

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE PECTINA E VINHAÇA

N.L. SANTOS¹, G.O. RAGAZZO¹, S.R. BETTANI¹, M.R. SOARES¹ e M.A da SILVA¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Agrárias (CCA/UFSCar)

E-mail para contato: nathalia1420@hotmail.com

RESUMO –Polímeros biodegradáveis têm despertado interesse para aplicação na agricultura, visando o desenvolvimento de materiais alternativos que minimizem os impactos ambientais causados pelo uso e descarte de polímeros sintéticos. Dentre os biopolímeros com características interessantes para a formação de filmes, destaca-se a pectina, um sub-produto da indústria cítrica. A vinhaça é a principal água residuária da indústria sucroalcooleira, sendo sua destinação mais comum a fertirrigação, prática que, quando realizada de forma contínua, tem sido questionada devido à possibilidade de contaminação de águas subterrâneas. Neste sentido, a elaboração de filmes de pectina, utilizando vinhaça como solvente, pode representar uma alternativa para a redução do emprego de materiais de origem petroquímica, e uma forma de reciclagem de seus nutrientes. Neste trabalho foram produzidos filmes a partir de pectina de alto teor de metoxilação (ATM) com adição de ácido cítrico visando avaliar o seu efeito nas propriedades mecânicas e de barreira a umidade dos filmes. Nas condições testadas, o ácido cítrico apresentou ação plastificante reduzindo a tensão na ruptura e aumentando o alongamento, a solubilidade e a permeabilidade ao vapor d'água dos filmes. Os filmes desenvolvidos com vinhaça apresentam boas perspectivas para serem aplicados como material biodegradável na agricultura, possibilitando a reciclagem de nutrientes da vinhaça para o solo.

1. INTRODUÇÃO

A versatilidade dos materiais plásticos é comprovada pela sua presença nos mais distintos segmentos industriais. Na agricultura, os materiais plásticos vêm sendo utilizados para cobrir estufas, embalar mudas ou acomodar plantas em viveiros e como cobertura de solo (*mulching*) para proteger determinadas culturas. Entretanto, apesar de todas as vantagens proporcionadas, é inegável que há um impacto ambiental em seu uso e principalmente em seu descarte. O desenvolvimento de materiais alternativos aos polímeros sintéticos, como filmes biodegradáveis, representa um avanço na tentativa de solucionar estas questões. Estes materiais são produzidos a partir de biopolímeros renováveis, como polissacarídeos, lipídeos, proteínas e outros componentes que podem ser degradados pela ação de micro-organismos do solo (Brodhagen et al. 2015).

Dentre os polímeros naturais que se apresentam como potenciais formadores de filmes, destaca-se a pectina. As pectinas são polissacarídeos aniônicos complexos, extraídas principalmente do bagaço de frutas cítricas e do bagaço seco da maçã, podendo ser classificadas como pectinas de alto teor de metoxilação (ATM), quando possuem acima de 50% de seus grupos carboxílicos esterificados, e como pectinas de baixo teor de metoxilação (BTM), quando 50% ou menos de seus grupos estão esterificados (Espitia et al., 2014). Os

mecanismos de associação e gelificação são diferentes para os dois tipos de pectinas. As pectinas ATM, apresentam predominantemente interações intermoleculares por ligação de hidrogênio e forças hidrofóbicas. A gelificação dessas pectinas são observadas em pH ácido ($<3,5$) e na presença de altas concentrações de açúcares. Nas pectinas BTM, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas são predominantes nas associações intermoleculares. Pectinas BTM gelificam na presença de cátions divalentes, principalmente o cálcio, em uma ampla faixa de pH e de conteúdo de sólidos solúveis (Walkenström et al., 2003).

A vinhaça constitui-se no líquido residuário proveniente da destilação alcóolica obtida do processo de fermentação da cana-de-açúcar. Com a tecnologia atual, são gerados aproximadamente 10L de vinhaça para cada litro de etanol produzido, sendo esta a água residuária mais expressiva do setor sucroenergético. A vinhaça é rica em nutrientes, com quantidades apreciáveis de potássio, cálcio e magnésio, apresenta baixo pH, elevadas DBO e DQO, cor escura e odor característico. Sua principal utilização é na fertirrigação de culturas agrícolas, entretanto, as dosagens dependem das características do solo, pois quando aplicada em excesso, pode ocorrer lixiviação de íons, sobretudo nitrato e potássio, acarretando na contaminação de águas subterrâneas (Christofolletti et al, 2013).

O solvente normalmente utilizado para a formação de filmes de pectina é a água, sendo necessário abaixar o pH da solução para gelificação da pectina ATM. Desta forma, a utilização da vinhaça como solvente na fabricação de filmes de pectina, representa uma alternativa para o aproveitamento deste resíduo e a possibilidade de reciclagem de nutrientes nos ecossistemas.

A principal limitação do uso de filmes de polissacarídeos está relacionada ao fato destes serem altamente sensíveis a umidade devido as suas características hidrofílicas. O ácido cítrico tem sido usado como agente reticulante em diversos filmes de polissacarídeos, com a vantagem deste não ter efeito nocivo à saúde e ao ambiente (Azeredo et al., 2016; Olsson et al. 2013). No entanto, este pode também agir como plastificante conforme relatado por Shi et al. (2008). O mecanismo de reticulação é atribuído a ligações intermoleculares covalentes di-ester entre os grupos hidroxilas do polissacarídeo e dois grupos carboxílicos do ácido cítrico.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição do ácido cítrico nas propriedades mecânicas e de barreira a umidade de filmes de pectina ATM utilizando vinhaça como solvente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Processo de fabricação dos filmes

Para a confecção dos filmes foi utilizada pectina cítrica ATM (Genu tipo B Rapid Set-Z, CPKelco, Brasil), glicerol P.A. (Synth, Brasil) como agente plastificante, e ácido cítrico (Merck, Alemanha). A vinhaça (pH 4,45, sólidos totais = $26,76 \text{ g L}^{-1}$, carbono orgânico total (TOC) = $4074,0 \text{ mg L}^{-1}$, nitrogênio total (TN) = $222,4 \text{ mg L}^{-1}$) foi coletada em uma indústria sucroalcooleira da cidade de Araras/SP e levada ao laboratório para caracterização e acondicionamento (congelamento a -20°C). TOC e TN foram determinados em analisador TOC/TN Shimadzu®.

Os filmes foram obtidos por *casting*, que consiste na preparação da solução filmogênica e aplicação em um suporte (placas de polipropileno, d=14 mm). A espessura dos filmes foi controlada através da quantidade de solução filmogênica aplicada no suporte (aproximadamente 50 g). Primeiramente o plastificante (0,6g de glicerol/g de pectina) foi adicionado no solvente (vinhaça ou água destilada, com pH ajustado para 3,5 com ácido acético glacial 0,1N) a temperatura ambiente, mantendo-se sob agitação mecânica durante 3 minutos antes de adicionar o biopolímero. Em seguida, a pectina ATM (1,5 % m/v) foi adicionada e a mistura foi mantida sob agitação mecânica constante por aproximadamente 1 h, até completa dissolução do material. O ácido cítrico foi adicionado nas concentrações de 10% e 20% em relação à massa de biopolímero.

Após a transferência da solução para o suporte, estes foram submetidos a secagem a 40°C em estufa com recirculação de ar (Marconi, MA035, Brasil) durante 18-20 horas. Os filmes obtidos foram removidos do suporte e armazenados. Todos os filmes foram acondicionados em dessecador à temperatura ambiente e umidade relativa de 52% (controlada com solução de cloreto de magnésio) durante 3 dias, antes da realização dos ensaios de caracterização.

2.3 Caracterização dos filmes

Aspecto visual e espessura: A avaliação do aspecto visual foi realizada de forma subjetiva, considerando aspectos como homogeneidade, continuidade da matriz polimérica, facilidade de desprendimento do suporte e de manuseio. A espessura foi obtida pela média de dez medidas em diferentes pontos do filme, utilizando-se um micrômetro digital (Mitutoyo, MDC-25S, res. 0,001 mm, Japão).

Massa solubilizável em água: Foi determinada conforme proposto por Irissin-Mangata et al. (2001). Primeiramente, a umidade de uma amostra de filme (d=2,5 cm) foi determinada. Outra amostra do mesmo filme foi pesada e então imersa em 100 ml de água destilada e mantida sob agitação de 100 rpm por 24 horas em uma mesa agitadora orbital (Solab, SL-180/D, Brasil). O material restante foi recolhido por filtração em um papel de filtro previamente seco e tarado. A massa seca final foi obtida após secagem a 105°C/ 24h. A massa solubilizável foi determinada pela relação entre a massa seca inicial e após imersão em água.

Permeabilidade ao vapor de água (PVA): Foi determinada gravimetricamente de acordo com o método E95-96 (ASTM, 1995a), utilizando-se uma célula de acrílico com abertura de 15,21 cm² onde o filme é fixado. Cloreto de cálcio anidro foi utilizado para preencher o fundo da célula que foi mantida dentro de outro recipiente contendo uma solução saturada de NaCl para manter o ambiente a 75% UR. A variação de massa da célula com o tempo, que corresponde à taxa com que a água permeou pelo filme foi usada para calcular a PVA (Equação 1).

$$PVA = \frac{G \cdot \delta}{A_e \cdot \Delta P_{H_2O}} \quad (1)$$

Onde: PVA (g.mm/m².dia.kPa); δ é a espessura do filme (mm); G é a taxa de permeação (g/dia); A_e é a área exposta do filme (m²); ΔP_{H_2O} é a diferença de pressão parcial de vapor da água no ambiente dos dois lados do filme (kPa);

Propriedades mecânicas: A tensão na ruptura (TR) e o alongamento na ruptura (A) dos filmes foram determinados utilizando-se um texturômetro TA.XT2 (Stable Micro System SMD, Inglaterra), seguindo o método padrão D-882 (ASTM, 1995b).

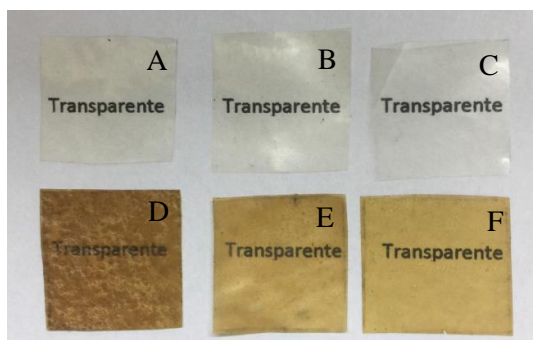
2.4 Análises estatísticas

A análise estatística dos dados foi efetuada por meio de análise de variância (ANOVA) e do teste de Scott-Knott, a fim de determinar diferenças significativas entre as médias, a um nível de probabilidade de 5% ($p < 0,05$) utilizando-se o *Software RStudio3.2.4* (The R Foundation for Statistical Computing Platform, 2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes confeccionados com pectina ATM e vinhaça apresentaram matriz polimérica contínua e homogênea, facilidade de desprendimento do suporte e eram bastante flexíveis (Figura 1). Acredita-se que o baixo pH e a presença de açúcares residuais na vinhaça, requisitos importantes no mecanismo de gelificação das pectinas ATM, tenham contribuído para a formação do gel. As características visuais dos filmes de pectina ATM (com vinhaça ou água destilada) contendo diferentes concentrações de ácido cítrico podem ser observadas na Figura 1. Conforme o esperado, os filmes com vinhaça apresentaram coloração característica deste resíduo e foram menos transparentes que os filmes controle (com água destilada). Os filmes de pectina contendo ácido cítrico apresentaram coloração mais clara em comparação aos filmes sem ácido cítrico.

Figura 1. Aparência dos filmes: (A) pectina, (B) pectina + 10% ácido cítrico, (C) pectina + 20% ácido cítrico, (D) pectina com vinhaça, (E) pectina com vinhaça + 10% ácido cítrico, (F) pectina com vinhaça + 20% ácido cítrico



Os valores de espessura, massa solubilizável em água, PVA e resistência mecânica dos filmes estão apresentados na Tabela 1. As espessuras dos filmes com vinhaça, com e sem ácido cítrico, não apresentaram diferença significativa. Os filmes controle (utilizando água destilada como solvente) foram mais finos que os filmes com vinhaça e o ácido cítrico tendeu a aumentar a espessura dos filmes controle. Isto pode ser atribuído ao aumento do conteúdo de sólidos nos filmes com a incorporação da vinhaça e do ácido cítrico. Todas as formulações apresentaram alto teor de massa solubilizável em água e a adição da vinhaça e do ácido cítrico não influenciou na solubilidade dos filmes. Biofilmes preparados a partir de hidrocolóides, tais como pectina, tendem a formar filmes fortes, mas que exibem baixa resistência à água devido a sua natureza hidrofílica. Filmes com alta solubilidade podem ser interessantes na aplicação de

produtos que exigem hidratação prévia ao uso, como coberturas de sementes agrícolas que necessitem de rápida germinação.

Os valores dos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foram significativamente maiores para os filmes que continham vinhaça e ácido cítrico. A vinhaça tem em sua composição compostos de baixa massa molecular, como açúcares e glicerol, que podem atuar como plastificante. Esperava-se que o ácido cítrico reduzisse a PVA dos filmes, no entanto observa-se que, nas concentrações e condições estudadas, o ácido cítrico está atuando como um plastificante nos filmes. Em um estudo recente, Azeredo et al. (2016), determinaram o PVA de filmes de pectina ATM produzidos com água destilada e/ou suco de romã como solvente e também observaram um aumento no PVA dos filmes com o aumento da concentração do suco na formulação. Os autores atribuem o aumento de PVA as altas concentrações de açúcares (glicose e frutose) presentes no suco que estariam atuando como plastificante nos filmes e também ao efeito da redução da concentração polimérica na matriz.

Tabela 1 – Espessura, massa solubilizável em água, PVA e propriedades mecânicas dos filmes

Filme	Espessura (mm)**	MS * (gMS/g massa seca)	PVA* (g.mm/m ² .dia.kPa)	E (%)**	TR (MPa)**
Pec	0,057 (±0,016) ^d	0,93 (± 0,08) ^a	12,53 (±1,59) ^c	9,20 (±2,68) ^c	13,61 (±1,7) ^a
Pec-Ac10	0,101 (±0,017) ^c	0,99 (± 0,02) ^a	27,80 (± 4,00) ^b	19,76 (±4,91) ^b	4,58 (±0,73) ^b
Pec-Ac20	0,118 (±0,019) ^b	0,96(± 0,04) ^a	30,95 (±2,29) ^a	16,70 (±7,40) ^b	4,16 (±0,91) ^c
Pec-V	0,143 (±0,031) ^a	0,86(± 0,04) ^a	25,19 (±0,61) ^b	17,25 (±2,48) ^b	5,20 (±0,45) ^b
Pec-V-Ac10	0,138 (±0,019) ^a	0,90 (± 0,01) ^a	34,10 (± 2,75) ^a	25,49 (±5,92) ^a	5,29 (±0,81) ^b
Pec-V-Ac20	0,136 (±0,022) ^a	0,93 (± 0,07) ^a	33,28 (± 7,04) ^a	26,67 (±6,89) ^a	5,1 (±0,88) ^b

Pec= pectina, Pec-Ac10 = pectina + 10% ácido cítrico, Pec-Ac20= pectina + 20% ácido cítrico, Pec-V= pectina com vinhaça, Pec-V-Ac10= pectina com vinhaça + 10% ácido cítrico, Pec-V-Ac20= pectina com vinhaça + 20% ácido cítrico. *Média (± desvio padrão) de 3 medidas experimentais, **Média (± desvio padrão) de 10 medidas experimentais. Letras iguais na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Scott-Knott (p<0,05).

As propriedades mecânicas são características importantes pois elas podem prever a estabilidade e a funcionalidade dos materiais. Estas medidas podem fornecer informações sobre a magnitude das forças intermoleculares envolvidas na estabilização da matriz polimérica e sobre quantidade de energia que o material é capaz de absorver antes do rompimento. A tensão de ruptura, TR, é uma medida da força, enquanto o alongamento é uma medida da capacidade do filme em esticar antes de se romper. A adição de vinhaça alterou significativamente as propriedades mecânicas dos filmes. A tensão na ruptura diminuiu enquanto o alongamento aumentou, sugerindo novamente o efeito plastificante e o efeito de diluição da matriz polimérica, atribuídos aos componentes solúveis da vinhaça. A adição do ácido cítrico teve efeito semelhante, corroborando com os dados de PVA. Azeredo et al. (2016) também observaram redução na TR e aumento expressivo no alongamento em filmes de pectina ATM com adição de suco de romã. Porém estes autores sugerem um efeito reticulante do ácido cítrico nos filmes, pois observou-se um aumento de TR com adição de até 15% de ácido cítrico. Shi et al. (2008), investigando o efeito da adição de ácido cítrico nas propriedades de filmes de PVA/amido, observaram que a TR dos filmes com até 5% de ácido cítrico aumentou, no entanto quando concentrações maiores foram adicionadas a TR tendeu a diminuir novamente. Os autores atribuem o efeito plastificante ao residual de ácido cítrico livre (que não reagiu) na matriz polimérica. Estas observações

reforçam que no presente estudo o ácido cítrico atuou como plastificante. Além disso, ressalta-se que a temperatura de processamento utilizada nos trabalhos citados era superior à utilizada no presente estudo, o que poderia favorecer a reação de reticulação nestes casos.

4. CONCLUSÃO

Os filmes de pectina ATM e vinhaça obtidos no presente trabalho apresentaram estrutura polimérica contínua, homogênea e flexível. Acredita-se que o baixo pH e a presença de açúcares na vinhaça, requisitos importantes no mecanismo de gelificação das pectinas ATM, tenham contribuído para a formação do gel. Nas condições testadas, a adição do ácido cítrico nas formulações (10 e 20%) apresentou efeito plastificante aumentando a PVA e o alongamento e reduzindo a TR dos filmes. Os filmes desenvolvidos com vinhaça apresentam boas perspectivas para serem aplicados como material biodegradável na agricultura.

5. REFERÊNCIAS

- ASTM. Standard test methods of water vapor transmission of materials. E96-95. Annual Book of ASTM Standards Philadelphia: American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995a.
- ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882. Annual Book of ASTM Standards Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1995b.
- AZEREDO, M.C.H.; MORRUGARES-CARMONA, R.; WELLNER, N.; CROSS, K.; BAJKA, B.; WALDRON, K.W. Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. *Food Chem.*, v. 198, p.101–106, 2016.
- BRODHAGEN, M.; PEYRON, M.; MILES, C.; INGLIS, D.A. Biodegradable plastic agricultural mulches and key features of microbial degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 99, p.1039-1056, 2015.
- CHRISTOFOLETTI, C.A., ESCHER, J.P., CORREIA, J.E., MARINHO, J.F.U., FONTANETTI, C.S. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste Manag.*, v. 33, p. 2752–2761, 2013.
- ESPITIA, P.J.P.; DU, W.; AVENA-BUSTILLOS, R.J.; SOARES, N.F.F.; MCHUGH, T.H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties- A review. *Food Hydrocoll.*, v.35, p.287-296. 2014
- IRISSIN-MANGATA, J., BAUDUIN, G., BOUTEVIN, B. AND GONTARD, N., New plasticizers for wheat gluten films. *Eur. Pol. J.*, v.37, p. 1533-1541, 2001.
- OLSSON, E.; HEDENQVIST, M. S.; JOHANSSON, C.; JARNSTROM, L. Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. *Carbohydr. Polym.*, v.94, p.765-772, 2013.
- SHI, R.; BI, J.; ZHANG, Z.; ZHU, A.; CHEN, D.; ZHOU, X.; ZHANG, L.; TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydr. Polym.*, v. 74, p. 763-770, 2008.
- WALKENSTRÖM, P., KIDMAN, S., HERMANSSON, A.M., RASMUSSEN, P.B., HOEGH, L. Microstructure and rheological behaviour of alginate/pectin mixed gels. *Food Hydrocoll.*, v.17, n.5, p.593–603, 2003.