

**CARACTERIZAÇÃO DA POLPA DE MAÇÃ PARA PRODUÇÃO DE FILMES**A. Manrich<sup>1,\*</sup>, V M. Silva<sup>3</sup>, L. H. C. Mattoso<sup>2</sup>, M. A. Martins<sup>2</sup><sup>1</sup> *FAPED / Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, CEP 13561-2016, São Carlos, SP*<sup>2</sup> *Embrapa Instrumentação, rua XV de novembro, 1452, CEP 13561-2016, São Carlos, SP*<sup>3</sup> *Departamento de Engenharia Química da UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, SP 310, CEP 13565-905, São Carlos, SP**\* Autora correspondente, e-mail: anny.manrich@gmail.com*

**Resumo:** A substituição de derivados de petróleo por materiais origem renovável é buscada com empenho por cientistas de diversas áreas, em especial da área de materiais de embalagens, visto o volume desses materiais que é descartado anualmente no meio aquático e no solo. Em especial, a atenção dirige-se a resíduos oriundos de práticas agrícolas, pois, além de serem baratas e abundantes, sua utilização pode contribuir para a diminuição do descarte desses resíduos. Polpa, casca e semente de maçã derivados da fabricação de suco de maçã são resíduos importantes, contabilizando cerca de 22 milhões de toneladas todos os anos; e por serem comumente descartados, são considerados poluentes. A polpa de maçã contém carboidratos, fibras e fenólicos e pode ser explorada para o desenvolvimento de materiais para filmes e embalagens. Neste trabalho, a caracterização físico-química e estrutural da polpa de maçã gala brasileira foi realizada, objetivando-se sua futura aplicação e valorização comercial. Resultados demonstram que esse resíduo é constituído principalmente por carboidratos, o que é positivo para a produção de filmes comestíveis e biodegradáveis.

**Palavras-chave:** aproveitamento de resíduos agrícolas, processamento de frutas.

**CHARACTERIZATION OF APPLE POMACE FOR FILM PRODUCTION**

**Abstract:** The substitution of petroleum derivatives for renewable source materials is sought with commitment by scientists from various areas, especially the area of packaging materials, considering the volume of these materials that is discarded annually in the aquatic environment and in the soil. In particular, attention is directed to residues from agricultural practices, because, besides being cheap and abundant, they can contribute to the reduction of the disposal of these residues. Apple pulp, peel and seed derived from the manufacture of apple juice are important waste, accounting for about 22 million tons each year; and because they are commonly discarded, they are considered pollutants. Apple pulp contains carbohydrates, fibers and phenolics and can be exploited for the development of film and packaging materials. In this work, the physicochemical and structural characterization of Brazilian gala apple pulp was carried out, aiming its future application and commercial valorization. Results show that this residue consists mainly of carbohydrates, which is positive for the production of edible and biodegradable films.

**Keywords:** agricultural residues utilization, fruit processing.

**1. Introdução**

Muito empenho tem-se dado em tempos recentes à busca por recursos naturais renováveis capazes de substituir os recursos tradicionalmente utilizados de origem fóssil, principalmente na área de materiais e energia (MOSTAFA et al. 2018). Em particular, recursos naturais renováveis obtidos de resíduos das atividades agroindustriais são considerados vantajosos; isso porque, além de serem mais baratos, sua utilização pode contribuir para a redução dos resíduos e beneficiar a cadeia produtiva agrícola (GAIKWAD et al., 2016). Os resíduos agrícolas são fontes de materiais como carboidratos, fibras, proteínas, óleos e fenólicos e não competem em área produtiva de cultivo de alimentos, como é o caso de polímeros biodegradáveis derivados de cereais, por exemplo (MOSTAFA, et al., 2018).

Um resíduo vegetal abundante é a polpa da maçã, resultante da indústria processadora da fruta, que tem seu principal produto o suco concentrado de maçã. Segundo a FAO, a produção mundial de maçã nas últimas cinco décadas aumentou em 424% de 17,0 milhões de toneladas em 1961 para 84,6 milhões de toneladas de maçã em 2017. Em práticas usuais, 25% da maçã é considerada resíduo, sendo que a maior parte é formada pela polpa. (RADENKOVSK et al., 2018). A polpa de maçã é um resíduo produzido em grande escala e é considerado um problema ambiental (SHALINI e GUPTA, 2010). Rica em polifenóis, antioxidantes e fonte de pectina, a polpa de maçã vem sendo explorada para usos diversos, tendo em vista sua valorização econômica. Exemplos são a utilização como combustível para queima em caldeira, fermentação para produção de etanol, biogás e enzimas, além da extração de pectina (SHALINI e GUPTA, 2010). Trabalhos também foram realizados para a utilização da polpa de maçã para o desenvolvimento de materiais e blends poliméricos, devido à quantidade de carboidratos presentes nesse resíduo (GAIKWAD et al., 2016; GUSTAFSSON, et al., 2019).

Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural da polpa de maçã gala visando sua futura aplicação em embalagens.

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1. Extração da polpa de maçã**

A maçã gala foi adquirida da região de Caxias do Sul, RS, Brasil. Depois de serem lavados, os frutos inteiros foram autoclavados a 121 °C, até que a pressão atingisse 1,0 atm. Neste ponto, desligou-se a autoclave, as maçãs foram retiradas e esperou-se que esfriassem até temperatura ambiente. Com o auxílio de uma faca, separou-se a casca de maçã da polpa, centro e sementes. A polpa foi então congelada e liofilizada.

### **2.2. Análise elementar**

Os teores de C, H e N nas amostras de cutina foram determinados utilizando-se o equipamento de análise elementar (CHN) da Perkin Elmer, modelo 2400 acoplado a software Data Manager 2400, operando a 925 e 640 °C nos fornos de combustão e redução, respectivamente, e sistema de introdução de gás argônio. Esta análise foi baseada no método de análise por combustão, desenvolvido por Dumas, J.B. e publicado em 1831 (DUMAS, 1831). Amostras de aproximadamente 5 mg de cutina foram pesadas e analisadas em sua composição quanto a C, N e H. A análise foi feita em triplicata.

### **2.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os ensaios por Espectroscopia na região do Infravermelho foram realizados em um equipamento Vertex 70 Bruker Optics. As pastilhas foram preparadas com 0,001g de polpa de maçã e 0,100g de KBr. A resolução dos espectros foi de 1 cm<sup>-1</sup> e cada um foi constituído por 32 varreduras.

### **2.4. Difração de raios X (DRX)**

As amostras de cutina extraídas foram analisadas em difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com 30 kV, 30 mA e radiação de CuK $\alpha$  1,5406 Å. Os ensaios serão realizados a temperatura ambiente (25° C) e com ângulos 2 $\theta$  entre 5° e 40° (0.5°. min<sup>-1</sup>).

### **2.5. Termogravimetria (TG)**

Curvas termogravimétricas de TG e DTG foram obtidas em analisador térmico TGA Q500 (TA Instruments Inc., New Castle, EUA) por meio do aquecimento das amostras deste a temperatura ambiente até 600 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As corridas foram realizadas em atmosfera de ar sintético (80% de N<sub>2</sub> e 20% de O<sub>2</sub>) com fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados e Discussão

A polpa liofilizada apresentou coloração escura, provavelmente resultante da reação de Maillard ocorrida durante a sua extração por aquecimento em autoclave e da ação enzimática da polifenoloxidase, presente na fruta (LIU et al., 2019). Resultados de análise elementar mostram que a polpa de maçã contém  $38,4 \pm 3,4$  % de carbono;  $2,79 \pm 0,25$  % de hidrogênio e  $0,51 \pm 0,07$  % de nitrogênio. Com base neste último valor, pode-se calcular a quantidade de proteínas presentes no resíduo, que é de  $3,2 \pm 0,1$  %, valores próximos aos indicados por outros autores, demonstrando a composição rica em carboidratos (SHALINI, e GUPTA, 2010).

O espectro de FTIR apresentou um aspecto característico de um material composto majoritariamente por polissacarídeos e carboidratos, com picos denotando vibrações de estiramento, dos grupos  $-OH$ ,  $-CH$  em  $3373$ ,  $2926$   $cm^{-1}$ ; picos em  $1737$ ,  $1637$  e  $1058$   $cm^{-1}$  que correspondem ao estiramento do grupo  $-CO$  de éster e  $C=O$  do grupo carboxílico da pectina e grupo  $-CO$  e  $-CH$  estiramento de álcoois secundários e ésteres. A região de  $1200-800$   $cm^{-1}$  contém bandas de vibração  $C-O$  e  $C-C$  esqueléticas de ligações glicosídicas de compostos solúveis (KUMAR e CHAUHAN, 2010; GOWMAN et al., 2019). O espectro de FTIR é mostrado na Figura 1.

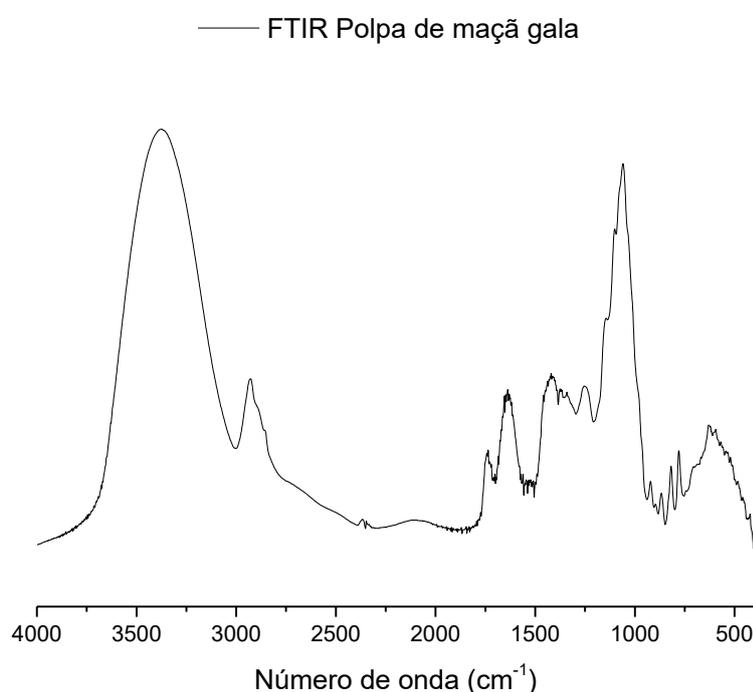


Figura 1. Espectro de FTIR da polpa de maçã gala.

O perfil de degradação térmica da polpa de maçã, Figura 2, apresentou três picos, que correspondem a três etapas de degradação. A primeira, anterior a  $100$   $^{\circ}C$  corresponde à perda de água e voláteis do material. Em seguida, iniciada em  $115$   $^{\circ}C$  com pico máximo em  $200$   $^{\circ}C$ , tem-se a degradação de carboidratos de baixo peso molecular, presentes na polpa. Em seguida, ocorre a degradação de pectina e hemicelulose. A partir de com máximo em  $329$   $^{\circ}C$  há a degradação da celulose. A partir de  $400$   $^{\circ}C$  observa-se o início do último pico, cujo máximo ocorre a  $460$   $^{\circ}C$  e corresponde à degradação da lignina e carbonização de compostos degradados (GOWMAN et al., 2019; GAIKWAD et al., 2016). O perfil de degradação térmica da polpa de maçã é mostrado na Figura 2.

A difratometria de raios X mostrou que, apesar de apresentar um perfil predominantemente amorfo, o resíduo possui três picos de cristalinidade, em 2 de valores  $13^{\circ}$ ,  $16,8^{\circ}$  e  $21,5^{\circ}$ . Os picos em 2 em  $13^{\circ}$  e  $21,5^{\circ}$  caracterizam a presença de pectina (Lutz et al., 2009) e o pico em  $16,8^{\circ}$  pode indicar a presença de celulose do tipo I em sua fase amorfa, ambas presentes na composição da polpa de maçã (GUSTAFSSON et al., 2019). O difratograma é mostrado na Figura 3.

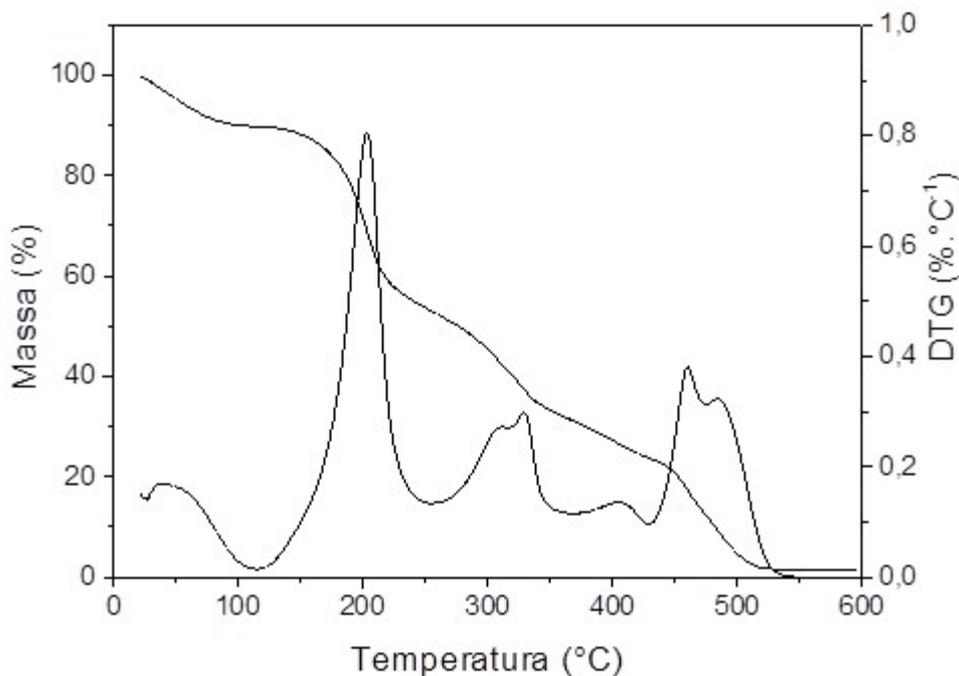


Figura 2. Perfil de degradação térmica (TG e DTG) da polpa de maçã gala.

— DRX polpa de maçã gala

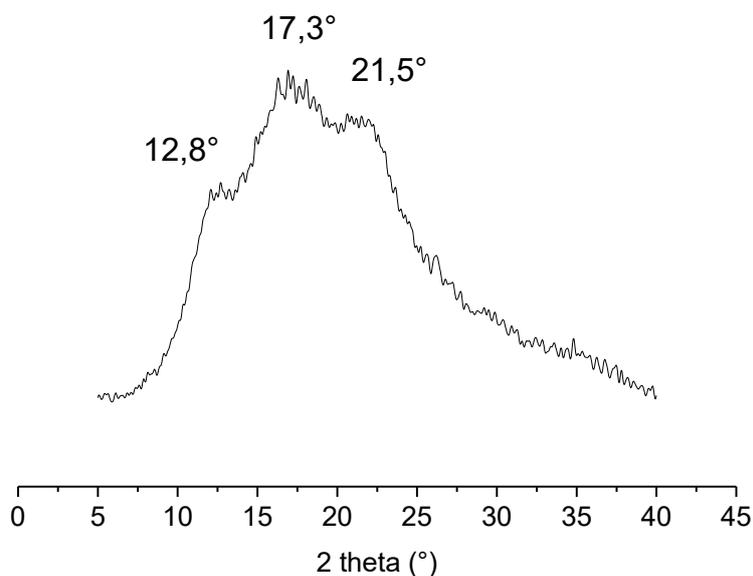


Figura 3. Difratoograma da polpa de maçã gala.

#### 4. Conclusões

A caracterização química e estrutural da polpa de maçã gala demonstrou que esse resíduo é predominantemente constituído por carboidratos, o que é positivo para ser utilizado como matéria prima alternativa e de baixo custo para a produção de materiais de embalagens e filmes para alimentos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa, ao MCT/ SisNANO (402287/2013-4) e CNPq e rede AgroNano pelo suporte ao trabalho desenvolvido.

**Referências**

- LIU, G.; YING, D.; GUO, B.; CHENG, L. J.; MAY, B.; BIRD, T.; SNGUANSRI, L.; CAO, Y.; AUGUSTIN, M. Extrusion of apple pomace increases antioxidant activity upon in vitro digestion. *Food and Function*, v.10, p. 951-963, 2019.
- SHALINI, R. e GUPTA, D. K. Utilization of pomace from apple processing industries: a review. *J Food Sci Technol*, v. 47, n. 4, p. 365-371, 2010.
- RADENKOVS, V.; KVIESIS, J.; JUHNEVICA-RADENKOVA, K.; VALDOVSKA, A.; PÜSSA, T.; KLAVINS, M.; DRUDZE, I. Valorization of wild apple (*malus spp.*) by-products as a source of essential fatty acids, tocopherols and phytosterols with antimicrobial activity. *Plants*, v.7, n.4, p. 90-108, 2018.
- GAIKWAD, K. K.; LEE, J. Y.; LEE, Y. S. Development of polyvinyl alcohol and apple pomace bio-composite film with antioxidant properties for active food packaging application. *J Food Sci Technol*, v. 53, n. 3, p. 1608-1619, 2016.
- GUSTAFSSON, J.; LANDBERG, M.; BÁTORI, V.; ÅKESSON, D.; TAHERZADEH, M.; ZAMINI, A. Development of bio-based films and 3D objects from apple pomace. *Polymers*, v. 11, p. 289-300, 2019.
- MOSTAFA, N. A.; FARAG, A. A.; ABO-DIEF, H. M.; TAYEB, A. M. Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 11, p. 546-553, 2018.
- KUMAR, A. e CHAUHAN, G. S. Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, n. 2, p. 454-459, 2010.
- GOWMAN, A. C.; PICARD, M. C.; RODRIGUEZ-URIBE, A.; MISRA, M.; KHALIL, H.; THIMMANAGARI, M.; MOHANTY, A. K. Physicochemical analysis of apple and grape pomaces. *Bioresources*, v. 14, n.2, p.3210-3230, 2019.