em triplicata (IAL, 2008). Os cadinhos de porcelana foram colocados em forno mufla (Quimis, modelo Q318M), a temperatura de 550 °C, por 12 horas (*over night*), esfriados em dessecador e pesados em balança analítica, com precisão de 0,0001 g. Para a realização da análise foi utilizada uma massa de 5,0000 g de amostra, submetida ao processo de carbonização, em bico de Bunsen até cessar a emissão de fumaça, e posteriormente incinerada em forno mufla a 550 °C, durante 12 horas (*over night*).

4.3.3 Determinação de Proteínas

O teor de proteínas totais presentes nas amostras foi determinado pelo método de macro-Kjeldahl, compreendido em três etapas: digestão, destilação e titulação (IAL, 2008). A análise foi realizada em triplicata, utilizando-se uma massa de 2,0000 g de amostra. A amostra foi colocada em um tubo de Kjeldahl, adicionando-se 25 mL de ácido sulfúrico e 6 g de mistura catalítica, sendo então submetida à digestão (digestor Foss, modelo Tecator Digestor Auto, acoplado ao equipamento Tecator Scrubber - Foss). Após total digestão das amostras, estas

foram destiladas em destilador automático (Foss, modelo Kjelttec 8200), com adição de solução de hidróxido de sódio 40 %. A titulação das amostras destiladas foi realizada com solução de ácido clorídrico 0,1 M.

4.3.4 Determinação de Lipídios

Os lipídios foram quantificados por meio do método de extração direta em aparelho de Soxhlet (Foss, modelo Soxtec 2055), de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), sendo a análise realizada em triplicata. Para a determinação de lipídios, foi utilizada uma massa de 2,0000 g de amostra em cartucho previamente tarado. As amostras foram então submetidas ao processo de extração, por um período de 4 horas, utilizando-se hexano como solvente extrator. Após este período, os cartuchos foram colocados em estufa a 105 °C, resfriados em dessecador e posteriormente pesados em balança analítica.

4.3.5 Determinação de Carboidratos

O teor de carboidratos das cascas de pitaiá de polpa branca e polpa vermelha foi determinado por meio de cálculo de diferença, considerando-se a diferença entre 100 e a somatória dos valores de umidade, cinzas, proteínas e lipídios, determinados para cada amostra.

4.4 EXTRAÇÃO DE PIGMENTOS

A extração dos compostos responsáveis pela pigmentação presente nas cascas de pitaiá de polpa branca e de polpa vermelha foi realizada utilizando-se um planejamento experimental Simplex Centróide (Tabela 1). Os solventes extratores escolhidos foram: etanol absoluto (*e*), acetona (*a*) e solução aquosa de ácido cítrico 2 % (*w*). Além dos solventes puros, foram avaliadas 3 misturas binárias e o ponto central (mistura dos 3 solventes), realizado em triplicata, para que o erro padrão pudesse ser estimado.

Tabela 1 – Planejamento Experimental Simplex Centróide para três componentes: etanol absoluto (*e*), acetona (*a*) e solução aquosa de ácido cítrico 2 % (*w*)

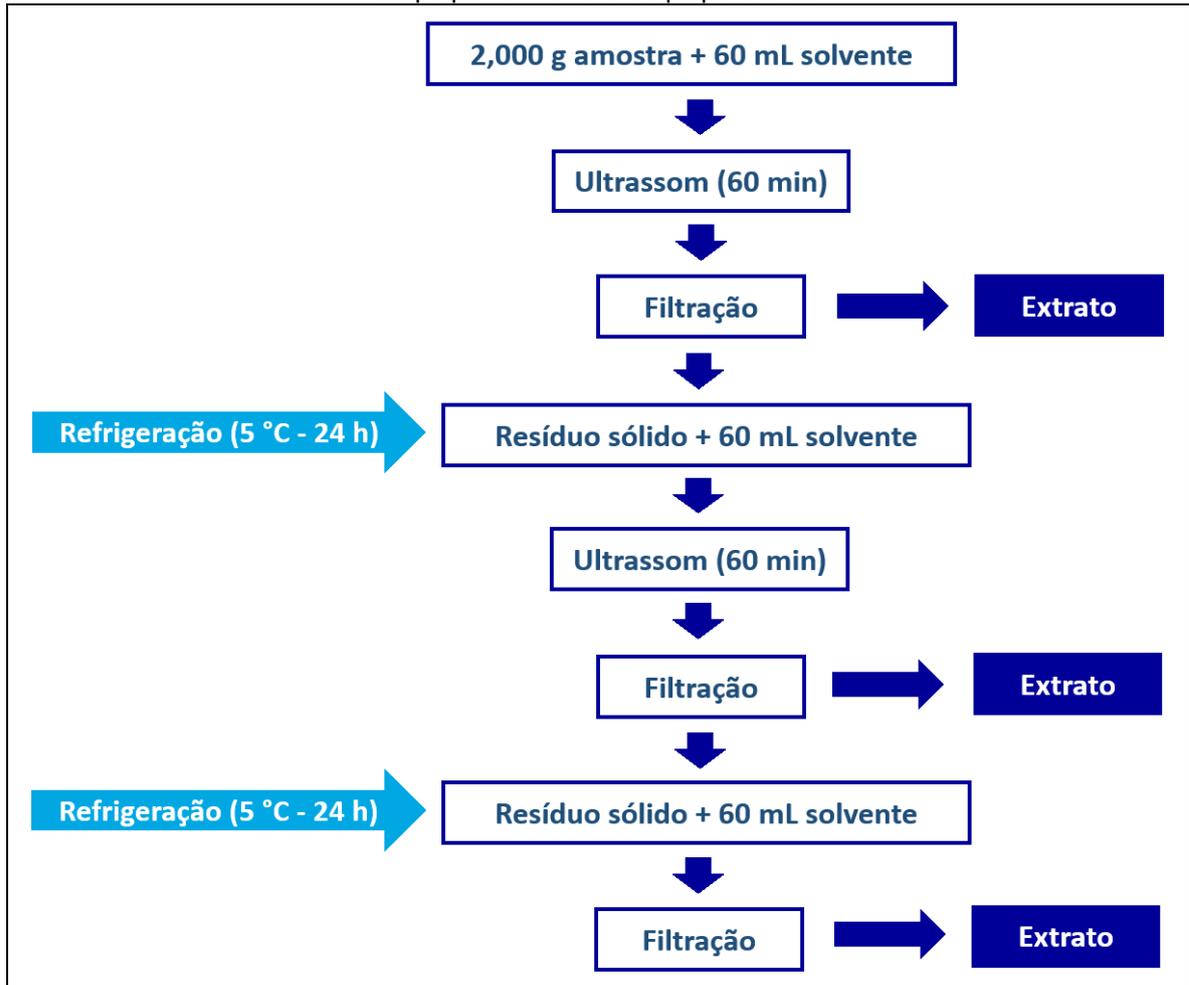
Extrato	Solventes		
	Etanol (<i>e</i>)	Acetona (<i>a</i>)	Sol. Ácido Cítrico 2 % (<i>w</i>)
<i>e</i>	1	0	0
<i>a</i>	0	1	0
<i>w</i>	0	0	1
<i>ea</i>	½	½	0
<i>ew</i>	½	0	½
<i>aw</i>	0	½	½
<i>eaw</i> 1	⅓	⅓	⅓
<i>eaw</i> 2	⅓	⅓	⅓
<i>eaw</i> 3	⅓	⅓	⅓

FONTE: O próprio autor, 2020.

Para a obtenção dos extratos, pesou-se 2,0000 g de amostra em frasco de vidro de 150 mL com tampa. Realizou-se a pesagem em balança analítica, com precisão de 0,0001 g. Adicionou-se 60 mL do solvente extrator em cada frasco, submetendo a mistura a banho de ultrassom (Schuster, modelo L200) por 60 minutos. A temperatura foi mantida a 20 ± 2 °C com gelo, a fim de evitar a perda de solvente por evaporação, devido ao aumento da temperatura do banho durante o processo de ultrassonicação. Finalizado o tempo em que a mistura foi mantida em banho ultrassônico, foi realizada a filtração do sobrenadante, sendo este armazenado em frasco fechado e mantido sob refrigeração. Adicionou-se então 60 mL do solvente extrator ao frasco contendo o precipitado e estes foram mantidos sob refrigeração (5 °C) entre um ciclo e outro, para que o equilíbrio entre a solução extratora e o sólido fosse estabelecido. As extrações dos compostos presentes nas amostras analisadas foram realizadas durante 3 dias, sendo o ciclo de extração repetido a cada 24 horas. Na Figura 4 apresenta-se o esquema de extração.

Finalizados os ciclos de extração, realizou-se a evaporação do solvente extrator em rotaevaporador (Fisatom, modelo 802), mantendo-se a rotação em 45 ± 2 rpm e a temperatura do banho em 50 ± 2 °C. Restando cerca que 10 % de líquido no balão de evaporação, a mistura foi transferida para um béquer de 50 mL, embalado com papel alumínio e tampado. O restante do solvente presente em cada extrato foi evaporado por meio de circulação forçada de ar, estando a boca do béquer protegida por um tecido (tipo tule) preso com elástico, conforme Figura 5.

Figura 4 – Esquema de extração dos pigmentos presentes nas cascas de pitaiá de polpa vermelha e de polpa branca.



FONTE: O próprio autor, 2020.

Figura 5 – Béquero protegido por tecido (tipo tule) preso com elástico, para evaporação do solvente por meio de circulação forçada de ar.



FONTE: O próprio autor, 2020.

Após evaporação total dos solventes extratores, os extratos foram mantidos em congelador (Consul, modelo CRD-41DB) por um período de 48 horas. Os extratos congelados foram submetidos à desidratação em liofilizador (Christ, modelo Alpha 1-2 LD plus), sob temperatura de $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão $-28,6$ milibar, por cerca de 7 dias, obtendo-se os extratos brutos das amostras.

4.5 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

Os extratos obtidos foram submetidos a análises espectroscópicas nas regiões do UV-Vis e do Infravermelho médio, a fim de identificar os principais constituintes químicos presentes nas cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha.

Para a obtenção dos espectros na região do UV-Vis, foi utilizado o extrato obtido no primeiro ciclo de extração. Os espectros foram coletados na faixa de 200 a 700 nm, em espectrofotômetro (Instrument Name, LIBRA S60), usando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Os espectros na região do Infravermelho médio (4000 a 450 cm^{-1}) dos extratos brutos foram obtidos com espectrômetro FT-IR (Perkin Elmer UATR Two), usando probe L160-1743 e acessório de refletância com cristal de diamante.

4.6 TRATAMENTO DE DADOS

Na composição proximal, as médias das triplicatas foram comparadas com teste Tukey, com nível de significância de 5 % ($p < 0,05$), utilizando o programa Statistica 7. Os dados obtidos nas análises espectroscópicas foram submetidos à Análise de Componentes Principais utilizando o mesmo programa. Os gráficos dos *loadings* e dos espectros foram plotados com o programa OriginPro 2016.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a separação das polpas e das cascas, foi observado um rendimento de 31,20 % e 29,21 % de casca para os frutos de polpa branca e polpa vermelha, respectivamente. Estes resultados foram superiores aos encontrados nos estudos realizados por Jamilah et al. (2011) e Cordeiro et al. (2015), os quais verificaram que a casca da pitáia corresponde, respectivamente, a cerca de 22 % e 27 % da fruta inteira.

5.1 COMPOSIÇÃO PROXIMAL

Os resultados da composição proximal das cascas de pitáia de polpa branca e de polpa vermelha estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição proximal em base úmida das cascas de pitáia de polpa branca (CPB) e de polpa vermelha (CPV)

PARÂMETROS	CPB	CPV
Umidade (%)	91,41 ± 0,06 ^a	87,83 ± 0,12 ^b
Cinzas (%)	1,55 ± 0,01 ^b	1,72 ± 0,04 ^a
Proteínas (%)	0,70 ± 0,05 ^b	0,84 ± 0,05 ^a
Lipídios (%)	0,52 ± 0,02 ^b	0,74 ± 0,02 ^a
Carboidratos (%)	5,81 ± 0,03 ^b	8,88 ± 0,10 ^a

Nota: Os valores dos parâmetros analisados se referem à média ± desvio padrão. Médias das análises seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente ($p < 0,05$).

FONTE: O próprio autor, 2020.

Os valores de umidade encontrados para as duas amostras analisadas foram de 91,41 % e 87,83 % para as cascas de pitáia de polpa branca e de polpa vermelha, respectivamente, apresentando diferença significativa no nível de $p < 0,05$. Os valores encontrados por Abreu et al. (2012) foram de 86,89 % para a casca da pitáia de polpa branca e de 89,46 % para a casca da pitáia de polpa vermelha, enquanto Utpott et al. (2018) encontrou 92,88 % de umidade para a casca da pitáia de polpa branca e 92,73 % para a casca da pitáia de polpa vermelha.

Foi observado 1,55 % de teor de cinzas para as cascas de pitáia de polpa branca e 1,72 % para as cascas de pitáia de polpa vermelha, com diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$). Estes resultados se mostraram superiores

aos teores de cinzas encontrados no estudo realizado por Utpott et al. (2018) em relação às mesmas variedades de frutas (0,98 % para casca da pitáia de polpa branca e 1,54 % para pitáia de polpa vermelha). Segundo este mesmo autor, as cascas dos frutos possuem um teor de cinzas maior quando comparado às polpas. De acordo com Mohd Adzim et al. (2006), valores de conteúdo mineral acima de 0,7 % são favoráveis para a melhoria da saúde humana.

Os teores de proteínas apresentaram diferença significativa no nível de $p < 0,05$. Para a casca de pitáia de polpa branca o valor encontrado foi de 0,70 % enquanto para a casca de pitáia de polpa vermelha o valor foi de 0,84 %. Para a casca de pitáia de polpa branca, Abreu et al. (2012) encontrou 0,78 % de proteína e Utpott et al. (2018) encontrou o valor de 0,32 %. Já para a casca de pitáia de polpa vermelha, os valores encontrados foram 0,66 % (ABREU et al., 2012) e 0,46 % (UTPOTT et al., 2018).

Em relação aos teores de lipídios, os percentuais encontrados foram de 0,52 % para a casca de pitáia de polpa branca e de 0,74 % para a casca de pitáia de polpa vermelha, apresentando diferença significativa ($p < 0,05$). Os valores encontrados estão abaixo de 1 % da composição proximal total, corroborando os resultados observados por Utpott et al. (2018) em análises feitas nas cascas das mesmas variedades de frutas.

Estudos têm mostrado que os teores de proteínas e lipídios encontrados nas polpas destes frutos são levemente superiores aos encontrados nas cascas (Abreu et al., 2012; Utpott et al., 2018).

Os teores de carboidratos obtidos para as amostras de cascas de pitáia de polpa branca e de polpa vermelha foram de 5,81 % e 8,88 %, respectivamente, sendo significativamente diferentes ($p < 0,05$). Estudos realizados por Esgote Junior (2017), mostraram que os teores de carboidratos para as cascas das pitáias de polpa branca e de polpa vermelha foram de 8,76 % e 6,26 %, respectivamente, tendo sido calculados também por diferença.

5.2 EXTRAÇÃO DE PIGMENTOS

A Figura 6 apresenta os extratos resultantes da extração dos compostos responsáveis pela pigmentação presentes nas cascas de pitáia de polpa branca e de polpa vermelha, utilizando solventes extratores puros (e - etanol absoluto; a -

acetona; *w* - solução aquosa de ácido cítrico 2 %) e suas misturas binárias (*ea*; *ew*; *aw*) e ternária (*eaw*).

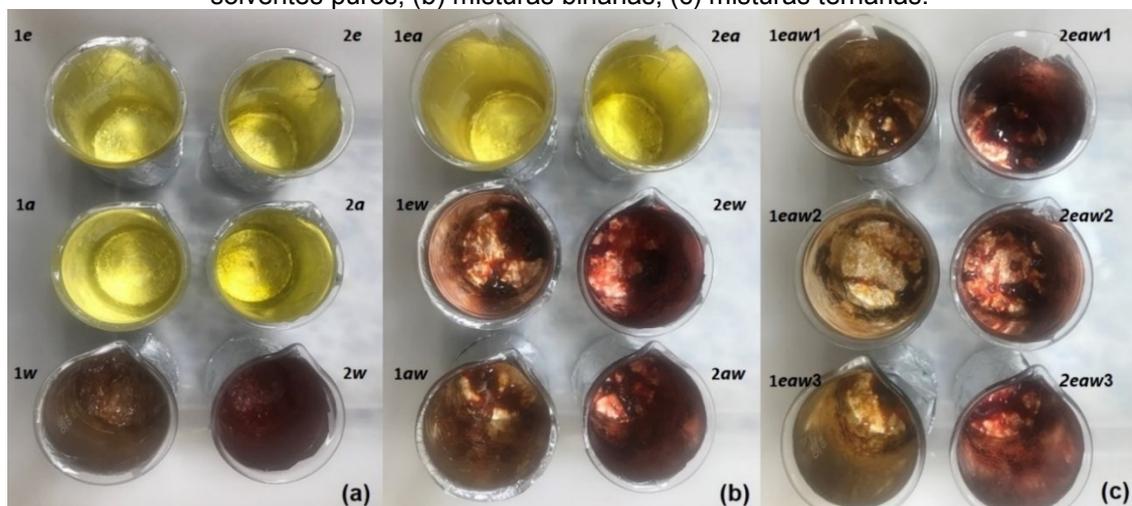
Figura 6 – Extratos obtidos das cascas das pitaias de polpa branca (1) e de polpa vermelha (2), utilizando solventes extratores puros e em misturas (*e* - etanol; *a* - acetona; *w* - solução aquosa de ácido cítrico 2 %).



FONTE: O próprio autor, 2020.

Todos os extratos obtidos com etanol e acetona puros e suas misturas binárias apresentaram coloração amarelo esverdeada, enquanto os extratos obtidos com a solução aquosa de ácido cítrico 2 % e suas misturas apresentaram coloração vermelha. Isto pode ser justificado devido à solubilidade dos pigmentos da classe das betalaínas em água (CHETHANA et al., 2007).

Figura 7 – Extratos brutos das cascas das pitaias de polpa branca (1) e de polpa vermelha (2), utilizando solventes extratores: *e* - etanol; *a* - acetona; *w* - solução aquosa de ácido cítrico 2 %. (a) solventes puros; (b) misturas binárias; (c) misturas ternárias.



FONTE: O próprio autor, 2020.

Na Figura 7 podem ser observados os extratos brutos liofilizados das duas amostras, obtidos a partir da utilização dos solventes puros (Figura 7a), das misturas binárias (Figura 7b) e da mistura ternária (Figura 7c).

A Tabela 3 apresenta os rendimentos dos extratos brutos das cascas de pitaia das duas variedades analisadas, expressos em gramas.

Tabela 3 – Rendimento dos extratos brutos das cascas de pitaia de polpa branca (1) e de polpa vermelha (2)

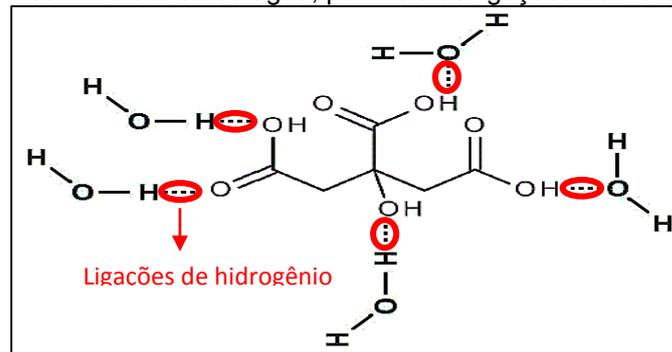
EXTRATO	RENDIMENTO (g)
1e	0,03
1a	0,02
1w	4,20
1ea	0,03
1ew	2,32
1aw	2,40
1eaw1	1,69
1eaw2	1,67
1eaw3	1,69
2e	0,04
2a	0,01
2w	4,34
2ea	0,03
2ew	2,31
2aw	2,25
2eaw1	1,70
2eaw2	1,72
2eaw3	1,73

Fonte: O próprio autor.

Os extratos obtidos por meio de solventes extratores contendo solução aquosa de ácido cítrico 2 % tiveram rendimentos superiores em relação aos obtidos com a utilização dos solventes orgânicos puros e sua mistura binária. Isto se deve ao fato de o ácido cítrico presente na solução extratora não ter sido eliminado durante o processo de liofilização, permanecendo nos extratos brutos.

Observou-se ainda que estes extratos se apresentaram bastante higroscópicos após terem sido submetidos à liofilização, em função dos grupamentos hidroxila presentes na estrutura química do ácido cítrico interagirem com as moléculas de água, por meio de ligações de hidrogênio (Figura 8).

Figura 8 – Interação dos grupamentos hidroxila presentes na estrutura química do ácido cítrico com moléculas de água, por meio de ligações de hidrogênio.



FONTE: O próprio autor, 2020.

5.3 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

5.3.1 Análise do perfil espectroscópico na região do UV-Vis

Os dados obtidos por espectroscopia UV-Vis na região de 200 a 700 nm foram submetidos à Análise das Componentes Principais (ACP). A matriz foi composta por 18 variáveis (extratos) e 511 linhas. Cada linha representa o comprimento de onda variável.

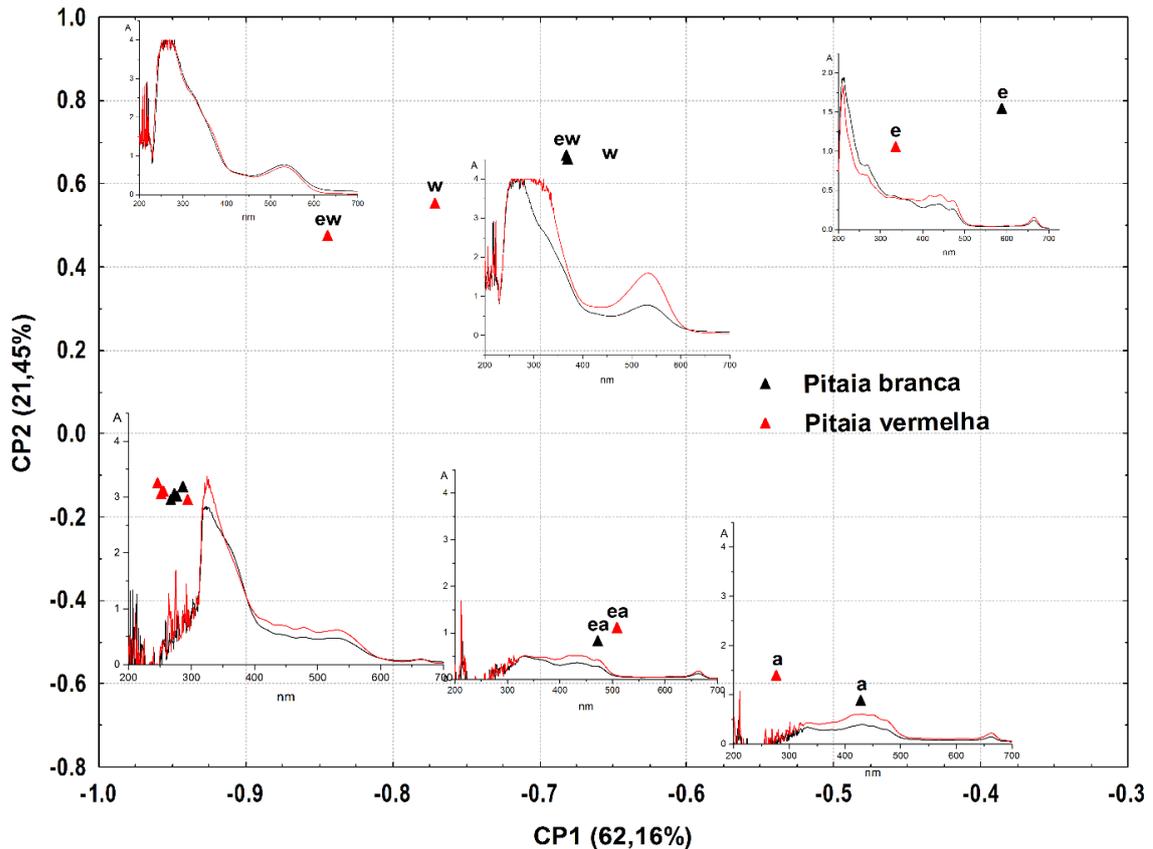
As duas primeiras componentes principais explicaram 83,61 % da variância total dos dados. No gráfico dos escores de CP1 x CP2 (Figura 9) pode se observar a separação dos extratos devido ao seu perfil espectroscópico no UV-Vis, sendo este gerado pelos compostos que formam cada extrato.

A CP2 divide os extratos em dois grupos. Nos escores positivos, encontram-se os extratos obtidos com os dois solventes mais polares, etanol (e) e solução aquosa de ácido cítrico 2 % (w) e sua mistura binária (ew). Observa-se que os extratos w e ew apresentam um perfil espectroscópico semelhante enquanto o extrato etanólico tem um perfil diferente.

Nos escores negativos da CP2, localizam-se os extratos obtidos com acetona pura (a) e sua mistura binária com etanol (ea), os quais apresentam bandas semelhantes. Próximo do zero da CP2 e no valor mais negativo da CP1, encontram-se os extratos obtidos com a mistura binária aw e as misturas ternárias dos extratos das duas amostras analisadas (eaw). Nestes pontos, as letras identificadoras dos extratos foram omitidas para uma melhor visualização.

As betalaínas apresentam uma faixa de absorção no espectro visível que abrange desde 476 até 600 nm. O pigmento vermelho das betalaínas (betanina e betanidina) apresenta um máximo de absorção próximo de 535 nm enquanto o pigmento amarelo (betaxantina) absorve perto de 480 nm (AL-ALWANI et al., 2015; SYAFINAR et al., 2015).

Figura 9 – Gráfico dos escores de CP1 x CP2 dos perfis espectroscópicos no UV-Vis dos extratos das cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha.



Fonte: O próprio autor, 2020.

Observa-se que a banda correspondente ao pigmento vermelho (próxima a 535 nm) aparece nos espectros dos extratos obtidos com solução aquosa de ácido cítrico 2 % e suas misturas binárias (*ew* e *aw*) e ternária (*eaw*), indicando sua solubilidade neste solvente, de acordo com Al-Alwani et al (2015). Esta banda não se encontra presente nos espectros de extratos obtidos com etanol e acetona puros e com sua mistura binária (*ea*). A banda correspondente ao pigmento amarelo (próxima de 485 nm) é observada nos espectros dos extratos contendo apenas etanol e/ou acetona, indicando que as betaxantinas são mais solúveis nestes solventes do que no extrator aquoso. Com exceção dos espectros correspondentes

aos extratos obtidos com a mistura *ew*, observa-se que as bandas analisadas apresentam um leve aumento na absorção para casca da pitiaia de polpa vermelha, indicando que esta variedade apresenta maior teor tanto do pigmento vermelho quanto do amarelo.

A presença de ácidos polifenólicos pode ser detectada pelo espectro na região UV. Os espectros dos extratos obtidos com as misturas contendo etanol e solução aquosa, apresentam absorção em 325 nm, fato observado por Urías-Corona et al. (2016), analisando farelos de milho e de trigo. A absorvância registrada é levemente maior para casca da pitiaia de polpa vermelha do que para a de polpa branca.

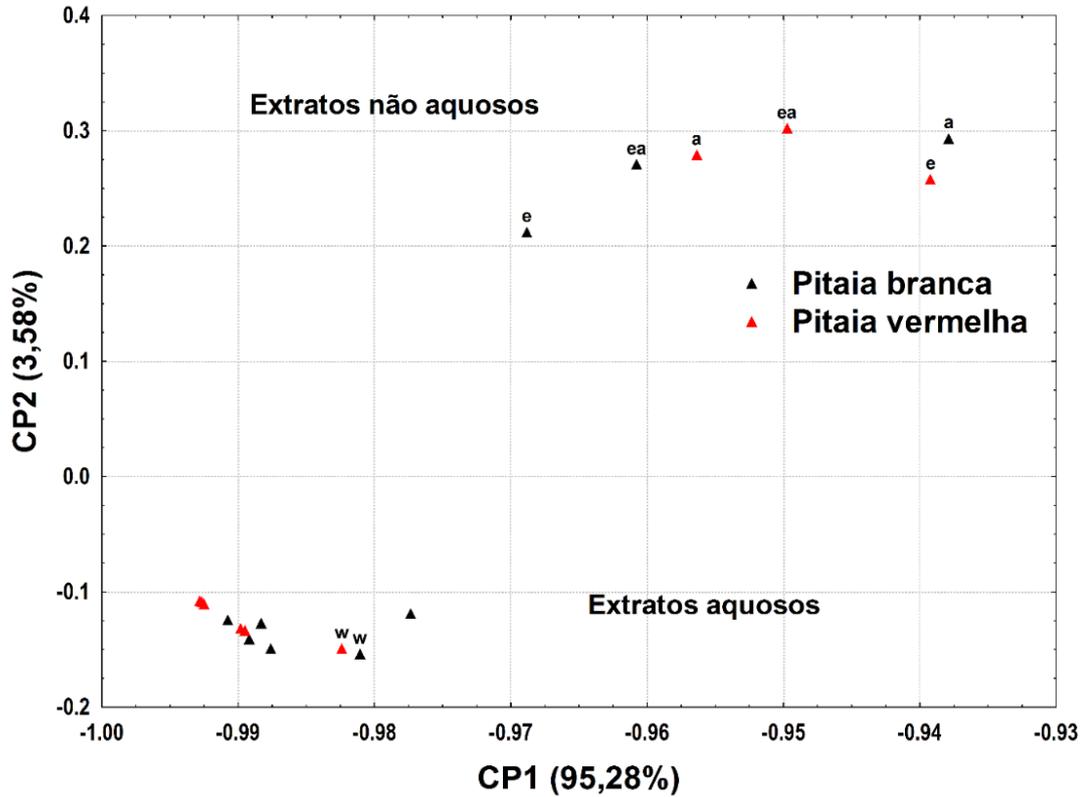
5.3.2 Análise da impressão digital na região do Infravermelho

Os dados obtidos por FTIR foram submetidos à ACP. A matriz foi composta por 18 variáveis (extratos) e 3551 linhas, correspondentes aos números de onda (cm^{-1}). As duas primeiras componentes principais explicaram 98,86% da variância total dos dados. No gráfico dos escores de CP1 x CP2 podem se observar dois grupos separados pela CP2 (Figura 10). Os extratos obtidos com os solventes puros etanol (*e*) e acetona (*a*) e sua mistura binária (*ea*) se agruparam nos escores positivos da CP2, tanto para casca da pitiaia de polpa branca quanto para a de polpa vermelha. Os extratos obtidos com solução aquosa de ácido cítrico 2 % (*w*), suas misturas binárias com etanol (*ew*) e acetona (*aw*) e a mistura dos três solventes (*eaw*) se dispuseram nos escores negativos da CP2.

A separação entre extratos aquosos e não aquosos pela CP2 indica que a presença do solvente água na mistura extratora dissolve compostos altamente polares presentes nas cascas das duas variedades de pitiaia. A Figura 11 mostra o gráfico dos *loadings* das CP1 e CP2.

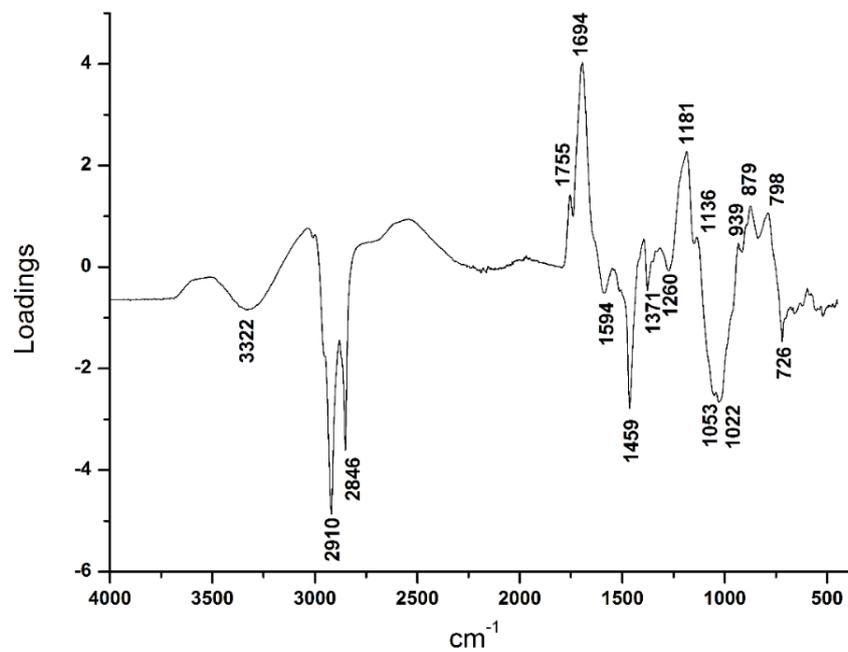
Ao longo da CP2, encontram-se valores positivos de *loadings* a 1755, 1694, 1181, 1136, 939, 879 e 798 cm^{-1} . Estas bandas caracterizam os extratos não aquosos, obtidos a partir de etanol, acetona e de sua mistura binária. Os extratos aquosos, obtidos com solução aquosa de ácido cítrico 2 % e suas misturas binárias e ternária em ambas as cascas de pitiaia são caracterizados por *loadings* grandes e negativos a 3322, 2910 e 2846, além de apresentar *loadings* médios e pequenos a 1594, 1459, 1371, 1260, 1053, 1023 e 726 cm^{-1} .

Figura 10 - Gráfico dos escores de CP1 x CP2 dos espectros FTIR dos extratos obtidos das cascas das pitaias de polpa branca (1) e de polpa vermelha (2).



Fonte: O próprio autor, 2020.

Figura 11 - Gráfico dos *loadings* de CP1 x CP2 dos espectros FTIR dos extratos obtidos das cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha.



Fonte: O próprio autor, 2020.

Nos extratos não aquosos, a banda a 1755 cm^{-1} caracteriza a presença de C=O correspondente a éster metílico (CHAPMAN, 1965) e a banda a 1694 cm^{-1} sugere C=O conjugada com C=C, já que esta banda corresponde à vibração axial da C=C (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996).

Nos *loadings* negativos, localizam-se as bandas que caracterizam os extratos aquosos das cascas das pitaias de polpa branca e de polpa vermelha. A banda larga em 3322 cm^{-1} é atribuída à ligação H do grupo OH (VIJAYAKHUMAR et al., 2018). A região compreendida entre 1300 e 1000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O de éster ou açúcares. A betanina apresenta uma molécula de glicose ligada na sua estrutura (GONÇALVES et al., 2015; VIJAYAKHUMAR et al., 2018).

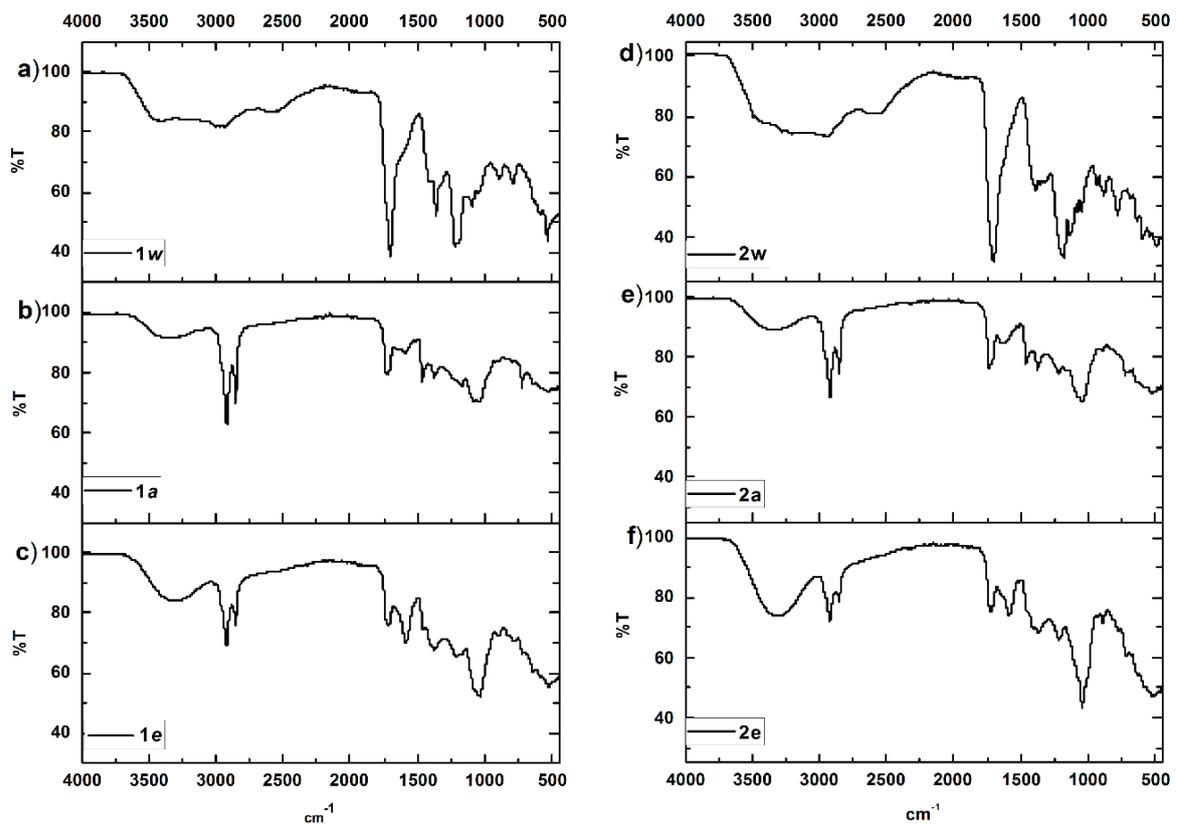
As bandas a 2910 e 2846 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação H-C sp^3 , respectivamente. A 1371 cm^{-1} , observa-se a banda correspondente ao estiramento do grupo metila e a 1459 cm^{-1} , a banda é atribuída à deformação angular simétrica de CH_2 (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996).

Com o intuito de analisar o comportamento dos solventes extratores, foram plotados, na Figura 12, os espectros correspondentes aos extratos dos extremos dos dois grupos separados pela CP2 (Figura 10).

Nos seis espectros da Figura 12 se observa a presença da banda larga na região de 3300 a 3420 cm^{-1} , indicando que os três solventes utilizados extraem substâncias com grupos funcionais OH e NH, capazes de formar ligação H (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996; PALLUA et al., 2020).

Os extratos aquosos das duas amostras (Figura 12 (a) e (d)) apresentam uma banda a 1711 cm^{-1} , característica do estiramento do grupo C=O de ácidos carboxílicos (DIMITRIĆ-MARKOVIĆ et al., 2001), indicando que estas substâncias estão presentes nos extratos aquosos. As betalaínas e o ácido cítrico utilizado na extração, possuem vários grupos COOH na sua estrutura que pode formar ligação H. Tanto no espectro (a) quanto no (d), a intensidade desta banda é semelhante. A Figura 6 mostra os extratos aquosos, confirmando a presença das betalaínas, identificadas pela sua cor.

Figura 12 – Espectros FTIR dos extratos de CPB(1) w(a), a(b), e(c) e de CPV(2) w(d), a(e), e(f)



Fonte: O próprio autor, 2020.

Os extratos acetônicos e etanólicos das cascas de ambas as pitaias (Figura 12 (b), (c), (e) e (f)) também apresentam a banda a 3330 cm^{-1} , indicando que estes solventes também extraem compostos com grupo NH (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996). Nestes extratos, a banda é mais intensa para casca da pitatia de polpa vermelha. A banda atribuída a C=O se encontra em 1721 cm^{-1} nestes extratos, podendo corresponder a ácido carboxílico (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996; DIMITRIĆ-MARKOVIĆ et al., 2001). A intensidade da banda característica de ácido carboxílico é maior nos espectros dos extratos aquosos, principalmente no da casca da pitatia de polpa vermelha.

Os extratos obtidos com os solventes orgânicos apresentam bandas a 2916 e 2846 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos da ligação H-Csp³, como já foi descrito. Isto indica a presença de cadeias carbônicas, de maior solubilidade em solventes menos polares que a água. Os extratos acetônicos apresentam a banda a 1452 cm^{-1} , para ambas as amostras, característica da absorção do grupo metila (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996; VIJAYAKHUMAR et al., 2018). As bandas em 1580 e 1030

cm^{-1} apresentam-se mais intensas nos extratos etanólicos das cascas de ambas as pitaias. Estas bandas podem ser atribuídas às ligações C-N e N-H, respectivamente, grupos presentes em todas as betacianinas vermelhas e betaxantinas amarelas (GONÇALVES et al., 2015).

Nos extratos aquosos, destaca-se a banda em 2562 cm^{-1} , ausentes nos extratos obtidos com os solventes orgânicos. Esta banda pode ser atribuída à ligação S-H. Este grupo se encontra presente no aminoácido cisteína (CHAMPE; HARVEY; FERRIER, 2009). Segundo Gonçalves et al. (2015), betaxantinas apresentam grupos R na sua estrutura, característicos de aminoácidos.

Outras bandas que se observam nos espectros dos extratos aquosos encontram-se em 1359, 1219 e 1194 cm^{-1} , sendo atribuídas ao estiramento do grupo C-O-C (VIJAYAKHUMAR et al., 2018), presentes nas betacianinas e na betanina (GONÇALVES et al., 2015). A região compreendida entre 1200 e 950 cm^{-1} é característica do estiramento das ligações C-O e C-C de carboidratos e a que se encontra entre 950 e 700 cm^{-1} é atribuída à impressão digital destes compostos (DUFOUR, 2009). Nos extratos aquosos estas bandas apresentam maior intensidade do que nos espectros dos extratos obtidos com os solventes orgânicos e mostram que a casca de pitaias de polpa vermelha apresenta maior teor de carboidratos que a casca de pitaias de polpa branca, como observado na Tabela 2.

A região entre 1700 e 1500 cm^{-1} dos espectros de todos os extratos, correspondente a estiramentos de grupos amidas de proteínas (DUFOUR, 2009), apresenta pouca ou nenhuma banda. Isto corrobora o baixo teor proteico, indicado na composição proximal (Tabela 2).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da composição proximal das cascas de pitaia de polpa branca e de polpa vermelha apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) para todos os parâmetros analisados: umidade, cinzas, proteínas, lipídios e carboidratos.

A casca de pitaia de polpa vermelha apresentou maiores teores de cinzas, proteínas, lipídios e carboidratos enquanto a casca de pitaia de polpa branca apresentou maior teor de umidade.

Após terem sido submetidos à liofilização, os extratos obtidos com solvente extrator contendo solução aquosa de ácido cítrico 2 % mostraram-se bastante higroscópicos, o que justifica os rendimentos acima de 100 %.

A ACP dos dados espectrais no UV-Vis mostraram os perfis característicos de cada extrato obtido nesta região. A banda correspondente ao pigmento vermelho das betalaínas aparece apenas nos espectros dos extratos obtidos com solução aquosa de ácido cítrico 2 % e suas misturas. A banda atribuída ao pigmento amarelo (betaxantinas) foi observada nos espectros dos extratos obtidos com os solventes orgânicos. Na maioria dos espectros, a absorvância dos pigmentos foi levemente maior para a casca de pitaia de polpa vermelha, inclusive para os ácidos polifenólicos.

A análise dos dados de FTIR confirmou que a casca de pitaia de polpa vermelha apresenta maior teor de compostos ácidos e de açúcares. O baixo teor proteico, obtido na composição proximal, foi corroborado pela ausência de bandas na região entre 1700 e 1500 cm^{-1} .

Os resultados obtidos no presente estudo agregam novos conhecimentos a este fruto de interesse emergente e podem dar suporte a futuras pesquisas, visando sua aplicabilidade na indústria alimentícia. A utilização da casca da pitaia constituiu-se de uma opção para o aproveitamento deste resíduo, como fonte de corantes naturais e de antioxidantes.

REFERÊNCIAS

- ABREU, W.C. et al. Características físico-químicas e atividade antioxidante total de pitaias vermelha e branca. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo/SP, v. 71, p. 656-661, 2012.
- AL-ALWANI, M. A. M. et al. Effect of solvents on the extraction of natural pigments and adsorption onto TiO₂ for dye-sensitized solar cell applications. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 138, p. 130-137, 2014.
- ALVES, A. C. B.; MONTEIRO, L. B.; POMPEU, D. R. Otimização da extração sólido-líquido de compostos bioativos da casca de pitaya (*Hylocereus polyrhizus*). **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, Ponta Grossa/PR, v. 12, n. 1, p. 2556-2577, 2018.
- ANDRADE, E.L. et al. **Otimização experimental do processo de obtenção do corante azul de jenipapo em leite de jorro**. In: XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, UEM, Maringá/PR, 2017.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997, aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego, **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 28 out. 1997. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/PORTARIA_540_1997.pdf/3c55fd22-d503-4570-a98b-30e63d85bdad>. Acesso em: 01 nov. 2018.
- ARIFFIN, A. A. et al. Essential fatty acids of pitaya (dragon fruit) seed oil. **Food Chemistry**, v. 114, p. 561–564, 2009.
- BRETERON, R. G. **Applied chemometrics for scientists**. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd. 2007. 379 pp.
- CHAMPE, P. C.; HARVEY, R. A.; FERRIER, D. R. **Bioquímica ilustrada**. 4. Ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2009. 519p.
- CHAPMAN, D. Infrared spectroscopy of lipids. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 42, p. 353-371, 1965.
- CHET, N. W. **Total phenolic and total flavonoids content of pitaya peels by water extraction**. 2009. 95f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering. Universiti Malaysia, Pahang, 2009.
- CHETHANA, S.; NAYAK, C. A.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Aqueous two phase extraction for purification and concentration of betalains. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 4, p. 679-687, 2007.

- CORDEIRO, M. H. M. et al. Caracterização física, química e nutricional da pitaiarosa de polpa vermelha. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal/SP, v. 37, n. 1, p. 20-26, 2015.
- DIAS, N. A. A. et al. Influence of color on acceptance and identification of flavor of foods by adults. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas/SP, v. 32, n. 2, p. 296-301, 2012.
- DIMITRIĆ-MARKOVIĆ, J. M. et al. Study of the IR spectra of the copigments of malvin chloride with organic acids. **Journal of the Serbian Chemistry Society**, v. 66, p. 451-462, 2001.
- DONADIO, L. C. Pitaya. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal/SP, v. 31, n. 3, p. 637-929, 2009.
- DUFOUR, E. In **Infrared Spectroscopy for Food Quality, Analysis and Control**. Sun, D.-W., ed. USA: Academic Press. 2009, 448 p.
- ESGOTE JUNIOR, J. D. **Composição química e atividade antioxidante de diferentes espécies de pitaias**. 2017. 62f. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Biotecnológicos) – Programa de PósGraduação em Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2017.
- FERNANDES, L. M. S. et al. Características pós-colheita em frutos de pitaya orgânica submetida a diferentes doses de irradiação. **Revista Biodiversidade**, Cuiabá/MT, v. 9, n. 1, 2010.
- FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2015.
- GANDÍA-HERRERO, F.; ESCRIBANO, J.; GARCÍA-CARMONA, F. Betaxanthins as pigments responsible for visible fluorescence in flowers. **Planta**, Germany, v. 222, n. 4, p. 586-593, 2005.
- GARCÍA-CRUZ, L. et al. Betalains and phenolic compounds profiling and antioxidant capacity of pitaya (*Stenocereus* spp.) fruit from two species (*S. Prinosus* and *S. stellatus*). **Food Chemistry**, v. 234, p. 111-118, nov 2017.
- GONÇALVES, L. C. P. et al. Betalaínas: das Cores das Beterrabas à Fluorescência das Flores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 292-309, 2015.
- HERBACH, K. M.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Betalain stability and degradation - structural and chromatic aspects. **Journal of Food Science**, Chicago/USA, v. 71, n. 4, p. R41-R50, 2006.

HOA, T. T. et al. Postharvest quality of Dragon fruit (*Hylocereus undatus*) following disinfecting hot air treatments. **Postharvest Biology and Technology**, v. 41, n. 1, p. 62-69, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para análises de alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JAMILAH, B. et al. Physico-chemical characteristics of red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel. **International Food Research Journal**, v. 18, n. 1, p. 279-286, 2011.

JUNQUEIRA, K. P. et al. Variabilidade genética de acessos de pitaya com diferentes níveis de produção por meio de marcadores RAPD. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 32, n. 3, p. 840-846, 2010.

LE BELLEC, F.; VAILLANT, F.; IMBERT, E. Pitahaya (*Hylocereus* spp.): A new fruit crop, a market with a future. **Fruits**, v. 61, n. 4, p. 237-250, 2006.

LI-CHEN, W. et al. Antioxidant and antiproliferative activities of red pitaya. **Food Chemistry**, v. 95, p. 319-327, 2006.

LIMA, C. A. **Caracterização, propagação e melhoramento genético de pitaya comercial e nativa do Cerrado**. 2013. 124f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

LOPES, T. J. et al. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, V. 13, n. 3, p. 291-297, 2007.

LUCAS, C. D.; HALLAGAN, J. B.; TAYLOR, S. L. The role of natural color additives in food allergy. **Advances in Food & Nutrition Research**, v. 43, p. 195-216, 2001.

MARQUES, V. B. et al. Fenologia reprodutiva de pitaya vermelha no município de Lavras, MG. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 6, p. 984-987, 2011.

MELLO, F. R. **Avaliação das características físico-químicas e atividade antioxidante da pitaya e determinação do potencial do mesocarpo como corante natural para alimentos**. 2014. 100f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6. ed. Gosport: Pearson, 2010. 278 p.

MOBHAMMER, M. R.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Development of a process for the production of a betalain-based colouring food stuff from cactus pear. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 221–231, 2005a.

MOBHAMMER, M.R.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Colour studies on fruit juice blends from *Opuntia* and *Hylocereus cacti* and betalain-containing model solutions derived therefrom. **Food Research International**, v.38, p.975–981, 2005b.

MOHD ADZIM, K.R. et al. Proximate composition and selected mineral determination in organically grown red pitaya (*Hylocereus* sp.). **Journal of Tropical Agriculture and Food Science**, Malaysia, v. 34, 269-275, 2006.

PALLUA, J. D. et al. **Advances of Infrared Spectroscopic Imaging and Mapping Technologies of Plant Material, 2020**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Johannes_Pallua/publication/230728645_Advances_of_Infrared_Spectroscopic_Imaging_and_Mapping_Technologies_of_Plant_Material/links/552b88090cf2e089a3aa3f18/Advances-of-Infrared-Spectroscopic-Imaging-and-Mapping-Technologies-of-Plant-Material.pdf>. Acesso em 14 outubro 2020.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction of Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry**. 2. ed.. Orlando, USA: Saunders College Publishing. 1996, 511 p.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, n. 7, p. 791-800, 2006.

STINTZING, F. C. et al. Structural investigations on betacyanin pigments by LC NMR and 2D NMR spectroscopy. **Phytochemistry**, v.65, p.415–422, 2004.

SYAFINAR, R et al. FT-IR and UV-vis spectroscopy photochemical analysis of dragon fruit. **ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 10, n. 15, p. 6354-6358

TREJO-GONZALEZ, A. et al. A purified extract from prickly pear cactus (*Opuntia fuliginosa*) controls experimentally induced diabetes in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 55, p. 27–33, 1996.

URÍAS-CORONA, V. et al. Ácidos fenólicos com atividade antioxidante em salvado de maíz y salvado de trigo. **Ecosistemas y Recursos agropecuários**, v.3, n. 7, p. 43-50, 2016.

UTPOTT, M. et al. **Caracterização centesimal das pitayas de Polpa vermelha (*Hylocereus polyrhizus*) e branca (*Hylocereus undatus*) produzidas no Rio Grande do Sul**. In: 6º Simpósio de Segurança Alimentar, FAURGS, Gramado/RS, 2018.

VAILLANT, F. et al. Colorant and antioxidant properties of red-purple pitahaya (*Hylocereus* sp.). **Fruits**, v. 60, n. 1, p. 3-12, 2005.

VIJAYAKUMAR, R. et al. Optimization of the antioxidant potentials of red pitaya peels and its *in vitro* skin whitening properties. **Appl. Sci.**, v. 8, n. 9, p. 1516-, 2018

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. RR. T.; STRINGUETA, P. C. Pigmentos naturais bioativos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 20, n. 1, p. 157-166, 2009.

WATANABE, H. S.; OLIVEIRA, S. L. Comercialização de frutas exóticas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 36, n. 1, p. 23-38, 2014.

WICHENCHOT, S.; JATUPORNPIPAT, M.; RASTALL, R. A. Oligosaccharides of pitaia (dragon fruit) flesh and their prebiotic properties. **Food Chemistry**, v. 120, p. 850–857, 2010.

WYBRANIEC, S. et al. Minor betalains in fruits of *Hylocereus* species. **Phytochemistry**, v. 68, n. 2, p. 251–259, 2007.