

Análise agroecológica de caroços de cereja liquefeitos utilizando FTIR-ATR

DUlyanska, Yuliya¹; Esteves, Bruno¹; Guiné, Raquel¹; Ferreira, José¹; Domingos, Idalina¹; Lopes, Rogério²; Lima, Maria¹; Correia, Paula¹; Fragata, Anabela³; Ferreira, Manuela⁴; Barroca, Maria⁵; Silva, Aida⁵; Cruz-lobes, Luísa¹

¹ CERNAS-IPV; Instituto Politécnico de Viseu, Viseu, Portugal (ydulyanska@esav.ipv.pt; bruno@estgv.ipv.pt; raquelguine@esav.ipv.pt; jvf@estgv.ipv.pt; ijd@estgv.ipv.pt ;

mjoalima@esav.ipv.pt; paulacorreia@esav.ipv.pt; lvalente@estv.ipv.pt)

² DURITCAST SA, Travassô, Portugal (rogeriop.lopes@gmail.com)

³ CI&DEI Research Centre; Instituto Politécnico de Viseu, Viseu, Portugal (afragata@estgl.ipv.pt)

⁴ UICISA:E Research Centre; Instituto Politécnico de Viseu, Viseu, Portugal (mmcferreira@gmail.com)

⁵ Molecular Physical-Chemistry R&D Unit; University of Coimbra, Coimbra, Portugal (mjbarroca@esac.pt; aidams@esac.pt)

Resumo: A agroecologia, combina princípios ecológicos com práticas agrícolas, tem ganho crescente relevância no desenvolvimento de práticas sustentáveis. Esta área valoriza não apenas a produção eficiente de alimentos, mas também a utilização responsável e inovadora dos resíduos agrícolas. Neste contexto, a análise de produtos derivados de cultivos frutícolas, como a caroço de cereja (*Prunus avium* L.), mostra ser uma área promissora para a identificação de novas estratégias de valor acrescentado. O presente trabalho teve como objetivo analisar o material liquefeito de caroço de cereja doce (*Prunus avium* L.) e apresentar novas estratégias de valor acrescentado para as possíveis transformações deste produto. Utilizando a espectroscopia FTIR-ATR, foram investigados tanto o material liquefeito quanto os resíduos sólidos resultantes destas liquefações, além do material original de *Prunus avium* L. Os resultados obtidos demonstram que o material original e o resíduo sólido liquefeito apresentam espectros semelhantes, enquanto as principais diferenças foram observadas entre o material original e o material liquefeito. Estas diferenças indicam potenciais caminhos para o aproveitamento eficiente e sustentável dos resíduos, promovendo a valorização de subprodutos agrícolas e contribuindo para um modelo de produção mais ecológico e economicamente viável. Desta forma, este estudo insere-se na linha de pesquisas que visam fortalecer a sustentabilidade na agricultura, através da inovação e da otimização dos resíduos agrícolas.

Abstract: Agroecology, combining ecological principles with agricultural practices, has gained increasing relevance in the development of sustainable practices. This field values not only efficient food production but also responsible and innovative use of agricultural residues. In this context, the analysis of products derived from fruit crops, such as cherry pits (*Prunus avium* L.), proves to be a promising area for identifying new value-added strategies. This study aimed to analyze liquefied sweet cherry (*Prunus avium* L.) pit material and propose new value-added strategies for potential transformations of this product. Using FTIR-ATR spectroscopy, both the liquefied material and the solid residues resulting from these liquefactions, as well as the original *Prunus avium* L. material, were investigated. The results demonstrate that the original material and the liquefied solid residue exhibit similar spectra, while the main differences were observed between the original material and the liquefied material. These differences suggest potential pathways for efficient and sustainable utilization of residues, promoting the valorization of agricultural by-products and contributing to a more ecologically and economically viable production model. Thus, this study aligns with research efforts aimed at enhancing sustainability in agriculture through innovation and optimization of agricultural residues.

Palavras-chave: Agroecologia, *Prunus avium* L., espectroscopia FTIR-ATR, valorização de subprodutos.

Introdução

O desenvolvimento da atividade agroindustrial tem levado ao aumento da produção de resíduos. Os danos ambientais que estes resíduos podem causar, quando tratados de forma inadequada, tem causado preocupação crescente a nível industrial e da comunidade em geral (Gomes et al., 2011). Dado que a taxa de produção de resíduos é muito superior à sua taxa de degradação, existe uma necessidade urgente de reduzir, reciclar e reutilizar os resíduos gerados pelo homem, de forma a recuperar matéria e energia.

A cereja doce, ou *Prunus avium* L., é uma fruta popular da família *Rosaceae*, subfamília *Prunoideae* e do género *Prunus*, originária da Ásia Ocidental. É altamente apreciada pelos consumidores devido à sua excelente qualidade e sabor (Švarc-Gajić et al., 2018). Além disso, pesquisas mostram que a cereja doce possui um valor nutricional significativo e benefícios para a saúde, devido ao seu conteúdo de compostos bioativos, como propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e anticancerígenas (Delgado et al., 2012; McCune et al., 2010; Martínez-Esplá et al., 2014; Dulyanska et al., 2022).

No entanto, as sementes da cereja doce são frequentemente consideradas resíduos agrícolas pela indústria de processamento e são descartadas, muitas vezes através da queima. Isso aumenta os custos de produção e contribui para a poluição, sendo um desperdício de recursos valiosos (Callahan et al., 2009).

Portanto, é importante buscar alternativas para o aproveitamento das sementes da cereja doce, seja na alimentação, na indústria de cosméticos ou na produção de suplementos nutricionais. Dessa forma, é possível reduzir os custos de produção, evitar o desperdício e contribuir para a sustentabilidade ambiental.

Segundo Giffoni e Lange (2005), a reciclagem ou reaproveitamento de resíduos representa um novo caminho, capaz de contribuir para a utilização de matérias-primas alternativas, reduzindo os custos finais dos setores industriais que produzem e consomem resíduos, preservando ao mesmo tempo o meio ambiente.

Este trabalho pretende dar um contributo para a temática da valorização, tanto ao nível dos subprodutos como ao nível dos resíduos. Desta forma, pretende-se evidenciar o que é possível fazer para dar uma nova aplicação aos resíduos. Portanto, o objetivo final será sempre melhorar a relação entre o progresso dos sectores agroecológicos, com o aumento da sustentabilidade da vida do Planeta.

Metodologia

Preparação das Amostras

As amostras de *Prunus avium* L. foram trituradas e peneiradas em três frações > 40 mesh, 40-60 mesh, 60-80 mesh e < 80 mesh. Estas frações foram secas em estufa a 100 °C durante pelo menos 24 horas antes de cada ensaio. De seguida procedeu-se a liquefação do material preparado anteriormente num reator cilindro com camisa dupla e foram realizados os ensaios em várias condições e em triplicado.

Análise por espectroscopia de infravermelho

As diferentes frações de *Prunus avium* L., o material liquefeito e os resíduos sólidos provenientes das liquefações foram estudadas por espectroscopia de FTIR-ATR (espectrometria de infravermelho com refletância total atenuada de transformada de Fourier). As amostras foram trituradas num almofariz e para garantir que a água foi totalmente removida, foram secas na estufa a 100 °C durante 8 dias.

Os espectros de FTIR-ATR foram adquiridos num espectrofotómetro *Perkin Elmer UATR spectrum Two* com uma resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e 72 scan/min num intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. As amostras líquidas foram colocadas sobre o cristal e as amostras sólidas foram ainda pressionadas no cristal com uma força de 100 kN .

Resultados e Discussão

Na Figura 1 encontra-se o espectro de FTIR-ATR da amostra inicial, do material liquefeito e do resíduo sólido obtido na reação de liquefação a 180 °C e 60 min .

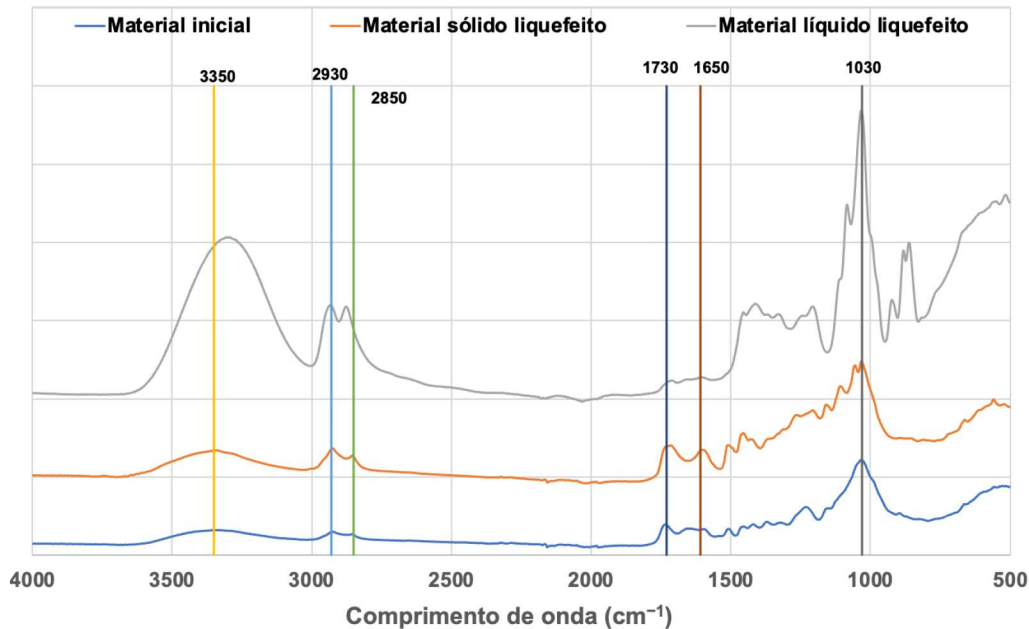


Figura 1- Espectro de FTIR-ATR da amostra inicial, material liquefeito e resíduo sólido a 180 °C e 60 min .

A análise da Figura 1 revela que o material liquefeito apresenta um aumento da banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} , correspondente ao grupo OH. Esse aumento era esperado, uma vez que a liquefação é realizada com glicerol, que possui uma quantidade significativa de grupos OH. Observa-se também um aumento nos picos próximos a 2927 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , representativos das vibrações dos grupos metil e metileno, sendo o aumento mais significativo no pico de 2850 cm^{-1} . Estas bandas na região de $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ são resultantes da soma das vibrações assimétricas de $\text{-CH}_2\text{-}$ (geralmente em torno de $2935\text{-}2915\text{ cm}^{-1}$) e $\text{-CH}_3\text{-}$ ($2970\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$), bem como da superposição das vibrações simétricas de $\text{-CH}_2\text{-}$ ($2865\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$) e $\text{-CH}_3\text{-}$ ($2880\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$).

Os picos presentes no material inicial a 2640 , 2280 , 2060 e 1940 cm^{-1} diminuem significativamente no material liquefeito. As bandas em 1740 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , correspondentes às ligações C=O , conjugadas e não conjugadas, diminuem claramente no material liquefeito (Jin et al., 2011). Isto sugere que a lignina no material liquefeito apresenta-se de uma forma diferente, com uma redução substancial das ligações éster, dado que os ésteres alifáticos têm uma alta absorção a 1740 cm^{-1} . O que poderá indicar uma maior percentagem de açúcares em relação aos derivados de lenhina, que apresenta maior absorção a cerca de 1600 cm^{-1} devido ao anel benzénico, assim como absorção na região entre $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, associada à vibração da ligação fenólica (grupo OH), que também diminui neste caso.

Outra diferença notável entre o material original e o material liquefeito é o pico em aproximadamente 1100 cm^{-1} , que é mais largo no espectro do material inicial e mais definido no material liquefeito. Este pico é atribuído a vibrações de alongamento do grupo C-O nos carboidratos. O material liquefeito apresenta um novo pico a cerca de 860 cm^{-1} que devido ao estiramento do anel piranose (Domingos et al., 2022).

Quanto ao espectro do resíduo sólido, as alterações em relação ao material inicial são menos pronunciadas. O pico em torno de 3400 cm^{-1} é semelhante, assim como os picos a 2927 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , embora o pico em torno de 2920 cm^{-1} seja maior do que o pico a 2850 cm^{-1} . Encontrando-se os restantes picos a comprimentos de onda semelhantes.

Conclusões

As alterações nos espectros de FTIR-ATR indicam que a liquefação do material de cereja doce (*Prunus avium* L.) com glicerol não apenas modifica a estrutura química original, mas também potencializa novas aplicações e estratégias de valorização desses materiais, contribuindo para práticas agrícolas mais sustentáveis e economicamente viáveis. Na liquefação do caroço de cereja existem alterações significativas na composição química, favorecendo uma maior presença de açúcares e modificações na estrutura da lignina, estas demonstradas pela análise de espectros FTIR-ATR.

Essas conclusões destacam a complexidade das transformações químicas ocorridas durante o processo de liquefação e o potencial para a utilização eficiente de subprodutos agrícolas, alinhando-se aos princípios da agroecologia e da sustentabilidade na agricultura e da indústria transformadora.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia. Além disso, gostaríamos de agradecer ao CERNAS (Ref. UIDB/00681/2020; DOI: 10.54499/UIDB/00681/2020), e ao Instituto Politécnico de Viseu pelo apoio financeiro. Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto EISuFood (Ref. CER-NAS-IPV/2020/003).

Referências Bibliográficas

- Callahan, A. M., Dardick, C., & Scorza, R. (2009). Characterization of 'Stoneless': A Naturally Occurring, Partially Stoneless Plum Cultivar. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 134(1), 120–125. <https://doi.org/10.21273/JASHS.134.1.120>
- Delgado, J., Terrón, M. del P., Garrido, M., Barriga, C., Paredes, S. D., Espino, J., & Rodríguez, A. B. (2012). Systemic Inflammatory Load in Young and Old Ringdoves Is Modulated by Consumption of a Jerte Valley Cherry-Based Product. *Journal of Medicinal Food*, 15(8), Article 8. <https://doi.org/10.1089/jmf.2011.0233>
- Domingos, I., Ferreira, J., Cruz-Lopes, L. P., & Esteves, B. (2022). Liquefaction and chemical composition of walnut shells. *Open Agriculture*, 7(1), Article 1. <https://doi.org/10.1515/opag-2022-0072>
- Dulyanska, Y., Cruz-Lopes, L., Esteves, B., Ferreira, J., Domingos, I., Lima, M. J., Correia, P., Ferreira, M., Fragata, A., Barroca, M., Moreira da Silva, A., & Guiné, R. (2022). EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF EXTRACTS OBTAINED FROM CHERRY SEEDS. 221–226.
- Giffoni, P. de O., & Lange, L. C. (2005). A utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 10, 128–136. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522005000200006>
- Jin, Y., Ruan, X., Cheng, X., & Lü, Q. (2011). Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. *Bioresource Technology*, 102(3), Article 3. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.050>

- Martínez-Esplá, A., Zapata, P. J., Valero, D., García-Viguera, C., Castillo, S., & Serrano, M. (2014). Preharvest Application of Oxalic Acid Increased Fruit Size, Bioactive Compounds, and Antioxidant Capacity in Sweet Cherry Cultivars (*Prunus avium* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(15), 3432–3437. <https://doi.org/10.1021/jf500224g>
- McCune, L. M., Kubota, C., Stendell-Hollis, N. R., & Thomson, C. A. (2010). Cherries and Health: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(1), 1–12. <https://doi.org/10.1080/10408390903001719>
- Švarc-Gajić, J., Cerdà, V., Clavijo, S., Suárez, R., Mašković, P., Cvetanović, A., Delerue-Matos, C., Carvalho, A. P., & Novakov, V. (2018). Bioactive compounds of sweet and sour cherry stems obtained by subcritical water extraction. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(6), Article 6. <https://doi.org/10.1002/jctb.5532>