

## UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE SUCO DE MAÇÃ PARA A PRODUÇÃO DE FILMES RESISTENTES À UMIDADE

V. M. Silva<sup>1,\*</sup>, A. Manrich<sup>2</sup>, L. H. C. Mattoso<sup>3</sup>, M. A. Martins<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química da UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, SP 310, CEP 13565-905, São Carlos, SP.

<sup>2</sup> FAPED / Embrapa Instrumentação, rua XV de novembro, 1452, CEP 13561-2016, São Carlos, SP.

<sup>3</sup> Embrapa Instrumentação, rua XV de novembro, 1452, CEP 13561-2016, São Carlos, SP.

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

**Resumo:** Nas indústrias alimentícias para sucos são gerados milhões de toneladas de resíduos do processamento das matérias primas. Dentre os resíduos, tem-se a polpa e casca de maçã, onde são encontradas várias substâncias valiosas, como lipídios, polissacarídeos e carboidratos. Na casca, encontra-se a cutina, um biopoliéster, constituído de hidrocarbonetos de ácidos graxos interesterificados. Estudos buscam alternativas para utilização destes resíduos no desenvolvimento de embalagens, de modo a minimizar os impactos ambientais e reduzir o consumo de embalagens de fontes de petróleo. Desta forma, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de filmes à base de pectina, polpa e cutina de maçã, sendo a cutina submetida ou não à reação enzimática, para aplicação de embalagens que possuam maior resistência à umidade. Os filmes foram obtidos em casting contínuo e caracterizados através de FTIR-ATR, ângulo de contato e resistência à tração. Os espectros de FTIR evidenciaram bandas de ligações de hidroxila, hidrocarbonetos e de carboidratos. Houve um aumento de hidrofobicidade para os filmes contendo cutina e o filme com reação enzimática apresentou melhora significativa quando comparada a superfície inferior. A partir destes resultados, pode-se concluir que é promissora a aplicação destes materiais para embalagens.

**Palavras-chave:** aproveitamento de resíduos agrícolas, cutina, filmes, hidrofobicidade.

### *USE OF WASTE FROM THE APPLE JUICE INDUSTRY FOR THE PRODUCTION OF MOISTURE RESISTANT FILM*

**Abstract:** In the juice food industries millions of tons of waste are generated from raw material processing. Among the waste, has the apple pulp and peel, where various valuable substances such as lipids, polysaccharides and carbohydrates are found. In the peel is the cutin, a biopolyester, consisting of interesterified fatty acid hydrocarbons. Studies seek alternatives for the use of these wastes for the development of packaging material, in order to minimize the environmental impacts caused and reduce the consumption of packaging from petroleum sources. Thus, this work aimed to develop films based on pectin, pulp and apple cutin, being the cutin subjected or not to the enzymatic reaction with lipase, for application on packaging materials that have greater resistance to moisture. The films were obtained in continuous casting and characterized by FTIR-ATR, contact angle and tensile strength. FTIR spectra showed bands of hydroxyl, hydrocarbon and carbohydrate bonds. There was an increase in hydrophobicity for films containing cutin and film after applying enzymatic reaction showed significant improvement for the lower surface. From these results, it can be concluded that the application of these packaging materials is promising.

**Keywords:** use of agricultural residues, cutin, films, hydrophobicity.

### 1. Introdução

Ao longo de décadas milhares de toneladas de resíduos de embalagens plásticos derivados de petróleo vem sendo depositados no ambiente, causando prejuízos à flora e fauna terrestres e

marinhos (Gustavsson et al., 2019) e, para contornar este problema, cientistas vem buscando alternativas para a substituição dessas embalagens, através do desenvolvimento de materiais de embalagem biodegradáveis a partir de recursos naturais renováveis (Mostafa et al., 2018). Substâncias como polissacarídeos, proteínas e fibras vegetais apresentam características positivas para compor biocompósitos que são comparativamente menos dispendiosos e naturalmente biodegradáveis. Destaca-se dentre as fontes dessas substâncias os produtos derivados de prática agrícolas, pois, além de serem mais baratos, sua utilização pode contribuir para a redução dos resíduos e beneficiar as cadeias produtivas (Gaikwad et al., 2016).

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 89,3 milhões de toneladas em 2016 e foram produzidos 84,6 milhões de toneladas de maçã em 2017, sendo que aproximadamente 19% dessa produção tornam-se resíduos e são descartados (Radenkovs 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, como combustível para caldeira, fermentação para produção de etanol, biogás e enzimas, além da extração de pectina (Shalini e Gupta, 2010).

A casca da maçã também é considerada um resíduo agroindustrial importante (Shalini e Gupta, 2010). Além de ser fonte de antioxidantes e fibras, a casca de maçã contém cutina, um biopoliéster amorfo, constituído por ácidos graxos interesterificados, com cadeia longa, unido uns aos outros por ligações de éster. Os principais componentes da cutina são derivados de monômeros de C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>, com grupos hidroxilos ou epóxidos situados no meio ou na extremidade da cadeia (Kolattukudy, 2005). A cutina, quando introduzida a filmes comestíveis, pode aumentar a sua hidrofobicidade (Manrich et al., 2017).

Neste projeto pretende-se explorar o resíduo de maçã originário da fabricação de suco de maçã, cidra e vinagre para desenvolver filmes de embalagens comestíveis ou biodegradáveis. A produção de filmes comestíveis vem sendo estudada com ênfase por diversos grupos de pesquisa, no entanto, eles apresentam baixa barreira à permeação de gases, propriedades mecânicas inferiores a filmes convencionais e baixa resistência à umidade (Mendes et al., 2019). Para superar esses desafios, propõe-se utilizar a cutina obtida da casca de maçã, submetida ou não a reação enzimática com lipase. As lipases são enzimas capazes de catalisar uma ampla gama de reações reversas (esterificação, interesterificação e transesterificação), em meio orgânico. Para a obtenção da cutina, utiliza-se uma metodologia que rompe parcialmente a cadeia lipídica polimérica, perdendo parte de suas propriedades originais. Com o emprego da lipase, a estrutura parcialmente hidrolisada da cadeia de ácidos graxos da cutina poderá ser recuperada, tornando-se mais hidrofóbica e assemelhando-se mais a sua estrutura original, encontrada no fruto intacto (Mihailović et al., 2014). Além de cutina e polpa de maçã, a pectina será adicionada na composição com o objetivo de melhorar as propriedades do filme, durante seu processamento, tornando-o mais coeso, devido a matriz formada desta com a polpa da fruta (Munhoz et al., 2018).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Produção de filmes

#### 2.1.1. Reação enzimática com lipase

Preparou-se uma suspensão de cutina em acetona, com concentração de 20% (m/m), sob agitação magnética por 2 horas. Em seguida, foi adicionado 5 mg da enzima Lipase B. Cândida Antártica e agitou-se na incubadora Shaker por 48 horas, 50 °C e 100 rpm. Após 48 horas, a amostra foi congelada para cessar a reação enzimática e liofilizada, obtendo-se a cutina seca.

#### 2.1.2. Preparação dos filmes

Para produção das soluções filmogênicas, foi adicionado 5 g de polpa de maçã e 1 g de

pectina de baixa metoxilação ( $M = 170,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) em 94 g de água ultrapura (sistema Milli-Q), usando um mixer 700 (marca Philco) para obter uma solução a 6% (m/m). Foram produzidas mais duas soluções, separadamente, adicionando a cutina submetida ou não à reação enzimática. As soluções foram desgaseificadas em uma centrífuga durante 15 min, a 20 °C e 8000 rpm e agitadas suavemente com bastão de vidro. Os filmes foram secos em batelada contínua, em uma máquina de vazamento KTF-S (Werner Mathis AG) a uma temperatura de 100 e 110 °C, na primeira e segunda estufa, respectivamente, com velocidade de  $0,07 \text{ m.min}^{-1}$ , radiação IV de 40% e espessura de 2,0 mm.

## 2.2. Caracterização dos filmes

### 2.2.1. FTIR-ATR

Os filmes foram condicionados por 48 h a 25°C e 50% UR. Realizou-se as medidas em um espectrômetro FT-NIR VERTEX. Os espectros foram registrados em um acessório de cristal de Ge de 100  $\mu\text{m}$  de largura, com 32 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa espectral de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.2. Ângulo de contato

O ensaio foi realizado em um medidor de contato óptico CAM 101 com câmera digital CCD KSV-5000 e software KSV CAM2008. Foram pipetados 5  $\mu\text{L}$  de água Milli-Q nas superfícies dos filmes e gravando 90 imagens em 60 segundos. As análises foram realizadas nas superfícies superior e inferior, para cada amostra, com 5 repetições, conforme a norma ASTM D5725-99 (2008).

### 2.2.3. Propriedades mecânicas

O ensaio mecânico foi realizado em um texturômetro TA. XT. Plus, com célula de carga de 0,049 N. Os corpos de prova foram cortados em retângulos (50 x 5 mm), com 10 repetições para cada amostra e a espessura foi medida em triplicada, utilizando um micrômetro digital. As amostras foram colocadas verticalmente, com comprimento de calibre de 20 mm e alongamento na velocidade de  $0,08 \text{ mm.s}^{-1}$ .

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta imagens dos filmes obtidos, onde se pode observar a mudança de coloração em função do processamento.

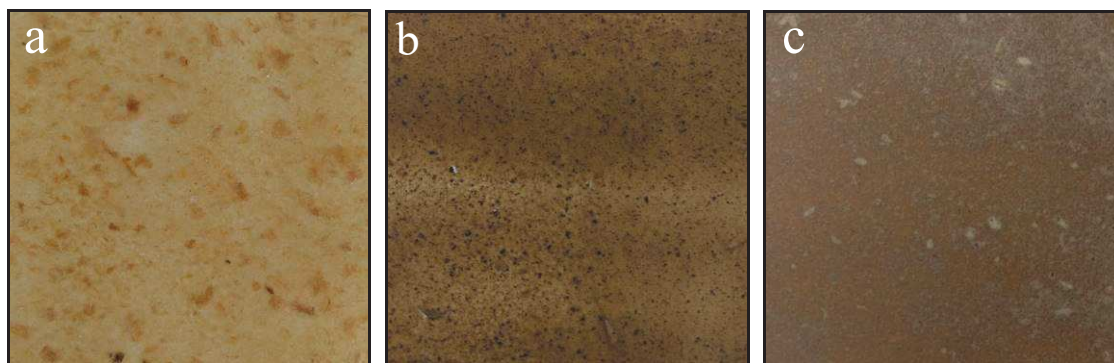


Figura 1. Filmes de (a) polpa de maçã/pectina, (b) polpa de maçã/pectina/cutina e (c) polpa de maçã/pectina/cutina após reação enzimática.

Nos espectros de FTIR-ATR dos filmes (Figura 2) verifica-se que os filmes contendo cutina em sua composição apresentaram espectros semelhantes, ocorrendo sobreposição em determinadas bandas, evidenciando bandas de ligações C-H de lipídeos, hidroxilas de carboidratos, e de grupos ésteres e carboxílicos. Nota-se um aumento na intensidade das bandas referente à vibração de

estiramento da ligação C-H, em 2918 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , para os filmes contendo cutina, indicando sua característica lipídica. As intensidades das bandas entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento da ligação C-O, característica de carboidratos, diminuiu com a adição de cutina. Pode-se observar bandas intensas e largas, referente às vibrações de estiramento da ligação OH, na região entre 3340-3300  $\text{cm}^{-1}$ . Há também, presença de bandas em 1750-1400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações de estiramento da carbonila, atribuídas aos grupos ésteres e carboxílicos.

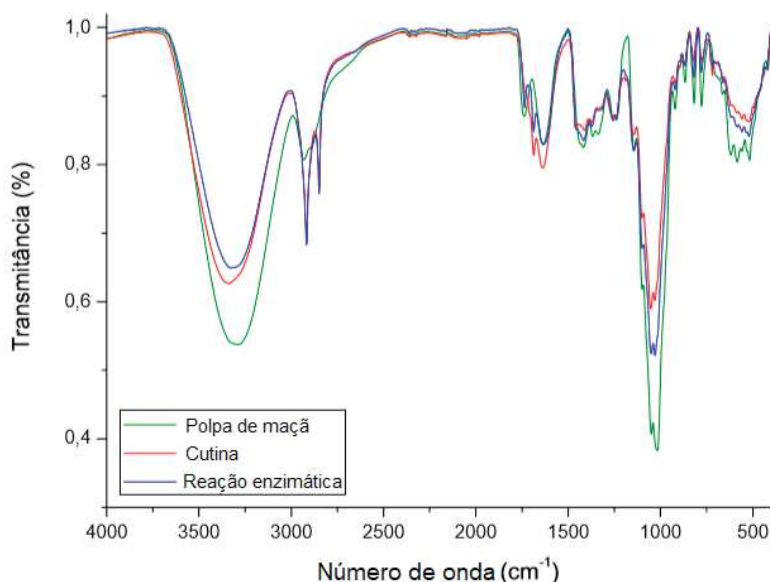


Figura 2. Espectros FTIR-ATR dos filmes de polpa de maçã/pectina, polpa de maçã/pectina/cutina e polpa de maçã/pectina/cutina após reação enzimática.

A Figura 3 mostra os valores médios do ângulo de contato da superfície superior e inferior dos filmes em relação ao tempo. Nota-se um aumento de hidrofobicidade para os filmes contendo cutina em sua composição, sendo os filmes após reação enzimática mais hidrofóbicos. Foram observados diferenças significativas no ângulo de contato tanto para a superfície superior quanto para a inferior quando comparados os filmes de polpa de maçã/pectina e polpa de maçã/pectina/cutina. Entretanto, para o filme após reação enzimática, houve uma melhora no ângulo de contato somente para a superfície inferior.

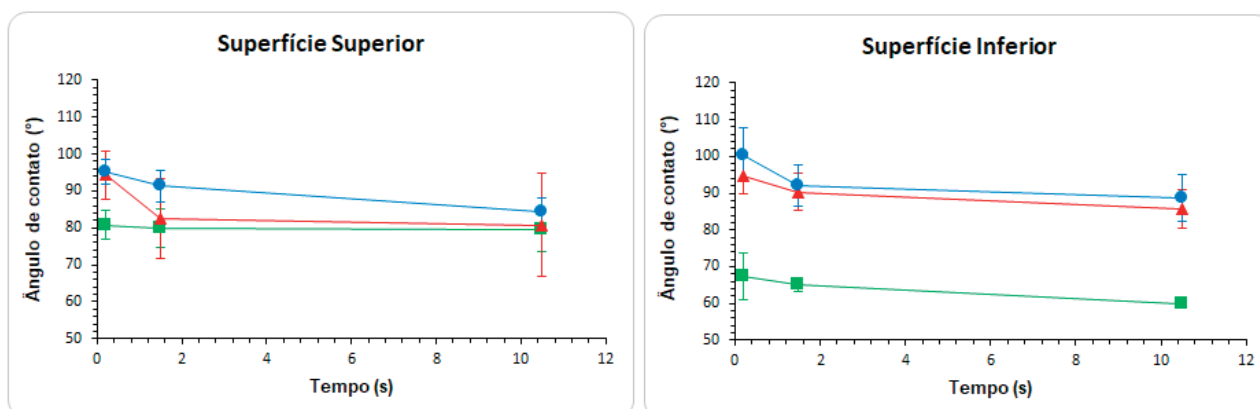


Figura 3. Valores do ângulo de contato da superfície superior e inferior dos filmes (■) polpa de maçã/pectina, (▲) polpa de maçã/pectina/cutina e (●) polpa de maçã/pectina/cutina após reação enzimática.

Os filmes também foram caracterizados em relação as propriedades mecânicas e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 1. Os resultados mostraram que os filmes com cutina

são frágeis. O filme com polpa de maçã/pectina apresentou melhor resultado de resistência à tração, módulo elástico e deformação de ruptura.

Tabela 1. Valores do ensaio mecânico de tração para os filmes com polpa de maçã.

Filmes	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Deformação de ruptura (%)
Maçã/Pectina	189 $\pm$ 17	4 $\pm$ 1	0,03 $\pm$ 0,01	14,5 $\pm$ 2,4
Maçã/Pectina/Cutina	152 $\pm$ 8	1 $\pm$ 0	0,01 $\pm$ 0	11,1 $\pm$ 3,3
Maçã/Pectina/Cutina Reação enzimática	190 $\pm$ 15	2 $\pm$ 1	0,02 $\pm$ 0	13,2 $\pm$ 3,1

#### 4. Conclusões

Pode-se concluir que a adição de cutina aumentou o caráter hidrofóbico nos filmes e foi eficaz a sua reação enzimática com a lipase, pois verificou-se um aumento de hidrofobicidade em ambas as superfícies. Porém houve uma diminuição nas propriedades mecânicas que devem ser melhor estudadas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa, ao MCTI/SisNano, CNPq e a Rede AgroNano.

#### Referências

- 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. *Journal Food Scientist and Technologists*. 2016. 53(3). p. 1608-1619.
- GUSTAFSSON, J.; LANDBERG, M.; BÁTORI, V.; ÅKESSON, D.; TAHERZADEH, M. J.; ZAMANI, A. Development of bio-based films and 3D objects from apple pomace. *Polymers*. 2019. 11, 289. DOI:10.3390/polym11020289.
- KOLATTUKUDY, P. E. Cutin from plants. *Biopolymers Online*. 3a. 2005.
- MANRICH, A.; MOREIRA, F. K. V.; OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. *Carbohydrate Polymers*, 164, p. 83–91. 2017.
- MENDES, J. F.; MARTINS, J. T.; MANRICH, A.; SENA NETO, A. R.; PINHEIRO, A. C. M.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M. A. Development and physical-chemical properties of pectin film reinforced with spent coffee grounds by continuous casting. *Carbohydrate Polymers*. 2019. p. 92-99.
- MIHAILOVIĆ, M.; STOJANOVIĆ, M.; BANIANAC, K.; CAREVIĆ, M.; PRLAINOVIĆ, N.; MILOSAVIĆ, N.; BEZBRADICA, D. Immobilization of lipase on epoxy-activated Purolite® A109 and its post-immobilization stabilization. *Process Biochem*. 2014, 49, p. 637-646.
- MOSTAFA, N. A.; FARAG, A. A.; ABO-DIEF, H. M.; TAYEB, A. M. Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018. 11. P. 546-553.
- MUNHOZ, D. R.; MOREIRA, F. K.; BRESOLIN, J.D.; BERNARDO, M. P.; SOUSA, C. P.; MATTOSO, L. H. C. Sustainable production and in vitro biodegradability of edible films from yellow passion fruit co-products via continuous casting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018.
- RADENKOV, 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*. 2018. 7, 90. DOI:10.3390/plants7040090.
- SHALINI, R.; GUPTA, D. K. Utilization of pomace from apple processing industries: a review. *Journal Food Scientist and Technologists*. 2010. 47(4). p. 365-371.