



## **Preparação e caracterização de biofilmes a base de bagaço de maçã, com potencial uso como embalagem**

**José Luís dos Santos<sup>1</sup>, Mára Zeni Andrade<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade de Caxias do Sul (jlsantos3@ucs.br)

<sup>2</sup>Universidade de Caxias do Sul (jlsantos3@ucs.br)

### **Resumo**

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar biofilmes de bagaço de maçã com potencial uso como embalagens, obtidos a partir da técnica *casting*. Foi utilizado como matéria-prima principal, o bagaço de maçã que é proveniente do processamento da maçã para a produção de sucos, rico em pectina de alto teor de metoxilação, principal agente formado dos biofilmes. A caracterização dos biofilmes de bagaço de maçã foi realizada através de análises de espessura, densidade, morfologia, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, resistência à tração, ângulo de contato, degradação dos biofilmes enterrados no solo. Procurou-se variar apenas a concentração de ácido cítrico em 10% (Ácid\_10), 20% (Ácid\_20) e 30% (Ácid\_30) (m/m) sob a massa de bagaço de maçã. Apresentando propriedades importantes como, a resistência à tração para formulação Ácid\_30, foi de  $3,13 \pm 1,2$  MPa e alongamento de  $46,3 \pm 3,5\%$ , baixa solubilidade, em média, de  $17,21 \pm 0,9\%$ , e biodegradabilidade parcial em sessenta dias, após o contato com o solo.

**Palavras-chave:** Bagaço de maçã, pectina, *técnica casting*, embalagens para alimentos.

Área Temática: Resíduos Sólidos

## **Preparation and characterization of biofilms based on apple pomace, with potential use as packaging**

### **Abstract**

The objective of this work was to prepare and characterize apple bagasse biofilms with potential use as packaging, obtained from the casting technique. It was used as the main raw material, the apple bagasse that comes from the apple processing for the production of juices, rich in pectin of high methoxylation content, the main agent formed from biofilms. The characterization of apple bagasse biofilms was performed through analysis of thickness, density, morphology, solubility, water vapor permeability, tensile strength, contact angle, degradation of biofilms buried in the soil. The concentration of citric acid in 10% (acid 10), 20% (acid 20) and 30% (acid 30) (m / m) was varied only under the mass of apple pomace. With important properties such as, the tensile strength for Acid formulation30, was  $3.13 \pm 1.2$  MPa and elongation of  $46.3 \pm 3.5\%$ , low solubility, on average, of  $17.21 \pm 0.9\%$ , and partial biodegradability in sixty days after contact with the soil.

**Keywords:** Apple bagasse, pectin, casting technique, food packaging.

**Thematic Area:** Solid Waste



## **1 Introdução**

Os resíduos agroindustriais são ricos em diferentes polímeros naturais, como por exemplo, o subproduto da agroindústria da maçã, o bagaço, oriundo da região nordeste do Rio Grande do Sul, grande produtor de maçã da variedade Gala, apresenta elevado teor de pectina, um complexo polissacarídeo heterogêneo, solúvel em água, biodegradável e comestível. Dentre os constituintes do bagaço da maçã, a pectina se diferencia pelo fato de apresentar a habilidade de formação de gel. Os principais componentes para a formação da matriz polimérica, as soluções filmogênicas, são constituídas de um solvente como, por exemplo, a água e também podem ser incorporados aditivos plastificantes que reduzem a fragilidade, melhoraram a flexibilidade e aumentam a resistência ao impacto dos biofilmes.

## **2 Embalagens**

O crescimento da população no planeta terra e do poder financeiro, vem aumentando o número de produtos comercializados que aumento a quantidade de resíduos gerados, sobretudo de embalagens de materiais que não são ditos biodegradáveis (YOSHIGA et al., 2004). Polímeros sintéticos não são considerados materiais biodegradáveis, pois as enzimas presentes na maioria dos microrganismos não são capazes de degradá-los com tal facilidade e acabam por se acumularem em diferentes locais do planeta. Já os polímeros biodegradáveis, são facilmente atacados e desintegrados pelas enzimas presentes nos microrganismos. (MORAES, 2009).

## **3 Bagaço de maçã**

O bagaço de maçã, incluindo sementes, consiste em uma rica fonte de pectinas, polifenóis, sendo que alguns destes constituintes, como por exemplo, as procianidinas, glicosídeos da quercitina, possuem forte atividade antioxidante. No Brasil, entretanto é praticamente jogado fora e usado como ração animal ou adubo orgânico (ENDREB, 2000).

## **4 Pectina**

A pectina pertence a um importante grupo complexo de polissacarídeos aniônicos, que está presente em diversas espécies vegetais, principalmente nas paredes celulares e em camadas intercelulares das plantas terrestres (MAY, 1997).

Existem hoje diversas fontes comerciais de pectina conhecidas, tendo em destaque principal o bagaço das frutas cítricas, que representam 25% da matéria seca. O bagaço seco da maçã possui em torno de 15 a 18% da matéria seca de pectina. Sua extração pode ser realizada sob condições ácidas ou básicas dependendo do método a ser selecionado, com posterior deslignificação pelo tratamento com cloreto de sódio. (MARUDOVA et al., 2004; THAKUR et al., 1997).

## **5 Plastificantes**

Os plastificantes são substâncias que podem ser empregadas para aumentar a flexibilidade de um polímero e, também para melhorar sua processabilidade. Na adição de um plastificante ao polímero, as moléculas do plastificante começam a interagir com a matriz polimérica, ocorrendo a modificação de seu arranjo. (RABELO, 2000).



## 6 Propriedades dos filmes

Nos dias atuais, os consumidores cada vez mais exigem qualidade e também uma vida de prateleira para os alimentos mais intensificada. Embora, haja a preocupação em reduzir as matérias-primas utilizadas na confecção das embalagens descartáveis. (AL-HASSAN e NORZIAH, 2012). É de fundamental importância, que os biofilmes biopoliméricos, sejam degradáveis e que apresentem características que se aproximem dos filmes convencionais, como por exemplo, propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e solubilidade (GONTARDE et al., 1994).

## 7 Materiais e métodos

Foi utilizado como matéria-prima principal o bagaço de maçã da variedade Fuji e Gala, doado pela empresa NaturaSuc Indústria e Comércio Ltda, do município de Farroupilha, no estado do Rio Grande do Sul. A água destilada será utilizada como solvente. O poli (álcool vinílico) (PVA) (85.300 Da; 86,5 – 89,5% hidrolisado – Vetec) será utilizado como plastificante, e a de adição de ácido cítrico (99,5% – Vetec) para favorecer a geleificação e reticulação. Para a extração da pectina do bagaço de maçã será utilizada hidróxido de sódio (99% – Vetec) e ácido clorídrico (37% – Vetec).

### 7.1 Preparação dos biofilmes

O bagaço de maçã, foi seco em estufa a 60°C, moído em moinho de facas (Marconi®), peneirado em peneira de 60 Tyler ( $\phi = 0,250$  mm) e armazenado em embalagens hermeticamente fechadas. A escolha do tamanho da partícula a ser utilizada, é devida a pectina comercial ser comercializada com esta granulometria.

Para a preparação dos biofilmes, seguiu-se a técnica chamada *casting*, que é um processo que consiste no espalhamento de uma solução em uma placa de superfície não aderente. A solução foi preparada a partir da mistura de 40,0 g (10% m/v) de bagaço de maçã em água destilada, ácido cítrico e plastificante. O plastificante e o ácido cítrico foram preparados e adicionados separadamente. A mistura foi aquecida em banho-maria sob agitação magnética, por 4 horas, em uma faixa de temperatura entre 75 e 85°C, até a homogeneização completa e extração parcial da pectina percebida pela gelatinização da solução. A solução filmogênica foi resfriada à temperatura controlada de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos. Então espalhada sobre a placa de aço revestida com Teflon® de diâmetro igual a 30 cm.

As placas revestidas com os biofilmes foram mantidas à 25°C e umidade relativa  $60 \pm 5\%$ , para a evaporação do solvente (água), durante 24 horas. Os biofilmes foram retirados das placas, e mantidos em dessecador para análises posteriores. A Tabela 1 apresenta codificações dos biofilmes de bagaço de maçã preparadas. Com variação apenas nas concentrações de ácido cítrico em 10, 20 e 30% (m/m) em relação a massa de bagaço de maçã.

Tabela 1 – Codificação e composição dos filmes de bagaço de maçã

Codificação dos biofilmes	Bagaço de maçã (g)	Água (mL)	Plastificante (PVA) (g)	Ácido cítrico (g)
Ácid_10	40	400	20	4
Ácid_20	40	400	20	8
Ácid_30	40	400	20	12

Fonte: o autor (2017).



## 8 Resultados e discussão

A Tabela 2 apresenta a caracterização do bagaço de maçã, quanto ao seu teor de pectina, umidade e pH em base seca.

Tabela 2 – Caracterização do bagaço de maçã

	Bagaço de maçã
pH	4,0
Umidade (%)	$1,06 \pm 0,2$
Pectina (%)	$16,34 \pm 0,15$

Fonte: o autor (2017).

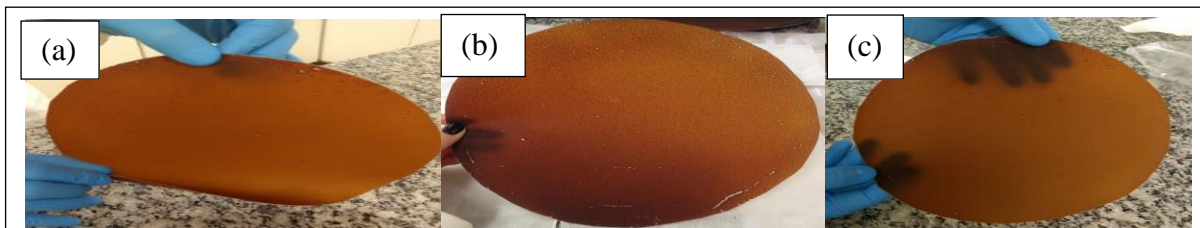
Conforme analisado na Tabela 2, o teor de pectina presente no bagaço de maçã justifica o interesse para a sua utilização na preparação de biofilmes. Segundo Canteri et al. (2012), o bagaço de maçã apresenta um dos teores mais elevados de pectina, chegando à aproximadamente 15 a 20% em base seca.

Por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) do bagaço de maçã, pode ser confirmada a presença de bandas em  $3422\text{ cm}^{-1}$  referentes aos grupos OH com ligação de H e –NH alongamento polissacarídeos (celulose), ácidos e metanol; Em  $2920\text{ cm}^{-1}$  estiramento da ligação –C–H atribuída a vibração assimétrica em grupos  $\text{CH}_2$  de compostos aromáticos (hemicelulose); Em  $2850\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos grupos alifáticos; Na banda  $1740\text{ cm}^{-1}$  atribuída a ligação –C=O; A banda  $1650\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao grupo carbonila –C=O de hemicelulose e lignina, banda em  $1236\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação C-O de ácidos carboxílicos e aril-alquilo e a banda  $1020\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-O.

## 9 Aspecto visual

A Figura 1 mostra os biofilmes de bagaço de maçã para as formulações Ácid\_10, Ácid\_20 e Ácid\_30. Os biofilmes de bagaço de maçã para as formulações Ácid\_10 e Ácid\_20 foram avaliados de forma subjetiva, e observou-se a presença de rupturas após a secagem, formação de pequenas bolhas de ar, regiões não homogêneas. Já para os biofilmes com a formulação Ácid\_30, apresentaram melhor desprendimento da placa de *Teflon*®, fácil manuseio e homogeneidade em toda a sua extensão. O aumento da concentração de ácido cítrico, resulta em melhora nos aspectos visuais dos biofilmes de bagaço de maçã.

Figura 1 – Biofilmes de bagaço de maçã para as formulações (a) Ácid\_10, (b) Ácid\_20 e (c) Ácid\_30



Fonte: o autor (2017).

Nota: (a) 40g de bagaço de maçã, 400 mL de água, 20g de PVA e 4g de ácido cítrico, (b) 40g de bagaço de maçã, 400 mL de água, 20g de PVA e 8g de ácido cítrico, (c) 40g de bagaço de maçã, 400 mL de água, 20g de PVA e 12g de ácido cítrico.

## 10 Morfologia dos biofilmes

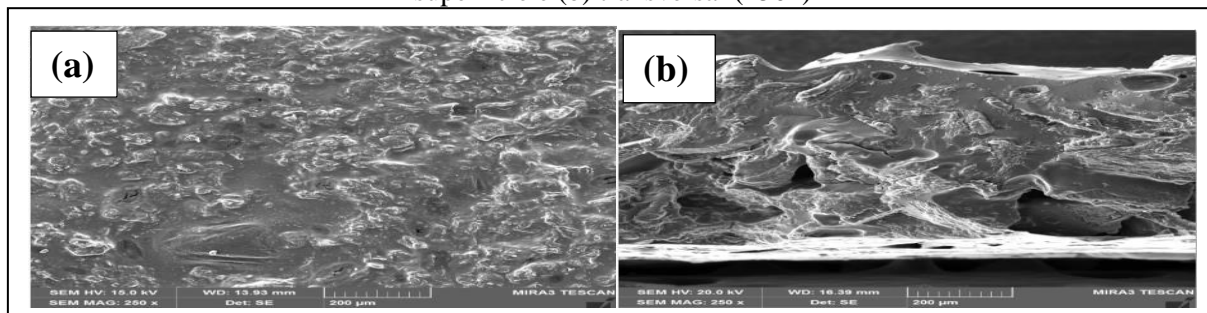
Na Figura 2, observa-se que a superfície dos biofilmes para a formulação Ácid\_10 apresentou irregularidades, deformações, o que resultou em uma superfície não homogênea e





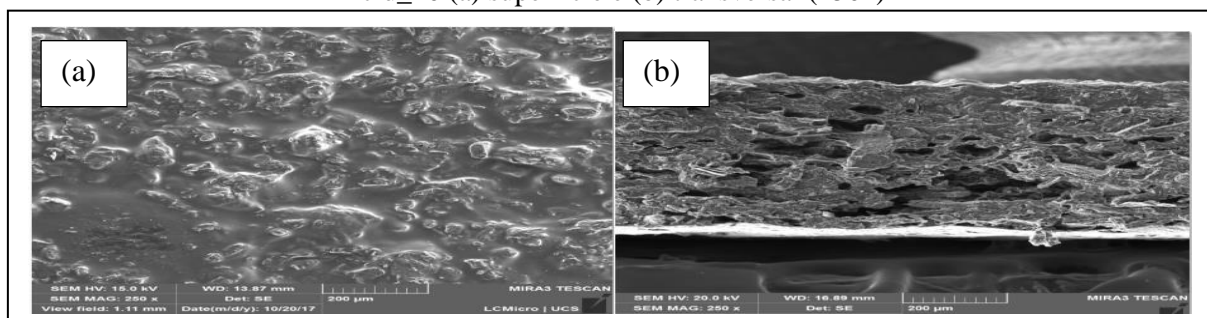
lisa. Na seção transversal, os biofilmes mostraram-se ainda com irregularidades e pequenas cavidades, o que indica uma estrutura heterogênea. Segundo Batista et al. (2006), a não homogeneização é observada quando é incorporado uma grande quantidade de plastificantes, ou a adição de substâncias hidrofóbicas.

Figura 2 – Micrografia (FEG-SEM) dos biofilmes de bagaço de maçã para a formulação Ácid\_10 (a) superfície e (b) transversal (250x)



Fonte: o autor (2017).

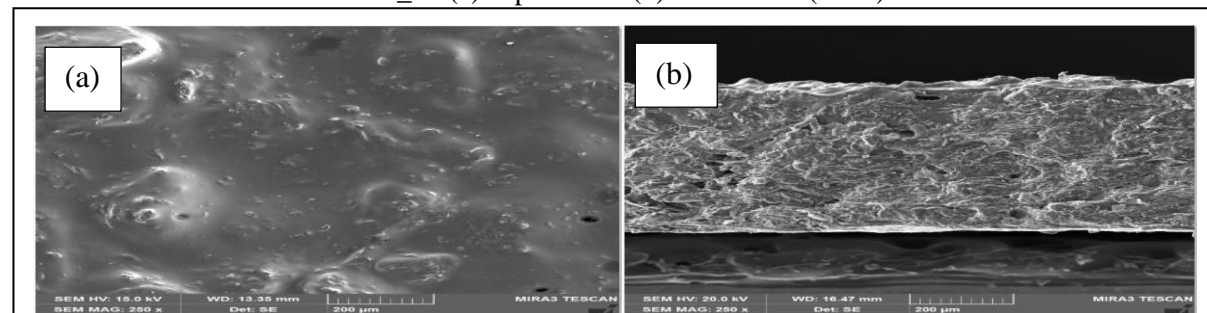
Figura 3 – Micrografia (FEG-SEM) dos biofilmes de bagaço de maçã para a formulação Ácid\_20 (a) superfície e (b) transversal (250x)



Fonte: o autor (2017).

Conforme a Figura 3, os biofilmes referentes a formulação Ácid\_20 apresentaram também na superfície, à existência de irregularidades, e seção transversal à presença de pequenas cavidades evidenciando novamente a não homogeneização dos componentes, formando um material com características heterogêneas.

Figura 4 – Micrografia (FEG-SEM) dos biofilmes de bagaço de maçã para a formulação Ácid\_30 (a) superfície e (b) transversal (250x)



Fonte: o autor (2017).

Na Figura 4, que corresponde a formulação Ácid\_30 podemos verificar uma morfologia diferenciada, em comparação com as demais formulações (Ácid\_10 e Ácid\_20). A superfície apresentou pequenas irregularidades e baixo relevo, mas manteve o aspecto



uniforme e liso em toda a extensão analisada. Na seção transversal, verifica-se uma melhora na compactação e rearranjo estrutural. Em comparação geral das micrografias (Figuras 2, 3 e 4), os biofilmes tiveram suas propriedades melhoradas, com o aumento da concentração de ácido cítrico. Favorecendo o processo de geleificação e interações entre os grupos éster e metílicos, tornando-os mais uniformes. (WALKESTRÖM et al., 2003).

## 11 Densidade e espessura dos biofilmes

A Tabela 3 é apresentado a densidade e a espessura para os biofilmes de bagaço de maçã para as formulações Ácid\_10, Ácid\_20 e Ácid\_30.

Tabela 4 – Espessura e densidade dos biofilmes de bagaço de maçã

Biofilmes	Espessura (mm)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )
Ácid_10	0,430 ± 0,01	1,46 ± 0,03
Ácid_20	0,451 ± 0,09	1,46 ± 0,01
Ácid_30	0,473 ± 0,14	1,47 ± 0,02

Fonte: o autor (2017).

Na Tabela 3 os valores da espessura dos biofilmes de bagaço de maçã para as formulações Ácid\_10, Ácid\_20 e Ácid\_30, apresentaram uma pequena diferença, cerca de 5% em relação a cada formulação. Já os valores de valores da densidade, foram praticamente os mesmos.

## 12 Solubilidade

A solubilidade em água dos biofilmes de bagaço de maçã para as formulações Ácid\_10, Ácid\_20 e Ácid\_30, são apresentadas na Tabela 4. De acordo com a Tabela 5 a solubilidade para os biofilmes de formulações Ácid\_10 e Ácid\_20, foram respectivamente, foram 35,71 ± 0,4% e 21,42 ± 0,3% em água após o período de 24h. Para a formulação Ácid\_30, a solubilidade foi reduzida para 17,21 ± 0,9%, devido ao aumento na concentração de ácido cítrico.

Tabela 4 – Solubilidade em água dos biofilmes de bagaço de maçã

Biofilmes	Solubilidade (%)
Ácid_10	35,71 ± 0,4
Ácid_20	21,42 ± 0,3
Ácid_30	17,21 ± 0,9




Fonte: o autor (2017).

## 13 Ângulo de contato

Os biofilmes de formulação Ácid\_10 e Ácid\_20 apresentaram ângulo de contato após 10 minutos, em média, de 87,87 ± 0,8 e 87,20 ± 1,2°, respectivamente (â ≥ 90°). Enquanto os biofilmes para a formulação Ácid\_30, o ângulo de contato foi em média de 100,75 ± 0,5°. Após 20 minutos, observa-se uma diminuição do ângulo de contato para as formulações Ácid\_10 e Ácid\_20 em média, de 51,89 ± 1,2 e 64,11 ± 0,8°. Para os biofilmes de formulação Ácid\_30, o ângulo de contato foi, em média, de 71,51 ± 1,5°. Os biofilmes apresentaram hidrofília (â < 90°) e, conseqüentemente, maior molhabilidade, Tabela 5.



Tabela 5 – Medidas de ângulo de contato com água nos biofilmes de bagaço de maçã

Biofilmes	Ângulo de contato com a água (°) após 10 minutos	Ângulo de contato com a água (°) após 30 minutos	Imagens da gota após 30 minutos
Ácid_10	$87,87 \pm 0,8$	$51,89 \pm 1,2$	
Ácid_20	$87,20 \pm 1,2$	$64,11 \pm 0,8$	
Ácid_30	$100,75 \pm 0,5$	$71,51 \pm 1,5$	

Fonte: o autor (2017).

## 14 Permeabilidade dos biofilmes

Na Tabela 6 é possível observar que o conteúdo de água permeado nos biofilmes para a formulação Ácid\_10, apresentou maior variação de massa, o que resulta em maior permeabilidade ao vapor de água.

Tabela 6 – Taxa de permeação ao vapor de água em função do tempo

Biofilmes	Massa (mg)	Espessura (l) (mm)	Regressão Linear	R <sup>2</sup>	$\Delta m/\Delta t$	$(\Delta m/\Delta t)/l$ (mg.min <sup>-1</sup> .mm <sup>-1</sup> )
Ácid_10	45,2	$0,430 \pm 0,01$	$0,2467x + 0,8$	0,9992	0,2467	0,573
Ácid_20	42,24	$0,451 \pm 0,09$	$0,232x + 0,48$	0,9997	0,232	0,514
Ácid_30	37,7	$0,473 \pm 0,14$	$0,2087x + 0,14$	0,9997	0,2087	0,441

Fonte: o autor (2017).

Para os biofilmes de formulação Ácid\_20 e Ácid\_30 a taxa de permeabilidade, variou de 0,573 e 0,514 mg.min<sup>-1</sup>.mm<sup>-1</sup>. Enquanto para a formulação Ácid\_30, a taxa de permeabilidade reduziu-se para 0,441 mg.min<sup>-1</sup>.mm<sup>-1</sup>. Tal redução é devido ao aumento na concentração de ácido cítrico, que resulta em uma melhor extração da pectina (ATM), favorecendo o processo de geleificação e reticulação dos metílicos.

## 15 Propriedades mecânicas

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para os biofilmes de bagaço de maçã nas formulações Ácid\_10, Ácid\_20 e Ácid\_30, quanto à resistência à tração (MPa) e a deformação (%).

Tabela 7 – Resistência à tração e deformação dos biofilmes de bagaço

Biofilme	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
Ácid_10	$2,92 \pm 1,6$	$30,84 \pm 5,7$
Ácid_20	$2,96 \pm 0,7$	$37,9 \pm 10,3$
Ácid_30	$3,13 \pm 1,2$	$46,3 \pm 3,5$

Fonte: o autor (2017).

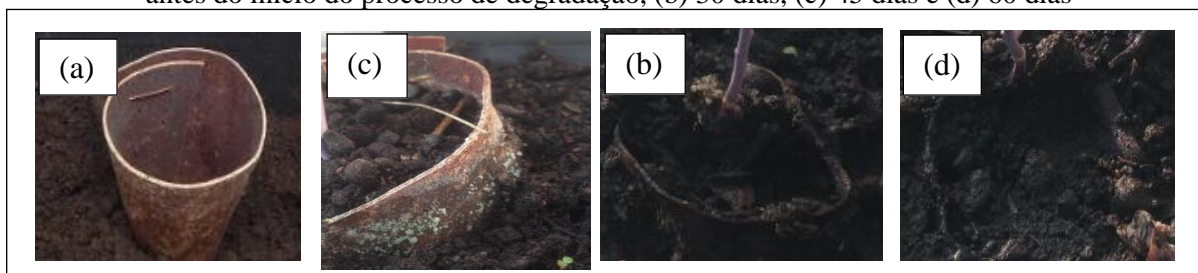
Com base na Tabela 7, a resistência à tração para os biofilmes de formulação Ácid\_30, foi de  $3,13 \pm 1,2$  MPa e alongamento de  $46,3 \pm 3,5\%$ , com o aumento de 30% na concentração de ácido cítrico. Para as formulações Ácid\_10 e Ácid\_20 a resistência à tração aumentou de  $2,92 \pm 1,6$  e  $2,96 \pm 0,7$  MPa.



## 16 Biodegradabilidade

Os resultados do ensaio de biodegradação para os biofilmes de bagaço de maçã, para a formulação Ácid\_30, é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Degradação dos biofilmes de bagaço de maçã, para a formulação Ácid\_30, com: (a) antes do início do processo de degradação, (b) 30 dias, (c) 45 dias e (d) 60 dias



Fonte: o autor (2017).

É possível observar a degradação dos biofilmes com o passar dos dias, pela a ação de microrganismos presentes no solo, como por exemplo, o fungo *Trichoderma*, encontrado nos biofilmes após 30 dias. Os fungos contribuíram para que os biofilmes fossem degradados parcialmente em sessenta dias de ensaio. Examinou-se uma pequena porção de terra misturada com água, identificando-se a presença de bactérias, protozoários, esporos, vermes e colônias de fungos filamentosas cinzas de *Rhizopus* spp.

## 17 Conclusão

O bagaço de maçã é uma alternativa para o desenvolvimento de biofilmes. Dentre as formulações estudadas, com as diferentes quantidades de ácido cítrico e demais componentes, os melhores resultados foram obtidos para a formulação Ácid\_30. Produzindo biofilmes que apresentaram, baixa irregularidades na superfície e alta resistência; os biofilmes de bagaço de maçã apresentaram pouca variação de espessura, biofilmes mais espessos, foram obtidos para a formulação Ácid\_30 onde ocorreu maior extração de pectina; A solubilidade dos biofilmes para as formulações Ácid\_10, Ácid\_20 e Ácid\_30 foi, em média, de 24,7%; As propriedades mecânicas, obtidas pelo teste de resistência à tração na ruptura dos biofilmes de bagaço de maçã, apresentaram melhores resultados para a formulação Ácid\_30; O ângulo de contato da água com os biofilmes de bagaço de maçã para as formulações Ácid\_10, Ácid\_20 e Ácid\_30, foram respectivamente 51,89, 64 e 71,51° (após 30 minutos). Evidenciando que o aumento na concentração de ácido cítrico, produz um biofilme com maior hidrofília, embora seja percebido ângulos menores que 90°; A degradação dos biofilmes de bagaço de maçã em contato com o solo, é favorecida por se tratar de um material totalmente orgânico, favorecendo a proliferação de fungos que ajudam no processo.

## Referências

AL-HASSAN, A. A; NORZIAH, M.H, M.H. Starchegelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p.108 – 117, 2012.





BATISTA, J. A. **Desenvolvimento, caracterização e aplicações de biofilmes a base de pectina e ácidos graxos em bananas e sementes de brócolos**. 2004. 137 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas.

CANTERI, M. H.G; MORENO, L., Wosiacki, G., Sheer A. **Pectina**: da matéria-prima ao produto final. *Polímeros* vol. 22 no. 2, 2012.

ENDRESS, H. U. High quality resulting from product integrated environment protection-PIUS. **Fruit Processing**, Schonborn, v. 10, p. 273-276, 2000.

GONTARD, N; DUCHEZ, C; CUQ, J. L; GUILBERT, S. Edible composite film of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.29, p. 39 – 50, 1994.

MARUDOVA, M., MACDOUGALL, A. J., RING, S. G. Pectin–chitosan interactions and gel formation. *Carbohydrate Research*, v.339, p.1933-1939, 2004.

MAY, C. D. Pectins. In: IMENSON, A. **Thickening and gelling agents for food**. Cap.11. 2 ed. London: Blackie Academic & Professional. p.230-260. 1997.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**, São Paulo: Editora Artliber, 2000, 242p.

WALKENSTRÖM, P., KIDMAN, S., HERMANSSON, A. M., RASMUSSEN, P. B., HOEGH, L. Microstructure and rheological behaviour of alginate/pectin mixed gels. **Food Hydrocolloids**. v. 17, n. 5, p. 593–603, 2002.

YOSHIGA, A.; TOFFOLI, S. M.; WIEBECK, H. Estudo do Composto PVC Reciclado/CaCO<sub>3</sub> em Pastas Vinílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº 3, 2004. p. 134-141.