

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CUTINA DE CASCA DE MAÇÃ

Anny Manrich^{1*}, Maria Alice Martins¹, Camila Pasqualoto², Luiz Henrique Capparelli Mattoso¹

¹ Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP-310, 13565-905, São Carlos, SP

*anny.manrich@gmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

Resumo

A produção de maçãs no Brasil é de um milhão de toneladas. A indústria de derivados da maçã produz suco concentrado, cidra, vinagre, polpa, chá e doce; e gera como resíduos principalmente a casca. Este subproduto pode representar de 20 a 40% do peso das maçãs processadas e, quando descartado, além da perda de biomassa e nutrientes, torna-se um possível problema ambiental. Dentre as substâncias encontradas na casca da maçã está a cutina. A cutina é um biopoliéster amorfo constituído principalmente de cadeias longas de hidrocarbonetos de ácidos graxos interesterificados, principalmente os ácidos graxos C₁₆ e C₁₈, com ramificações de grupos hidroxila ou epóxido e ramificações aromáticas. Busca-se, neste trabalho, a obtenção da cutina da maçã, com a exploração da casca da maçã, visando-se sua valorização comercial. A cutina foi satisfatoriamente extraída, gerando um material de característica lipídica, com carboidratos e compostos fenólicos, que poderá ser explorado em futuras aplicações.

Palavras-chave: Casca de maçã, Valorização de resíduos, Cutina, *Malus domestica*

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CUTIN FROM APPLE PEEL

Abstract

The production of apples in Brazil is one million tons. The apple derivatives industry produces concentrated juice, cider, vinegar, pulp, tea and jam; generating as the main residue the peel. This byproduct can account for 20 to 40 (wt%) of the total processed apples and, when discarded, becomes a possible environmental problem. Among the substances found in apple peel is the cutin. Cutin is an amorphous biopolyester consisting mainly of long chain hydrocarbon fatty acids of interesterified fatty acids, mainly the fatty acids C₁₆ and C₁₈, with branching of hydroxyl or epoxy groups and aromatic branching. The aim of this work is to obtain cutin from the apple, with the exploitation of the apple peel, aiming at its commercial valorization. The cutin was suitably extracted, generating a lipidic material, which contains also carbohydrates and phenolic compound. This product can be utilized in future applications and developments.

Keywords: Apple peel, Valorization of residues, Cutin, *Malus domestica*.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil são produzidos 1 milhão de toneladas de maçã todos os anos (ANDRADE, 2016), sendo que cerca de 20% desta produção é destinada à indústria de processamento para a produção suco e vinagre de maçã. Os principais resíduos dessa indústria são a polpa e a casca, entre 20 e 40% do peso total da fruta (PAGANINI, 2005). Na maioria das vezes, descartados sem devido tratamento, esses resíduos podem gerar sérios danos ao meio ambiente (ROSA, 2011; MIRABELLA, 2014). A casca da maçã, bem como de outras frutas, serve como membrana protetora a invasores externos, danos físicos e perda excessiva de água. Ela é formada por uma camada hidrofílica, internamente, composta por celulose, hemicelulose e pectina; e uma membrana hidrofóbica, composta majoritariamente por cutina (HEREDIA-GUERRERO et al., 2014). A cutina é um biopoliéster de alto peso molecular, de característica lipídica, constituído principalmente por ácidos graxos C₁₆ e C₁₈ e outros, hidroxilados e reticulados entre si e também por ceras (KOLATTUKUDY, 1980; JÄRVINEN et al., 2010). A cutina pode ser extraída de frutos como o tomate, a uva, a maçã e a oliva (HEREDIA, 2003).

A utilização da casca da maçã, e seu aumento de valor agregado trariam benefícios para a cadeia produtora de maçã. A maioria dos autores sugere o uso dos resíduos da maçã para a compostagem ou a produção de biogás, mas existem outras explorações, como a extração de compostos antioxidantes da casca para a produção de um antioxidante natural para uso em alimentos; outro exemplo é a extração de fenólicos para uso na medicina (MIRABELLA et al., 2014). Mas não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a cutina da maçã. Neste trabalho, a cutina foi extraída da casca da maçã e caracterizada, com uso de termogravimetria (TG/DTG), calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difratometria de raios X.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1. MATERIAL

A maçã Gala (*Malus domestica*) estudada é proveniente da região de Caxias do Sul, RS, Brasil e foi comprada no mercado local.

2.2. MÉTODOS

As maçãs foram autoclavadas, a 121 °C, até que a pressão atingisse 1,0 atm. Neste ponto, desligou-se a autoclave, as maçãs foram retiradas e com o auxílio de uma faca separou-se a casca de maçã da polpa, centro e sementes, que foram descartados. As cascas foram secas em estufa a 40 °C por 72 h. A extração da cutina foi realizada por meio da adaptação do método descrito por Cigognini et al. (2015) no texto da patente WO 2015028299 A1. Em um béquer de 4,5L, colocou-se 44,56g de casca de maçã e adicionou-se 2,20L de solução de NaOH 3% (m/v). Autoclavou-se a 121 °C por duas vezes de 60 minutos. O conteúdo foi filtrado com o auxílio de uma peneira e à fase líquida adicionou-se, gota a gota, uma solução de HCl 6 mol.L⁻¹ ajustando-se o pH para 5. Centrifugou-se a fase líquida por 20 min e 10.000 rpm e descartou-se o sobrenadante. À fase retida foi adicionada água destilada e o processo foi repetido. A cutina extraída foi então seca por liofilização.

Os ensaios por espectroscopia na região do Infravermelho da cutina foram realizados em um acessório tipo HATR horizontal acoplado em um equipamento Vertex 70 Bruker Optics com resolução de 1 cm⁻¹ e 32 varreduras. Para os ensaios de DRX, as amostras de cutina foram analisadas em difratômetro Rigaku, operando com 30 kV, 30 mA e radiação de CuK α 1,5406 Å. Os ensaios serão realizados a 25° C e com ângulos 2 θ entre 5° e 40° (0,5° min⁻¹). Curvas termogravimétricas (TG) e TG derivada (DTG) da cutina foram obtidas em analisador térmico TGA Q500 (TA Instruments Inc., New Castle, EUA) com aquecimento de 25°C até 700 °C, razão de 10 °C min⁻¹, em ar sintético. Para os ensaios de DSC, a cutina foi aquecida de -60 até 100 °C a 5 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹) em equipamento DSC Q100 (TA Instruments), segundo metodologia proposta por Heredia-Guerrero et al. (2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cutina foi extraída da casca da maçã satisfatoriamente, com rendimento de 35% em massa em relação à casca da maçã e de 0,09% em relação à massa total das frutas. A cutina foi caracterizada e os resultados de FTIR, DRX, TG/DTG e DSC demonstram que o material obtido possui característica lipídica, mas também com presença de carboidratos derivados de polissacarídeos, e compostos fenólicos. As Figuras referentes à caracterização (Figuras 1 até 4) encontram-se na sequência, sendo que as principais vibrações observadas no espectro de FTIR, Figura 1A, são descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Vibrações principais observadas no espectro de Infravermelho da cutina de maçã

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibração característica relacionada
3427	-H e -OH (celulose) - estiramento
2924 2850	Grupo metileno (cutina) – estiramento simétrico
1467	Grupo metileno (cutina) - deformação
723	Grupo metileno (cutina) – flexão angular
1598	Compostos fenólicos
1693	Carbonila – estiramento
1128, 1112, 1055	C-O e O-H (celulose)

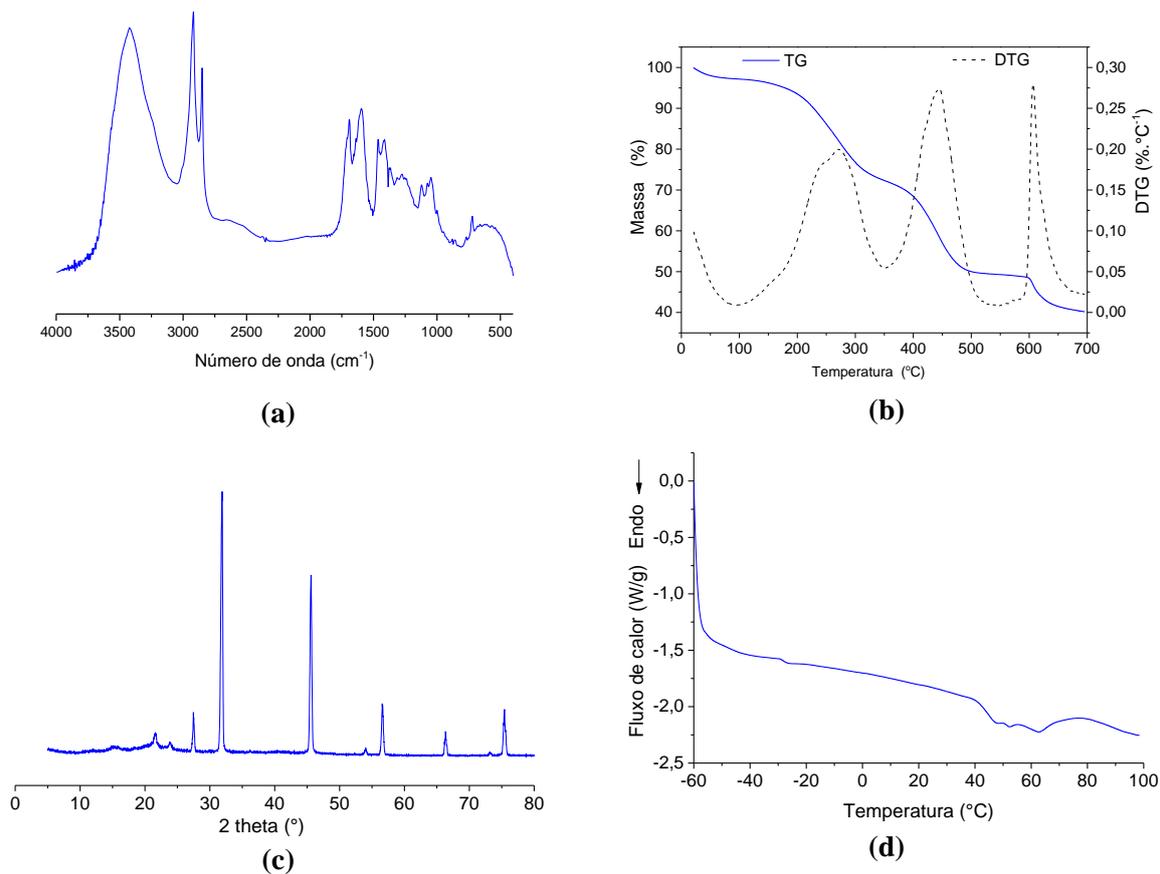


Figura 1. Resultados da caracterização da cutina de maçã: (a) FTIR; (b) TG/DTG; (c) DRX e (d) DSC.

As curvas de TG/DTG, Figura 1B, mostram constar-se de um material cuja resistência térmica é até de cerca de 170°C, o pico em 270°C pode ser atribuído à desidratação e descarboxilação de hidroxiácidos, os principais componentes da cutina (CIFARELLI *et al.*).

No espectro de DRX, Figura 1C, podem ser encontrados os picos em 2θ de 21,7° e 15,1° referentes à celulose do tipo I e em 16,8° do tipo II, mas a presença de outros picos acentuados e de grande intensidade sugere fortemente a presença de compostos inorgânicos provenientes de contaminação externa. Esse resultado deverá ser ainda investigado. O resultado de DSC, Figura 1D, mostrou que a cutina possui transição vítrea em -30°C, que pode ser atribuída às mudanças conformacionais de sua cadeia principal, a cadeia de metileno. Entre 40 e 80 °C, observou-se um segundo pico endotérmico, o qual está relacionado com transições de segunda ordem do polímero em que não abrangem movimento da cadeia principal metilênica. Esse segundo pico pode estar também associado às ceras, que próximo a 45 °C começam a fundir, absorvendo energia e causando essa mudança no fluxo de calor (LUQUE e HEREDIA, 1994)

4 CONCLUSÃO

A extração de cutina a partir da casca de maçã foi realizada com êxito, atingindo-se um rendimento de 35%. Resultados da caracterização demonstram que o material extraído é de característica majoritariamente lipídica, possuindo também carboidratos e compostos fenólicos derivados da casca. A cutina apresentou transição vítrea em -30 °C e também entre 40 e 80 °C, estabilidade térmica até cerca de 170 °C e picos de difração em raios X referentes à celulose. Observou também a presença de possíveis contaminantes, o que deverá ser ainda investigado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte dado pelo CNPq (402287/2013-4) SisNano/MCTI, FINEP e à Rede AgroNano.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, P.F.S.2017. Análise da conjuntura agropecuária safra 2016/17–Fruticultura. Disponível em: http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2017/Fruticultura_2016_17.pdf Acesso em 11 de maio de 2017.

CIFARELLI, A; CIGONINI, I.; BOLZONI, L.; MONTANARI, A. Cutin isolated from tomato processing by-products: extraction methods and characterization. Proceedings of CYPRUS2016 4th. International Conference on Sustainable Solid Waste Management, pp. 1-20, 2016.

CIGOGNINI, I., MONTANARI, A., DE LA TORRE CARRERAS, R., CARDOSO BERNET, M. G. Extraction method of a polyester polymer or cutin from the wasted tomato peels and polyester polymer so extracted. Patent WO 2015028299 A1. 2015.

HEREDIA, A. Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1620, pp. 1-7. 2003.

HEREDIA-GUERRERO, J. A., HEREDIA, A., GARCÍA-SEGURA, R., BEÍTEZ, J. J. Synthesis and characterization of a plant cutin mimetic polymer. *Polymer*, 50, pp. 5633-5637. 2009.

JÄRVINEN, R.; KAIMAINEN, M.; KALLIO, H. Cutin composition of selected northern berries and seeds. *Food Chemistry*, Vol. 122, pp.137–144, 2010.

KOLATTUKUDY, P. E. Cutin from plants. *Biopolymers Online*. 3a. 2005.

LUQUE,P.; HEREDIA, A. Glassy State in Plant Cuticles During Growth. *Z. Naturforsch.* 49c, pp. 273-275. 1994.

MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Current options for the valorization of food manufacturing: a review. *Journal of Cleaner Production*, vol 65, pp. 28-41. 2014.

PAGANINI, C.; NOGUEIRA, A.; SILVA, N.C.; WOSIACKI, G. Aproveitamento de bagaço de maçã para produção de álcool e obtenção de fibras alimentares. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 29, n. 6, p. 1231-1238, 2005.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S. ; SANTAELLA, S.T., LEITÃO, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria, 2011. In: II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA, Foz do Iguaçu, PR, Volume I – Palestras. 2011