

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CUTINA DE TOMATE PRODUZIDOS COM
DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS**

A. L. Mattoso^{1,*}, V. M. Silva², A. Manrich³, L. H. C. Mattoso⁴, M. A. Martins⁴

¹ Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Av. Duque de Caxias Norte, 225, CEP 13635-900, Pirassununga, SP

² UFSCar, Departamento de Química, Rodovia Washington Luis, km 235, São Carlos, SP

³ FAPED / Embrapa Instrumentação, rua XV de novembro, 1452, CEP 13561-2016, São Carlos, SP

⁴ Embrapa Instrumentação, rua XV de novembro, 1452, CEP 13561-2016, São Carlos, SP

* Autor correspondente, e-mail: mattosoanaluiza@gmail.com

Resumo: O atual interesse em melhorar a qualidade do meio ambiente, aliado à preocupação devido ao acúmulo crescente de lixo não biodegradável, tem sido incentivo para pesquisas no sentido de utilizar os resíduos agrícolas como alternativa para desenvolvimento de filmes biodegradáveis. A cutina, resíduo obtido da pele do tomate, é um exemplo desse reaproveitamento. Esse componente é uma macromolécula constituída por hidrocarbonetos de ácidos graxos com cadeia longa, ligados através de ligações ésteres. Porém para obter a sua extração é necessário que ocorra a quebra de moléculas, o que acarreta na diminuição da sua hidrofobicidade. Para recompensar essa perda, torna-se fundamental a reconstituição da cadeia polimérica, o que é possível com a utilização de enzimas como a lipase. Nesse sentido, esse trabalho visou avaliar a influência da utilização de diferentes solventes na formulação de filmes de pectina e cutina para determinação do melhor solvente orgânico para a reação enzimática. A partir dos resultados da caracterização dos filmes, conclui-se que foi possível a produção de filme de pectina e cutina com os solventes orgânicos estudados (acetona e isopropanol), o que viabiliza a utilização da enzima. Os solventes mostraram-se igualmente eficientes.

Palavras-chave: reutilização de resíduos agrícolas, filmes biodegradáveis, lipase.

**CHARACTERIZATION OF TOMATO CUTIN FILMS PRODUCED WITH DIFFERENT
ORGANIC SOLVENTS**

Abstract: The current interest in improving the quality of the environment, coupled with concern over the growing accumulation of non-biodegradable waste, has been an incentive for research to use agricultural waste as an alternative for making biodegradable films. Cutin, a residue obtained from tomato skin, is an example of this reuse. This component is a macromolecule consisting of long chain fatty acid hydrocarbons linked via ester bonds. However, to obtain its extraction, it is necessary to break down molecules, which results in a decrease in their hydrophobicity. To compensate for this loss, the reconstitution of the polymeric chain becomes essential, which is possible with the use of enzymes such as lipase. In this sense, this work aimed to evaluate the influence of the use of different solvents in the formulation of pectin and cutin films to determine the best organic solvent in enzymatic reaction. From the results of the characterization of the films, it was concluded that it was possible to produce pectin and cutin film with the studied organic solvents (acetone and isopropanol), which enables the use of the enzyme. Solvents were equally efficient.

Keywords: recovery of agricultural waste, biodegradable films, lipase.

1. Introdução

O crescente interesse em melhorar a qualidade do meio ambiente, aliado à preocupação gerada pelo acúmulo indiscriminado de lixo não biodegradável, tem sido incentivo para pesquisas

em todo o mundo no sentido de desenvolver embalagens biodegradáveis e/ou comestíveis derivadas de fontes renováveis. As macromoléculas biológicas mais estudadas para este fim são as proteínas e os polissacarídeos, os quais são polímeros capazes de formar matrizes contínuas e ser transformados em filmes e revestimentos comestíveis e/ou biodegradáveis. (MALI e GROSSMANN, 2003).

A produção de tomate foi de cerca 4,40 milhões de toneladas no Brasil em 2017. Durante seu processamento, são gerados resíduos, dentre eles a casca, que é normalmente descartada. A partir da casca do tomate, pode-se obter um biopoliéster macromolecular, formado por uma matriz polimérica lipídica de alta massa molar, que por sua vez é composta por ácidos graxos hidroxilados e epóxi-hidroxilados, com cadeias de 16 e 18 átomos de carbonos (HEREDIA, 2003). A característica lipofílica da cutina a torna interessante para ser usada na elaboração de filmes (LÓPEZ-CASADO et al., 2007). Para a extração da cutina ocorre a quebra das moléculas e conseqüentemente, a diminuição da propriedade de hidrofobicidade e torna-se necessário então sua reconstituição através de uma reação enzimática utilizando lipase. Sendo reconstituída, a cutina pode ser então aplicada na produção de biofilmes. Os catalisadores enzimáticos, como as lipases, são capazes de catalisar eficazmente o processo de hidrólise de ésteres na presença de água e, também reações de esterificação na presença de solventes orgânicos. (MEHER et al., 2006).

Neste trabalho foi realizada a elaboração de filmes de cutina e pectina em diferentes solventes orgânicos com o objetivo de determinar o melhor solvente para a utilização em reação enzimática para reconstituir a hidrofobicidade da cutina.

2. Material e Métodos

2.1. Materiais

Foram utilizados: cutina, extraída de pele de tomate de variedade *Carmen*, de comércio local; Pectina CK Pelco (Limeira, SP) de alto grau de metoxilação; acetona e isopropanol da marca Synth (Diadema, SP) e demais reagentes em G.A.

2.2. Formulação dos filmes

Preparou-se solução de pectina 6 % (m/m) e pH 7 em água, em um sistema de agitação mecânica a vácuo, por 90 min. Para filmes de cutina e pectina (50%/50%), foram utilizados 0,5 g de cutina em 2 g dos solventes água, acetona e isopropanol. Adicionou-se 8,33 g da solução de pectina a 6% e 1,67 g de água Milli-Q sob agitação por 2 h. Para o filme de pectina (0/100%), em água, pesou-se 16,66 g da solução de pectina a 6 % e 3,33 g de água ultrapura e deixou-se sob agitação por 2 h. Os filmes foram secos em placa de petri em estufa a 45 °C por 24 h.

2.3. Caracterização dos filmes

2.3.1. Ensaio de absorção de água

Amostras (triplicata) de filmes de 20 x 20 mm foram secas uma estufa a 115 °C por 24 h e depois condicionadas a 25 °C. Foram pesadas e transferidos a um dessecador cuja umidade relativa foi mantida a 50 % com uso de solução saturada de Mg (NO₃)₂. Durante o ensaio, os filmes foram pesados de hora em hora nas primeiras 6 horas e depois de 24 em 24 horas por 54 horas. A porcentagem de absorção de água foi obtida pela fórmula da equação 1.

$$\text{Equação 1: Absorção de água (\%)} = \frac{M_{\text{final}} - M_{\text{inicial}}}{M_{\text{inicial}}} 100$$

2.3.2. Ângulo de contato

O ensaio foi realizado em um medidor de contato óptico CAM 101 Optical com câmera digital CCD KSV-5000 e software KSV CAM2008, de acordo com a norma ASTM D5725-99 (2008) da superfície seca em contato com o ar (superior) e em contato com a placa de Petri (superfície inferior); em quintuplicada.

2.3.3. Resistência à tração (Texturômetro)

O ensaio mecânico de resistência à tração foi realizado em um texturômetro TA. XT. Plus, de acordo com a norma ASTM D882-12. Utilizou-se comprimento de calibre de 20 mm, com uma força de disparo de 0,04903 N e com alongamento na velocidade de 0,08 mm.s⁻¹. Foram determinados o módulo de elasticidade (módulo de Young), resistência à tração e deformação na ruptura.

3. Resultados e Discussão

3.1. Ensaio de absorção de água

Resultados do ensaio de absorção de água demonstraram que a adição da cutina promoveu uma menor absorção de água nos filmes, aumentando sua hidrofobicidade, sendo que a resistência em absorver água do ambiente foi ainda maior quando se utilizou os solventes orgânicos acetona e isopropanol. A Figura 1 apresenta a porcentagem massa de água absorvida do ambiente nos filmes ao longo do tempo.

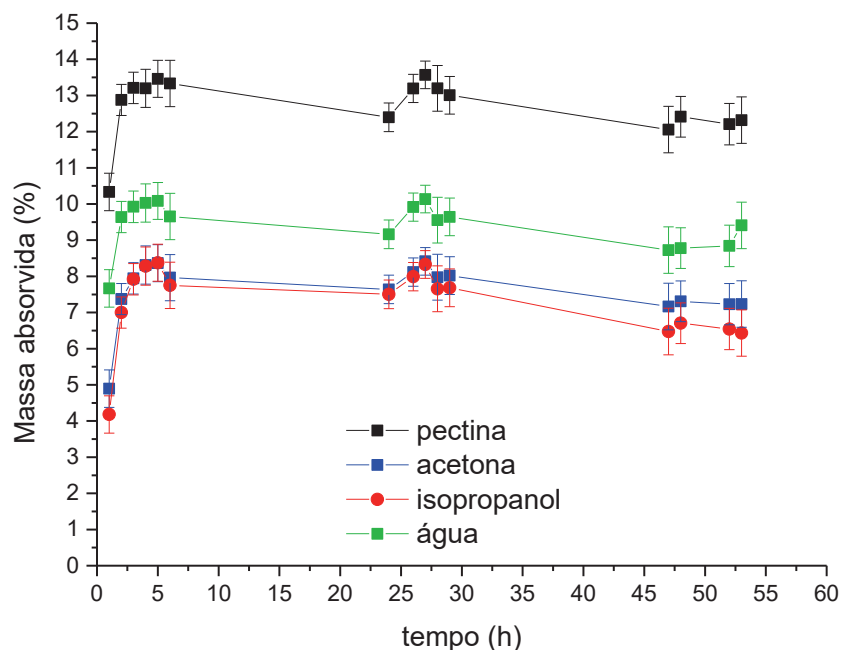


Figura 1. Porcentagem de massa de água absorvida do ambiente nos filmes de pectina puro e pectina contendo cutina obtidos em diferentes solventes, em função do tempo

3.2. Ângulo de contato

O ângulo de contato medido para os filmes de pectina puro e de pectina contendo cutina demonstrou o caráter hidrofílico dos filmes, com valores de ângulos menores que 90°. Mesmo com a adição de cutina, componente hidrofóbico, os filmes mostraram-se bastante hidrofílicos, principalmente em sua superfície superior. Isso pode ser explicado pela existência de fissuras surgidas durante a secagem dos filmes, o que também causou a separação de fases pectina / cutina. Filmes preparados com solventes orgânicos acetona e isopropanol apresentaram os menores valores de ângulo de contato, o que demonstra que esses solventes interagem de forma diferente com a cutina e necessitam de maiores investigações. A Figura 2 traz os resultados do ensaio para a superfície superior (2a) e inferior (2b).

3.3 Resistência à Tração

O ensaio mecânico de tração realizado no texturômetro mostrou que todos os filmes preparados com pectina apresentaram-se frágeis, sendo o menos frágil foi o de pectina pura, provavelmente por possuir uma matriz mais compacta e contínua. Os resultados de resistência à tração, módulo elástico e tensão de ruptura são mostrados na Tabela 1, juntamente com a espessura

de cada filme. Após a adição de cutina nos filmes, houve uma queda no valor de resistência de tração dos filmes para os três solventes testados, sem diferença significativa entre eles. Isso pode ser explicado pelo fato que, através da adição de cutina, a matriz polissacarídica de pectina torna-se menos compacta e surgem imperfeições no filme, devido à separação de fases ocorrida durante a secagem em batelada.

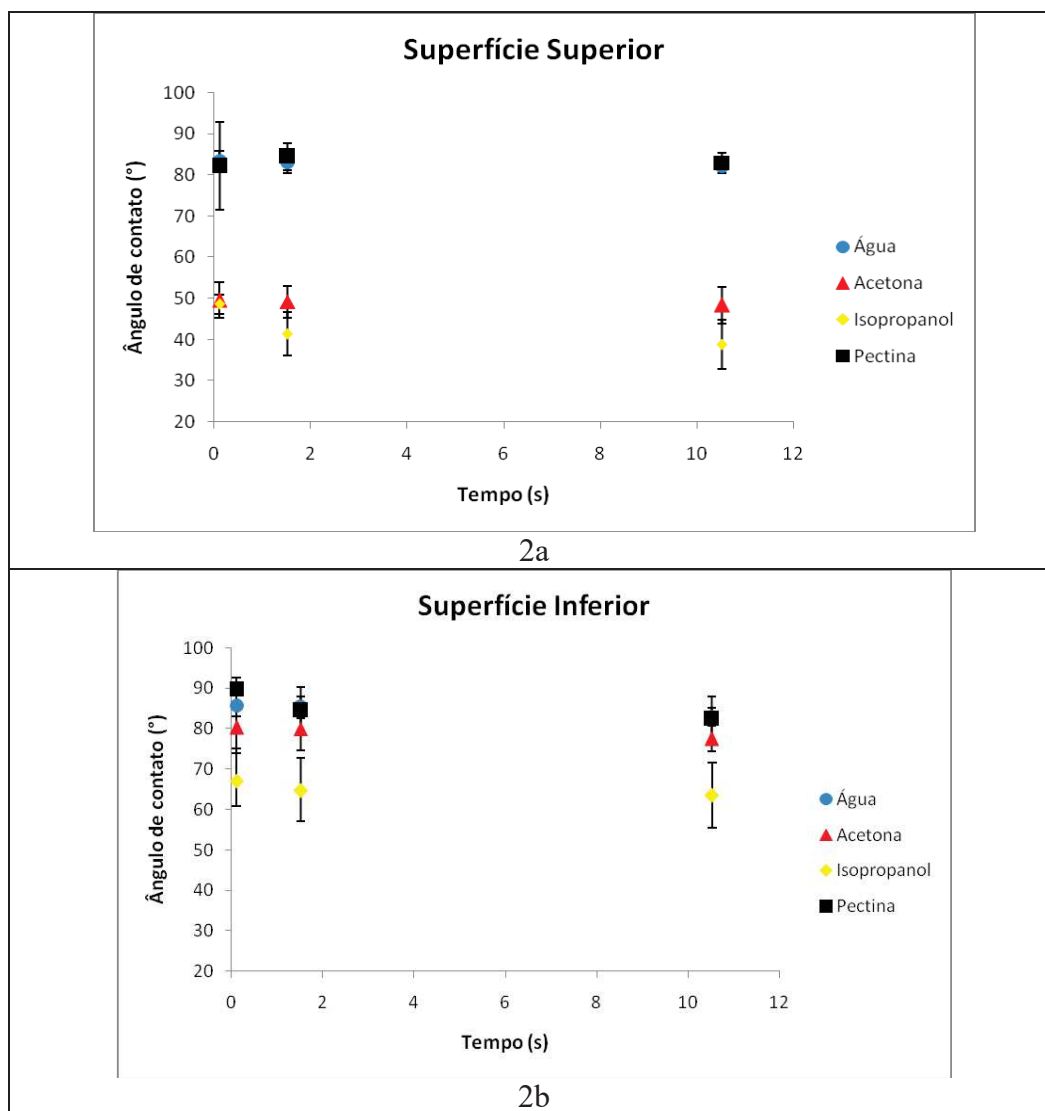


Figura 2. Resultados do ensaio de ângulo de contato para a superfície superior (2a) e inferior (2b) dos filmes de pectina pura e pectina contendo cutina.

Tabela 2. Valores médios e desvio padrão das propriedades mecânicas para cada filme.

Filmes	Espessura (µm)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação de ruptura (%)
Pectina em água	120±19	37±7	1,6±0,2	3,8±2,5
Pectina e cutina em água	107±13	18±2	1,0±0,2	2,8±0,6
Pectina e cutina em acetona	135±13	14±5	0,7±0,2	2,6±0,8
Pectina e cutina em isopropanol	135±15	13±3	0,7±0,1	2,7±0,5

4. Conclusões

A resistência à tração dos filmes de pectina diminuiu com a adição de cutina para todos os solventes testados. O ensaio de absorção de água indicou que a adição de cutina nos filmes de pectina aumentou a hidrofobicidade dos mesmos. Entretanto, notou-se que os solventes orgânicos interagiram de forma diferente da água da formação e no desempenho dos filmes que continham cutina precisam ser mais bem investigados, apesar disso, a produção de filmes de cutina e pectina com os solventes orgânicos estudados é uma alternativa satisfatória, o que viabiliza a utilização da enzima lipase.

Agradecimentos

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

Referências

- ASTM D5725-99. ASTM standard test method for surface wettability and absorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester. West Conshohocken, PA: ASTM International, (2008).
- HEREDIA A. Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer. *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 1620, p. 1-7, 2003.
- LÓPEZ-CASADO, G., MATAS, A. J., DOMÍNGUEZ, E., CUARTERO, J., HEREDIA, A. Biomechanics of isolated tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit cuticles: The role of the cutin matrix and polysaccharides. *Journal of Experimental Botany*, v. 58, p. 3876-3883, 2007.
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v. 51, n. 24, p.7055-7011, 2003.
- MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAICK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248–268, 2006.