

# APROVEITAMENTO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL PARA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE MATERIAL PROMISSOR PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGEM INTELIGENTE DE ALIMENTOS

AVILA, L.B.<sup>1\*</sup>, BARRETO, E. R. C. <sup>2</sup>, MORAES, C.C. <sup>3</sup> MORAIS, M.M. <sup>2</sup>, ROSA, G.S. <sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pampa, PPEng, Mestrado em Engenharias

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pampa, Graduação em Engenharia Química

<sup>3</sup>Universidade Federal do Pampa, PPEM, Mestrado em

Ciência e Engenharia de Materiais

\*e-mail: luisabataglinavila@gmail.com

## RESUMO

Esta pesquisa teve como foco o aproveitamento de resíduos agroindustriais (casca de jabuticaba) para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis inteligentes à base de carragenana incorporada com extrato de casca de jabuticaba (ECJ). O extrato bioativo foi obtido utilizando extração por maceração e apresentou altas concentrações de antocianinas totais (AT),  $1458,11 \pm 0,01 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  (b.s.), e cianidina-3-glicosídeo (C-3-G),  $718,12 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  (b.s.). Tais resultados evidenciam o potencial do extrato para uso como um aditivo natural em embalagens de alimentos. Os filmes de carragenana foram produzidos pela técnica de *casting*, incorporando ECJ na formulação na concentração de 100% (CAR-100% ECJ), além disso, foi produzido um filme controle, sem adição de ECJ (CAR-controle). Após a elaboração os filmes biodegradáveis foram caracterizados quanto a capacidade de serem sensíveis a mudanças de pH. A incorporação do ECJ na matriz polimérica promoveu uma nítida mudança visual na coloração do filme em relação ao filme controle e estes se apresentaram homogêneos e uniformes. Além disso, os resultados da caracterização dos filmes biodegradáveis mostraram mudanças visíveis de roxo para marrom quando em contato com soluções tampão com diferentes valores de pH, o que significa que o filme incorporado com ECJ apresenta potencial inteligente. Nesse sentido, este novo filme à base de carragenana incorporado com ECJ pode ser uma ótima estratégia para agregar valor a resíduos

agroindustriais, como a casca da jabuticaba. Além disso, a utilização desse resíduo como aditivo natural possibilitou a obtenção de um novo material que pode ser usado como um indicador para monitorar o frescor dos alimentos em uma embalagem inteligente.

## INTRODUÇÃO

A jabuticaba (*Plinia cauliflora*) é uma fruta de origem brasileira sendo considerada uma importante fonte de polifenóis os quais se encontram majoritariamente em sua casca. Esta apresenta coloração roxa e é considerada um resíduo da indústria que processa a fruta na produção de sucos, geleias e licores (BASEGGIO *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2014; OLIVEIRA; ALENCAR; STEEL, 2018). Podendo ser extraído por meio de diferentes métodos (maceração, ultrassom, micro-ondas, extração supercrítica, entre outros), o extrato da casca de jabuticaba é rico em compostos fenólicos, com ênfase nas antocianinas (CUJIC *et al.*, 2016; DENG *et al.*, 2017; RODSAMRAN; SOTHORNVIT, 2019; NEVES *et al.*, 2018; BASEGGIO *et al.*, 2018).

Assim, em um cenário em que a demanda dos consumidores por estilos de vida saudáveis e seguros é uma tendência atual, há a necessidade da realização de pesquisas que possibilitem a substituição dos aditivos sintéticos por aditivos naturais. Alinhado a isso, a casca da jabuticaba surge como uma matéria-prima promissora ao uso como aditivo natural visto que a literatura reporta propriedades antioxidantes e antimicrobianas da mesma (INADA *et al.*, 2015; SALOMÃO *et al.*, 2018).

Somado a isto, a crescente busca por embalagens biodegradáveis para alimentos, que além de substituírem o uso das embalagens convencionais façam uso de aditivos naturais, tem impulsionado as pesquisas nesse setor. Este fato está relacionado, principalmente, com a consciência ambiental que visa à utilização de embalagens alternativas em detrimento das embalagens convencionais advindas da indústria petroquímica. Segundo o Ministério do Meio Ambiente, no Brasil aproximadamente 20% do total de lixo descartado é oriundo do setor de embalagens. A situação agrava-se uma vez que parte desse lixo é descartada incorretamente, indo parar muitas vezes nos oceanos, por exemplo, podendo causar a morte de diversas espécies de animais.

Nessa temática, a utilização de materiais biodegradáveis ganha destaque. Tais materiais podem ser obtidos por meio de uma gama de matérias-primas renováveis, como por

exemplo, proteínas e polissacarídeos os quais podem ser extraídos de fontes marinhas, de animais ou mesmo micro-organismos (GONZÁLEZ; IGARZABAL, 2013). Quando aditivados de extratos ricos em compostos bioativos, o material produzido é capaz de apresentar propriedades únicas podendo ser empregado, por exemplo, como embalagem inteligente de alimentos.

As embalagens inteligentes são definidas como aquelas capazes de monitorar as condições do alimento bem como fornecer informações a respeito da qualidade do mesmo (AHVENAINEN, 2003). Na literatura é possível encontrar diferentes tipos de embalagens inteligentes como, por exemplo, embalagem ativa e inteligente à base quitosana/PVA com adição de extrato natural de repolho roxo rico em antocianinas (PEREIRA Jr.; ARRUDA; STEFANI, 2015). A literatura também relata a produção de filme biodegradável à base de carragenana e aditivado com extrato polifenólico de amora para uso como embalagem ativa inteligente (LIU *et al.*, 2019).

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi desenvolver um novo filme à base de carragenana incorporado com extrato de casca de jabuticaba (ECJ) para embalagens biodegradáveis inteligentes de alimentos.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Preparo da matéria-prima**

Os frutos de jabuticaba foram colhidos em novembro de 2019 no município de Santa Maria – RS. Após, as cascas foram manualmente separadas da polpa, lavadas com água corrente, higienizadas com solução de hipoclorito de sódio (2 %), congeladas e então liofilizadas. As cascas liofilizadas foram moídas em moinho analítico e peneiradas, obtendo-se assim um pó com partículas de diâmetro inferior a 0,272 mm o qual foi posteriormente utilizado na produção do extrato.

### **Obtenção e caracterização do extrato**

Os extratos foram obtidos pelo processo de maceração em condição otimizada através de estudos descritos por Avila *et. al* (2020a). Nessa condição, utilizou-se temperatura de 88 °C e água acidificada com HCl em pH 1 como solução extratora. Os extratos foram caracterizados

quanto ao potencial bioativo em relação a antocianinas totais (AT), através de método espectrométrico e cianidina-3-glucosídeo (C-3-G), antocianina majoritária na casca da jaboticaba, , através de cromatografia líquida de alta eficiência

Após, os extratos obtidos foram submetidos ao processo de liofilização para posterior aplicação na formulação dos filmes biodegradáveis.

### **Preparo dos filmes biodegradáveis**

Os filmes biodegradáveis de carragenana foram produzidos utilizando o método de *casting* com condições propostas por Avila *et. al* (2020b). Nessas condições, 0,5 g do polímero foi dissolvido em 30 mL de água destilada e mantido em agitação constante (110 rpm) por 15 min em temperatura de 70 °C. Durante o período de agitação foi adicionado glicerol, como plastificante, na concentração de 60% m/m em relação à massa de carragenana. A essa formulação foi incorporado o extrato liofilizado na concentração de 100% (CAR – 100% ECJ). Também foi produzido um filme controle, sem adição de ECJ, (CAR – controle). Após a obtenção dos filmes biodegradáveis, estes foram caracterizados em relação à capacidade de agir como embalagem inteligente.

### **Caracterização dos filmes biodegradáveis**

A capacidade dos filmes de serem sensíveis a mudanças de pH foi analisada utilizando-se a metodologia descrita por Luchese *et al.* (2019) com algumas modificações. Amostras do filme (2 x 2 cm<sup>2</sup>) foram imersas em diferentes soluções tampão variando de pH 1 a 12 por 20 min. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 40 °C por aproximadamente 30 min e as mudanças de cor foram analisadas utilizando um colorímetro digital e em relação ao filme original (CAR- 100% ECJ que não foi imerso em solução tampão).

Os filmes biodegradáveis, assim como o pó de carragenana e o pó de casca de jaboticaba, foram analisados ainda quanto aos grupos funcionais utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (FTIR-ATR). A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (FTIR-ATR). Para tal, foi utilizado um espectrômetro Perkin-Elmer (UATR Two), na faixa de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras por espectro e com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

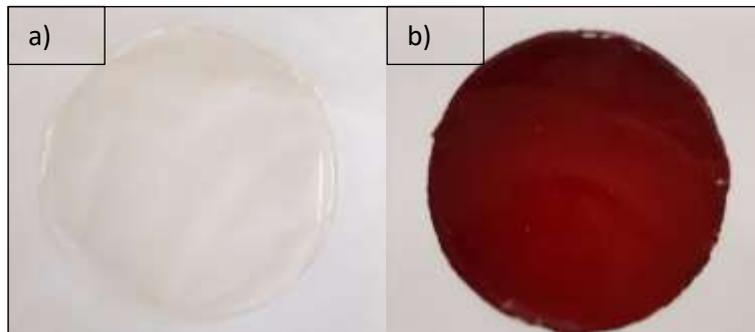
De acordo com a caracterização do extrato, os valores obtidos para o ECJ, em condição ótima (88 °C e solvente em pH 1) foram  $1458,11 \pm 0,01 \text{ mg}, 100 \text{ g}^{-1}$  (b.s.) e  $718,12 \pm 25,86 \text{ mg}, 100 \text{ g}^{-1}$  (b.s.) para antocianinas totais (AT) e cianidina-3-glucosídeo (C-3-G), respectivamente.

A presença de antocianinas totais na casca de jabuticaba também é relatada na literatura, Lenquiste *et al.* (2015) encontraram valor de  $404,56 \pm 35,85 \text{ mg}, 100 \text{ g}^{-1}$  para o extrato utilizando solução hidrometanólica como solvente e Quatrin *et al.* (2019) relataram valor de  $1153 \text{ mg}, 100 \text{ g}^{-1}$  para ECJ obtido usando metanol / água / ácido fórmico como solvente. De acordo com Qin *et al.* (2019), os compostos fenólicos são promissores para uso como embalagens ativas de alimentos e como o processo de deterioração dos alimentos geralmente é acompanhado por mudanças no pH, a incorporação de antocianinas (um tipo de composto fenólico) em filmes também se mostra promissora para uso como indicadores inteligentes sensíveis à mudanças de pH para monitorar o frescor dos alimentos.

Em relação às antocianinas majoritárias alguns autores relataram a presença de cianidina-3-glucosídeo como composto principal no extrato de jabuticaba. Wu *et al.* (2012) relataram concentração de  $298 \pm 1,73 \text{ mg}, 100 \text{ g}^{-1}$  para o extrato de jabuticaba, por outro lado, Inada *et al.* (2015) apresentaram resultados superiores, com valor de  $1261 \text{ mg}, 100 \text{ g}^{-1}$  utilizando metanol como solvente e extração exaustiva. O alto valor descrito pelos últimos autores pode estar relacionado ao método de extração e ao tipo de solvente empregado. De acordo com a literatura, o metanol promove melhores resultados na recuperação de compostos bioativos (MOHD-ESA *et al.*, 2010). Porém, para futuras aplicações em produtos alimentícios a utilização de água como solvente apresenta a vantagem de ser mais segura quando comparada a outros solventes, além de ser ambientalmente amigável. Assim, tal fato foi determinante na escolha da água como solvente a ser empregado no presente estudo.

O novo filme à base de carragenana incorporado com ECJ desenvolvido no presente estudo mostrou-se homogêneo e uniforme, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Aspecto visual dos filmes biodegradáveis de carragenana: a) CAR-controle, b) CAR- 100% ECJ.



Com base na Figura 1 pode-se observar que a adição do extrato promoveu um nítido aumento de tons avermelhados. Esse resultado pode ser devido à composição do extrato, uma vez que os compostos fenólicos e antocianinas presentes na casca da jabuticaba são os responsáveis por sua cor, que pode variar entre roxo, vermelho ou violeta (SALOMÃO *et al.*, 2020).

A capacidade dos filmes de serem sensíveis a mudanças de pH foi avaliada pela mudança de cor dos filmes quando submetidos a diferentes mudanças de pH em soluções tampão. Os resultados das mudanças de cor dos filmes foram apresentados na Figura 2 e a Figura 3 mostra o aspecto visual do filme incorporado com ECJ.

Figura 2 - Resultados colorimétricos medidos após o contato da amostra com diferentes soluções tampão e seus respectivos valores de pH.

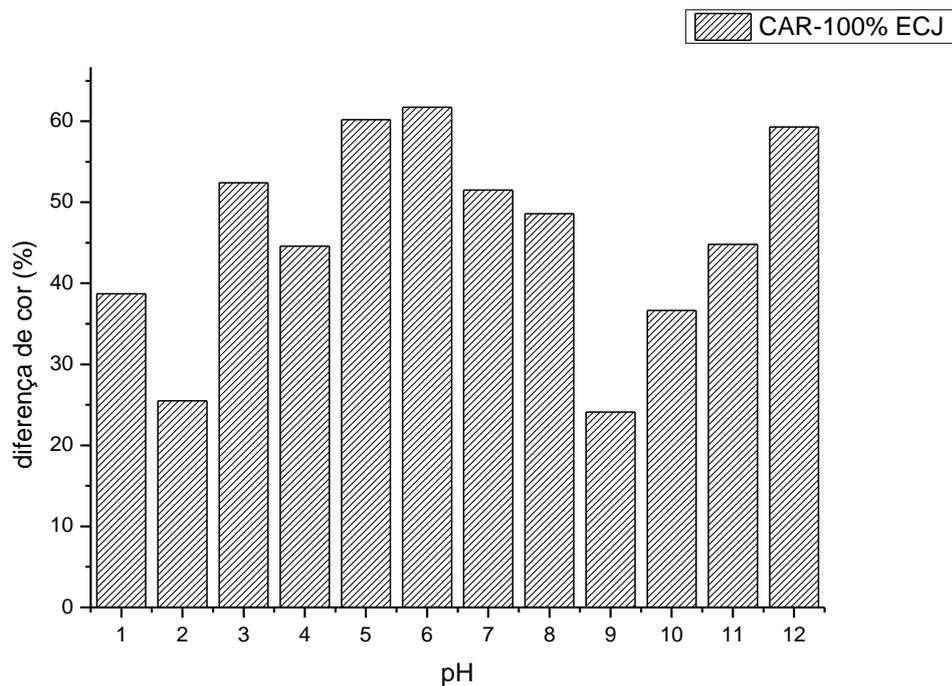
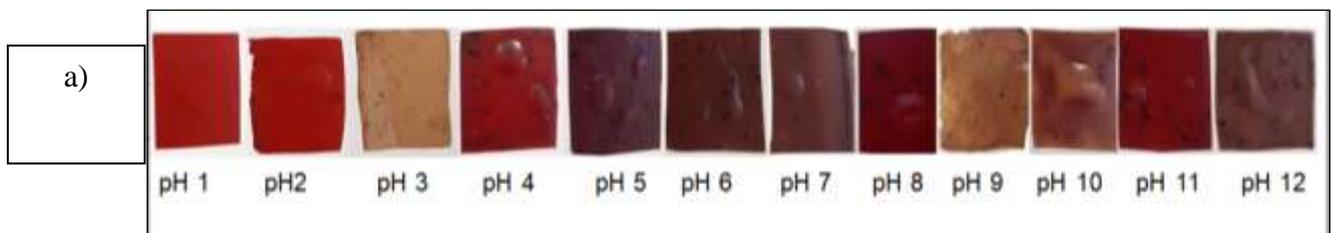


Figura 3 - Mudanças visuais do filme a) CAR – 100% ECJ em contato soluções tampão de diferentes valores de pH.



Os resultados apresentados nas Figuras 2 e 3 mostraram que o filme possui capacidade de ser sensível às mudanças de pH. A mudança de cor das amostras de filme quando submetidas a soluções com diferentes valores de pH está relacionada à presença de antocianinas na matriz polimérica. Em pH ácido (1 e 2) as amostras tendem a manter sua cor original, o que pode ser explicado pela estabilidade das antocianinas em meio ácido (BLACKHALL *et al.*, 2018). Quando o pH se aproxima da neutralidade e do alcalino, foi possível observar que as amostras obtiveram uma cor acastanhada. O mesmo foi observado

por Jayakumar *et al.* (2019) que desenvolveu filmes inteligentes de amido-PVA com fitoquímicos.

As diferenças de cores nas amostras de filmes podem ser atribuídas à presença de diferentes espécies moleculares de antocianinas, uma vez que em pH 1-3 a espécie existente é o cátion flavílio que é vermelho claro, em pH 4-6 a espécie é a pseudo-base carbinol. que é roxa e em pH 7-8 ocorre a formação das espécies à base de quinóide, que é roxo azulado (LIU *et al.*, 2017). Assim, os resultados do presente estudo sugerem que o filme de carragenana aditivado com ECJ pode ser usado como sensor de pH na indústria de embalagens de alimentos.

## CONCLUSÕES

O ECJ obtido por maceração apresentou altas concentrações de antocianinas totais (AT), com destaque para a cianidina-3-glicosídeo (C-3-G), o que demonstra o alto potencial do ECJ para uso como aditivo natural. A caracterização de ECJ revelou valores de  $1458,11 \pm 0,01 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  (b.s.) para AT e  $718,12 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  (b.s.) para C-3-G Tais compostos podem ser transferidos para os filmes de carragenana com a adição do extrato à matriz polimérica, o que comprova a possibilidade de agregar valor a um resíduo agroindustrial como a casca de jaboticaba.

O conteúdo de antocianinas no ECJ permitiu o desenvolvimento de um filme indicadore colorimétrico, uma vez que este apresentou alteração de cor quando exposto a soluções tampão com diferentes valores de pH. Face ao exposto, o filme biodegradável de carragenana com adição de ECJ pode ser considerador promissor para aplicação como embalagem inteligente de alimentos capaz de , monitorar o frescor dos alimentos embalados.

## REFERÊNCIAS

AHVENAINEN, R. **Novel Food Packaging Techniques**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2003.

AVILA, L.B., BARRETO, E.R.C., SOUZA, P.K., SILVA, B. Z., MARTINY, T.R., MORAES, C.C., MORAIS, M.M., RAGHAVAN, V., ROSA, G.S. (2020b) Carrageenan-Based Films Incorporated with Jaboticaba Peel Extract: An Innovative Material for Active Food Packaging. *Molecules* 25:.. <https://doi.org/10.3390/molecules25235563>

AVILA, L.B., FONTES, M.R.V., ZAVAREZE, E.R., MORAES, C.C., MORAIS, M.M., ROSA, G.S. (2020a) Recovery of bioactive compounds from jaboticaba peels and application into zein ultrafine fibers produced by electrospinning. *Polymers (Basel)* 12:1–19. <https://doi.org/10.3390/polym12122916>.

BASEGGIO, A.M.; NUÑEZ, C.E.C.; DRAGANO, N.R.V.; LAMAS, C.A.; BRAGA, P.A. de C.; LENQUISTE, S.A.; REYES, F.G.R.; CAGNON, V.H.A.; JÚNIOR, M.R.M. Jaboticaba peel extract decrease autophagy in white adipose tissue and prevents metabolic disorders in mice fed with a high-fat diet. *PharmaNutrition* 2018, 6, 147–156, doi:10.1016/j.phanu.2018.06.006.

BLACKHALL, M.L., BERRY, R., DAVIES, N.W., WALLS, J.T. (2018) Optimized extraction of anthocyanins from Reid Fruits' *Prunus avium* 'Lapins' cherries. *Food Chem* 256:280–285. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.137>.

ĆUJIĆ, N.; ŠAVIKIN, K.; JANKOVIĆ, T.; PLJEVLJAKUŠIĆ, D.; ZDUNIĆ, G.; IBRIĆ, S. Optimization of polyphenols extraction from dried chokeberry using maceration as traditional technique. *Food Chem.* 2016, 194, 135–142, doi:10.1016/j.foodchem.2015.08.008.

DENG, J.; XU, Z.; XIANG, C.; LIU, J.; ZHOU, L.; LI, T.; YANG, Z.; DING, C. Comparative evaluation of maceration and ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from fresh olives. *Ultrason. Sonochem.* 2017, 37, 328–334, doi:10.1016/j.ultrasonch.2017.01.023.

GONZÁLEZ, A.; ALVAREZ IGARZABAL, C.I. Soy protein - Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. *Food Hydrocoll.* 2013, 33, 289–296, doi:10.1016/j.foodhyd.2013.03.010.

INADA, K.O.P.; OLIVEIRA, A.A.; REVORÊDO, T.B.; MARTINS, A.B.N.; LACERDA, E.C.Q.; FREIRE, A.S.; BRAZ, B.F.; SANTELLI, R.E.; TORRES, A.G.; PERRONE, D.. Screening of the chemical composition and occurring antioxidants in jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) and jussara (*Euterpe edulis*) fruits and their fractions. *J. Funct. Foods* 2015, 17, 422–433, doi:10.1016/j.jff.2015.06.002.

JAYAKUMAR, A., K.V. H., T.S. S., JOSEPH, M., MATHEW, S., G.P., NAIR, I.C., E.K.R. (2019) Starch-PVA composite films with zinc-oxide nanoparticles and phytochemicals as intelligent pH sensing wraps for food packaging application. *Int J Biol Macromol* 136:395–403. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.018>.

LENQUISTE, S.A., MARINELI, R.S., MORAES, É.A., DIONÍSIO, A.P., BRITO, E.S., MARÓSTICA, M.R. (2015) Jaboticaba peel and jaboticaba peel aqueous extract shows in vitro and in vivo antioxidant properties in obesity model. *Food Res Int* 77:162–170. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.07.023>.

LIU, Y., QIN, Y., BAI, R., ZHANG, X., YUAN, L., LIU, J. (2019) Preparation of pH-sensitive and antioxidant packaging films based on  $\kappa$ -carrageenan and mulberry polyphenolic extract. **Int J Biol Macromol** 134:993–1001. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.175>.

LIU, B., XU, H., ZHAO, H., WEI, L., LYIUN, Z., YUAN, L. (2017) Preparation and characterization of intelligent starch/PVA films for simultaneous colorimetric indication and antimicrobial activity for food packaging applications. **Carbohydr Polym** 157:842–849. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.067>.

LUCHESE, C.L., PAVONI, J.M.F., SPADA, J.C., TESSARO, I.C. (2019) Influence of blueberry and Jaboticaba agroindustrial residue particle size on color change of corn starch based films submitted to different pH values solutions. **J Renew Mater** 7:235–243. <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.00033>.

MOHD-ESA, N., HERN, F.S., ISMAIL, A., YEE, C.L. (2010) Antioxidant activity in different parts of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extracts and potential exploitation of the seeds. **Food Chem** 122:1055–1060. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.03.074>

NEVES, N. DE A.; STRINGHETA, P.C.; GÓMEZ-ALONSO, S.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Flavonols and ellagic acid derivatives in peels of different species of jaboticaba (*Plinia* spp.) identified by HPLC-DAD-ESI/MSn. **Food Chem.** 2018, 252, 61–71, doi:10.1016/j.foodchem.2018.01.078.

OLIVEIRA, L. C., ALENCAR, N. M. M., STEEL, C. J. (2018) Improvement of sensorial and technological characteristics of extruded breakfast cereals enriched with whole grain wheat flour and jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) peel. **LWT – Food Science and Technology**, v. 90, p. 207 – 214.

PEREIRA, V.A.; de ARRUDA, I.N.Q.; STEFANI, R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. **Food Hydrocoll.** 2015, 43, 180–188, doi:10.1016/j.foodhyd.2014.05.014.

QUATRIN, A., PAULETTO, R., MAURER, L.H., MINUZZI, M., NICHELLE, S.M., CARVALHO, J.F.C., MARÓSTICA, M.R., RODRIGUES, E., BOCHI, V.C., EMANUELLI, T. (2019) Characterization and quantification of tannins, flavonols, anthocyanins and matrix-bound polyphenols from jaboticaba fruit peel: A comparison between *Myrciaria trunciflora* and *M. jaboticaba*. **J Food Compos Anal** 78:59–74. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.01.018>.

QIN, Y., LIU, Y., YONG, H., LIU, J., ZHANG, X., LIU, J. (2019) Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. **Int J Biol Macromol** 134:80–90. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.029>.

RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Extraction of phenolic compounds from lime peel waste using ultrasonic-assisted and microwave-assisted extractions. *Food Biosci.* **2019**, *28*, 66–73, doi:10.1016/j.fbio.2019.01.017.

SALOMÃO, L.C.C.; de SIQUEIRA, D.L.; AQUINO, C.F.; de LINS, L.C.R. Jaboticaba—*Myrciaria* spp. *Exot. Fruits* **2018**, 237–244, doi:10.1016/b978-0-12-803138-4.00030-7.

SILVA, M. C., SOUZA, V.B., THOMAZINI, M., SILVA, E.R., SMANIOTTO, T., CARVALHO, R.A., GENOVESE, M.I., FAVARO-TRINDADE, C.S. (2014) Use of the jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) depulping residue to produce a natural pigment powder with functional properties. *LWT – Food Science and Technology*, v. 55, p. 203 – 209.

WU, S.B., DASTMALCHI, K., LONG, C., KENNELLY, E.J. (2012) Metabolite profiling of jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) and other dark-colored fruit juices. *J Agric Food Chem* **60**:7513–7525. <https://doi.org/10.1021/jf301888y>.