

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E BIOLOGIA MOLECULAR**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOQUÍMICA**

**ED CARLOS MORAIS DOS SANTOS**

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE GALACTOMANANA:**  
**USO NA CONSERVAÇÃO DE FRUTOS**

**FORTALEZA**

**2012**

**ED CARLOS MORAIS DOS SANTOS**

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE GALACTOMANANA:  
USO NA CONSERVAÇÃO DE FRUTOS**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Bioquímica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Bioquímica.

Orientador: Dr. Renato de Azevedo Moreira

Co-orientadora: Dra. Maria José de Sousa Gallagher

**FORTALEZA**

**2012**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

---

S233f Santos, Ed Carlos Morais dos.  
Filmes biodegradáveis de galactomanana: uso na conservação de frutos / Ed Carlos Morais dos Santos. – 2012.  
145 f. : il., enc. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciência, Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Pós-Graduação em Bioquímica, Fortaleza, 2012.  
Área de Concentração: Bioquímica Vegetal.  
Orientação: Prof. Dr. Renato de Azevedo Moreira.  
Co-orientação: Maria José Sousa Gallagher.

1. Filmes biodegradáveis. 2. Frutas - conservação. 3. Frutas - embalagem. I. Título.

---

CDD 574-192

**ED CARLOS MORAIS DOS SANTOS**

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE GALACTOMANANA:  
USO NA CONSERVAÇÃO DE FRUTOS**

Esta tese foi submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Bioquímica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Bioquímica.

Aprovada em: 10 de Fevereiro de 2012.

---

Prof. Dr. Renato de Azevedo Moreira  
Depto. de Bioquímica e Biologia Molecular  
Universidade de Fortaleza (UNIFOR)  
Orientador

---

Profa. Dra. Ana Cristina de Oliveira Monteiro Moreira  
Centro de Ciências da Saúde  
Universidade de Fortaleza (UNIFOR)

---

Prof. Dra. Norma Maria Barros Benevides  
Depto. de Bioquímica e Biologia Molecular  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Maria Izabel Gallão  
Depto. De Biologia  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Maria Raquel Alcântara Miranda  
Depto. de Bioquímica e Biologia Molecular  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Renato de Azevedo Moreira, pela orientação, amizade, paciência, ensinamentos transmitidos, conselhos e confiança, a que sempre me concedeu, meus sinceros reconhecimentos. Você não foi apenas um orientador, se tornou um eterno pai.

A minha mãe Margarida, por sempre acreditar que eu ia vencer, pois em momento algum mediu esforços para a conquista dessa nossa vitória, e certeza de apoio nos momentos de tristeza e alegria.

A minha esposa Nivia que, com carinho e amor, compreendendo a minha ausência e me incentivando a prosseguir, contribuiu para o meu êxito.

Ao meu pai Antonio, por me ensinar desde cedo que na vida devemos ter acima de tudo humildade.

A Profa. Dra. Maria José de Sousa Gallagher, do Department of Chemical & Process Engineering da University College Cork (UCC), pela hospitalidade durante minha estada na Irlanda e por ter norteado boa parte deste trabalho.

A Profa. Dra. Ana Cristina de Oliveira Monteiro Moreira pelas sugestões e amizade desde a época da Iniciação Científica.

Aos meus irmãos Ednardo, Ligiane e Marcelino (de coração), que estiveram sempre ao meu lado compartilhando meu ideal, pelo estímulo e carinho dedicados.

Em especial ao meu pequeno príncipe Davi, que mesmo sem entender o que eu fazia me dava coragem pra continuar.

Ao Doutor Pramod Mahajan, do Department of Chemical & Process Engineering da University College Cork (UCC), pelos ensinamentos na utilização do PACKinMAP com os nossos modelos da taxa respiratória.

A amiga Rocio, pelo ensinamento das técnicas experimentais posteriormente adaptadas ao desenvolvimento do trabalho prático.

A amiga Karine, pela ajuda nos experimentos e os bons momentos de convívio na Unifor.

A todos os amigos que fiz na Irlanda, Carina, Helena, Isabel, Maida, Luis Jova, Rocio, Mohamed, Natalie, Pankaj, Valter, Abhay, Georgina, Eduardo, Denis, Tariq, John pela alegria do convívio fazendo superar a saudade de casa.

Meus agradecimentos as seguintes instituições:

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Projeto Europeu ALFA-VALNATURA por ter viabilizado o estágio na University College Cork – Irlanda

Ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Ao Laboratório de Desenvolvimento de Fármacos do curso de Farmácia da Universidade de Fortaleza (Unifor).

Ao Department of Chemical & Process Engineering e Faculty of Food Science and Technology da University College Cork (UCC).

## RESUMO

Os produtores de frutas estão se adaptando às mudanças nos padrões de consumo e exigência cada vez maior dos consumidores quanto à qualidade das frutas frescas disponíveis no mercado. A necessidade do mercado de atender à demanda dos centros de consumo, que estão cada vez mais distantes dos centros de produção, faz com que seja necessário, prolongar a vida útil das frutas sem que estas percam seus atributos de proteção à saúde, em consequência do processo de senescência natural. Pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novas tecnologias para a redução das perdas pós-colheita são fundamentais para a economia nacional: além de minimizar as perdas, elevam a competitividade e procuram atender às qualidades de um mercado cada vez mais exigente. Filmes biodegradáveis e revestimentos comestíveis têm recebido atenção nos últimos anos, principalmente em função de seu potencial de aplicação para conservação de frutas. O objetivo deste trabalho foi estudar os filmes biodegradáveis preparados a partir de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol visando o seu emprego na constituição de embalagens para aumentar o tempo de prateleira de frutos. Inicialmente foi analisado o efeito das condições de preparação dos filmes nas propriedades de barreiras e foi observado que tanto temperatura quanto tempo de secagem causam um efeito positivo na permeabilidade ao vapor de água desses filmes, sendo escolhido, assim, a temperatura de 50 °C e 12 horas como metodologia padrão de preparação dos filmes. Em seguida, foi avaliada a influência das concentrações de galactomanana e glicerol nas propriedades físico-químicas, foi verificado que as variáveis foram estatisticamente significativas, com destaque para o glicerol que apresentou influência positiva em todos os testes, ou seja, o aumento da concentração do glicerol proporciona um aumento na absorção de umidade, conteúdo de umidade, permeabilidade ao vapor de água e na permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono, provavelmente devido ao seu caráter higroscópico. O aumento na concentração de galactomanana provoca uma diminuição na absorção de umidade, conteúdo de umidade e na permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono. Foi observado que a temperatura e a umidade relativa apresentam uma grande influência nas propriedades de barreiras dos filmes, visto que o aumento dessas variáveis provoca um aumento na permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio. Para entender como os filmes se comportariam frente a esforços mecânicos, foi avaliada a influência das concentrações de galactomanana e de glicerol nas propriedades mecânicas e foi verificado que a espessura dos filmes aumenta com o aumento

dessas variáveis e que o polissacarídeo é responsável por aumentar a elasticidade, a força de perfuração e ruptura dos filmes e que o plastificante tem influência positiva no alongamento e na força necessária para rasgar o filme. Após o conhecimento de todas as propriedades físico-químicas, de barreira e mecânicas e tendo as formulações necessárias para a finalidade proposta, a formulação GalGli de (0,4:1,0) (% , m:m), foi escolhida para testar o desempenho dos filmes como embalagem na manutenção do tempo de prateleira de maçãs fatiadas. Foi observado que as maçãs que receberam a proteção dos filmes apresentaram a menor taxa de respiração, perda de massa 10% menor e baixos índices de escurecimento e variação de cor quando comparadas com aquelas que não foram recobertas nas condições testadas. Dessa forma, os filmes estudados neste trabalho possuem grande potencial para aplicação no setor de embalagens e contribuir para aumentar o período de conservação de frutos.

## ABSTRACT

The fruit growers are adapting to changes in consumption patterns and increased demand from consumers about the quality of fresh fruits available. The market need to meet the demand from consumption centers, which are increasingly distant from the centers of production, makes it necessary to prolong the shelf life of fruits without these attributes lose their health protection as a result of natural aging process. Research aimed at developing new technologies for reducing post harvest losses are fundamental to the national economy, and minimize losses, increase competitiveness and seek to meet the qualities of an increasingly demanding market. Biodegradable films and edible coatings have received attention in recent years, mainly due to its potential application for preserving fruit. The objective of this work was to study the biodegradable films prepared from galactomannan of *Caesalpinia pulcherrima* and glycerol aiming its use in the creation of packaging to increase shelf life of fruits. Initially we analyzed the effect of preparation conditions of films on the properties of barriers and found that both temperature and drying time cause a positive effect on the permeability to water vapor of these films, being chosen, so the temperature of 50 ° C and 12 hours as standard methodology for preparing the films. Then, we studied the influence of concentrations of galactomannan and glycerol on physical-chemical properties and found that the variables were statistically significant in all properties, highlighting that the glycerol had a positive influence on all tests, increasing concentration of glycerol provides increased studied property, probably due to its hygroscopic character. The increase in the concentration of galactomannan causes a decrease in absorption, moisture content and oxygen permeability and carbon dioxide. It was observed that temperature and relative humidity have a major influence on the barrier properties of the films, since the increase of these variables causes an increase in permeability to water vapor and oxygen. To understand how films behave in the face of mechanical stress, we studied the influence of the galactomannan and glycerol on the mechanical properties and found that the thickness of the films increases with these variables and that the polysaccharide is responsible for increasing the tensile strength, puncture and tear strength of the films and the plasticizer has a positive influence on elongation and tear strength. After the knowledge of all the physico-chemical, mechanical and barrier properties and having the formulations which afforded us the desired properties optimized, we chose the formulation of GalGly (0.4:1.0) (% , m: m) to test the performance of films for packaging to maintain the shelf life of sliced apples. It was observed that the apples they received the

protection of the films showed the lowest respiration rate, weight loss 10% lower and lower levels of browning, brightness and color variation when compared with those who were not covered under the tested conditions. Thus, the films studied in this work have great potential for application in the packaging sector and contribute to increase the shelf life of fruits.

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AM</b>	Atmosfera modificada
<b>PVA</b>	Álcool polivinílico
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial
<b>DMTA</b>	Análise dinâmica térmica e mecânica
<b>EVOH</b>	Etileno vinil álcool
<b>PVDC</b>	Policloreto de vinilideno
<b>PEG</b>	Polietileno glicol
<b>Ts</b>	Resistência à ruptura
<b>Tg</b>	Transição vítrea
<b>Gal</b>	Galactomanana
<b>Gli</b>	Glicerol
<b>M</b>	Manose
<b>G</b>	Galactose
<b>MP</b>	Minimamente Processadas

## LISTA DE FIGURAS

### Figura

1	Flores e frutos de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> .....	34
2	Estrutura clássica das galactomananas .....	36
3	Arranjos possíveis das unidades de galactose (G) na cadeia de manose (M) de galactomananas com proporção M:G de 2,0:1,0.....	37
4	Filme de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> e glicerol .....	43
5	Recipiente usado para determinar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes .....	46
6	Recipiente usado para determinar as propriedades de barreira dos filmes.....	47
7	Equipamento usado para medir a composição dos gases O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> , analisador de gases (Checkmate, 9900, PBI Dansensor) .....	48
8	Equipamento Imperial 2500 para teste mecânico de elasticidade e alongamento .....	49
9	Equipamento Imperial 2500 para teste mecânico de força de ruptura .....	49
10	Equipamento Imperial 2500 para teste mecânico de força de perfuração.....	50
11	Bandejas com maçãs fatiadas e recobertas com filme de galactomanana e glicerol.....	51
12	Superfície de resposta ( <b>A</b> ) e curva de contorno ( <b>B</b> ) para permeabilidade ao vapor de água em função da temperatura e tempo de secagem dos filmes de galactomanana .....	55
13	Gráfico de Pareto para permeabilidade ao vapor de água para filmes a base de galactomanana e glicerol .....	56
14	Absorção de umidade para diferentes filmes de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> e glicerol (95% de intervalo de confiança).....	58
15	Gráfico de Pareto para absorção de umidade de filmes a base de galactomanana e glicerol .....	59
16	Conteúdo de umidade para diferentes filmes de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> e glicerol (95% de intervalo de confiança).....	61
17	Gráfico de Pareto para umidade de filmes a base de galactomanana e glicerol.....	62
18	Permeabilidade ao vapor de água para diferentes filmes de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> e glicerol (95% de intervalo de confiança) .....	63
19	Gráfico de Pareto para permeabilidade ao vapor de água de filmes a base de galactomanana e glicerol .....	65
20	Superfície de resposta ( <b>A</b> ) e curva de contorno ( <b>B</b> ) para permeabilidade ao vapor de água em função da concentração de galactomanana (%) e glicerol (%).....	67
21	Permeabilidade ao oxigênio para diferentes filmes de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> e glicerol (95% de intervalo de confiança).....	69
22	Gráfico de Pareto para permeabilidade ao oxigênio de filmes a base de galactomanana e glicerol .....	70
23	Superfície de resposta ( <b>A</b> ) e curva de contorno ( <b>B</b> ) para permeabilidade ao oxigênio em função da concentração de galactomanana (%) e glicerol (%).....	71

24	Permeabilidade ao dióxido de carbono para diferentes filmes de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> e glicerol (95% de intervalo de confiança) .....	73
25	Gráfico de Pareto para permeabilidade ao dióxido de carbono de filmes a base de galactomanana e glicerol .....	74
26	Permeabilidade ao oxigênio para filmes de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> em função da temperatura e umidade relativa (95% de intervalo de confiança).....	75
27	Permeabilidade ao vapor de água para filmes de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> em função da temperatura e umidade relativa (95% de intervalo de confiança).....	76
28	Gráficos de Pareto para permeabilidade ao oxigênio ( <b>A</b> ) e vapor de água ( <b>B</b> ) de filmes a base de galactomanana e glicerol em função da temperatura e umidade relativa .....	77
29	Permeabilidade ao vapor de água para filmes de galactomanana de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> em função da temperatura e umidade relativa (95% de intervalo de confiança).....	79
30	Gráfico de Pareto para espessura de filmes em função da concentração de galactomanana e glicerol .....	80
31	Superfície de Resposta ( <b>A</b> ) e Gráfico de Pareto ( <b>B</b> ) dos efeitos da concentração de galactomanana e glicerol na elasticidade dos filmes.....	83
32	Superfície de Resposta ( <b>A</b> ) e Gráfico de Pareto ( <b>B</b> ) dos efeitos da concentração de galactomanana e glicerol no alongamento dos filmes.....	84
33	Superfície de Resposta ( <b>A</b> ) e Gráfico de Pareto ( <b>B</b> ) dos efeitos da concentração de galactomanana e glicerol na força de perfuração dos filmes.....	86
34	Superfície de Resposta ( <b>A</b> ) e Gráfico de Pareto ( <b>B</b> ) dos efeitos da concentração de galactomanana e glicerol na força de ruptura dos filmes .....	87
35	Consumo de O <sub>2</sub> ao longo do tempo em maçãs embaladas com filmes de galactomanana/glicerol e sem embalagens.....	88
36	Produção de CO <sub>2</sub> ao longo do tempo em maçãs embaladas com filmes de galactomanana/glicerol e sem embalagens.....	89
37	Taxa respiratória de maçãs embaladas com filmes de galactomanana/glicerol e sem embalagens.....	89
38	Perda de massa de maçãs cortadas com e sem embalagem de filmes de galactomanana e glicerol .....	91
39	pH de maçã cortada com e sem embalagem de filmes de galactomanana e glicerol.....	92
40	Escurecimento ( <b>A</b> ), luminosidade ( <b>B</b> ) e variação de cor ( <b>C</b> ) de maçãs cortadas com e sem embalagem de filmes de galactomanana.....	94
41	Maçãs embaladas com ( <b>A</b> ) e sem ( <b>B</b> ) proteção do filme de galactomanana e glicerol após 48 h de armazenamento.....	95

## LISTA DE TABELAS

### Tabela

1	Comparação da permeabilidade ao oxigênio em filmes de diferentes polímeros comestíveis e filmes convencionais sintéticos. ....	30
2	Comparação da permeabilidade ao dióxido de carbono em alguns filmes comestíveis com e sem adição de plastificante. ....	31
3	Comparação da permeabilidade ao vapor de água em alguns filmes comestíveis .....	31
4	Fatorial para análise das propriedades de barreira .....	44
5	Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados) para análise das propriedades de barreira.....	44
6	Fatorial para análise das propriedades físico-químicas .....	45
7	Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados) para análise das propriedades físico-químicas .....	45
8	Fatorial para análise das propriedades de barreira em função da temperatura e umidade relativa .....	50
9	Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados) em função da temperatura e umidade relativa.....	51
10	Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de galactomanana em função da temperatura e tempo de secagem.....	54
11	Absorção de umidade dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de galactomanana e glicerol .....	58
12	Conteúdo de umidade dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de galactomanana e glicerol .....	60
13	Conteúdo de umidade dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de galactomanana e glicerol .....	66
14	Permeabilidade ao oxigênio dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de galactomanana e glicerol .....	68
15	Permeabilidade ao oxigênio de alguns filmes poliméricos .....	72
16	Permeabilidade ao dióxido de carbono dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de galactomanana e glicerol .....	73
17	Seleção das melhores propriedades para estudo de aplicação dos filmes como embalagens .....	78
18	Espessura dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de galactomanana e glicerol .....	79
19	Elasticidade e alongamento dos filmes em função da concentração de galactomanana e glicerol .....	81

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>19</b>
2.1 Formação de filmes .....	24
2.2 Aditivos .....	24
2.2.1 Plastificantes .....	25
2.3 Propriedades dos filmes.....	26
2.4 Embalagem .....	32
2.4.1 Conceito de atmosfera modificada .....	32
2.5 <i>Caesalpinia pulcherrima</i> .....	33
2.6 Galactomananas.....	35
2.7 Processamento mínimo.....	39
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>41</b>
3.1 Objetivo geral .....	41
3.2 Objetivos específicos .....	41
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
4.1 Solventes e reagentes.....	42
4.2 Materiais vegetais .....	42
4.2.1 Sementes.....	42
4.2.2 Frutos .....	42
4.2.3 Extração de polissacarídeos das sementes de <i>Caesalpinia pulcherrima</i> .....	42
4.2.4 Preparação dos filmes biodegradáveis.....	43
4.3 Desenho Experimental Para Analisar a Influência da Temperatura (T) e Tempo de Secagem (S) na Permeabilidade ao Vapor d'água dos Filmes Biodegradáveis .....	44
4.4 Desenho Experimental Para Analisar a Influência da Formulação nas Propriedades Físico-químicas e Mecânicas.....	44
4.5 Análise das Propriedades Físico-Químicas e de Barreira.....	45
4.5.1 Absorção de umidade .....	45
4.5.2 Permeabilidade ao vapor de água .....	46
4.5.3 Permeabilidade ao Oxigênio e ao Dióxido de Carbono .....	47
4.5.4 Conteúdo de umidade .....	48
4.6 Análise das propriedades mecânicas .....	48
4.6.1 Espessura dos filmes.....	48
4.6.2 Elasticidade e alongamento .....	48
4.6.3 Força de ruptura.....	49
4.6.4 Força de perfuração .....	50

4.7 Desenho Experimental Para Analisar a Influência da Temperatura (T) e Umidade Relativa (UR) nas Propriedades de Barreira dos Filmes Biodegradáveis .....	50
4.8 Metodologia Para Análise do Desempenho dos Filmes de GalGli no Prolongamento do Tempo de Prateleira de Maçãs Processadas.....	51
4.8.1 Determinação da Taxa Respiratória .....	52
4.8.2 Determinação da Perda de Massa.....	52
4.8.3 Medidas de pH.....	53
4.8.4 Mudança de cor .....	53
4.9 Análise estatística .....	53
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
5.1 Propriedades Físico-Químicas e de Barreira .....	54
5.1.1 Efeito da Temperatura e Tempo de Secagem na Permeabilidade ao Vapor de Água dos Filmes .....	54
5.1.2 Absorção de umidade .....	57
5.1.3 Conteúdo de umidade .....	60
5.1.4 Permeabilidade ao vapor de água .....	62
5.1.5 Permeabilidade ao oxigênio.....	68
5.1.6 Permeabilidade ao dióxido de carbono.....	72
5.1.7 Influência da temperatura e umidade relativa nas propriedades de barreira .....	74
5.1.8 Seleção das melhores propriedades .....	77
5.2 Propriedades mecânicas.....	78
5.2.1 Espessura .....	78
5.2.2 Elasticidade e alongamento .....	80
5.2.3 Força de Perfuração e Força de Ruptura .....	85
5.3 Análise do Desempenho dos Filmes no Prolongamento do Tempo de Prateleira de Maçãs Semi Processadas .....	88
5.3.1 Taxas de Transferência de O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> (Respiração dos Frutos).....	88
5.3.2 Perda de massa .....	90
5.3.3 Medidas de pH.....	92
5.3.4 Mudança de cor .....	93
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>96</b>
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>98</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>124</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

---

O agronegócio brasileiro tem ocupado uma posição de líder mundial, entre outros aspectos, devido às pesquisas e investimentos neste setor. Para que os países continuem crescendo e abrindo novos mercados, vários setores ainda requerem agregação de valor aos seus produtos, o que só pode ser feito pela incorporação contínua de novas tecnologias.

O desempenho das exportações do setor da fruticultura brasileira é bastante positivo. Segundo dados oficiais do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC) as frutas frescas e elaboradas exportadas em 2010 (US\$ 627.027.661,00) tiveram 8,9% de crescimento em relação a 2009 (US\$ 575.408.786,00) (BRASIL, 2011).

Tradicionalmente conhecido como um grande exportador de frutas do País, o Ceará apresenta a cada ano um significativo crescimento na exportação desse produto. Só em 2010 o Estado exportou US\$ 99.162.867,00 em frutas, ficando em terceiro lugar no ranking dos maiores exportadores de frutas do Brasil, atrás de Pernambuco (US\$ 131.850.819,00) e da Bahia (US\$ 131.032.646,00) e a frente de São Paulo (US\$ 80.095.023,00) (BRASIL, 2011).

Os produtores de frutas estão se adaptando às mudanças nos padrões de consumo e exigência cada vez maior dos consumidores quanto à qualidade das frutas frescas disponíveis no mercado. A necessidade do mercado de atender à demanda dos centros de consumo, que estão cada vez mais distantes dos centros de produção, faz com que seja necessário, prolongar a vida útil das frutas sem que estas percam seus atributos de proteção à saúde, em consequência do processo de senescência natural. Por isso há um interesse cada vez crescente em pesquisas que levem ao desenvolvimento de novos materiais que preservem os frutos por mais tempo (CHIEN; SHEU; YANG, 2007).

Pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novas tecnologias para a redução das perdas pós-colheita são fundamentais para a economia nacional. Além de minimizar as perdas, elevam a competitividade e procuram atender às sofisticções de um mercado cada vez mais exigente. A grande maioria das frutas e hortaliças, especialmente no ambiente tropical, após serem colhidas apresentam aceleração da maturação e deterioração em consequência das mudanças bioquímicas e fisiológicas bem como de procedimentos no acondicionamento e práticas de manuseio adotados.

O Brasil apresenta uma das maiores taxas de perdas pós-colheita de frutas e hortaliças do mundo, em torno de 35-40% (BARROS; GOES; MINAM, 1994; SOARES, 2009), comparado com a Europa, por exemplo, cujas perdas são, em média, inferiores a 25%

(ARTÉS, 2008) e aos EUA onde, em algumas regiões, a perda é de cerca de 16% (BURG, 2004). As perdas de hortifrútícolas em nosso país representam valores superiores a 10 milhões de toneladas/ano de produtos colhidos e não consumidos (SOARES, 2009).

Frutas e hortaliças de ambiente tropical, após serem colhidas apresentam aceleração da maturação e deterioração em consequência das mudanças bioquímicas e fisiológicas, bem como, formas de acondicionamento e práticas de manuseio adotadas (ASSIS; BRITTO; FORATO, 2009).

Para entender o quadro de desperdício de alimentos no Brasil é necessário acompanhar a trajetória das perdas, que começa na produção, passa pela estocagem, transporte, armazenagem e chega aos balcões expositores nos pontos de venda. Em cada uma dessas etapas, as perdas podem ser minimizadas sensivelmente, com o uso de técnicas adequadas de manuseio e conservação.

Os procedimentos de conservação pós-colheita usualmente empregados estão em quase sua totalidade, centrados na cadeia do frio e em boas práticas de armazenamento, sem dúvidas, importantes e merecedoras de estudos e aplicações. Contudo, um novo segmento tecnológico vem ganhando espaço nesta área que é o desenvolvimento de coberturas comestíveis protetoras e filmes biodegradáveis que, quando aplicados em frutos, possibilitam elevar o tempo de conservação permitindo uma maior flexibilidade de manuseio e comércio (ASSIS; FORATO; BRITO, 2008; VARGAS *et al.*, 2008).

A utilização de filmes e coberturas comestíveis está relacionada com sua capacidade de agir como um adjunto para promover maior qualidade, estendendo a vida de prateleira de produtos e possibilitando a economia com materiais de embalagem final (FAKHOURI *et al.*, 2007).

Os revestimentos comestíveis e os filmes biodegradáveis atuam com base na técnica da Atmosfera Modificada (AM), que contribui para o decréscimo de perdas pós-colheita por meio da redução da atividade metabólica (respiração) e da perda de água (transpiração), melhorando seu aspecto comercial, refletindo no aumento do período de comercialização.

O revestimento, por promover uma parcial ocupação dos poros, cria uma atmosfera modificada por minimizar troca gasosa, reduzindo a taxa de respiração e transpiração. Com conseqüente aprisionamento do CO<sub>2</sub> e redução da permeação do O<sub>2</sub> para seu interior, ocorre uma prolongação do tempo de maturação. (ASSIS; LEONI, 2003).

O uso de ceras como a de carnaúba, ou de emulsões de ceras, como cobertura superficial reduz a perda de umidade e retarda o enrugamento, bem como proporciona uma

aparência lustrosa, o que é muito apreciado pelo consumidor. As ceras usadas comercialmente são, em geral, formulações contendo misturas de ceras derivadas do petróleo ou de vegetais. Seu emprego em frutas que são consumidas após a retirada das cascas, não causa maiores problemas, no entanto, quando as frutas são consumidas *in natura*, o sabor oriundo do revestimento inibe seu uso. Além de barreiras eficientes, as coberturas devem ser compatíveis com o alimento em suas características organolépticas e funcionais.

Os filmes comestíveis surgem como uma alternativa ao armazenamento por atmosfera modificada (PARK, 1999). O emprego de filmes e coberturas comestíveis, produzidos a partir de polissacarídeos (não tóxicos) de origem vegetal, é visto, como uma alternativa para aumentar a vida de prateleira desses alimentos, protegendo-os dos efeitos da umidade e do oxigênio e retardando, assim, a sua deterioração, sem introduzir materiais de sabor desagradável e/ou prejudiciais à saúde. A aplicação de filmes comestíveis em frutos recém colhidos oferece uma alternativa menos dispendiosa, e igualmente eficaz na conservação desse tipo de alimento.

A atmosfera modificada criada por um filme comestível pode proteger o fruto desde o momento da sua colheita, durante o transporte até o local de venda, e até mesmo na casa do consumidor (DIAB *et al.*, 2001; DURANGO; SOARES; ANDRADE, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2007).

O setor de embalagens representa um importante setor da indústria mundial. Corresponde a cerca de 2% do Produto Interno Bruto de países desenvolvidos. Hoje, esse setor mostra contínuo crescimento em tamanho e importância. Os processos de preservação de alimentos ainda dependem de uma embalagem eficaz. Assim, graças à atmosfera modificada um lote de produtos pode ser vendido fresco ou refrigerado. De fato, as embalagens de alimentos desenvolveram-se bastante devido ao aumento da procura por prolongamento da vida de prateleira de alimentos, a segurança desses produtos, a relação custo/eficácia e a conveniência dos consumidores (AHVENAINEN, 2003).

Segundo o Escritório de Avaliação Tecnológica do Congresso dos Estados Unidos (OTAUSC), as embalagens geram, anualmente, em média 60 milhões de toneladas de resíduos sólidos aproximadamente, 32 milhões correspondem a embalagens para alimentos, representando, aproximadamente, 30% do resíduo urbano municipal, dos quais 13% são materiais plásticos não-biodegradáveis (VILLADIEGO, *et al.*, 2005).

A maioria das embalagens utilizadas nos dias atuais é baseada em produtos derivados de petróleo o que leva a um aumento no consumo do mesmo, aumento nos níveis de poluição, e pelo fato de não serem biodegradáveis esses plásticos permanecem por séculos

na natureza até que esta possa eliminá-los (KLAHORST, 1999). Uma das estratégias utilizadas para solucionar as dificuldades com recursos fósseis é a reciclagem desses materiais. Contudo, a reciclagem consome quantidades consideráveis de energia térmica, além de haver sempre perdas durante o processo (OKADA, 2002; PARRA, *et al.*, 2004). A produção de filmes a partir de materiais poliméricos biodegradáveis traz um grande benefício ambiental quando comparado aos plásticos sintéticos usados atualmente (CUTTER, 2006; CHILLO *et al.*, 2008). Outra propriedade importante das embalagens comestíveis é que elas são obtidas de fontes naturais renováveis, criando novos mercados e oportunidades de utilização dos produtos-base, que, em sua maioria, são provenientes do setor agrícola (GENNADIOS; HANNA; KURTH, 1997).

## 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

Sob condições ideais, a maioria das plantas, incluindo seus frutos, respira aerobicamente. A respiração aeróbica envolve a quebra de moléculas de carboidratos obtidos durante a fotossíntese. Durante o processo respiratório normal, a planta usa oxigênio da atmosfera como um aceptor de elétrons no processo de fosforilação e libera CO<sub>2</sub> (ASSIS; LEONI, 2003).

Quando o fruto é colhido, há uma interrupção no balanço gasoso, ocorrendo um alto influxo do oxigênio com perda proporcional de CO<sub>2</sub>. Nesta nova condição (alta concentração de O<sub>2</sub> e baixa de CO<sub>2</sub>) as células internas não são renovadas e a respiração aumenta o que provoca uma perda metabólica levando o fruto a um gradual amadurecimento e eventual senescência.

A conservação dos alimentos exige, em geral, tratamentos físicos ou químicos para manter ou aumentar a sua vida de prateleira. A utilização de embalagens, rígidas ou flexíveis, é imprescindível, visto que esta tem que agir como uma barreira entre o ambiente externo e o alimento. Atualmente, a maioria das embalagens flexíveis é produzida com plásticos, isto é, de materiais sintéticos de fonte não renovável, que apesar de possuírem excelentes propriedades funcionais, são consideradas não biodegradáveis e estão envolvidas em problemas ambientais (SOARES *et al.*, 2005).

O grande crescimento na utilização de polímeros biodegradáveis e sistemas poliméricos aquosos, observado nas últimas duas décadas, estão diretamente relacionados à redução do impacto ambiental. O crescente aumento na quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados, do qual uma parte é oriunda das embalagens, têm levado vários países a se mobilizarem para minimizar e tentar solucionar problemas ambientais. As embalagens produzidas com polímeros sintéticos convencionais são consideradas inertes ao ataque imediato de microrganismos. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem um longo tempo de vida útil e, conseqüentemente, provoquem sérios problemas ambientais, visto que, após o seu descarte, demoram em média 100 anos para se decomporem totalmente (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001).

Plásticos ou polímeros biodegradáveis são aqueles que degradam sob a ação de organismos vivos, e também por meio de reações abióticas tais como fotodegradação, oxidação e hidrólise, que podem alterar o polímero devido a fatores ambientais (RAGHAVAN, 1995; AMASS; AMASS; TIGHE, 1998). Dentre estes materiais os polissacarídeos, assim como derivados de celulose, quitina/quitosana, alginato e carragenina

são extensamente usados em alimentos, cosméticos e na medicina, devido às suas diferentes propriedades e biodegradabilidade.

Recentemente surgiu um grande interesse pelo desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, principalmente, devido à demanda por alimentos ecologicamente corretos, de alta qualidade e devido, também, às preocupações ambientais sobre o descarte de materiais não renováveis que levam milhares de anos para serem degradados (LE HELLAYE *et al.*, 2008; MARCOS *et al.*, 2008; CAO; YANG; FU, 2009). O uso de embalagens biodegradáveis tem maior potencial em países onde aterro é a principal ferramenta de gestão de resíduos (FARRIS *et al.*, 2009; MAHALIK; NAMBIAR, 2010). Eles podem ser utilizados como filmes biodegradáveis ou coberturas comestíveis. A diferença básica é que os filmes são pré-formados separadamente do produto e, as coberturas são formadas sobre a própria superfície do alimento, que pode ser por imersão ou aspersão (MAIA *et al.*, 2000).

Uma das soluções encontradas para amenizar a problemática do acúmulo de embalagens plásticas descartadas, particularmente na área de alimentos, foi o desenvolvimento de biofilmes a partir de materiais renováveis que possam substituir os materiais sintéticos. Porém o maior desafio da utilização destes filmes biodegradáveis é substituir as embalagens convencionais, mantendo, com a mesma eficácia, a qualidade do produto, garantindo sua vida de prateleira através do controle de características mecânicas e de permeabilidade (KESTER; FENNEMA, 1986; YAKIMETS *et al.*, 2007; SRINIVASA; RAMESH; THARANATHAN, 2007; OLIVAS; BARBOSA-CANOVAS, 2008).

Usar revestimentos e coberturas em frutas e vegetais com o objetivo de aumentar seu período de preservação não consistem em prática recente. Segundo Hardenburg (1967), emulsões derivadas de óleos minerais têm sido empregadas desde o século XIII na China, na conservação de frutos cítricos e em outros produtos que eram transportados por longas distâncias por via marítima.

No século XVI, os europeus protegiam a carne da perda de umidade através da aplicação de gordura animal (LABUZA; CONTRERAS, 1981).

Na década de 1950, a cera de carnaúba foi introduzida para esse fim, mas, devido à sua aparência fosca resultante de sua aplicação, foi misturada com polietileno e parafina. Nos anos de 1960, ceras e vernizes processados a partir de gomas solúveis em água se tornaram populares no revestimento de frutas em geral. As coberturas denominadas comestíveis como hoje conhecemos são mais recentes, e datam das décadas de 1980 e 1990, quando os produtores tiveram um maior interesse, devido à expansão da oferta de produtos processados. A indústria dos chamados alimentos minimamente processados foi inicialmente

desenvolvida para suprir restaurantes, hotéis e instituições similares. Nas últimas décadas, contudo, em função das conveniências da vida moderna, os produtos processados experimentaram uma significativa expansão, com oferta de opções no varejo e facilidade de escolha para o consumo direto (ASSIS; LEONI, 2003).

Dentre as principais classes de materiais utilizados na formação de filmes estão: polissacarídeos, lipídios e proteínas. Dentre esses os polissacarídeos merecem destaque.

Os polissacarídeos apresentam características coloidais e, quando em contato com o solvente apropriado ou agente de intumescimento, produzem géis ou suspensões de elevada viscosidade mesmo a baixas concentrações. Apresentam uso consagrado na indústria alimentícia e farmacêutica, atuando como agentes filmógenos, espessantes, emulsionantes, estabilizantes, formadores de matrizes hidrofílicas e hidrogéis, entre outras aplicações, principalmente devido a suas características biodegradáveis (WHISTLER; BEMILLER, 1997).

Os polissacarídeos são, no entanto, importantes também por outras propriedades, que incluem emulsificação, estabilização de emulsões, controle de cristalização, encapsulação e formação de filmes (LIMA *et al.*, 2001).

Os polissacarídeos podem ser classificados em relação à sua origem: os provenientes de plantas terrestres, subdividido em estruturais (amido, celulose, pectina, etc.), exudatos (goma arábica) e oriundos de sementes (goma guar e locusta); os provenientes de plantas aquáticas (ágar, carragena); e aqueles provenientes de microrganismos (dextrana, gelana, xantana, etc.), recebendo a denominação de biopolímeros microbianos (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Uma variedade de polissacarídeos e seus derivados têm sido testados para o uso potencial em filmes ou coberturas comestíveis. Estes incluem alginato (RHIM, 2004; OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2004), pectina (MARINIELLO *et al.*, 2003), amidos (BUREAU; MULTON, 1995; HENRIQUE; CEREDA, 1999; BOBBIO; BOBBIO, 2001; CERVERA *et al.*, 2003; KECHICHIAN *et al.*, 2010), derivados de celulose (DE LA CRUZ; TORRES; MARTÍN-POLO, 2001; PERISSINI *et al.*, 2003; TURHAN; SAHBAZ, 2004), (ALMEIDA, 2010), quitosana (VU *et al.*, 2011; CERQUEIRA *et al.*, 2010; FAJARDO *et al.*, 2010; BOURBON *et al.*, 2011; ROMANAZZI *et al.*, 2002; NO *et al.*, 2002; DEVLIEGHIERE *et al.*, 2004; MARTÍNEZ-CAMACHO *et al.*, 2010; AIDER, 2010), goma guar (RAO, *et al.*, 2010; SHRESTHA *et al.*, 2003), goma de caju (CARNEIRO-DA-CUNHA *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2010) e galactomanana (CERQUEIRA *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2010; SANTOS, 2007). Por causa da natureza hidrofílica destes polímeros, só uma propriedade mínima de barreira à umidade pode ser esperada. Entretanto, certos polissacarídeos quando

usados na forma de camadas gelatinosas com alta umidade têm a capacidade de retardar a perda de umidade de certos alimentos como, por exemplo, produtos cárneos, durante estocagem em curto prazo.

As gomas vegetais e microbianas são utilizadas, principalmente, como estabilizantes, espessantes e gelificantes. Devido à natureza hidrofílica destes polímeros, os filmes obtidos constituem barreiras eficazes em relação aos azeites e gorduras. Porém, são pouco resistentes à água e suas propriedades como barreira, em relação à umidade, são fracas, sobretudo, a umidades relativamente elevadas. Por exemplo, um filme incluindo um lipídio e um hidrocolóide de alto peso molecular pode possuir uma boa coesão estrutural dada pela longa cadeia do polímero e a hidrofobicidade dada pelo lipídio (BUREAU; MULTON, 1995).

Muita pesquisa atualmente vem sendo realizada com o objetivo de explorar o potencial dos filmes e coberturas comestíveis e/ou biodegradáveis em manter e estender a qualidade e a vida útil de produtos frescos e reduzir a quantidade de embalagens descartáveis não biodegradáveis.

Conforme Gontard e Guilbert (1996), os filmes e revestimentos comestíveis oferecem numerosas vantagens como, baixo custo, possibilidade de embalagens individuais, melhora das propriedades mecânicas, organolépticas, nutricionais, além de poderem ser consumidos juntamente com o produto. Os mesmos autores mencionam ainda, que, com relação às propriedades de conservação, as principais vantagens são:

- ✓ retardar a transferência de água, gases, gorduras e solutos;
- ✓ diminuir a perda de substâncias voláteis (aromas);
- ✓ melhorar a coesão e conservação da integridade do alimento;
- ✓ fácil manipulação;
- ✓ proteger de contaminantes microbianos e outros;
- ✓ proteger de certos agentes externos ( $H_2O$ ,  $O_2$ , etc.);
- ✓ atuar como agente de suporte e controlar a retenção de aditivos (aromas, corantes, antioxidantes, antimicrobianos);
- ✓ reduzir ou eliminar a embalagem não comestível, diminuindo a contaminação ambiental;
- ✓ possuir boas propriedades sensoriais e serem solúveis ou desmanchar na boca, ou na água, ou no azeite empregado no preparo do alimento.

Essas propriedades dependem do biopolímero usado (conformação, peso molecular, distribuição de cargas, polaridade), das condições de fabricação (pH, concentração de polissacarídeos na solução filmogênica, tratamento térmico da solução, tipo e teor de

aditivos, como os plastificantes) e das condições ambientais (temperatura e umidade relativa), importantes por causa da natureza higroscópica dos biopolímeros e do plastificante usados, como por exemplo, o glicerol que é um plastificante e influencia fortemente as propriedades mecânicas e a solubilidade dos biofilmes (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000).

Tradicionalmente, os filmes são usados para reduzir a perda de peso, alterando a permeabilidade e criando um efeito de “atmosfera modificada” sobre as frutas frescas. Coberturas já foram aplicadas em frutas como bananas, maçãs, mangas, pêras, morangos, goiabas entre outras. As coberturas e filmes sintetizados apresentaram influência na fisiologia das frutas, no atraso do amadurecimento e no metabolismo do fruto pós-colheita. Filmes sintetizados podem também sofrer modificação, com o intuito de melhorar ainda mais as propriedades e desempenho desse filmes, frente ao seu uso (AOUADA, 2009).

O filme ou cobertura comestível ideal deve criar uma barreira para impedir a perda de voláteis desejáveis e vapor de água, enquanto restringe a troca de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, criando assim, uma atmosfera modificada para a diminuição da respiração e aumentar a vida de prateleira das frutas e hortaliças. A atmosfera modificada formada, entretanto, não deve criar condições para o desenvolvimento da respiração anaeróbia, pois poderá causar sabores desagradáveis, alterar a textura das frutas e hortaliças, e favorecer o crescimento de microrganismos anaeróbios. Por isso, para cada fruta ou hortaliça, existe a formulação e a concentração mais adequada, não podendo uma determinada cera ou biofilme ser aplicado indiscriminadamente para vários produtos.

Alguns sistemas promissores desenvolvidos pelo nosso grupo no desenvolvimento de filmes e coberturas comestíveis envolvem a utilização de polissacarídeos extraídos de sementes, colágeno e glicerol (SANTOS, 2007; LIMA *et al.*, 2010).

Neste contexto a aplicação de novas tecnologias para aumentar a competitividade e a sustentabilidade do agronegócio pelo desenvolvimento de novos usos de produtos de origem agropecuária pode se tornar uma solução. O presente trabalho busca a utilização de polissacarídeos extraídos de sementes na elaboração de filmes biodegradáveis aditivados com glicerol e o estudo de suas propriedades mecânicas, físico-químicas e de barreiras com o objetivo de encontrar uma formulação que otimize essas propriedades para seu uso na indústria de embalagens. A utilização de polissacarídeo como matriz é muito importante, visando à diminuição da poluição ambiental causada pelo excesso de embalagens plásticas descartadas no ambiente.

## 2.1 Formação de filmes

Existe diferença em relação a recobrimentos e filmes comestíveis. Os recobrimentos são aplicados ou confeccionados diretamente sobre o produto ou alimento a ser protegido enquanto filmes são estruturas independentes que podem ser utilizadas para envolvê-los, após sua fabricação (AZEREDO, 2003). Entretanto é comum que os termos coberturas e filmes sejam utilizados indistintamente. Os filmes podem localizar-se na superfície ou como finas camadas entre diferentes partes do produto.

O processo de revestimento de uma matriz por um filme polimérico envolve forças de coesão, que atuam entre as cadeias do polímero formador do filme, e forças de adesão, que atuam entre o filme e o suporte (CARVALHO, 1996).

Duas técnicas podem ser usadas, basicamente, para a obtenção de filmes poliméricos livres: o processo de nebulização (“spraying”) e o processo conhecido como evaporação do solvente (“solvent casting”). Durante o processo de “spraying”, o filme é formado por deposição de gotículas atomizadas, formando camadas homogêneas de filmes (KFURI, 2003). O processo de evaporação do solvente envolve a dispersão do polímero em um solvente ou mistura de solventes adequados, formando um sistema relativamente viscoso. A dispersão é então vertida sobre uma superfície não adesiva (suporte) e é levada para uma estufa para que o solvente evapore.

Depois que todo o solvente foi evaporado, o filme seco pode ser retirado do suporte. Alguns fatores, tais como as condições de evaporação (temperatura e tempo) e condições ambientais (temperatura e umidade relativa) exercem forte influência nas propriedades finais de filmes poliméricos (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000).

Uma das preocupações na técnica de evaporação do solvente é manter constante para todos os filmes que serão sintetizados e analisados, as mesmas condições de preparação, como: temperatura, solvente, tempo de evaporação e suporte.

## 2.2 Aditivos

Vários materiais podem ser incorporados nos filmes comestíveis para melhorar suas propriedades mecânicas, de proteção, sensoriais ou nutricionais. Com base nessas informações é importante lembrar que estes aditivos podem alterar adversamente a resistência ao vapor, gás ou transporte de soluto dos filmes. A influência de um aditivo nas propriedades de

filme dependerá de sua concentração no filme, na estrutura química, do seu grau de dispersão do filme, e da extensão desta interação com o polímero (KESTER; FENNEMA, 1986).

Uma inovação dos filmes comestíveis é que ele pode carrear aditivos alimentares, como antimicrobianos, vitaminas, saborizantes, antioxidantes, nutrientes, corantes e outros ingredientes funcionais interagindo com o alimento, para se obter um resultado desejável. Essa interação objetiva melhorar a estabilidade, qualidade, segurança, e funcionalidade dos alimentos.

### **2.2.1 Plastificantes**

A formação de filmes de polissacarídeos requer na maioria dos casos a presença de um plastificante. Os filmes sem plastificante apresentam uma estrutura frágil e dura, devido às extensas interações entre as moléculas do polímero. Dessa forma, plastificantes são adicionados ao filme para melhorar suas propriedades físicas (BERGO; SOBRAL, 2007).

Plastificantes são definidos como compostos que, adicionados a outro material em certas condições, modificam algumas propriedades físicas e mecânicas do mesmo (BUREAU; MULTON, 1995). Eles diminuem a fragilidade e melhoram a flexibilidade, através da redução das forças intermoleculares e do aumento da mobilidade das cadeias poliméricas (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001; RIVERO; GARCÍA; PINNOTI, 2010).

Caracterizam-se por ser um componente muito importante na composição dos filmes, pois é exigido para superar a fragilidade e melhorar a flexibilidade e extensibilidade dos filmes biodegradáveis (FAMÁ *et al.*, 2005). Ou seja, eles permitem a obtenção de filmes menos frágeis, mais flexíveis, mais suaves, e eventualmente mais duros e resistentes. A redução das forças intermoleculares entre as cadeias do polímero e em consequência da coesão do conjunto facilita a alongação do filme e diminui sua temperatura de transição vítrea, porém, pelo contrário, faz com que diminuam as propriedades de barreira frente aos gases, vapores e solutos (BUREAU; MULTON, 1995; VEIGA-SANTOS *et al.*, 2005).

A adição destes agentes plastificantes ou a absorção de moléculas de água aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, a permeabilidade aos gases, pois o efeito protetor em relação à oxidação é um tanto maior quanto mais baixa seja a atividade de água do produto sobre a qual o filme será aplicado (BUREAU; MULTON, 1995).

Os plastificantes mais comuns são mono-, di- e oligossacarídeos (geralmente xaropes de glucose ou de glucose-frutose, mel), polióis (glicerol e derivados, polietilenglicol, sorbitol), lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicérides e seus ésters, acetoglicéridos,

fosfolipídios e outros emulsionantes) (BUREAU; MULTON, 1995; FAMÁ *et al.*, 2005). O glicerol é o mais utilizado, no entanto, sorbitol, etilenoglicol e sacarose também foram testados como plastificantes (CHERIAN *et al.*, 1995; CUQ *et al.*, 1997; HERNANDEZ-MUNÓZ *et al.*, 2004; BERGO; SOBRAL, 2007). O glicerol é o maior subproduto da produção de biodiesel, e tem aumentado significativamente, gerando assim um excedente de glicerol. No passado, a indústria de biodiesel considerava o glicerol um subproduto desejável que contribuía para a viabilidade econômica da produção de biodiesel, no entanto, atualmente, o glicerol é considerado fluxo de resíduo com um custo associado (FOUNTOULAKIS; MANIOS, 2009). A utilização de glicerol como plastificante em filmes pode ser uma alternativa para ajudar a resolver o excedente existente deste subproduto da produção de biodiesel.

Veiga-Santos e colaboradores (2005), estudando a concentração de plastificantes em filmes de amido de mandioca observaram que, com a adição de 10% de plastificante, ocorreu a mínima permeabilidade nos filmes. Este resultado está relacionado à forte interação entre o plastificante e o polímero, provavelmente devido a ligações de hidrogênio. Quando foram adicionados 15% de plastificante, foi observado uma diminuição na temperatura de transição vítrea, no módulo de elasticidade e na resistência à tração, no entanto houve um aumento nas propriedades de alongamento (VEIGA-SANTOS *et al.*, 2005).

### **2.3 Propriedades dos filmes**

Filmes biodegradáveis de polissacarídeos e proteínas apresentam propriedades mecânicas satisfatórias e boa aparência, sendo alternativas ecológicas e com grande potencial na substituição de embalagens sintéticas na indústria alimentícia e farmacêutica. Em 1999, Pavlath e Robertson, descreveram melhorias nas propriedades físico-químicas (através de modificações químicas) desse tipo de filme, tornando-os comparáveis em muitas características com os filmes não-biodegradáveis comumente utilizados.

Os filmes utilizados em alimentos não devem apresentar sabor para não serem detectados durante o consumo do produto alimentício que foi coberto ou embalado. Quando os filmes apresentarem um aroma ou sabor particular, suas características sensoriais devem ser compatíveis ao alimento (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998).

Os filmes para embalagens devem apresentar os seguintes requisitos: alta eficiência à barreira (vapor de água e gás) e mecânica; estabilidade térmica, obtenção por

tecnologia de processamento simples, não poluente e de baixo custo, tanto de matérias primas como de processo (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998).

A eficiência à barreira de água é desejável para retardar a desidratação da superfície de produtos frescos (carnes, queijos, frutas e verduras) ou congelados. Muitos produtos requerem embalagens que sejam barreira ao vapor de água para evitar ganho ou perda de umidade. A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial, características microbiológicas, físico-químicas e sensoriais bem como estabilidade de estocagem.

Filmes preparados com polissacarídeos apresentam alta taxa de permeabilidade ao vapor de água, devido principalmente, à sua natureza hidrofílica. Contudo, alguns filmes de polissacarídeos podem retardar a perda de umidade de alguns alimentos, quando aplicados na forma de gel, que age como agente sacrificante, ou seja, a umidade do gel evapora antes da desidratação do alimento revestido (AZEREDO, 2003). Observa-se ainda que filmes constituídos por proteínas e polissacarídeos normalmente apresentam alta resistência mecânica e permeabilidade seletiva a gases.

Gontard, Guilbert e Cuq. (1993) e Cuq, Gontard e Guilbert (1997), observaram que as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, gás ou solutos, de muitos filmes comestíveis podem ser fortemente afetadas por condições ambientais como umidade relativa e temperatura.

Os revestimentos e os filmes de polissacarídeos têm um aspecto não gorduroso, um baixo teor calórico e podem ser utilizados para aumentar o tempo de prateleira de frutos, verduras, queijos, mariscos ou carnes evitando a desidratação, o ranço oxidativo o escurecimento da superfície. Estes filmes permitem a criação de atmosferas modificadas, uma vantagem sobre o plástico que além de ser dispendioso é de difícil aplicação e prejudicial ao meio ambiente (BALDWIN; NISPEROS-CARRIEDO; BAKER, 1995; DANG; SINGH; WINNY, 2008).

Alguns polissacarídeos solúveis em água, com a capacidade de formar revestimentos gelatinosos, têm sido aplicados em alimentos sujeitos a um processo de fritura, com o objetivo de reduzir a absorção de óleo (FISZMAN; SALVADOR, 2003).

O oxigênio tem um efeito deletério sobre a qualidade de uma grande variedade de produtos alimentares. (BONILLA, *et al.*, 2011). Processos oxidativos causam a degradação das proteínas, pigmentos e lipídios, o que diminui o tempo de prateleira dos alimentos. (LIU *et al.*, 2010). O controle das trocas gasosas, particularmente do oxigênio, permite o melhor controle da maturação das frutas ou a redução da oxidação de alimentos sensíveis ao oxigênio.

A transferência de vapores orgânicos deve ser diminuída a fim de reter os compostos de aroma no produto durante a estocagem ou prevenir a penetração de solventes no alimento, o que pode envolver toxicidade ou sabor não característico (“off-flavor”) (GENNADIOS; WELLER, 1990). A utilização das películas que apresentam baixa taxa de permeabilidade a gases, como as sintetizadas por polissacarídeos, reduz o acesso do oxigênio aos tecidos, minimizando tais alterações (KESTER; FENNEMA, 1986).

Para que os filmes não percam sua integridade pelo manuseio ou armazenamento, bem como suas propriedades de barreira durante as aplicações como embalagem, é necessário que apresentem resistência mecânica adequada e flexibilidade (RAO, *et al.*, 2010).

Uma das propriedades mecânicas apresentadas pelos filmes é resistência à tração e alongamento. A resistência à tração corresponde à máxima tensão suportada pelo filme até o momento de sua ruptura. O alongamento corresponde à medida de maleabilidade do filme e pode ser considerada como uma característica que define a habilidade do filme em deformar antes de ocorrer sua ruptura. Baixos valores de alongação implicam em filmes quebradiços (MACLEOD *et al.*, 1997). Outra propriedade mecânica avaliada em filmes poliméricos é o módulo de elasticidade (módulo de Young), que é a relação linear entre a tensão aplicada e a deformação sofrida e é determinado pela inclinação da curva de tensão versus deformação na região elástica.

Muitos pesquisadores têm estudado propriedades mecânicas e térmicas de filmes biodegradáveis, principalmente em função do uso de plastificantes. Em 1998, Arvanitoyannis, Nakayama e Aiba relataram a diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e da resistência à ruptura ( $T_s$ ) com o aumento na concentração de água ou polióis em blendas de gelatina e amido solúvel. Chiellini e colaboradores (2001) observaram a ação de agentes reticulantes, como o glutaraldeído, na taxa de degradação e nas propriedades térmicas de blendas de gelatina e PVA (álcool polivinílico), através do uso de DSC (calorimetria exploratória de varredura) e DMTA (análise dinâmica térmica e mecânica). Os resultados apontaram para uma rápida e completa biodegradabilidade desses filmes. Sobral, Monterrey e Habitante (2002) determinaram a  $T_g$  de filmes de proteína miofibrilar de tilápia do Nilo, água e glicerol (por DSC), e relataram uma separação de fases entre a proteína e o plastificante, onde a  $T_g$  do plastificante é deslocada por influencia da água.

Em 2008, Kristo, Koutsoumanis e Biliaderis, mostraram que a incorporação de alguns agentes antimicrobianos em filmes de caseinato alteram as propriedades termomecânicas e de barreira ao vapor de água desses filmes. Lactato de sódio e sorbato de sódio

agiram como plastificante aumentando o equilíbrio de água, na permeabilidade ao vapor de água e na elasticidade desses filmes.

O principal interesse no estudo de filmes e revestimentos comestíveis baseia-se principalmente no seu potencial para fornecer melhorias em uma combinação de fatores como: umidade, oxigênio, sabor, cor ou barreira lipídica para um alimento ou medicamento, como conseqüente aumento da qualidade e vida de prateleira. Assim, a permeabilidade de filmes comestíveis a estas substâncias é objeto de grande interesse.

Permeabilidade é uma propriedade que descreve a medida que uma substância que permeia se dissolve e, em seguida, a taxa com a qual o permeante difunde através de um filme, com uma força motora relacionada com a diferença de concentração do permeante entre os dois lados dos filmes. Permeabilidade é, assim, definida como a concentração ou diferença de pressão parcial entre as fases adjacentes aos dois lados do filme (KROCHTA, 2002).

O caráter polar das proteínas determina as propriedades de barreira dos filmes protéicos. Filmes protéicos têm alta permeabilidade a substâncias polares, como o vapor de água e baixa permeabilidade a substâncias apolares, tais como oxigênio, aromas e óleos. Plastificantes, incluindo a água, geralmente aumentam a permeabilidade dos filmes protéicos, tanto para substâncias polares como apolares; esse aumento de permeabilidade também é influenciado por aumento na umidade relativa.

Revestimentos e filmes hidrofílicos, como os de natureza protéica e polissacarídica, em geral são boas barreiras à passagem de gases como  $O_2$  e  $CO_2$ , mas não são capazes de interferir muito na passagem do vapor de água (GARCÍA; MARTINÓ; ZARITZKY, 2000). Contudo certa quantidade de oxigênio e dióxido de carbono é necessária para a respiração dos tecidos vivos, desta forma, o ideal é que se tenha um filme semipermeável, capaz de minimizar essas trocas gasosas, mas sem interrompê-las por completo, evitando que ocorra respiração anaeróbica (AYRANCI; TUNC, 2004).

Filmes produzidos a partir de diferentes materiais apresentam diferentes valores de permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono como pode ser observado nas Tabelas 1 e 2.

A transferência de massa de vapor de água através de filmes comestíveis e biodegradáveis tem sido amplamente estudada, não só devido à importância do controle de umidade para manter a qualidade dos alimentos, mas também devido à facilidade com que pode ser medida com precisão, utilizando equipamentos simples (AYRANCI; TUNC, 2004). Os resultados de permeabilidade ao vapor de água de filmes podem ser úteis na compreensão de mecanismos de transferência de massa, bem como nas interações entre soluto e polímero nos filmes. A permeabilidade ao vapor de água de diferentes filmes pode ser observada na

Tabela 3. De acordo com a termodinâmica dos processos irreversíveis, a diferença de potencial químico da água é a força motriz da transferência de água através do filme. Quando o processo ocorre à temperatura e pressão constantes, a diferença de potencial químico da água resultante é proporcional à diferença de concentração de vapor de água entre as duas interfaces (MORILLON *et al.*, 2000).

**Tabela 1** – Comparação da permeabilidade ao oxigênio em filmes de diferentes polímeros comestíveis e filmes convencionais sintéticos.

<b>Tipo de filme</b>	<b>Condições do teste</b>	<b>Permeabilidade ao O<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup> x μm/m<sup>2</sup> x d x kPa)</b>
<b>Filmes de Celulose</b>		
Metilcelulose	24° C, 50% UR	97
Hidroxipropil-metilcelulose	24° C, 50% UR	272
Metilcelulose	25° C, 52% UR	90
<b>Filmes de Amido</b>		
Amido de milho	25° C, < 100% UR	<65
Amido de milho modificado (hidroxipropil)	25° C, < 78% UR	~0
<b>Filmes protéicos</b>		
Colágeno	TA, 0% UR	<0.04 – 0.5
Colágeno	TA, 63% UR	23.3
Colágeno	TA, 93% UR	890
Zeína: PEG + Glicerol (2.6:1)	25° C, < 0% UR	38.7 – 90.3
Glúten: glicerol (2.5:1)	25° C, < 0% UR	6.1
Proteína de soja: Glicerol (2.3:1)	25° C, < 0% UR	6.1
Proteína do soro do leite: Glicerol (2.3:1)	23° C, < 50% UR	76.1
Proteína do soro do leite: Sorbitol (2.3:1)	23° C, < 50% UR	4.3
<b>Sintéticos</b>		
Polietileno de baixa densidade	23° C, < 50% UR	1870
Polietileno de alta densidade	23° C, < 50% UR	427
Poliéster	23° C, < 50% UR	15.6
EVOH (70% VOH)	23° C, < 0% UR	0.1
EVOH (70% VOH)	23° C, < 95% UR	12
PVDC	23° C, < 50% UR	0.4 – 5.1

\*TA – temperatura ambiente

\*\*UR – umidade relativa

\*\*\*Extraído de Miller e Krochta, 1997

**Tabela 2** – Comparação da permeabilidade ao dióxido de carbono em alguns filmes comestíveis com e sem adição de plastificante.

<b>Tipo de filme</b>	<b>Permeabilidade ao CO<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup> x m<sup>-1</sup> x s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referências</b>
Amido de milho	29.21 x 10 <sup>-10</sup>	García <i>et al.</i> (2000)
Amido de milho + glicerol	5.69 x 10 <sup>-10</sup>	García <i>et al.</i> (2000)
Amylomaize**	28.05 x 10 <sup>-10</sup>	García <i>et al.</i> (2000)
Amylomaize** + glicerol	3.85 x 10 <sup>-10</sup>	García <i>et al.</i> (2000)

\*Extraído de Bifani *et al.*, 2007

\*\*Amylomaize é um tipo de amido de milho com um alto teor de amilose (>50%)

**Tabela 3** – Comparação da permeabilidade ao vapor de água em alguns filmes comestíveis.

<b>Tipo de filme</b>	<b>WVP x 10<sup>-11</sup> (g x m<sup>-1</sup> x s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referências</b>
Amido de inhame	0.99 – 1.88 x 10 <sup>-10</sup>	Mali <i>et al.</i> (2002a)
Pretína de soja	38.3 x 10 <sup>-10</sup>	Anker <i>et al.</i> (2002)
Amido de milho	3.68 x 10 <sup>-10</sup>	García <i>et al.</i> (2000)
Amido de milho + glicerol	2.57 x 10 <sup>-10</sup>	García <i>et al.</i> (2000)
Amylomaize**	2.62 x 10 <sup>-10</sup>	García <i>et al.</i> (2000)
Amylomaize** + glicerol	2.14 x 10 <sup>-10</sup>	García <i>et al.</i> (2000)
Metilcelulose	8.4 – 12.1 x 10 <sup>-10</sup>	Park <i>et al.</i> (1993)
Metilcelulose	0.49 – 0.60 x 10 <sup>-10</sup>	Turhan and Sahbaz (2004)
Metilcelulose + PEG	0.747 x 10 <sup>-10</sup>	Turhan and Sahbaz (2004)
Hidroxipropilcelulose	5.2 – 6.6 x 10 <sup>-10</sup>	Park <i>et al.</i> (1993)
Amido de batata	1.36 – 2.17 x 10 <sup>-10</sup>	Petersson and Standing (2005)
Gelatina bovina	4.7 – 10.6 x 10 <sup>-10</sup>	Sobral <i>et al.</i> (2001)
Gelatina suína	5 – 8.9 x 10 <sup>-10</sup>	Sobral <i>et al.</i> (2001)
Gelanana	1.58 x 10 <sup>-10</sup>	Yang and Paulson (2000)
β-caseína	1.82 – 4.79 x 10 <sup>-10</sup>	Mauer <i>et al.</i> (2000)

\*Adaptado de Bifani *et al.*, 2007

\*\*Amylomaize é um tipo de amido de milho com um alto teor de amilose (>50%)

Os aromas e os sabores em geral são produzidos por compostos orgânicos voláteis. O transporte desses aromas e sabores através de materiais plásticos de revestimentos, não tem sido tão profundamente estudado como o transporte de outros gases, devido à complexidade destes compostos nos alimentos e a sua interação com vários

polímeros. A presença de compostos orgânicos co-permanentes pode influenciar sensivelmente a permeabilidade desses aromas e sabores, quando os valores são comparados aos mesmos compostos puros (HERNANDEZ; GIACIN, 1998). Em geral, os compostos responsáveis pelo aroma e sabor apresentam os mesmos princípios de permeabilidade em materiais plásticos como descrito anteriormente para outros gases como oxigênio e dióxido de carbono, contudo a determinação da taxa de transmissão desses gases é um pouco mais complexa, pois a solubilidade desses compostos orgânicos é diretamente influenciada pela pressão (pressão-dependente) e os coeficientes de difusão sofrem influência direta da concentração (TUNG; BRITT; YADA, 2001).

As características exigidas para filmes e revestimentos comestíveis dependem, principalmente, da forma de deterioração que o produto alimentar (onde serão aplicados) pode sofrer, portanto, baixa permeabilidade ao oxigênio é necessária para produtos que sejam sensíveis à oxidação, como é o caso das gorduras poliinsaturadas. Para frutas e verduras é importante que haja uma seletividade à transferência de massa de alguns gases como o oxigênio, o dióxido de carbono e o etileno. É importante que haja uma diminuição na transferência desses gases, sem que ocorra uma interrupção total dessas trocas gasosas (EL GHAOUTH *et al.*, 1991).

A espessura dos filmes é um fator de suma importância e que pode ser controlado. Se um filme é muito espesso, efeitos deletérios podem ser observados ocasionados por níveis de O<sub>2</sub> abaixo dos valores mínimos necessários, bem como por um aumento nos níveis de CO<sub>2</sub>. Essa condição leva à fermentação anaeróbica, que gera produtos de aromas e sabores desagradáveis. Para prevenir esse tipo de condição se fazem necessários à caracterização físico-química, mecânica e o estudo de propriedades importantes aos filmes comestíveis como: propriedades de permeabilidades a gases, a composição da atmosfera interna dos frutos revestidos, e o efeito gerado por esses revestimentos na qualidade dos frutos revestidos (PARK, 1999).

## **2.4 Embalagem**

### **2.4.1 Conceito de atmosfera modificada**

A embalagem em atmosfera modificada para vegetais baseia-se em alterações da composição gasosa no seu interior que resultam de dois processos simultâneos, a respiração do produto e a transferência de gases através da embalagem. A atmosfera assim criada, caracterizada por um conteúdo em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) superior e um conteúdo em

oxigênio (O<sub>2</sub>) inferior aos do ar ambiente, pode potencialmente reduzir a taxa respiratória, a produção de etileno e a sensibilidade ao mesmo, outras alterações fisiológicas, a oxidação, a deterioração e o ataque microbiano (KADER; ZAGORY; KERBEL, 1989; FONSECA; OLIVEIRA; BRECHT, 2002).

A redução progressiva da taxa respiratória conduz, por sua vez, a uma condição de equilíbrio que é atingido quando as taxas de consumo de O<sub>2</sub> e de produção de CO<sub>2</sub> igualam as taxas de transferência destes gases através da embalagem (KADER; ZAGORY; KERBEL, 1989; AL-ATI; HOTCHKISS, 2002; LAURILA; AHVENAINEN, 2002a, 2002b). A atmosfera modificada pode ser conseguida passivamente pelo uso de embalagens adequadas, ou ativamente pelo uso de misturas gasosas específicas em conjunto com embalagem de permeabilidade conhecida LAURILA; AHVENAINEN, (2002a, 2002b). O objetivo de ambas as técnicas é a criação de uma composição gasosa de equilíbrio ótima dentro da embalagem, onde a atividade respiratória do produto seja tão reduzida quanto possível, ao mesmo tempo em que se assegure que os níveis de oxigênio e dióxido de carbono não sejam nocivos para o produto (LAURILA; AHVENAINEN, 2002b).

Nas embalagens ativas, em que são usadas misturas gasosas, o tempo para atingir o estado de equilíbrio é reduzido, uma vez que, a mistura gasosa inicial já se encontra mais próxima da composição de equilíbrio.

A escolha da composição gasosa e da própria embalagem é determinante para a qualidade e segurança do produto, à medida que uma escolha desajustada poderá conduzir a condições de anaerobiose, só sendo possível realizar uma escolha correta, caso se conheça com rigor a evolução das taxas respiratórias (medidas em termos de O<sub>2</sub> consumido e de CO<sub>2</sub> produzido) do produto a ser embalado, em função do seu processamento (tipo de corte, descontaminação, entre outras), das condições ambientais (temperatura, umidade relativa, etc.) e do tempo de armazenamento (FONSECA; OLIVEIRA; BRECHT, 2002; MONTANEZ *et al.*, 2005).

## **2.5 *Caesalpinia pulcherrima***

*Caesalpinia pulcherrima* é a espécie mais abundante do gênero *Caesalpinia*, conhecida popularmente pelo nome de flamboianzinho, flor-de-pavão, orgulho-de-barbados, flamboyant-de-jardim. É um arbusto lenhoso, espinhento, de 3 a 4 m de altura, originária das Antilhas, de tronco fino, ereto, de casca parda-acinzentada e superfície irregular. Folhas paripenadas, com 20 a 40 cm de comprimento. Flores com pétalas que podem apresentar coloração vermelha, laranja ou amarela. O fruto é uma vagem com 6 a 12 cm de

comprimento. Multiplica-se exclusivamente por sementes, as quais são abundantemente produzidas em nossas condições (LIMA, 2009).

Planta muito florífera e ornamental, é amplamente utilizada no paisagismo em geral, cultivada como arbusto florífero e como árvore, principalmente na forma isolada em parques e jardins. Na forma de renque é utilizada para formação de cercas vivas defensivas. É também muito cultivada na arborização de ruas estreitas sob redes elétricas pelo pequeno porte que apresenta (LORENZI *et al.*, 2003).

Os índios utilizam há bastante tempo o sumo das folhas de *Caesalpinia pulcherrima* como antitérmico. O extrato das flores é utilizado no tratamento de ferimentos. As sementes são utilizadas como antitussígeno e broncodilatador (COUNTER, 2006).

Extratos de sementes de *Caesalpinia pulcherrima* apresentam atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*. Apresentam ainda atividade antifúngica contra *Cândida albicans*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus oligosporus* (SUDHAKAR *et al.*, 2006).



**Figura 1** – Flores e frutos de *Caesalpinia pulcherrima*

O endosperma foi a parte mais estudada da semente. Azero e Andrade (2002), Andrade e colaboradores (1999), Chowdhury e Chatterjee, (1987) e Unrau e Choi (1970) determinaram a estrutura da galactomanana endospermica, relação manose/galactose e suas propriedades reológicas. Enquanto Braga e colaboradores (2011) utilizaram essas galactomananas para montar matrizes de afinidade no isolamento de lectinas galactose ligantes.

Ainda em relação aos estudos de estrutura e aplicação de galactomananas, Almeida-Silva (2005) acompanhou a evolução das galactomananas durante a maturação e sua utilização como matrizes de afinidade.

A composição relação manose/galactose para este polissacarídeo é de 2,8 e suas propriedades reológicas são semelhantes à goma de alfarroba largamente empregada na indústria alimentícia (ANDRADE *et al.*, 1999).

Santos (2007) provou a inexistência de toxicidade em galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima*, estudou sua reologia e a utilizou como fonte alternativa para produção de filmes comestíveis.

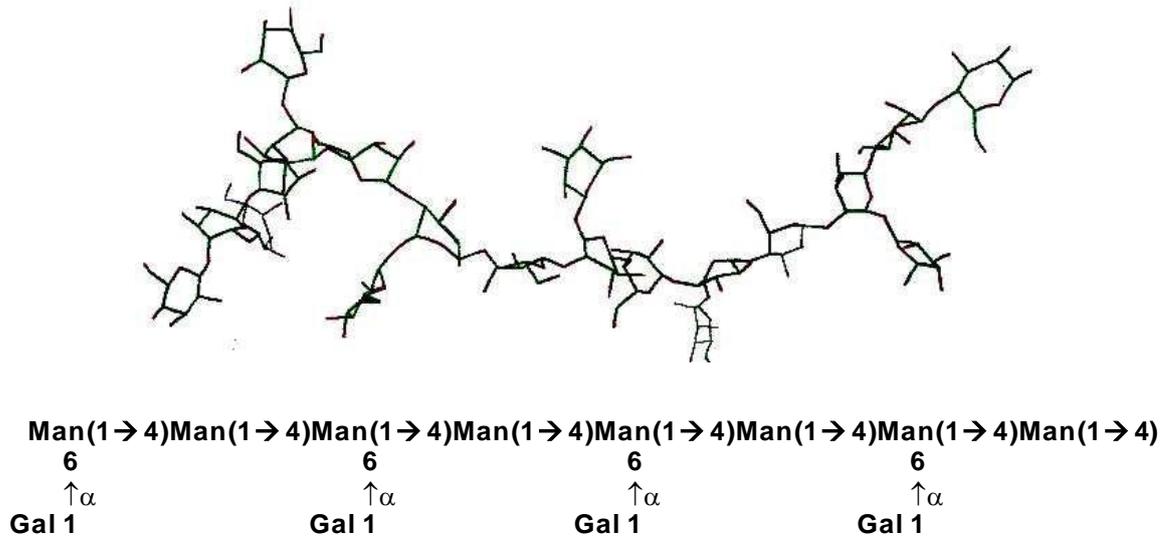
## 2.6 Galactomananas

As galactomananas são polissacarídeos de reserva de parede celular, presentes em endospermas de sementes principalmente de leguminosas. A sua função na planta também está relacionada com a retenção e regulação de água durante a germinação além de defesa contra predadores (SCHERBURKHIN; ANULOV, 1999).

A maioria dos estudos desenvolvidos com galactomananas visa principalmente o interesse comercial que envolve estes polissacarídeos, com aplicações nas diferentes áreas da indústria. Estas aplicações são decorrentes das propriedades reológicas das soluções aquosas, formando soluções de alta viscosidade em baixas concentrações. As galactomananas são amplamente utilizadas como agentes espessantes, estabilizantes, gelificantes, encapsuladores, em uma variedade de aplicações industriais. Por não serem digeríveis, podem ainda ser usadas para aumentar o teor de fibras em alimentos (KABIR; PENHASI; RUBINSTEIN, 1999).

O uso de galactomananas tem se tornado cada vez mais freqüente em indústrias têxteis, farmacêuticas, biomédicas, cosméticas e de alimentos (SRIVASTAVA; KAPOOR, 2005; VIEIRA *et al.*, 2007).

As galactomananas são constituídas em geral, de cadeias lineares de D-manose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1-4), com substituições de galactose ligadas a unidades de D-manose da cadeia linear através de ligações glicosídicas  $\alpha$ -(1-6) (KÖK; HILL; MITCHELL, 1999) (Figura 2).



**Figura 2** – Estrutura clássica das galactomananas

As propriedades físico-químicas e a conformação das galactomananas estão estritamente relacionadas com a relação Man/Gal e a distribuição de galactose ao longo da cadeia principal. A solubilidade em água é afetada pelo grau de substituição de galactose na cadeia principal. A galactomanana de goma de alfarroba (*Ceratonia siliqua*), com razão M/G de 3,5:1 apresenta baixa solubilidade à temperatura ambiente quando comparada com a goma de Guar (*Cyamopsis tetragonolobus L*), cuja relação M/G é cerca de 1,8:1 (DEA; MORRISON, 1975).

Apesar da relação Man/Gal das galactomananas fornecerem informações importantes, muitas vezes espécies com a mesma relação Man/Gal podem apresentar propriedades muito distintas. Este fato pode ser explicado quando se observa a estrutura fina de cada um destes polissacarídeos. A distribuição de galactose lateral ao longo da cadeia principal de manose pode se apresentar, aleatória (Figura 3a), alternada (Figura 3b), ou em blocos (Figura 3c) (DEA; MORRISON, 1975).



polissacarídeos de plantas, como glucomananas e mananas (STEPHEN; PHILLIPS; WILLIAMS, 2006).

A obtenção de galactomananas que possam substituir em parte ou totalmente as gomas tradicionais pode trazer muitos benefícios econômicos e sociais, levando-se em conta que estes polímeros não possuem nenhum valor agregado no momento.

Segundo Azero e Andrade (2002), a demanda no Brasil por hidrocolóides e por polímeros biocompatíveis é crescente e, apesar das condições favoráveis à sua produção, as empresas nacionais dependem da importação desses produtos. Dentre os produtos de maior interesse estão as galactomananas e as carragenanas. As galactomananas dão origem a soluções aquosas de viscosidade elevada, mesmo a baixas concentrações (0,5 a 1%) o que as torna comercialmente úteis, principalmente como agentes espessantes.

Santos (2007) mostrou o uso de galactomanana como fonte alternativa na formação de filmes, avaliou seus efeitos em diferentes concentrações nas propriedades físico-químicas e térmicas desses filmes.

Cerqueira e colaboradores (2009) apresentaram a metodologia de extração de galactomananas de 4 espécies distintas de leguminosas de fontes não-tradicionais na indústria (*Adenanthera pavonina*, *Caesalpinia pulcherrima*, *Gleditsia triacanthos* e *Sophora japonica*), com os respectivos rendimentos desses processos extrativos.

Lima e colaboradores (2010) estudaram o uso de blendas de colágeno com diferentes galactomananas para uso de revestimento comestível na conservação de frutos.

A galactomanana como ferramenta tecnológica, como é o caso da extraída de *Adenanthera pavonina*, foi empregada como matriz de afinidade para isolamento de lectinas galactose-específicas de sementes de *Artocarpus incisa*, *Vaitarea macrocarpa*, *Abrus precatorius*, *Abrus pulchellus*. Sua estrutura é típica das galactomananas de leguminosas, uma cadeia linear de D-manose com ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1-4), e ramificações de galactose ligadas a unidades de D-manose da cadeia principal por ligações glicosídicas  $\alpha$ -(1-6). A proporção M/G para *Adenanthera pavonina* é de 1,8:1 (TAVARES, 1998).

Outras galactomananas, isoladas de sementes de *Caesalpinia pulcherrima* (BRAGA, 2002), *Sophora japonica*, *Delonix regia*, *Schizolobium parahybae* (MATOS, 2000), *Parkinsonia aculeata* (GARROS-ROSA, 2000), também se mostraram capazes de se ligar a lectinas  $\alpha$ -D-galactose ligantes e servirem de matrizes para isolamento das mesmas (AZERO, 1999).

## 2.7 Processamento mínimo

O processamento mínimo é definido como qualquer alteração física causada em frutas e hortaliças, que mantenha o estado fresco desses produtos. Este processamento inclui operações de seleção, lavagem, sanitização, descascamento, corte, centrifugação, embalagem, armazenamento e comercialização (MORETTI, 1999).

O processamento mínimo proporciona agregação de valor ao produto agrícola, aumentando a competitividade do setor de produção e possibilitando meios alternativos de comercialização (CHITARRA, 1998).

A conservação de frutas e hortaliças minimamente processadas (MP) é um processo complexo, pois o vegetal continua fisiologicamente ativo e do processo participam as células vegetais danificadas, as intactas e as inativadas. Em outras palavras, algumas células se encontram respirando em velocidade normal, enquanto que as danificadas respiram a velocidades maiores (ROLLE; CHISM, 1987).

Baldwin, Nisperos-Carriedo e Baker (1995) afirmam que as alterações por deterioração fisiológica nos MP ocorrem especialmente devido às injúrias nos tecidos, geralmente reduzindo o período de conservação. Essas injúrias nos tecidos dos vegetais resultam da manipulação e especialmente do processamento, como as injúrias mecânicas. Nessa ocasião ocorre contato maior entre as enzimas e substratos, induzindo reações enzimáticas indesejáveis, perda de íons e de outros compostos celulares e perda de umidade. Com a ruptura celular há maior disponibilidade de água para o desenvolvimento de microrganismos.

Muitos vegetais defendem-se aumentando a respiração, a produção de etileno, a atividade das enzimas responsáveis pelo escurecimento e o desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis e amolecimento dos tecidos.

A projeção da vida útil dos diferentes tipos de produtos MP varia entre 7 e 20 dias quando armazenados à temperatura recomendada (WATADA; QI, 1999). Nesses produtos, o controle da temperatura é uma das principais técnicas utilizadas para minimizar o efeito do corte. As temperaturas da sala de processamento e da água de sanitização devem ser próximas de 0 °C, a fim de reduzir a taxa respiratória e a produção de etileno, bem como outras reações associadas à senescência (ARRUDA, 2002). As perdas sensoriais podem ser reduzidas com a baixa temperatura, particularmente as provenientes de reações oxidativas nos

pigmentos e lipídeos, bem como, haverá redução da velocidade das oxidações bioquímicas durante a senescência (WILEY, 1994).

Para minimizar os efeitos deteriorativos, Wong e colaboradores (1994) citam medidas como estocagem a baixas temperaturas, modificação ou controle da atmosfera e aplicação de coberturas comestíveis.

A atmosfera controlada inibe a atividade da polifenoloxidase (PFO) em cubos de maçãs minimamente processadas (ROCHA; MORAIS, 2001). Os autores verificaram que quanto mais elevada a concentração de CO<sub>2</sub>, maior a capacidade de inibição da PFO. Segundo Nicoli, Anese e Severini (1994), o escurecimento enzimático em maçãs Golden Delicious pode ser inibido, com sucesso, pelo uso de embalagens com atmosfera modificada.

### 3 - OBJETIVOS

---

#### 3.1 Objetivo Geral

Produzir filmes biodegradáveis, a partir de galactomananas de sementes de *Caesalpinia pulcherrima* aditivados com glicerol visando o seu emprego no aumento do tempo de prateleira de frutos.

#### 3.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar a capacidade da galactomanana extraída de sementes de *Caesalpinia pulcherrima* em formar filme em diferentes concentrações;
2. Avaliar a permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água dos filmes em função das condições de secagem;
3. Estudar as propriedades físico-químicas dos filmes desenvolvidos em função da concentração de galactomanana e glicerol;
4. Estudar as propriedades mecânicas dos filmes desenvolvidos em função da concentração de galactomanana e glicerol;
5. Otimizar a formulação dos filmes, baseada nas propriedades físico-químicas, de barreira e mecânicas necessárias para a finalidade proposta;
6. Estudar a influência do efeito da temperatura e umidade relativa nas propriedades de barreira dos filmes desenvolvidos;
7. Avaliar o desempenho dos filmes desenvolvidos na conservação da manutenção das propriedades de maçãs semi-processadas.

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1 Solventes e Sais

Os sais (nitrato de magnésio, cloreto de sódio e sulfato de potássio) utilizados foram de grau analítico. Para obtenção da preparação final das soluções filmogênicas, foram utilizados etanol (96%) e glicerina comerciais.

### 4.2 Materias vegetais

#### 4.2.1 Sementes

Sementes de *Caesalpinia pulcherrima* foram coletadas no campo experimental do Laboratório de Lectinas e Glicoconjugados (LABLEC) do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Ceará.

Após coletadas as sementes foram retiradas das vagens, limpas, devidamente selecionadas, lavadas e depois de secas a temperatura ambiente (25 °C), guardadas em frascos hermeticamente fechados e mantidas a temperatura de 25 °C para utilizações posteriores.

#### 4.2.2 Frutos

Como modelo experimental, utilizou-se a maçã Royal Gala. Os frutos foram adquiridos no centro de abastecimento de frutas, Tesco na cidade de Cork (Irlanda), entre os meses de julho e agosto, sendo selecionados aqueles que apresentavam condições homogêneas com relação à maturação e ausência de contaminações microbiológicas.

Posteriormente as maçãs foram estocadas, por um período de no máximo três dias, a 4 °C até o processamento.

#### 4.2.3 Extração de polissacarídeos das sementes de *Caesalpinia pulcherrima*

Sementes integras quiescentes de *Caesalpinia pulcherrima* foram submetidas à fervura em etanol (70%) por um período de 20 minutos, com o objetivo de inativar enzimas capazes de clivar o polissacarídeo. O etanol foi retirado após o resfriamento e foi adicionada água destilada em uma razão 1:5 (m:v, sementes/água). As sementes foram deixadas

intumescer por 12 h a 4 °C e manualmente separadas em endosperma, tegumento e cotilédones.

Os endospermas obtidos foram homogeneizados em moinho de lâminas com água destilada até a obtenção de uma solução viscosa. O material foi peneirado (40 mesh) e a solução homogênea precipitada com álcool etílico 96 °GL na relação de solução/álcool (1/2, v/v) e ao resíduo acrescido água destilada para uma nova extração.

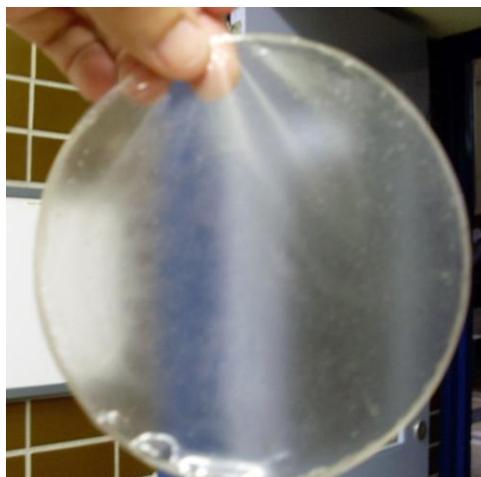
O precipitado (galactomanana) foi liofilizado e guardado sob a forma de pó seco, até uso posterior.

A galactomanana pode, ainda, ser ressolubilizada em água e sua concentração de açúcar determinada pelo método do fenol sulfúrico (DUBOIS *et al.*, 1956) e estocada a 7 °C, até uso posterior.

#### **4.2.4 Preparação dos Filmes Biodegradáveis de Galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e Glicerol**

As soluções filmogênicas foram preparadas dissolvendo a galactomanana liofilizada em água destilada, com posterior adição de glicerol. Cada solução foi homogeneizada por 40 minutos à temperatura ambiente, em seguida submetidas a vácuo para remoção de bolhas incorporadas durante a agitação.

Na preparação dos filmes, as soluções filmogênicas foram distribuídas em placas de petri (9 e 14 cm de diâmetro) utilizando uma massa de 21 e 34 g por cada placa respectivamente. Os filmes foram secos em estufa a 50 °C por um período 12 horas, em seguida mantidos a 20 °C e 50% de umidade relativa, até a sua posterior utilização (Figura 4).



**Figura 4** – Filme de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol

### 4.3 Desenho Experimental Para Analisar a Influência da Temperatura (T) e Tempo de Secagem (S) na Permeabilidade ao Vapor d'água dos Filmes Biodegradáveis

Para observar a influência da temperatura e tempo de secagem nas propriedades de barreira dos filmes foi montado um desenho experimental com duas variáveis, em três níveis (Tabela 4). A Tabela 5 mostra o planejamento experimental completo ( $3^2$ ) com os valores reais e codificados. Soluções de galactomanana (0,4%) e glicerol (1,0%) foram formatadas em placas de Petri e secos de acordo com o planejamento experimental. Todos os testes foram feitos em triplicata.

**Tabela 4** – Fatorial para análise das propriedades de barreira

Variáveis	-1	0	+1
Temperatura (°C)	40	60	80
Tempo de Secagem (h)	12	18	24

**Tabela 5** – Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados) para análise das propriedades de barreira

Tratamentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	40 (-1)	12 (-1)
2	40 (-1)	18 (0)
3	40 (-1)	24 (1)
4	60 (0)	12 (-1)
5	60 (0)	18 (0)
6	60 (0)	24 (1)
7	80 (1)	12 (-1)
8	80 (1)	18 (0)
9	80 (1)	24 (1)

### 4.4 Desenho Experimental Para Analisar a Influência da Formulação nas Propriedades Físico-químicas e Mecânicas

Para os experimentos de análise das propriedades físico-químicas e mecânicas foi montado um fatorial com as concentrações das variáveis de Galactomanana (Gal) e Glicerol (Gli) (Tabela 6). Os limites foram estabelecidos com o conhecimento da viscosidade

das soluções formadas. A Tabela 7 mostra o planejamento fatorial completo ( $3^2$ ) com os valores reais e codificados. Todos os testes foram feitos em triplicata.

**Tabela 6** – Fatorial para análise das propriedades físico-químicas

Variáveis	-1	0	+1
Galactomanana (%)	0,4	0,6	0,8
Glicerol (%)	1,0	1,5	2,0

**Tabela 7** – Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados) para análise das propriedades físico-químicas

Tratamentos	Galactomanana (%)	Glicerol (%)
1	0,4 (-1)	1,0 (-1)
2	0,4 (-1)	1,5 (0)
3	0,4 (-1)	2,0 (1)
4	0,6 (0)	1,0 (-1)
5	0,6 (0)	1,5 (0)
6	0,6 (0)	2,0 (1)
7	0,8 (1)	1,0 (-1)
8	0,8 (1)	1,5 (0)
9	0,8 (1)	2,0 (1)

## 4.5 Análise das Propriedades Físico-Químicas e de Barreira

### 4.5.1 Absorção de Umidade

Os filmes foram cortados em pedaços de aproximadamente 2 x 3 cm e foram suspensos em um suporte metálico de massa determinada e acondicionados em recipientes lacrados com umidade relativa de 75% mantido por solução de cloreto de sódio a uma temperatura de 20 °C. O peso dos filmes foi monitorado com o passar do tempo. A Equação 1 mostra o modelo usado para absorção de umidade.

$$\%_{\text{(absorção)}} = \left( \frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

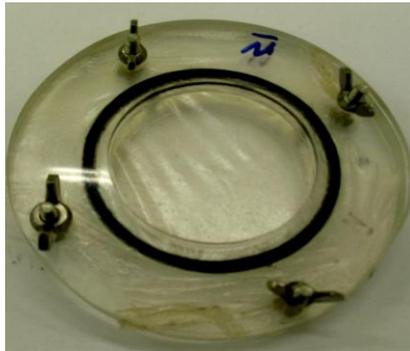
$\%_{\text{(absorção)}}$  = porcentagem de absorção no tempo (t)

onde:  $m_f$  = massa final no tempo (t)

$m_i$  = massa inicial no tempo (t = 0)

#### 4.5.2 Permeabilidade ao Vapor de Água

O método usado foi o ASTM E Método Standard (GENADIOS; WELLER; GOODING, 1992). Neste método a taxa de peso de um recipiente lacrado em um lado com um filme biodegradável (Figura 5), é medida para verificar a taxa de transmissão do vapor de água. Os recipientes foram lacrados com água (UR = 100%) e colocados em ambiente com temperatura de 20 °C e umidade relativa de 50%, a diminuição nos pesos foi monitorada com o tempo.



**Figura 5** – Recipiente usado para determinar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes

A pressão do vapor de água foi calculada usando a Equação 2.

$$p(H_2O) = p^*(H_2O) \times \frac{RH}{100\%} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

- $p(H_2O)$  = pressão parcial do vapor de água (Pa)
- $p^*(H_2O)$  = saturação da pressão do vapor d'água na temperatura experimental (Pa)
- RH = Umidade Relativa

Os valores para  $p^*(H_2O)$  foram retirados das tabelas de Smithsonian Physical (FORSYTHE, 2003).

$$p^*(H_2O) - 20 \text{ °C} = 3138 \text{ Pa}$$

$$Area = \pi \times \left( \frac{diameter}{2} \right)^2 \quad \text{Equação 3}$$

A taxa de transmissão do vapor de água (WVTR) foi calculada usando a Equação 4 (GENNADIOS; WELLER; GOODING, 1992), onde o *slope* é a inclinação da reta formada pelos pontos que indicam a perda de peso dos recipientes com o tempo.

$$WVTR = \frac{Slope}{Area} \quad \text{Equação 4}$$

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi calculada usando a Equação 5 (GENNADIOS; WELLER; GOODING, 1992), onde  $\Delta p$  é a diferença entre pressão parcial do vapor de água dentro e fora do recipiente.

$$WVP = WVTR \times \frac{\text{Thickness}}{\Delta p} \quad \text{Equação 5}$$

#### 4.5.3 Permeabilidade ao Oxigênio e ao Dióxido de Carbono

Foram introduzidas misturas de gás de 20/80 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em recipientes cilíndricos provido com válvulas cobertos pelos filmes (Figura 6). A concentração de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nos recipientes foi monitorada usando um medidor de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (PBI Dansensor, Check-mate 9900, Rønnedevej 18) (Figura 7), por um período 10 horas a uma temperatura de 20 °C e umidade relativa de 60%.

A permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono foi calculada usando a Equação 6.

$$OP = \frac{q \cdot X}{A \cdot \Delta P} ; CO_2P = \frac{q \cdot X}{A \cdot \Delta P} \quad ; \quad q = a \times 0.01 \times V \times 24 \quad \text{Equação 6}$$

onde:

$OP$  e  $CO_2P$  = é o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono respectivamente

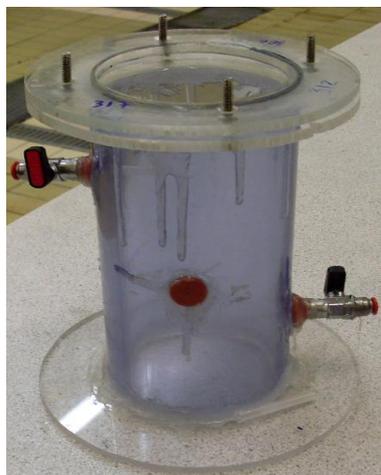
$a$  = é o slop linear da correlação entre a concentração de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (%) com o tempo

$V$  = é o volume do recipiente (1900 cm<sup>3</sup>)

$X$  = é a espessura do filme

$A$  = é a área de exposição do filme (0.03079 m<sup>2</sup>)

$\Delta P$  = é a diferença de pressão parcial (101 kPa)



**Figura 6** – Recipiente usado para determinar as propriedades de barreira dos filmes



**Figura 7** – Equipamento usado para medir a composição dos gases  $O_2$  e  $CO_2$ , analisador de gases (Checkmate, 9900, PBI Dansensor)

#### 4.5.4 Conteúdo de Umidade

Os filmes foram cortados em pedaços de aproximadamente 2,5 x 2,5 cm e pesados. Estes foram levados a uma estufa com temperatura de 105 °C por 24 h e em seguida pesados novamente e calculado o conteúdo de umidade de acordo com a Equação 7.

$$\%MC = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde:  $W_i$  = é o peso do filme antes do forno  
 $W_f$  = é o peso do filme depois do forno

### 4.6 Análise das Propriedades Mecânicas

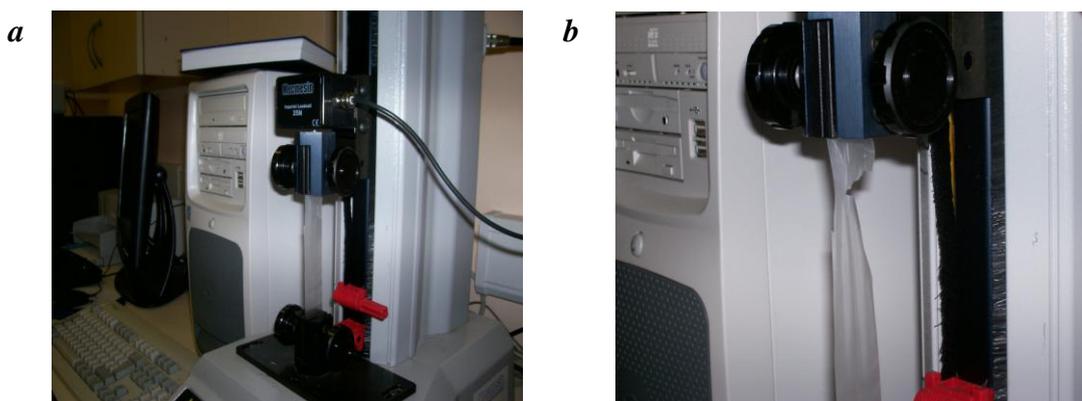
#### 4.6.1 Espessura dos Filmes

As espessuras dos filmes foram medidas, randomicamente, com um micrômetro (Model No. CD-8" C, Mitutoyo Manufacturing Co., Ltd., (U.K.), England) com precisão de 0,0001 mm.

#### 4.6.2 Elasticidade e Alongamento

A elasticidade e o alongamento dos filmes foram determinados usando o equipamento *Imperial 2500*, (Mecmesin Ltda., Slinfold, West Sussex, England) com uma cela

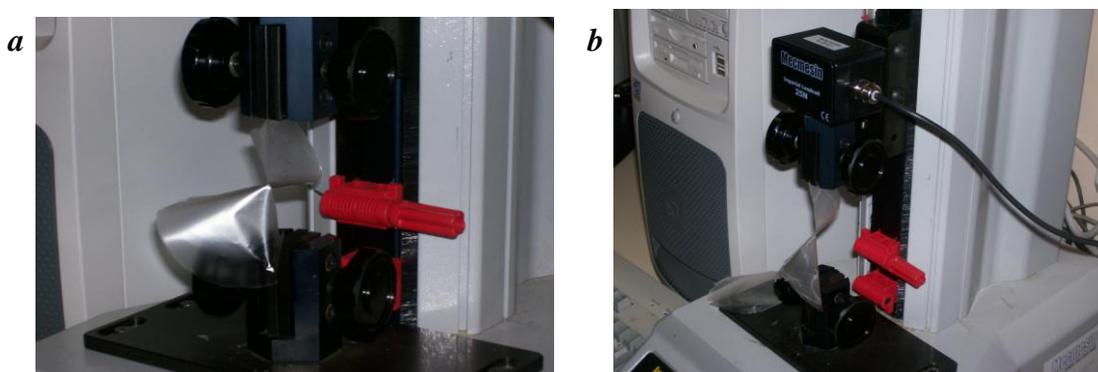
de carga de 25 newton. Os filmes foram cortados em tiras de (100 mm x 25,4 mm) e fixadas suas extremidades nas duas braçadeiras do equipamento como mostra a Figura 8a. O teste envolve duas braçadeiras que se movem separadamente a uma velocidade de 50 mm/min até o rompimento do filme (Figura 8b). Todo equipamento foi monitorado de forma computadorizada pelo programa *Emperor*.



**Figura 8** – Equipamento Imperial 2500 para teste mecânico de elasticidade e alongamento

#### 4.6.3 Força de Ruptura

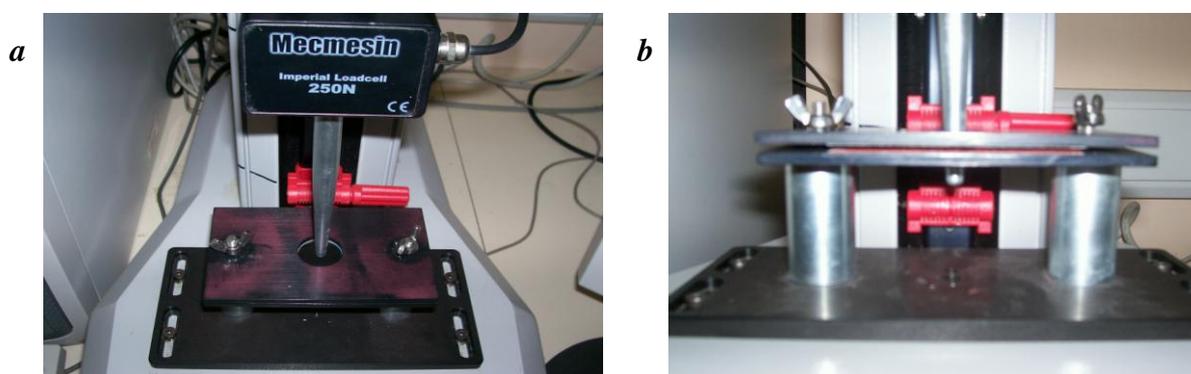
A força de ruptura dos filmes foi determinada usando o mesmo equipamento *Imperial 2500* como no teste anterior. O filme foi fixado nas braçadeiras do equipamento (Figura 9a) que se moveram separadamente a uma velocidade de 50 mm/min até rasgar 10 mm do filme (Figura 9b), em seguida é calculada a força necessária para rasgar o filme. O teste foi repetido no mesmo filme por quatro vezes em três filmes diferentes.



**Figura 9** – Equipamento Imperial 2500 para teste mecânico de força de ruptura

#### 4.6.4 Força de Perfuração

O Sistema *Imperial 2500* também foi usado para obter os dados relativos à força de perfuração dos filmes. O filme foi colocado entre duas placas com um espaço vazio no centro de cada placa para exposição do filme. O funcionamento do sistema envolveu a utilização de um ponto de aço que se movia em direção ao filme a uma velocidade de 150 mm/min (Figura 10a). Ao penetrar no filme (Figura 10b) o ponto de aço voltou a sua posição original e foi então calculada a força exigida para perfuração do filme. O teste foi repetido três vezes em cada filme.



**Figura 10** – Equipamento Imperial 2500 para teste mecânico de força de perfuração

#### 4.7 Desenho Experimental Para Analisar a Influência da Temperatura (T) e Umidade Relativa (UR) nas Propriedades de Barreira dos Filmes Biodegradáveis

Para observar a influência da temperatura e umidade relativa nas propriedades de barreira dos filmes biodegradáveis foi montado um desenho experimental com duas variáveis, temperatura e umidade relativa em três níveis (Tabela 8). Filmes de formulação (0,5:1,0) de galactomanana e glicerol, respectivamente, foram utilizados para o experimento. A Tabela 9 mostra o planejamento fatorial fracionado ( $3^2$ ) com os valores reais e codificados. Soluções saturadas de nitrato de magnésio, cloreto de sódio e sulfato de potássio foram utilizadas para fornecer as umidades relativas necessárias. Todos os testes foram feitos em triplicata.

**Tabela 8** – Fatorial para análise das propriedades de barreira em função da temperatura e umidade relativa

Variáveis	-1	0	+1
Temperatura (°C)	15	25	35
Umidade Relativa (%)	50	75	95

**Tabela 9** – Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados) em função da temperatura e umidade relativa

Tratamentos	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)
1	15 (-1)	50 (-1)
2	15 (-1)	75 (0)
3	15 (-1)	95 (1)
4	25 (0)	50 (-1)
5	25 (0)	75 (0)
6	25 (0)	95 (1)
7	35 (1)	50 (-1)
8	35 (1)	75 (0)
9	35 (1)	95 (1)

#### 4.8 Análise do Desempenho dos Filmes de Galactomanana e Glicerol no Prolongamento do Tempo de Prateleira de Maçãs Processadas

Inicialmente as maçãs foram fatiadas, seguindo o protocolo de manipulação de frutos semi-processados, acondicionadas em bandejas recobertas por filmes formulados com GalGli (0,4:1,0) e um grupo controle sem a cobertura dos filmes, mantidos durante um período de 48 horas a uma temperatura de 15 °C e 50% de umidade relativa para em seguida serem avaliadas quanto a perda de massa, pH e mudança de cor (Figura 11).



**Figura 11** – Bandejas com maçãs fatiadas e recobertas com filme de galactomanana e glicerol

#### 4.8.1 Determinação da Taxa Respiratória

A determinação da taxa respiratória consiste na avaliação do consumo de oxigênio (O<sub>2</sub>) ou produção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A metodologia de sistema fechado foi usada para medir a taxa respiratória dos frutos (FONSECA; OLIVEIRA; BRECHT, 2002; LENCKI; ZHU; CHU, 2004; IQBAL *et al.*, 2005a, 2005b). As taxas de consumo de O<sub>2</sub> (RO<sub>2</sub>, mL/kg/h) e de produção de CO<sub>2</sub> (RCO<sub>2</sub>, mL/kg/h) foram calculadas considerando um balanço mássico simples e ajustando as Equações (8) e (9), aos dados.

$$RO_2 = \frac{(y_{O_2}^i - y_{O_2}^f) \times V_l}{100 \times M \times (t_f - t_i)} \quad \text{Equação 8}$$

$$RCO_2 = \frac{(y_{CO_2}^f - y_{CO_2}^i) \times V_l}{100 \times M \times (t_f - t_i)} \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $y_{O_2}^i, y_{CO_2}^i, y_{O_2}^f, y_{CO_2}^f, y_{O_2}^i$ , são respectivamente, as frações volumétricas de O<sub>2</sub> (%) e CO<sub>2</sub> (%) na atmosfera no tempo inicial  $t_i$  (h), e no tempo final  $t_f$  (h).  $M$  é a massa da amostra (kg) e  $V_l$  o volume livre dentro da embalagem (m<sup>3</sup>). O volume livre ( $V_l$ ) dentro da embalagem foi calculado usando a Equação (10).

$$V_l = V - \frac{M}{\rho} \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $V$  é o volume da embalagem,  $M$  a massa da amostra de maçã e  $\rho$  a densidade do produto com um valor de 810 kg/m<sup>3</sup>. A composição gasosa (fração volumétrica de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, %) no espaço livre das embalagens foi monitorada ao longo do tempo, com um analisador de gases (Checkmate, 9900, PBI Dansensor, Dinamarca) (Figura 6) através de um septo localizado na lateral das embalagens.

#### 4.8.2 Determinação da Perda de Massa

A perda de massa foi calculada pesando 150 g de cubos de maçãs por triplicata, medidas antes e após o armazenamento. A perda de massa foi expressa em percentagem da massa fresca inicial.

### 4.8.3 Medidas de pH

O pH foi medido no suco da maçã antes e após o armazenamento usando um medidor de pH (Modelo 3310, Jenway Ltd., Essex, Reino Unido) equipado com eletrodo (Blueline 17 pH, Schott AG., Mainz, Alemanha).

### 4.8.4 Mudança de Cor

A cor é um dos mais importantes atributos na aparência dos alimentos, uma vez que influencia a aceitação dos consumidores. O modelo LAB é um padrão internacional para medição da cor. O LAB cor é constituído por um componente de luminância,  $L$  (de azul para amarelo). A variação total de cor ( $\Delta E$ , Equação 11) e o parâmetro  $x$  são calculados a partir do  $L$ , e valores de  $a$  e  $b$  (MASKAN, 2001). O índice de escurecimento ( $BI$ , Equação 12) é calculado a partir de  $x$  (Equação 13). Cores coordenadas variam entre  $L = 0$  (preto) para  $L = 100$  (branco),  $-a$  (verde) para  $+a$  (vermelho) e  $-b$  (azul) para  $+b$  (amarelo). A cor da superfície da maçã foi medida diretamente com um colorímetro Minolta (modelo CR-400, Minolta, Tóquio, Japão).

$$\Delta E = \sqrt{(L_0 - L)^2 + (a_0 - a)^2 + (b_0 - b)^2} \quad \text{Equação 11}$$

$$BI = \frac{100(x - 0,31)}{0,17} \quad \text{Equação 12}$$

$$x = \frac{a + 1,75L}{(5,645L + a - 3,012b)} \quad \text{Equação 13}$$

## 4.9 Análise Estatística

Uma vez executado todos os experimentos, e realizado o planejamento experimental, as análises estatísticas foram feitas utilizando análise de variância (ANOVA), teste de Tukey ( $p < 0,05$ ), regressão linear, gráfico de Pareto e superfície de resposta (Statistica, Statsoft).

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades Físico-Químicas e de Barreira

#### 5.1.1 Efeito da Temperatura e Tempo de Secagem na Permeabilidade ao Vapor de Água dos Filmes

A Tabela 10 e a Figura 12 mostram que os valores de permeabilidade ao vapor de água mudam com mudanças na temperatura e tempo de secagem dos filmes. Quando há um aumento na temperatura e no tempo de secagem ocorre também um aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes em estudo. Estas diferenças mostram-se estatisticamente significativas quando a temperatura é aumentada de 40 °C para 80 °C e o tempo de secagem de 12 h para 24 h.

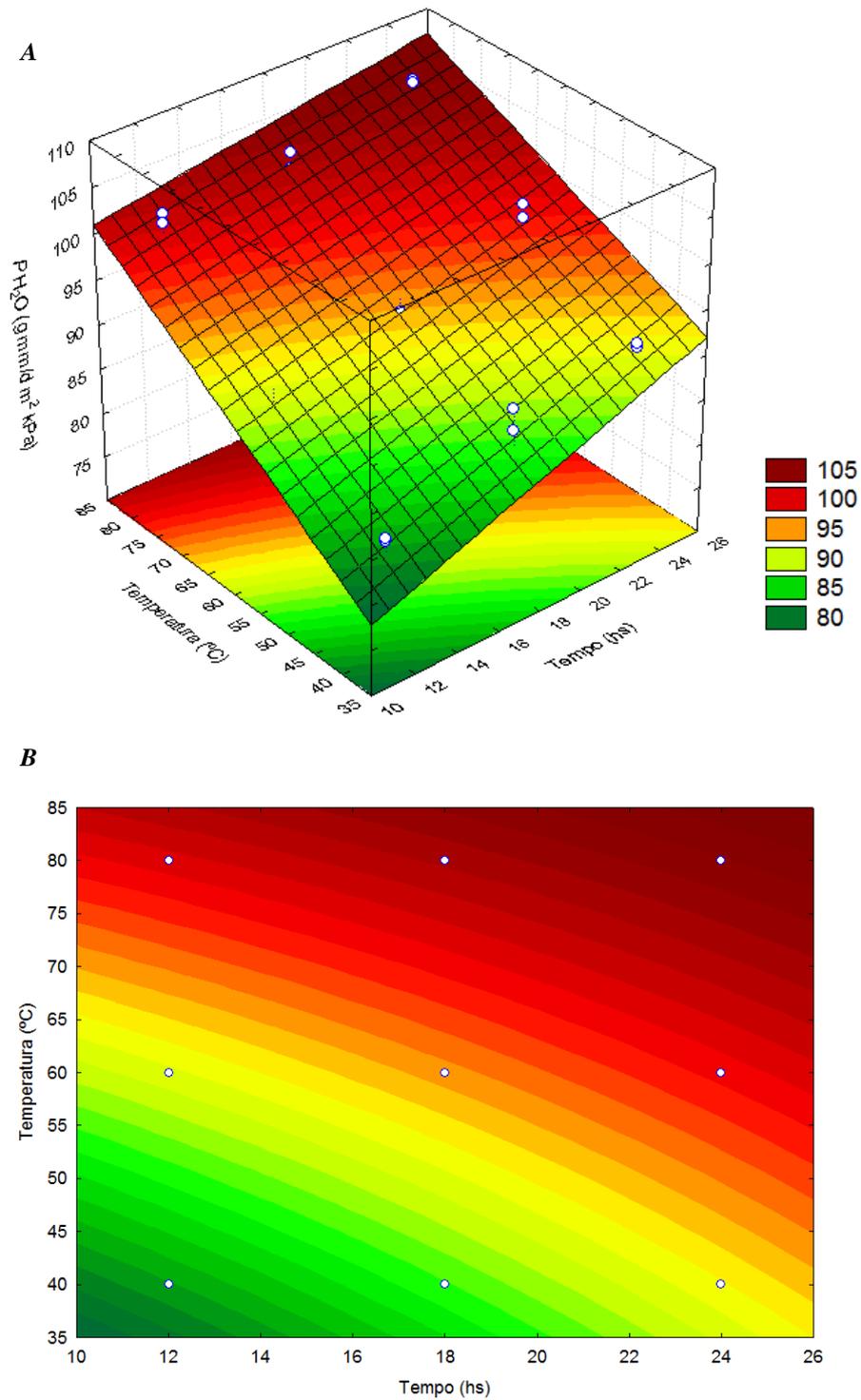
**Tabela 10** – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de galactomanana em função da temperatura e tempo de secagem.

Condições	Tempo (h)	Temperatura (°C)	$P_{H_2O}$ (g mm / d m <sup>2</sup> kPa)
1	12	40	82,7 ± 0,2 <sup>f</sup>
2	12	60	87,6 ± 0,1 <sup>a</sup>
3	12	80	101,6 ± 0,6 <sup>bc</sup>
4	18	40	89,3 ± 1,8 <sup>ad</sup>
5	18	60	92,6 ± 0,7 <sup>d</sup>
6	18	80	102,3 ± 1,3 <sup>b</sup>
7	24	40	91,2 ± 0,3 <sup>d</sup>
8	24	60	98,3 ± 1,1 <sup>c</sup>
9	24	80	105,4 ± 0,2 <sup>e</sup>

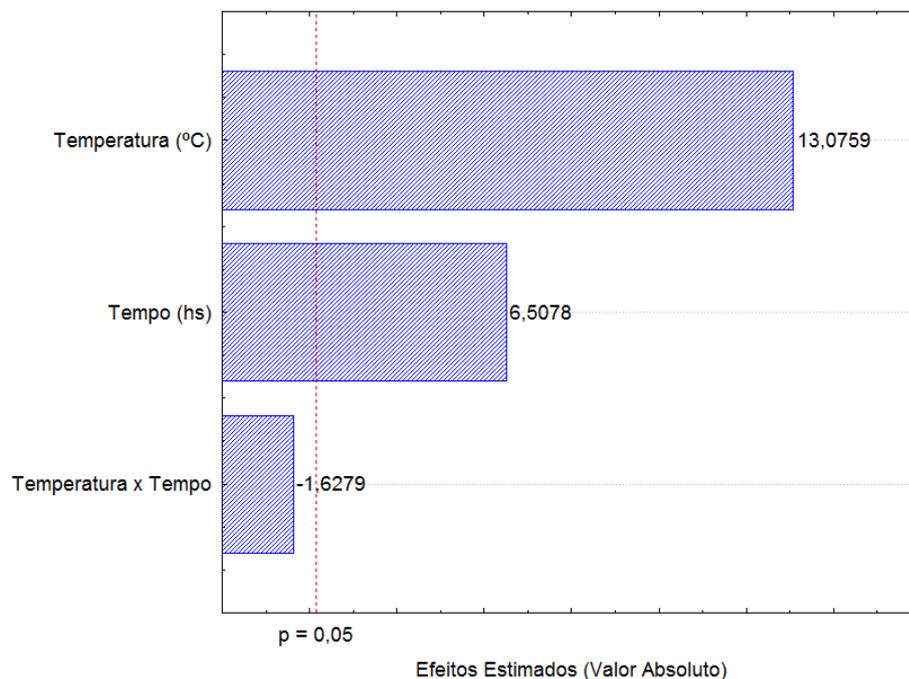
\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ )

A Figura 12 mostra que os valores de permeabilidade ao vapor de água foram maiores quanto maiores foram o tempo e a temperatura.

Na Figura 13 (Gráfico de Pareto) pode-se visualizar a ordem de significância das variáveis do planejamento experimental sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes obtidos, em que observamos que a temperatura é a variável mais influente e não houve interação estatisticamente significativa.



**Figura 12** – Superfície de resposta (**A**) e curva de contorno (**B**) para permeabilidade ao vapor de água em função da temperatura e tempo de secagem dos filmes de galactomanana



**Figura 13** – Gráfico de Pareto para permeabilidade ao vapor de água para filmes a base de galactomanana e glicerol

A umidade é considerada como um fator importante na conservação de alimentos, principalmente naqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água. A principal função da embalagem é evitar, ou pelo menos diminuir, a transferência de umidade entre o alimento e o meio externo, ou entre dois componentes de um alimento heterogêneo (MALI *et al.*, 2004). Dessa forma, a permeabilidade ao vapor de água é a propriedade mais exaustivamente estudada dos filmes biodegradáveis. Assim, faz-se necessária a otimização de todas as condições necessárias para que os filmes produzidos possam garantir as melhores propriedades para sua utilização como embalagens de frutos.

Os filmes de galactomanana e glicerol se formam quando a solução filmogênica é aplicada num suporte e o solvente é evaporado por meio de secagem. As moléculas de galactomananas se dispersam na solução e durante a secagem, se rearranjam formando uma matriz polimérica (SANTOS, 2007).

Durante o processo de secagem ocorre a transferência da água das soluções filmogênicas por difusão molecular. Segundo Kester e Fennema (1986), esse processo pode ser devido ao movimento do solvente para a superfície da estrutura do filme e sua adsorção dentro da matriz polimérica, mediante difusão através dos poros formados pelo movimento da cadeia polimérica do filme, ou na própria elaboração e pela evaporação a partir da superfície dos filmes e sua conseqüente dispersão no ar.

Geralmente, um filme preparado à base de amido, a água é utilizada como solvente na elaboração das soluções filmogênicas e, após seu processo de secagem, a quantidade de água nos filmes gerados é menor que no amido puro, sugerindo que os plastificantes ligam-se fortemente ao amido, o que desloca a água quando as amostras estão em ambiente de baixa umidade (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Esse fato pode ser relativo, pois Kester e Fennema (1986) afirmaram que o grau de coesão das ligações durante a formação dos filmes depende das propriedades estruturais poliméricas, da formulação, da temperatura, do efeito do solvente e do efeito plastificante.

Geralmente, a transmissão de vapor de água em um filme hidrófilo depende da difusividade e solubilidade de moléculas de água na matriz (GONTARD; GUILBERT, 1996).

O aumento da temperatura e do tempo de secagem dos filmes provoca uma maior evaporação das moléculas de água e dessa forma, promove um aumento na difusão do vapor de água pelas malhas poliméricas dos filmes. A mesma tendência foi verificada por El-Aouar e Mu (2003) por Azoubel e colaboradores, (2008) e por Prates e Ascheri, (2010). Dessa forma, as elevações da temperatura e aumento do tempo em que os filmes ficam secando provoca o aumento da difusividade efetiva, já que essa representa a velocidade com que a água se difunde do interior do material até a sua superfície (OLIVEIRA, OLIVEIRA; PARK, 2006).

Com base nos resultados obtidos, e tendo como critério o menor valor de permeabilidade ao vapor de água, foi escolhida a temperatura de 40 °C e o tempo de 12 h como condição de secagem para continuar com a caracterização dos filmes de galactomanana. Para escolha da temperatura considerou-se também que dos testes preliminares 40 °C foi a menor temperatura que após 12 h os filmes estavam formados.

### **5.1.2 Absorção de Umidade**

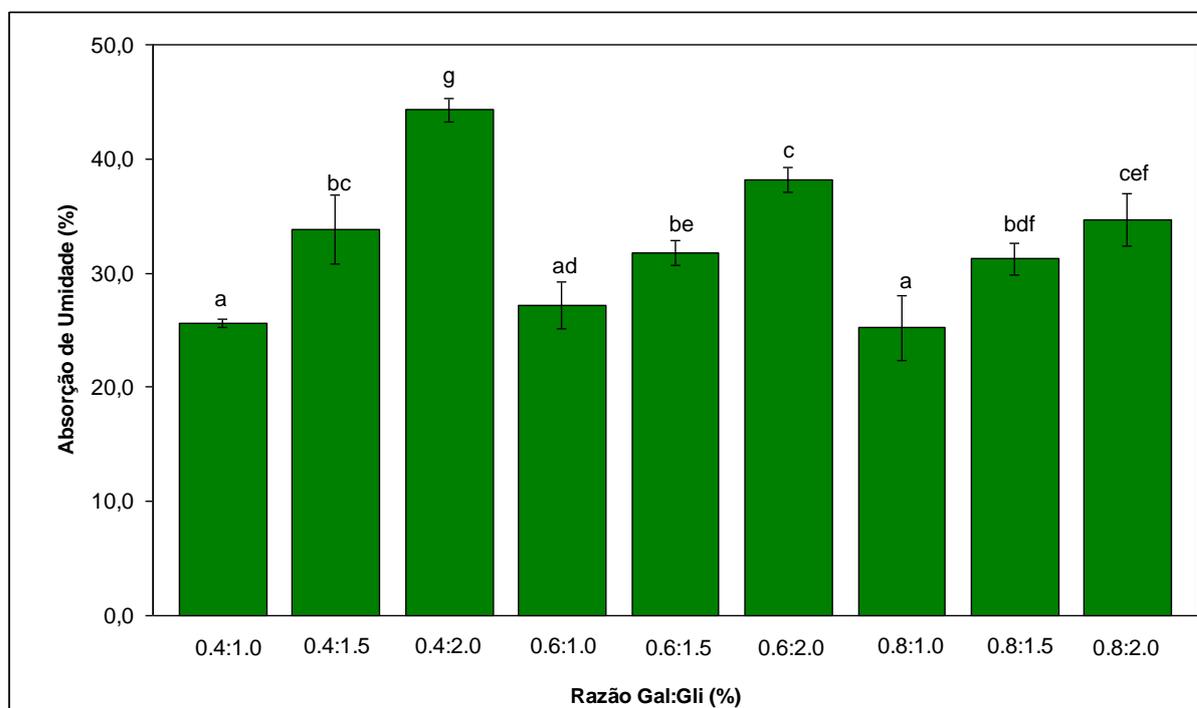
A Tabela 11 e a Figura 14 mostram que os valores de absorção de umidade mudam com o uso de diferentes concentrações de glicerol nos filmes de galactomanana. Quando há um aumento na concentração de glicerol ocorre também um aumento na absorção de umidade do filme em estudo. Estas diferenças mostram-se estatisticamente significativas quando a concentração de plastificante (glicerol) foi aumentada de 1% para 2%.

**Tabela 11** – Absorção de umidade dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de Galactomanana e Glicerol.

Formulação	Galactomanana (%)	Glicerol (%)	Absorção de umidade (%)
1	0,4	1,0	25,6 ± 0,3
2	0,4	1,5	33,8 ± 3,0
3	0,4	2,0	44,3 ± 1,0
4	0,6	1,0	27,2 ± 2,1
5	0,6	1,5	31,8 ± 1,0
6	0,6	2,0	38,2 ± 1,1
7	0,8	1,0	25,2 ± 2,8
8	0,8	1,5	31,2 ± 1,4
9	0,8	2,0	34,7 ± 2,3

O efeito positivo do glicerol na absorção de umidade nos filmes de galactomanana é facilmente explicado pelo caráter higroscópico deste plastificante.

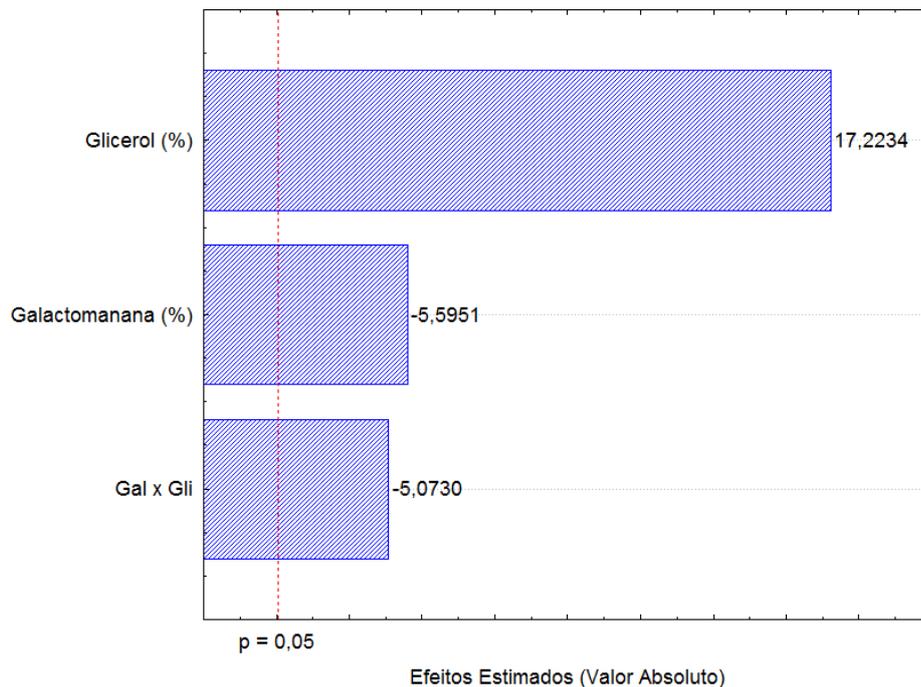
Observa-se na Figura 14 o efeito combinado da concentração de galactomanana e da concentração de glicerol, ambas significativas ( $p < 0,05$ ), sobre a absorção de umidade dos filmes.



\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ )

**Figura 14** – Absorção de umidade para diferentes filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol (95% de intervalo de confiança)

Nos filmes com a concentração de glicerol 2% quando a concentração de galactomanana é aumentada, o que se observa é um decréscimo na absorção de umidade, possivelmente devido à diminuição dos espaços livres entre as malhas poliméricas do filme com o aumento da concentração deste polissacarídeo diminuindo, dessa forma, a interação com a água. A Figura 15 mostra a ordem de significância das variáveis do planejamento experimental sobre a absorção de umidade dos filmes obtidos em relação às variáveis e sua interação.



**Figura 15** – Gráfico de Pareto para absorção de umidade de filmes a base de galactomanana e glicerol

Os resultados da significância entre as variáveis (Gráfico de Pareto) indicaram que todas as variáveis foram significativas, e que, dentre os parâmetros analisados e para os níveis estudados, a variável mais significativa foi a concentração de glicerol (efeito positivo), seguido da concentração de galactomanana e a interação GalGli ambos com efeito negativo sobre a absorção de umidade a um nível de significância de 5%.

A finalidade dos revestimentos e filmes biodegradáveis é que eles sejam capazes de inibir ou reduzir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, aromas, dentre outros, ao promoverem barreiras semipermeáveis. Dessa forma, análises de absorção de umidade por parte dos filmes são realizadas como uma das técnicas de caracterização. Neste trabalho esta técnica foi utilizada para avaliar o comportamento da absorção da umidade

variando-se a concentração de glicerol e galactomanana com o objetivo de formular um modelo ideal para aplicação no aumento do tempo de prateleira de frutos.

### 5.1.3 Conteúdo de Umidade

A Tabela 12 e a Figura 16 apresentam os resultados do conteúdo de umidade dos filmes obtidos de todos os tratamentos do planejamento experimental.

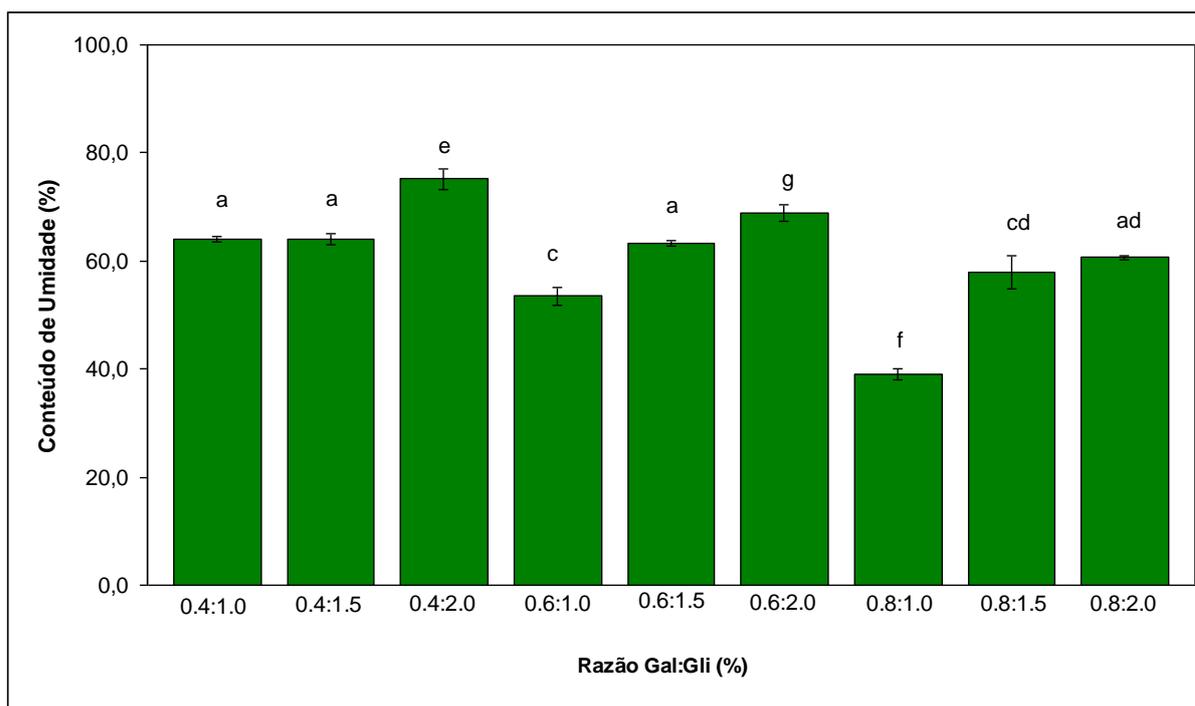
**Tabela 12** – Conteúdo de umidade dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de Galactomanana e Glicerol.

Formulação	Galactomanana (%)	Glicerol (%)	Conteúdo de umidade (%)
1	0,4	1,0	64,1 ± 0,6
2	0,4	1,5	64,1 ± 1,1
3	0,4	2,0	75,1 ± 1,9
4	0,6	1,0	53,5 ± 1,7
5	0,6	1,5	63,2 ± 0,6
6	0,6	2,0	68,9 ± 1,5
7	0,8	1,0	39,0 ± 1,1
8	0,8	1,5	57,9 ± 3,1
9	0,8	2,0	60,6 ± 0,5

Os filmes obtidos nas diversas formulações apresentaram umidade entre 39,0% e 75,1%, correspondendo às formulações 7 e 3, respectivamente (Tabela 12).

Como era esperado, o aumento da concentração de glicerol proporcionou um maior conteúdo de umidade nos filmes. O conteúdo de umidade dos filmes variou sensivelmente com a concentração de glicerol e galactomanana, ambos os fatores foram altamente significativos.

A Figura 16 mostra que a umidade nos filmes é máximo quando aumenta-se a concentração de glicerol e diminui a concentração de galactomanana. O menor valor de umidade foi observado quando a relação de GalGli foi de (0,8:1,0) e máximo em (0,4:2,0), dessa forma retendo mais água na matriz dos filmes.



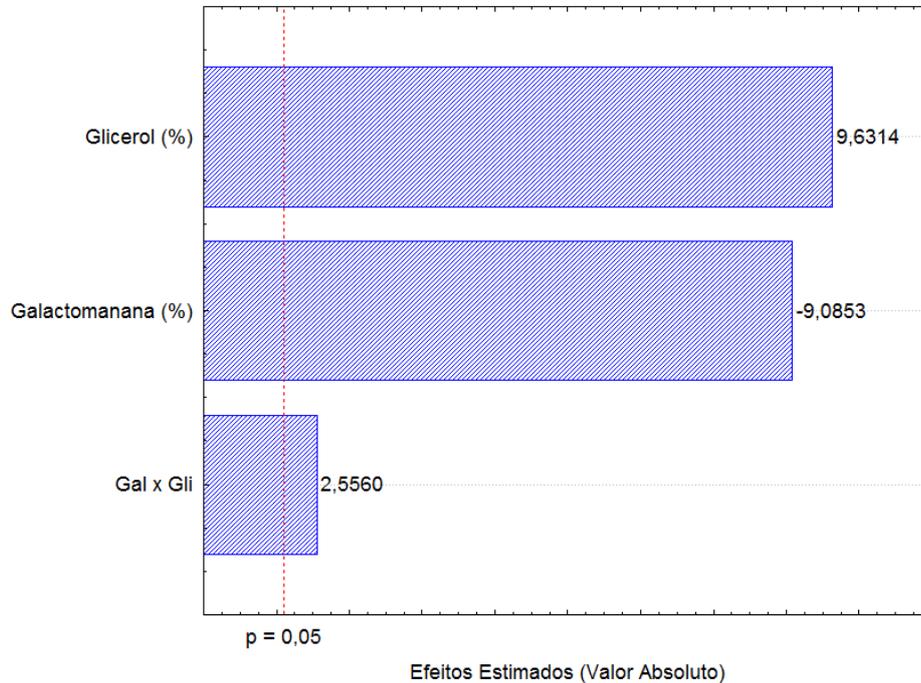
\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ )

**Figura 16** – Conteúdo de umidade para diferentes filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol (95% de intervalo de confiança)

O Gráfico de Pareto (Figura 17) mostra que o efeito da concentração de glicerol e galactomanana e a interação de GalGli têm um efeito altamente significativo no conteúdo de umidade dos filmes. O glicerol e a interação dos fatores apresentam influência positiva nos filmes, enquanto a galactomanana apresenta influência negativa. Resultados semelhantes foram encontrados por Mahmoud e Savello (1992) que estudaram a variação do conteúdo de umidade em filmes de  $\beta$ -lactoglobulina com diferentes concentrações de glicerol. Por outro lado, Osés e colaboradores (2008) observaram que para a mesma concentração de plastificante, a formulação de filmes de proteína isolada de soro do leite com glicerol apresentou conteúdo de umidade significativamente mais alto quando comparado com filmes que tinham sorbitol como plastificante. Este fenômeno provavelmente está relacionado ao maior caráter higroscópico do glicerol que tem uma maior afinidade por água.

O conteúdo de água nos filmes é afetado pela concentração do plastificante adicionado. Esse fenômeno está baseado no enfraquecimento de ligações de hidrogênio e a interação entre as cadeias poliméricas provocadas pela adição de glicerol. Como consequência, há um aumento nos espaços livre entre as cadeias do polímero (MATVEEV; GRINBERG; TOLSTOGUZOV, 2000).

A redução das interações intermoleculares, proporcionadas pelo glicerol, entre as cadeias de galactomanana produz interfaces ativas que aumentam a retenção de água entre as matrizes internas de suas moléculas (SANTOS, 2007).

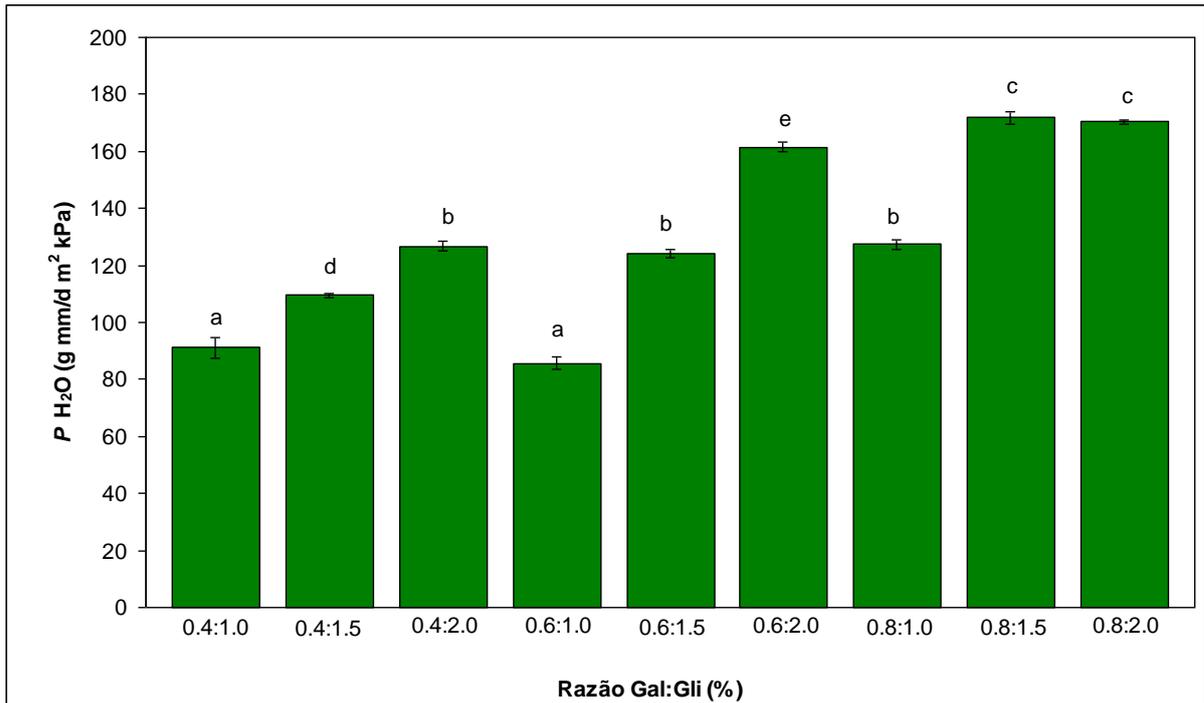


**Figura 17** – Gráfico de Pareto para unidade de filmes a base de galactomanana e glicerol

Monterrey e Sobral (1999), estudando as propriedades de filmes a base de proteínas miofibrilares de Tilápia do Nilo encontraram valores de umidade entre 20 e 52% e Park e Zhao (2004), trabalhando com filmes de quitosana obtiveram valores de umidade entre 14 e 21%. Petersson e Stading (2005), obtiveram valores mais baixos de umidade, entre 11 e 15%, avaliando filmes de amido combinados com monoglicérides.

#### 5.1.4 Permeabilidade ao Vapor de Água

A Figura 18 mostra que os valores de permeabilidade ao vapor de água foram bastante afetados pela concentração de glicerol e galactomanana.



\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ )

**Figura 18** – Permeabilidade ao vapor de água para diferentes filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol (95% de intervalo de confiança)

Foi encontrado que quando há um aumento da concentração de glicerol ocorre também um aumento na permeabilidade ao vapor de água do filme em estudo, exceto nos filmes em que a concentração de galactomanana foi de 0,8% e variou-se a concentração de glicerol de 1,5% a 2,0%. Estas diferenças mostraram-se estatisticamente significativas quando o aumento da concentração do plastificante (glicerol) foi de 1,0% para 2,0% nos filmes cuja concentração de galactomanana foi de 0,4% e 0,6%.

A proteção do alimento contra alterações provocadas pelo meio ambiente desde a sua obtenção até chegar ao consumidor é uma das preocupações mais importantes nos dias de hoje. A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade da estocagem (GONTARD *et al.*, 1994; CHEN, 1995). A cinética enzimática ou reações químicas nos alimentos, propriedades de textura e estabilidade microbiana e física em produtos alimentícios são fortemente influenciadas pelo conteúdo de umidade e podem mudar drasticamente as características do alimento durante o processamento e estocagem (GONTARD *et al.*, 1994).

A umidade é considerada como um fator importante na conservação de alimentos, principalmente naqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água.

A embalagem deve ter como principal função evitar ou pelo menos diminuir a transferência de umidade entre o alimento e o meio externo, ou entre dois componentes de um alimento heterogêneo (MALI *et al.*, 2004). Dessa forma, a permeabilidade ao vapor de água é a propriedade mais exaustivamente estudada dos filmes biodegradáveis.

Gontard e colaboradores, (1993) estudando as propriedades de filmes de glúten de trigo e Mali e colaboradores, (2006) estudando filmes à base de amido observaram que a taxa de permeabilidade ao vapor de água aumentou com o aumento do conteúdo de glicerol e explicaram que o efeito do glicerol pode ser atribuído às propriedades hidrofílicas desta molécula, as quais favorecem a adsorção de moléculas de água. O glicerol, através da sua ação como plastificante, consegue modificar a rede polimérica criando regiões móveis com grandes espaços intercadeias, estabelecendo ligações de hidrogênio e fornecendo locais mais ativos pela exposição dos grupos hidrofílicos (hidroxila), nos quais as moléculas de água poderiam ser adsorvidas. E segundo Godbillot e colaboradores, (2006) a adsorção ao vapor de água é proporcional ao número de locais hidrofílicos (grupos hidroxilas) no plastificante.

O aumento na permeabilidade ao vapor de água em filmes biodegradáveis relacionado com o aumento da concentração de plastificante tem sido descrito na literatura para: filmes de amido (RYU *et al.*, 2002; PETERSON; STADING, 2005; MALI *et al.*, 2006), filmes de pululanas (DIAB *et al.*, 2001) e filmes de glúten do trigo (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; CHERIAN *et al.*, 1995).

Quando a concentração de galactomanana é aumentada observa-se também um aumento da permeabilidade ao vapor de água nos filmes em estudo. Estas mudanças mostraram-se estatisticamente significativas quando o aumento na concentração de galactomanana foi de 0,4% para 0,8% (Figura 19).

Geralmente, a transmissão de vapor de água em um filme hidrófilo depende da difusividade de moléculas de água na matriz polimérica (GONTARD; GUILBERT, 1996).

Assim como o glicerol a molécula de galactomanana é bastante hidrofílica, o que favorece a migração de moléculas de água pela rede polimérica do filme.

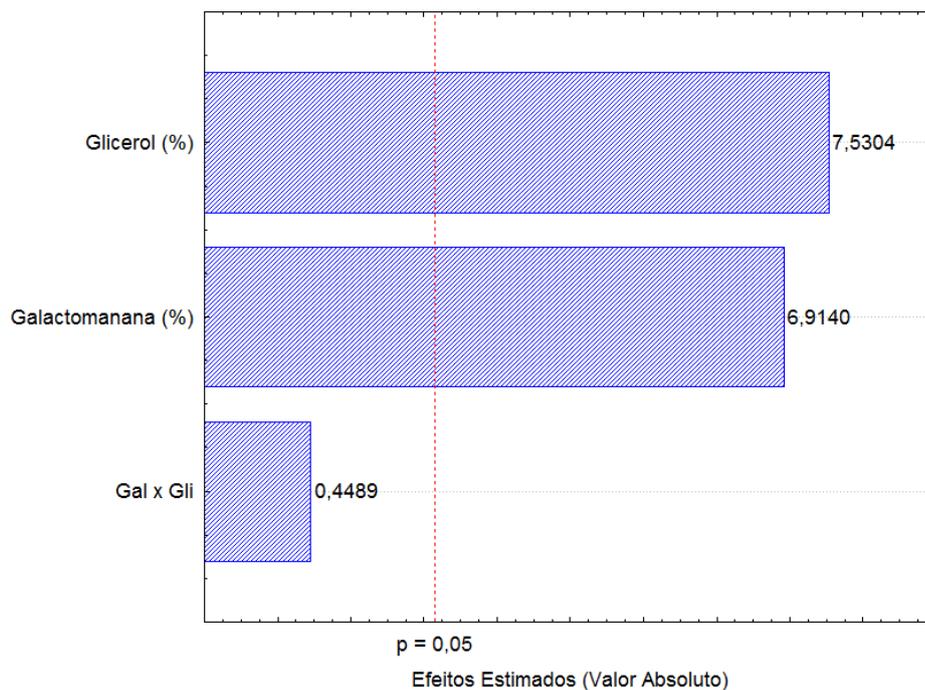
Segundo Azeredo (2003), espera-se uma mínima propriedade de barreira contra umidade nos filmes de polissacarídeos, devido a sua natureza hidrofílica. Contudo, alguns podem retardar a perda de umidade de alguns alimentos, quando aplicados na forma de gel, que age como agente sacrificante, ou seja, a umidade do gel evapora antes da desidratação do alimento revestido.

Petersson e Stading (2005) estudando as propriedades de filmes de amido concluíram que a propriedade de permeabilidade é altamente dependente da umidade, tanto do

filme quanto da atmosfera e a permeabilidade aumenta com o aumento do conteúdo de umidade dos filmes. Esse comportamento foi observado nos filmes obtidos pelas formulações de galactomanana e glicerol [(0,6:2,0), (0,8:1,5) e (0,8:2,0)] que apresentaram a maior taxa de permeabilidade ao vapor de água e também o maior conteúdo de umidade.

Yilmaz e colaboradores, (2004) afirmam que a permeabilidade de filmes preparados usando biopolímeros como o amido é muito influenciada pela presença de água e de plastificantes

Avaliando-se os efeitos das variáveis estudadas, verificou-se que as concentrações de galactomanana e glicerol foram significativas ao nível de 95% de significância. Observou-se que as variáveis apresentaram um elevado efeito positivo sobre a permeabilidade ao vapor de água, ou seja, com o aumento das concentrações das variáveis, consequentemente houve um aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes avaliados, no entanto, a interação entre as variáveis não apresentou influência estatisticamente significativa (Figura 19).



**Figura 19** – Gráfico de Pareto para permeabilidade ao vapor de água de filmes a base de galactomanana e glicerol

A partir dos coeficientes de regressão obtidos pela análise estatística dos dados de permeabilidade ao vapor de água (Tabela 13), obteve-se um modelo de 1º ordem ( $R^2 = 0,99$ ) que está apresentado na Equação 12.

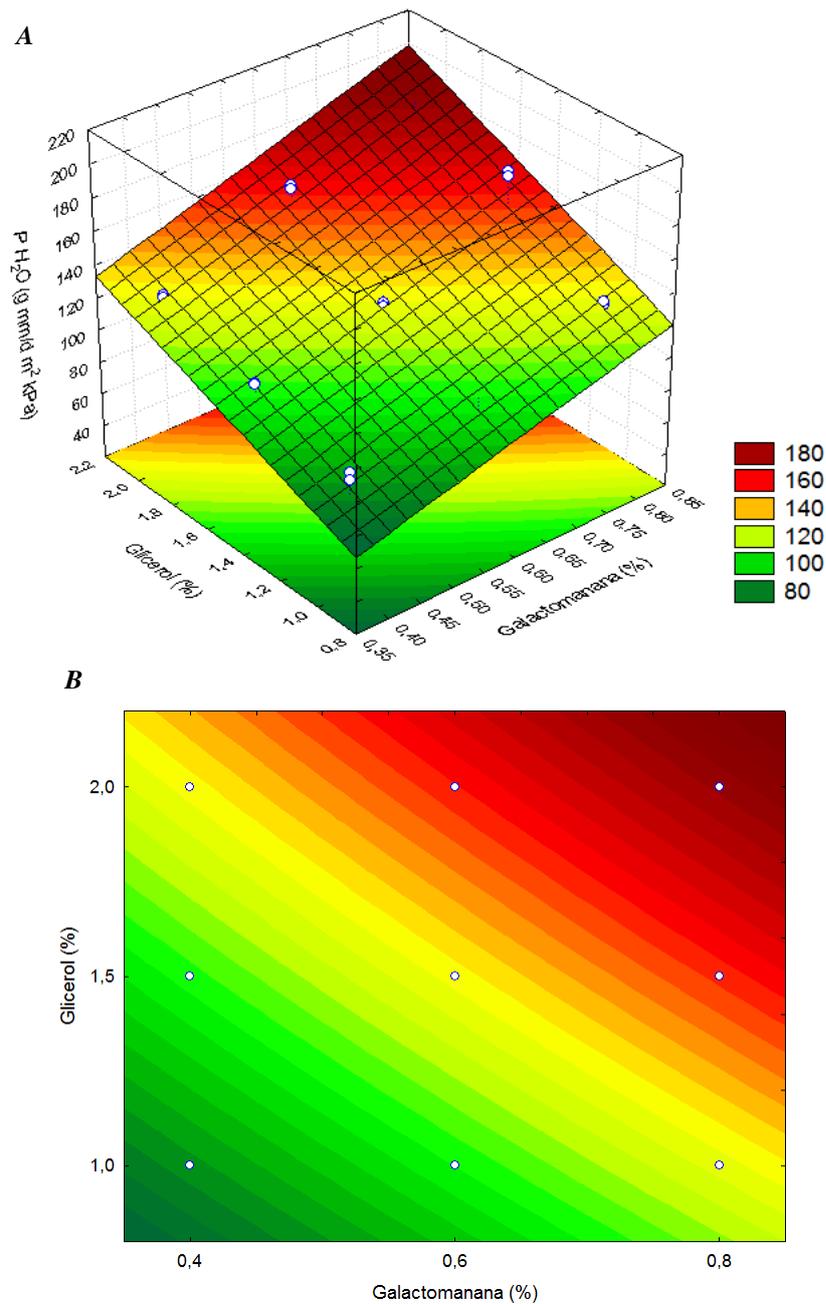
**Tabela 13** – Conteúdo de umidade dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de Galactomanana e Glicerol.

<b>Formulação</b>	<b>Galactomanana (%)</b>	<b>Glicerol (%)</b>	<b>Permeabilidade ao vapor de água (g mm/d m<sup>2</sup> kPa)</b>
1	0,4	1,0	91,26 ± 3,60
2	0,4	1,5	109,57 ± 0,75
3	0,4	2,0	126,77 ± 1,52
4	0,6	1,0	85,58 ± 2,24
5	0,6	1,5	124,06 ± 1,47
6	0,6	2,0	161,49 ± 1,67
7	0,8	1,0	127,31 ± 1,83
8	0,8	1,5	171,76 ± 2,10
9	0,8	2,0	170,35 ± 0,66

$$P_{H_2O} = -1,4302 + 89,9859[\text{Gal}] + 40,2093[\text{Gli}] + 18,7990[\text{Gal}][\text{Gli}]$$

**Equação 12**

Dessa forma, então, construiu-se a superfície de resposta e a curva de contorno, permitindo a visualização do comportamento da permeabilidade ao vapor de água em função da concentração de polissacarídeo e concentração de plastificante (Figura 20).



**Figura 20** – Superfície de resposta (**A**) e curva de contorno (**B**) para permeabilidade ao vapor de água em função da concentração de galactomanana (%) e glicerol (%)

Na Figura 20 estão apresentados os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Nota-se uma linearidade dos valores. Esse comportamento linear indica que a permeação ocorreu em regime permanente, isto é, a quantidade de moléculas de água adsorvida de um lado do filme, foi desorvida do lado oposto. Todas as regressões lineares apresentaram ótimos coeficientes de correlação ( $R^2 > 0,99$ ).

A superfície de resposta e a curva de contorno mostram que os menores valores de permeabilidade ao vapor de água são obtidos com os níveis mínimos das concentrações de polissacarídeo e glicerol.

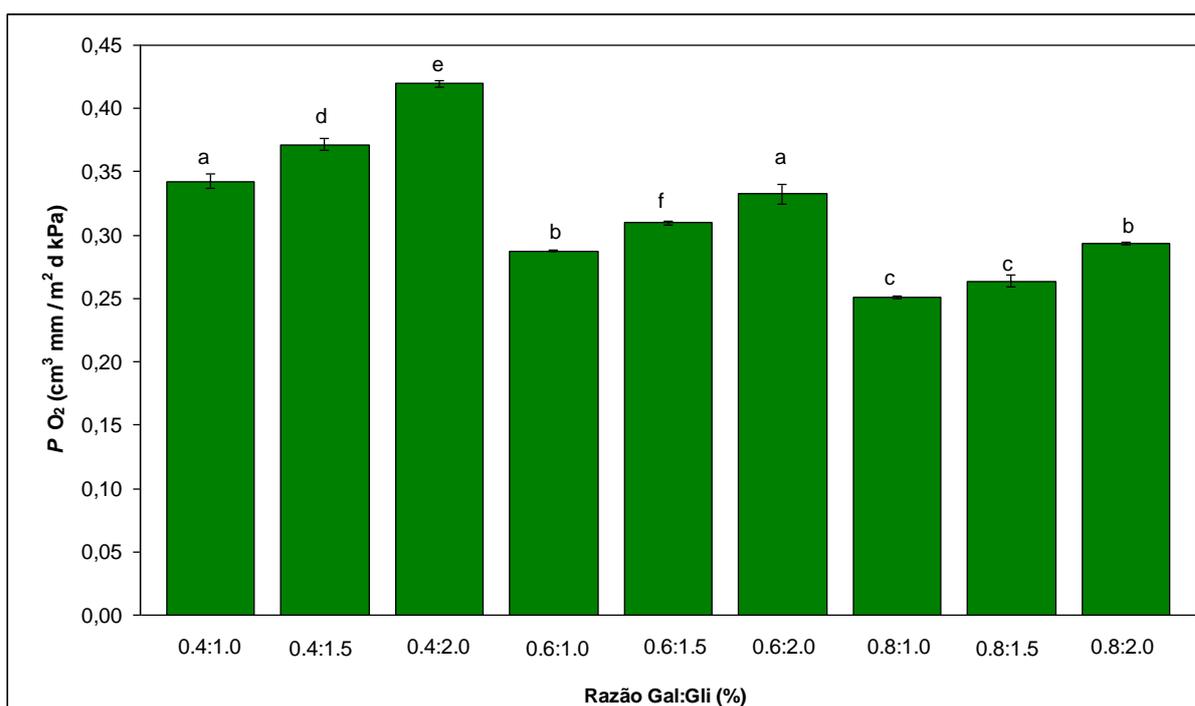
### 5.1.5 Permeabilidade ao Oxigênio

O oxigênio é o principal responsável pela oxidação dos alimentos, mudando odor, cor, aroma, sabor e causando a deterioração de nutrientes, dessa forma, a utilização de filmes como barreira ao oxigênio pode ajudar a minimizar essa oxidação, melhorando a qualidade e aumentando o tempo de prateleira dos alimentos (SOTHORNVIT; PITACK, 2007). A permeabilidade ao oxigênio é uma das propriedades de transporte de massa mais comumente estudada nos filmes biodegradáveis. A Tabela 14 e a Figura 21 apresentam as permeabilidades ao oxigênio dos filmes de galactomanana e glicerol, onde se pode verificar que os filmes com concentrações mais elevadas de plastificante apresentaram valores mais elevados de permeabilidade ao oxigênio que os filmes que continham proporções mais baixas de glicerol. Estes resultados podem ser explicados pela natureza apolar do oxigênio que não interage com as propriedades polares da molécula de glicerol, aumentando a permeabilidade do filme ao oxigênio. Resultados semelhantes foram obtidos por Caner *et al.* (1998) e Kester e Fennema (1986) em que propuseram que o plastificante reduz as forças de atração intermoleculares entre as cadeias do polímero, facilitando a penetração das moléculas de gás.

**Tabela 14** – Permeabilidade ao oxigênio dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de Galactomanana e Glicerol.

Formulação	Galactomanana (%)	Glicerol (%)	$P_{O_2}$ (cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> d kPa)
1	0,4	1,0	0,34 ± 0,006
2	0,4	1,5	0,37 ± 0,005
3	0,4	2,0	0,42 ± 0,003
4	0,6	1,0	0,29 ± 0,001
5	0,6	1,5	0,31 ± 0,002
6	0,6	2,0	0,33 ± 0,008
7	0,8	1,0	0,25 ± 0,001
8	0,8	1,5	0,26 ± 0,004
9	0,8	2,0	0,29 ± 0,001

Alguns autores já demonstraram anteriormente que um aumento na concentração de glicerol contribui para um acréscimo na permeabilidade ao oxigênio, enquanto que é também senso comum que concentrações mais elevadas de galactomanana diminuem a permeabilidade do revestimento ao oxigênio (CANER; VERGANO; WILES, 1998; KESTER; FENEMA, 1986). Como descrito anteriormente, comportamento semelhante também é observado quando se analisa a permeabilidade ao vapor de água somente com relação ao plastificante.



\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ ).

**Figura 21** – Permeabilidade ao oxigênio para diferentes filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol (95% de intervalo de confiança)

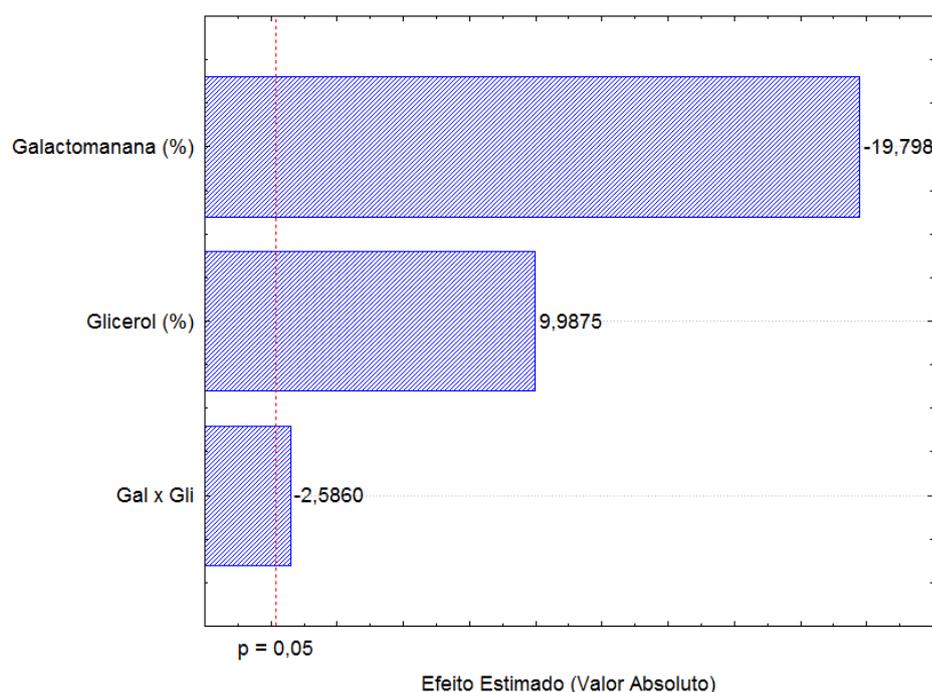
De acordo com Banker (1966) observa-se, às vezes, relação inversa entre a permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao oxigênio, dessa forma, certos filmes de polissacarídeos podem prover proteção efetiva dos alimentos quanto às alterações provocadas pela ação do oxigênio.

De acordo com McHugh e Krochta (1994), o aumento do teor de glicerol leva ao incremento da permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, ou seja, o glicerol se liga às moléculas do biopolímero empregado, aumentando a mobilidade e diminuindo a densidade entre as suas moléculas, facilitando a transmissão dos gases através do material. O efeito do

plastificante em reduzir a permeabilidade ao oxigênio também foi observado por Mark e colaboradores, (1966), Gaudin e colaboradores, (2000) e Mali (2002b).

No Gráfico de Pareto (Figura 22) podemos observar que o efeito da galactomanana sobre a permeabilidade ao oxigênio mostrou-se mais influente que o efeito provocado pela variação da concentração do glicerol, proporcionando um efeito negativo na permeabilidade, ou seja, o aumento da concentração da galactomanana ocasionou um decréscimo na permeabilidade dos filmes. Foi observado ainda que a interação entre estas variáveis apresenta um leve efeito estatisticamente significativo, sendo este negativo.

O aumento da permeabilidade ao oxigênio com o aumento da concentração de galactomanana se deu provavelmente devido à maior densidade da solução filmogênica, que resultou em uma maior espessura da película concomitante à redução no espaço intersticial entre as moléculas do polímero. Como consequência, a permeabilidade ao oxigênio é reduzida devida a obstrução de moléculas de oxigênio que passa através da matriz polimérica.



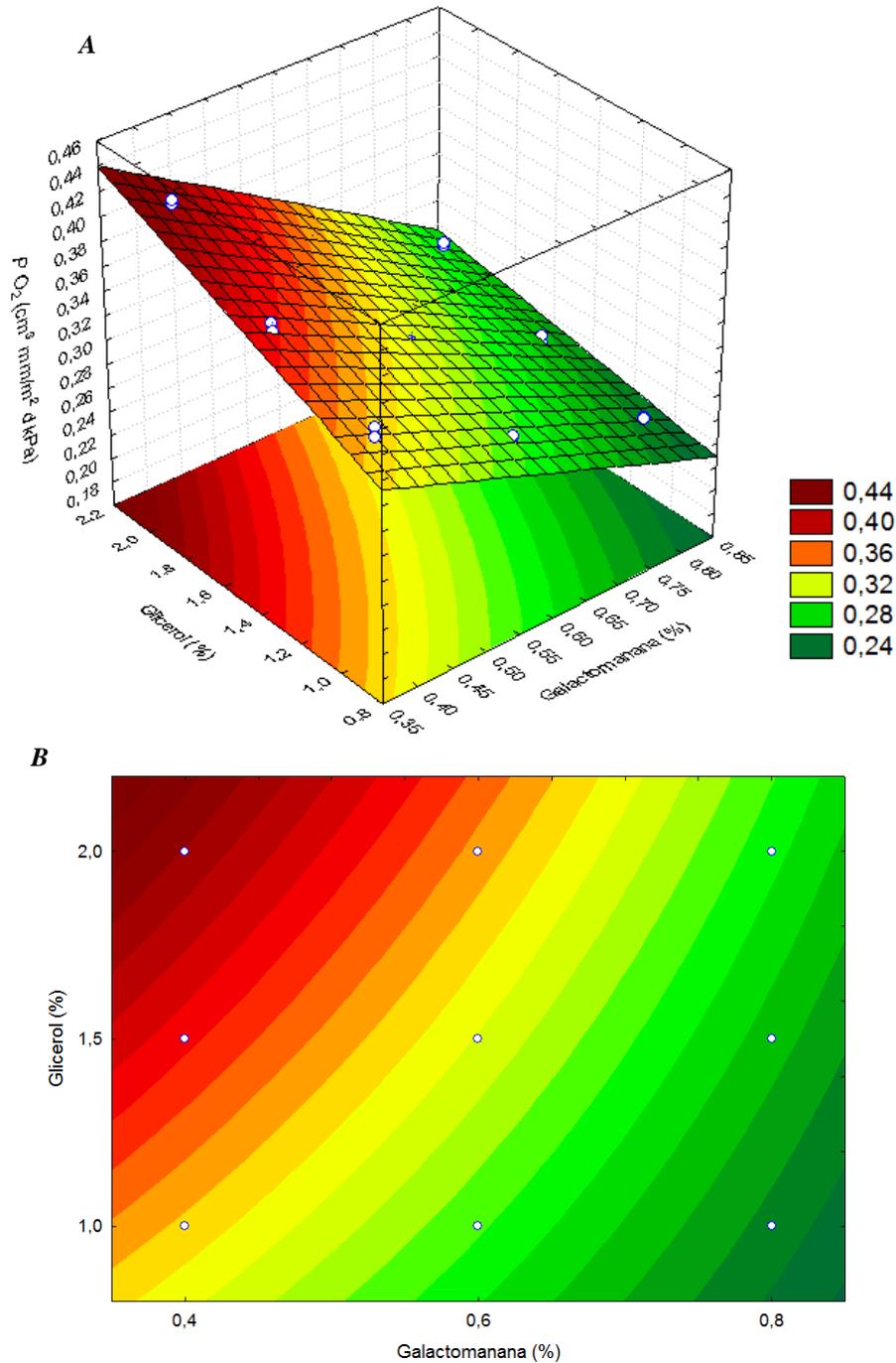
**Figura 22** – Gráfico de Pareto para permeabilidade ao oxigênio de filmes a base de galactomanana e glicerol

A partir dos coeficientes de regressão obtidos pela análise estatística dos dados de permeabilidade ao oxigênio, obteve-se um modelo de 1º ordem ( $R^2 = 0,98$ ) que está apresentado na Equação 13.

$$P_{O_2} = -0,3216 - 0,1409[\text{Gal}] + 0,1067[\text{Gli}] - 0,0867[\text{Gal}][\text{Gli}]$$

**Equação 13**

Dessa forma, então, construiu-se a superfície de resposta e a curva de contorno, permitindo a visualização do comportamento da permeabilidade ao oxigênio em função da concentração de polissacarídeo e concentração de plastificante (Figura 23).



**Figura 23** – Superfície de resposta (**A**) e curva de contorno (**B**) para permeabilidade ao oxigênio em função da concentração de galactomanana (%) e glicerol (%)

A superfície de resposta e a curva de contorno mostram que os menores valores de permeabilidade ao oxigênio são obtidos utilizando os máximos das concentrações de polissacarídeo combinado com os níveis mínimos das concentrações de glicerol.

Quando comparado com outros filmes, a permeabilidade ao oxigênio de filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol sugere que o mesmo constitui uma excelente barreira ao oxigênio em comparação com filmes de proteína do soro do leite, filmes de polietileno, colágeno e fécula de mandioca (Tabela 15).

**Tabela 15** – Permeabilidade ao oxigênio de alguns filmes poliméricos.

Filme	$P O_2$ ( $cm^3 mm/m^2 d kPa$ )	Condições	Referências
Polietileno de alta densidade	0,40	23 °C, 50% UR	SALAME (1986)
Fécula de mandioca	0,70	23 °C, 50% UR	VICENTINI (2003)
Colágeno	0,90	TA, 93% UR	LIEBERMAN (1973)
Polietileno de baixa densidade	1,90	23 °C, 50% UR	SALAME (1986)
Proteína do soro do leite	3,60	23 °C, 50% UR	GOUNGA <i>et al.</i> (2007)
Gal:Gli (0,8:1,0)	0,25	20 °C, 60% UR	ESTE TRABALHO

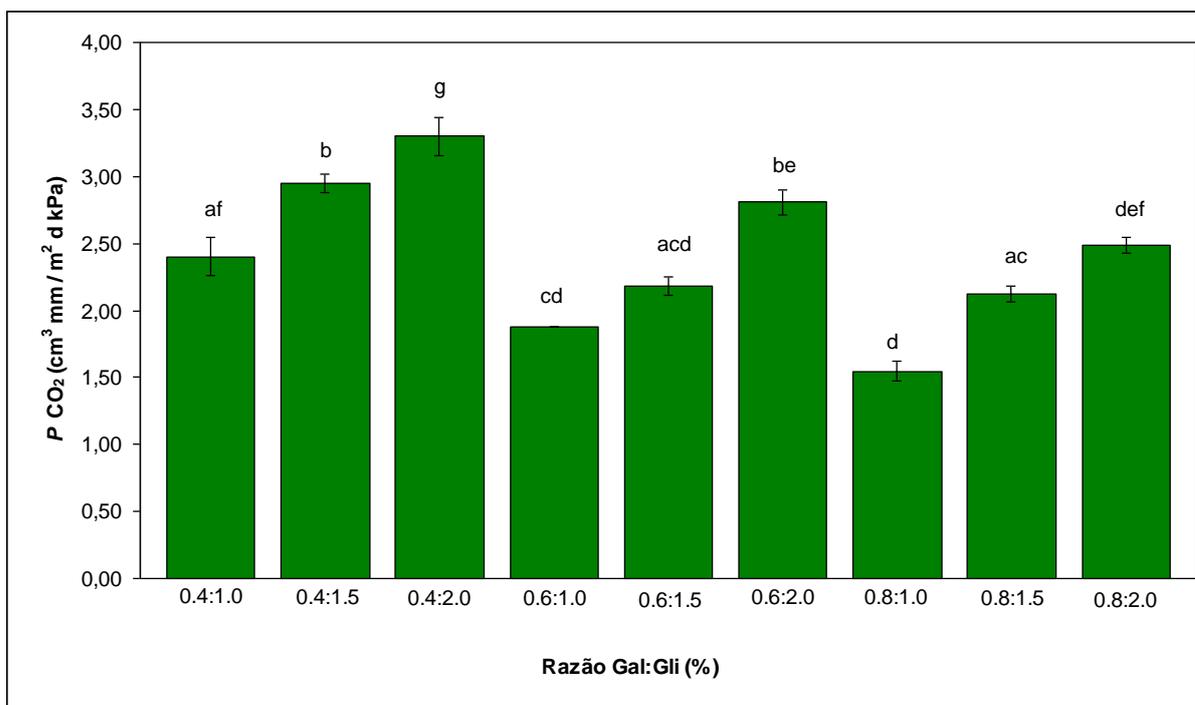
### 5.1.6 Permeabilidade ao Dióxido de Carbono

Muitos estudos têm relatado os benefícios de altas concentrações de dióxido de carbono na manutenção da qualidade de frutos. Atmosferas controladas com elevados teores de CO<sub>2</sub> e baixas concentrações de O<sub>2</sub> proporcionam efeitos benéficos na pós-colheita de morangos (KE *et al.*, 1993). Concentrações elevadas de dióxido de carbono exercem influência na cor do morango e no metabolismo das antocianinas (GIL *et al.*, 1997). Concentrações elevadas de CO<sub>2</sub> retardam o apodrecimento de frutos além de manter sua firmeza por um maior período (HOLCROFT; KADER, 1999).

A Tabela 16 e a Figura 24 mostram os valores de permeabilidade ao dióxido de carbono para os filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima*. Os resultados obtidos indicaram que soluções com concentrações mais elevadas de galactomanana produziram filmes com mais baixos valores de permeabilidade ao CO<sub>2</sub>. O glicerol ocasionou efeito positivo na permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, o aumento na concentração do plastificante proporciona um aumento na permeabilidade dos filmes.

**Tabela 16** – Permeabilidade ao dióxido de carbono dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de Galactomanana e Glicerol.

Formulação	Galactomanana (%)	Glicerol (%)	$P_{CO_2}$ (cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> d kPa)
1	0,4	1,0	2,40 ± 0,14
2	0,4	1,5	2,95 ± 0,07
3	0,4	2,0	3,35 ± 0,14
4	0,6	1,0	1,88 ± 0,00
5	0,6	1,5	2,18 ± 0,07
6	0,6	2,0	2,81 ± 0,09
7	0,8	1,0	1,55 ± 0,07
8	0,8	1,5	2,12 ± 0,05
9	0,8	2,0	2,49 ± 0,06

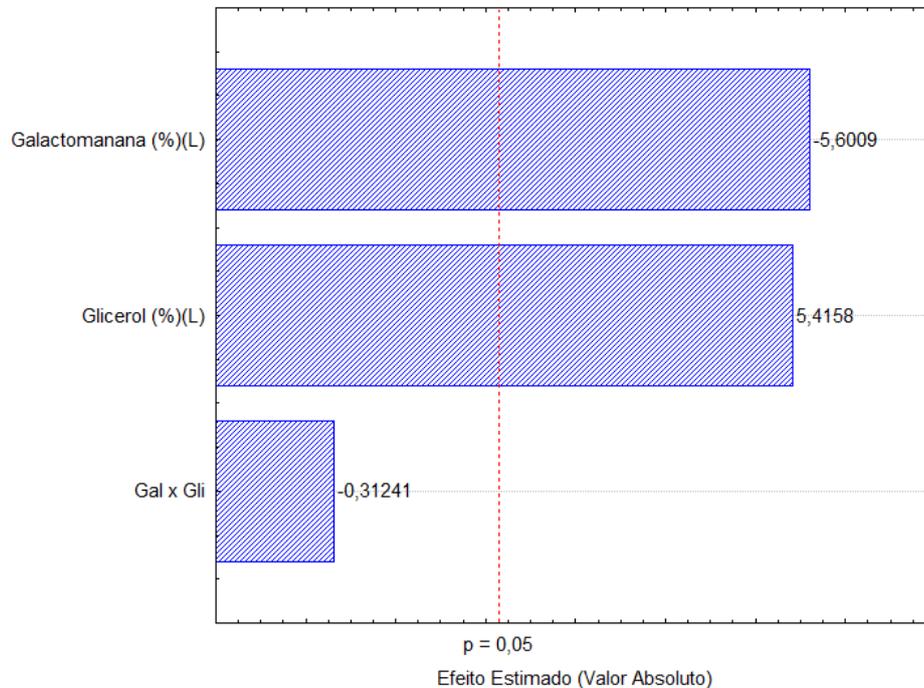


\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ ).

**Figura 24** – Permeabilidade ao dióxido de carbono para diferentes filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol (95% de intervalo de confiança)

A Figura 25 (Gráfico de Pareto) mostra que a interação das variáveis não teve efeito estatisticamente significativo na permeabilidade ao CO<sub>2</sub>. Com exceção dos efeitos de interação das variáveis, os resultados obtidos foram semelhantes àqueles encontrados para permeabilidade ao O<sub>2</sub>, o que vem reforçar a hipótese da redução no espaço intersticial entre as

moléculas do polímero, ocasionado pelo aumento na concentração do polissacarídeo, aumentando a barreira pela obstrução de moléculas de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> que passam através da matriz polimérica.



**Figura 25** – Gráfico de Pareto para permeabilidade ao dióxido de carbono de filmes a base de galactomanana e glicerol

### 5.1.7 Influência da temperatura e umidade relativa nas propriedades de barreira

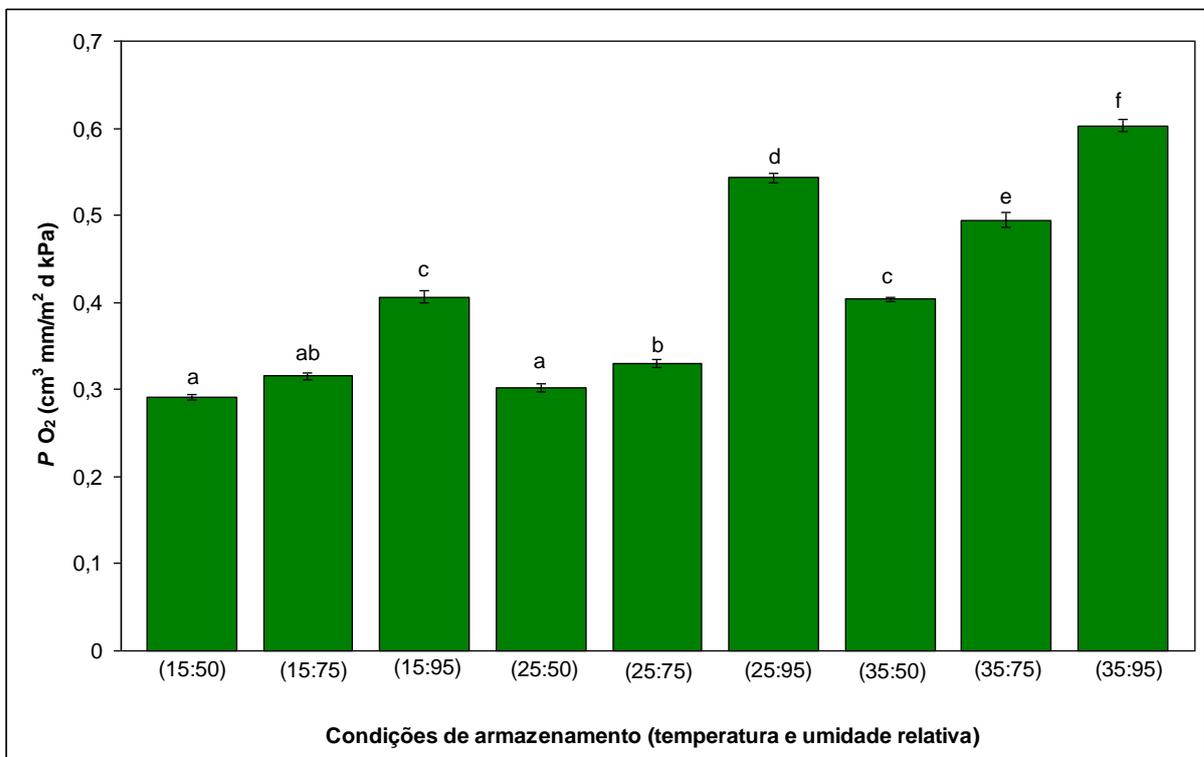
Segundo Cuq, Gontard e Guilbert, (1997), a maioria das revisões focalizando polímeros naturais tem demonstrado a possibilidade de formar bioembalagens de vários materiais, principalmente baseados em hidrocolóides. Porém, as aplicações para estes materiais hidrófilos encontram dificuldades devido à sensibilidade de suas propriedades mecânicas e de barreira para condições externas como temperatura ambiente e umidade relativa.

Tanto a temperatura quanto a umidade relativa influenciaram grandemente as propriedades de barreira dos filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol (Figuras 26 e 27).

Em filmes hidrofílicos, o aumento da atividade de água promove a difusividade, em decorrência do aumento da mobilidade das cadeias do polímero (ação plastificante). Como uma importante variável, a umidade relativa tem uma influencia significativa nas propriedades de barreira desses filmes, onde a existência de grupos polares com capacidade de formar

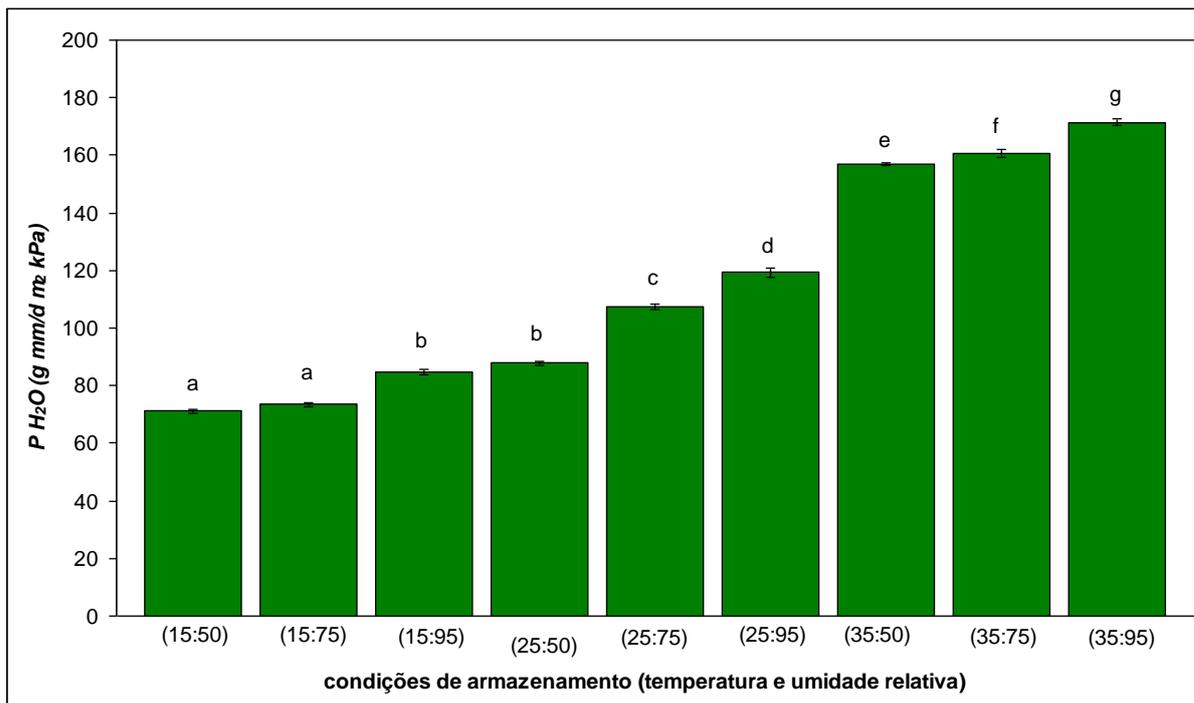
ligações de hidrogênio tendem a absorver fortemente água do ar ambiente úmido (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1995).

A temperatura afeta a permeabilidade dos filmes devido a sua influência sobre a mobilidade das moléculas pela expansão térmica dos materiais poliméricos aliado ao aumento do nível de energia dessas moléculas. No estado vítreo (abaixo da  $T_g$ ), a passagem do permeante é restrita devido à rigidez do sistema e à menor distância efetiva entre as moléculas. Já no domínio gomoso (acima da  $T_g$ ), o aumento do volume livre e a maior mobilidade dos polímeros facilitam a passagem do permeante (GONTARD, 1991).



\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ ).

**Figura 26** – Permeabilidade ao oxigênio para filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* em função da temperatura e umidade relativa (95% de intervalo de confiança)

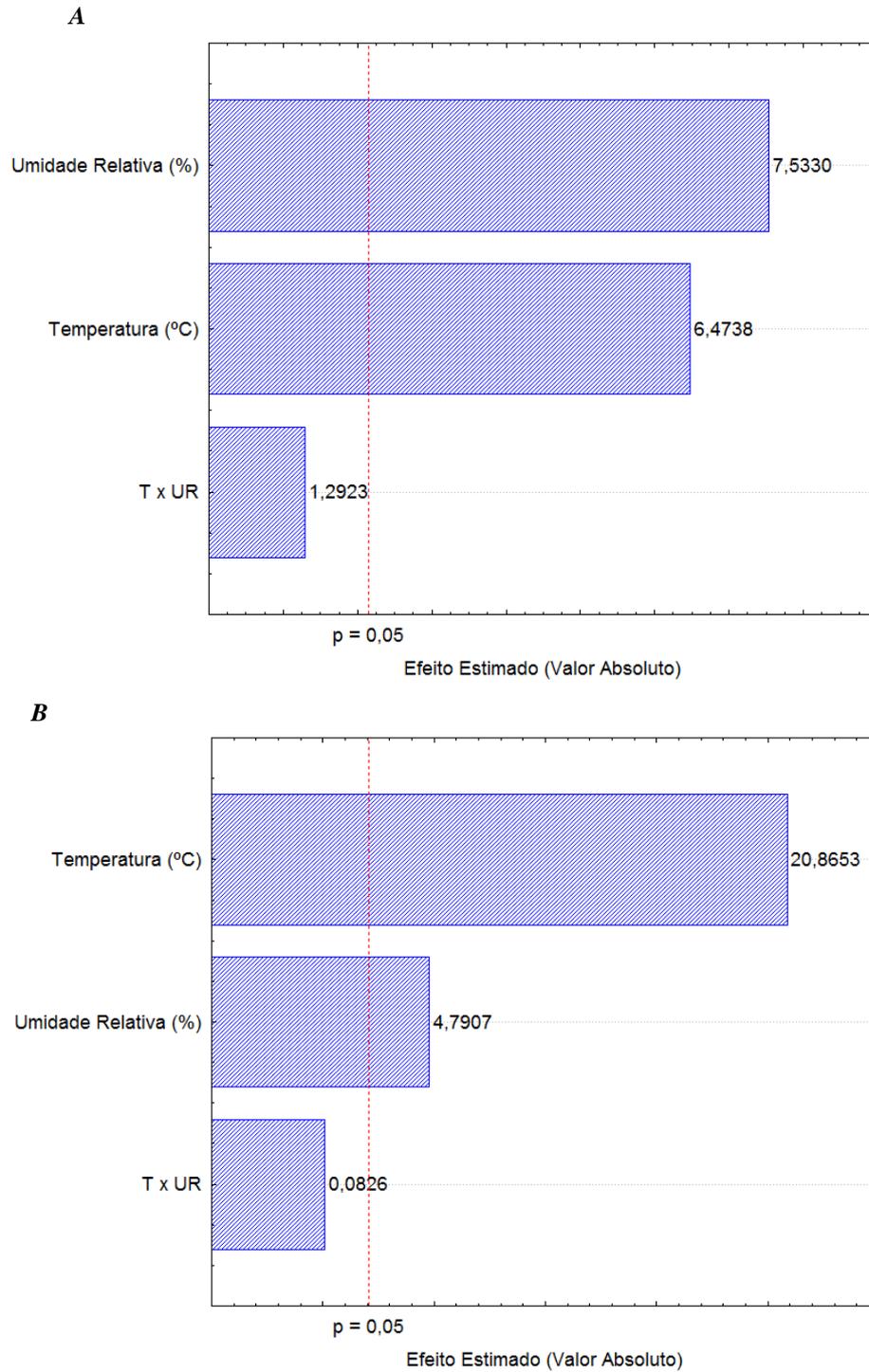


\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ ).

**Figura 27** – Permeabilidade ao vapor de água para filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* em função da temperatura e umidade relativa (95% de intervalo de confiança)

Resultados semelhantes foram encontrados por McHugh, Aujard e Krochta (1994) quando observaram o efeito da umidade relativa na permeabilidade ao oxigênio em filmes de proteínas do soro do leite, assim como em outros tipos de filmes de biopolímeros, incluindo proteína do ovo (LIM; MINE; TUNG, 1998) e caseína (TOMASULA; YEE; PARRIS, 2003). Esse efeito da umidade relativa na permeabilidade ao oxigênio é especialmente importante do ponto de vista de aplicações práticas.

Nos Gráficos de Pareto (Figura 28) podemos observar que o efeito da umidade relativa sobre a permeabilidade ao oxigênio mostrou-se mais influente que o efeito provocado pela variação da temperatura, fenômeno inverso foi observado na permeabilidade ao vapor de água em que a temperatura é a variável mais significante. Em todos os casos, as variáveis temperatura e umidade relativa, proporcionam um efeito positivo nas propriedades de barreiras dos filmes, ou seja, o aumento dessas variáveis ocasiona um acréscimo na permeabilidade dos filmes. É observado ainda que os efeitos de interação não se mostraram estatisticamente significativos.



**Figura 28** – Gráficos de Pareto para permeabilidade ao oxigênio (**A**) e vapor de água (**B**) de filmes a base de galactomanana e glicerol em função da temperatura e umidade relativa

### 5.1.8 Seleção das melhores propriedades

Dentre as propriedades estudadas se estabeleceu como critérios as formulações que forneceram os valores mais baixos de absorção de umidade, permeabilidade ao vapor de

água e ao oxigênio dos filmes, valores mais altos de conteúdo de umidade e permeabilidade ao dióxido de carbono nas condições de temperatura de 15 °C e 50% de umidade relativa para análise do desempenho dos filmes como embalagens. A seleção dos melhores valores é mostrada na Tabela 17.

**Tabela 17** – Seleção das melhores propriedades para estudo de aplicação dos filmes como embalagens.

Propriedade	Formulação (Gal:Gli)	Valor
Absorção de Umidade (%)	0,4:1,0	25,6
Conteúdo de Umidade (%)	0,4:2,0	75,1
Permeabilidade ao vapor de água (g mm/d m <sup>2</sup> kPa)	0,4:1,0	82,3
Permeabilidade ao oxigênio (cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> d kPa)	0,8:1,0	0,25
Permeabilidade ao dióxido de carbono (cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> d kPa)	0,4:2,0	6,45

## 5.2 Propriedades Mecânicas

### 5.2.1 Espessura

Um dos parâmetros que influencia as propriedades dos filmes é a espessura. Este é importante para avaliar a homogeneidade, para definir a uniformidade dos materiais, para a repetibilidade das medidas das propriedades e validade das comparações entre as propriedades dos filmes (MAHMOUD; SAVELLO, 1992; GENNADIOS; WELLER; TESTIN, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 1996; CUQ *et al.*, 1996). A espessura, apesar de influenciar nas propriedades dos biofilmes, geralmente, não é considerada em diversos estudos. Sendo assim, neste experimento os filmes de galactomanana e glicerol foram caracterizados macroscopicamente em função da espessura.

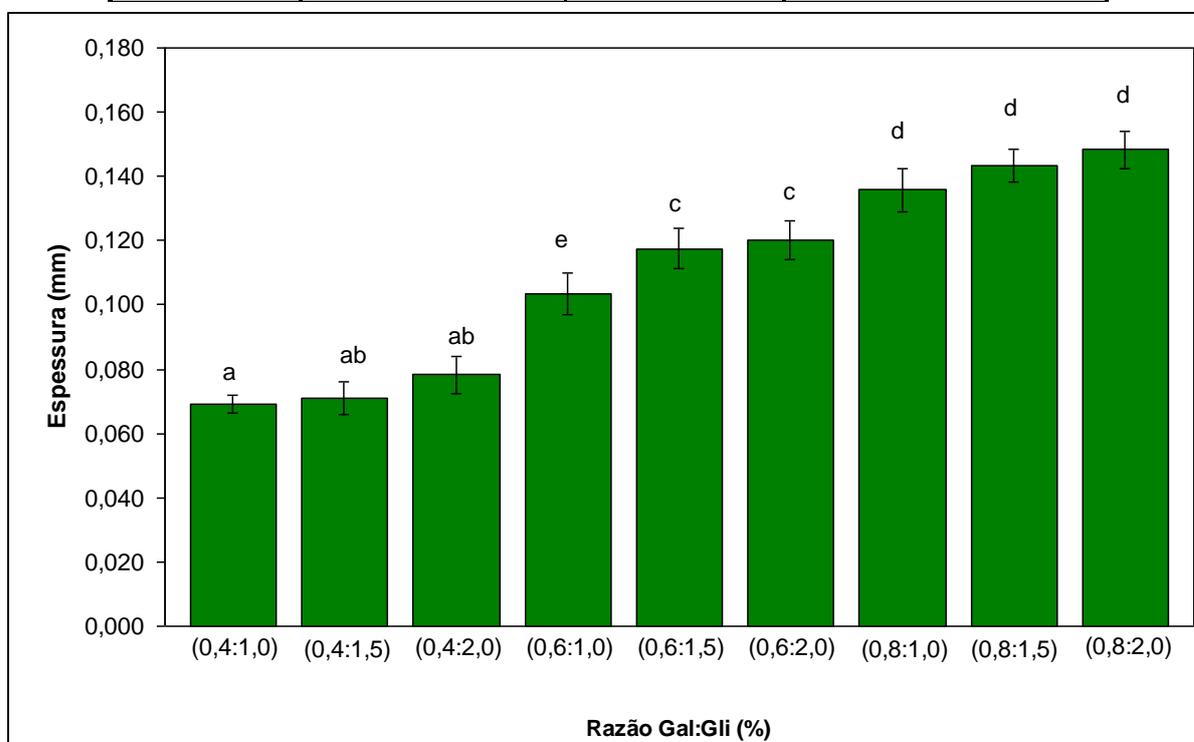
As espessuras médias (mm) dos filmes, obtidos em todos os tratamentos do planejamento experimental, em função da concentração de galactomanana e glicerol estão apresentadas na Tabela 18 e Figura 29.

As espessuras médias dos filmes obtidos mostraram uma variação de 0,063 à 0,148 mm. Os valores apresentados na Tabela 18 são superiores aos encontrados por Ayarancy e Cetin (1995) com filmes de celulose e proteínas de pistache, onde obtiveram espessuras entre 0,014 a 0,045 e aos obtidos por Rhim (2004) que variaram de 0,056 a 0,069 mm para filmes elaborados a partir de alginato de sódio.

Entretanto os valores encontrados foram semelhantes aos obtidos por Gennadios e colaboradores (1993), com filmes de glúten e plastificantes, que obtiveram espessuras de 0,064 a 0,101 mm, Henrique (2002) com valores entre 0,04 a 0,2 mm para filmes a base de fécula de mandioca e Rigo (2006) trabalhando com filmes de amido de milho encontrou valores entre 0,05 a 0,146 mm.

**Tabela 18** – Espessura dos filmes de galactomanana e glicerol em função da concentração de Galactomanana e Glicerol.

Formulação	Galactomanana (%)	Glicerol (%)	Espessura (mm)
1	0,4	1,0	0,069 ± 0,003
2	0,4	1,5	0,071 ± 0,005
3	0,4	2,0	0,078 ± 0,006
4	0,6	1,0	0,103 ± 0,007
5	0,6	1,5	0,118 ± 0,006
6	0,6	2,0	0,120 ± 0,006
7	0,8	1,0	0,136 ± 0,007
8	0,8	1,5	0,143 ± 0,005
9	0,8	2,0	0,148 ± 0,006



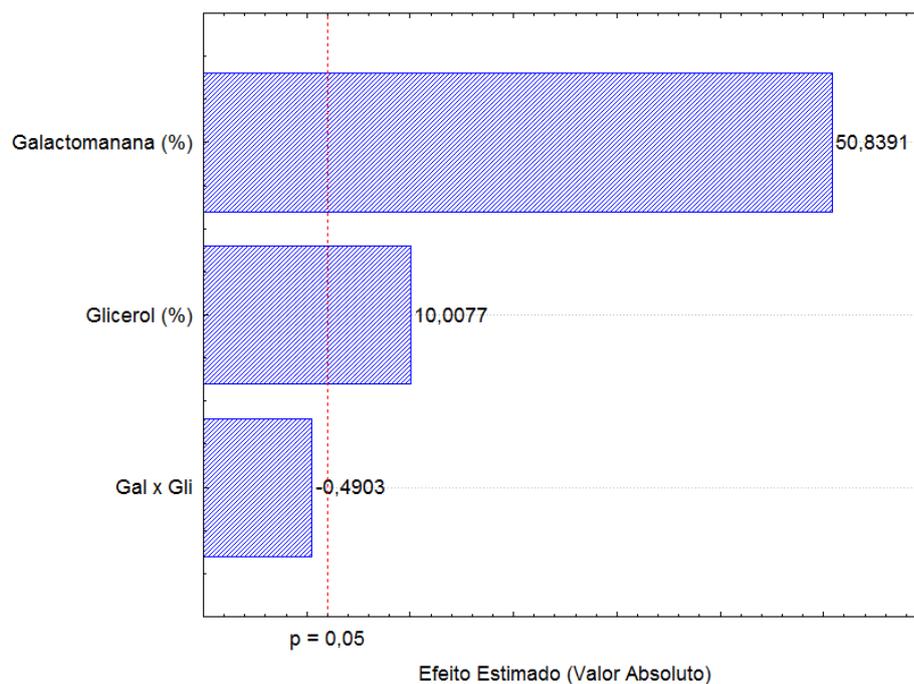
\*Letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey  $p < 0,05$ ).

**Figura 29** – Permeabilidade ao vapor de água para filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* em função da temperatura e umidade relativa (95% de intervalo de confiança)

As variáveis, concentração de galactomanana e concentração de glicerol foram significativas ao nível de 5% de significância (Gráfico de Pareto). Ou seja, quando se aumentou a concentração das variáveis conseqüentemente, aumentou a espessura dos filmes.

Esta variação pode ser explicada através das mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz polimérica durante o preparo, afetando, assim a estrutura dos filmes e formando rearranjos diferentes para cada formulação, influenciando, então, na espessura dos filmes.

Sobral (2000) estudando a influência da espessura em filmes à base de proteínas miofibrilares sobre as propriedades funcionais dos filmes, concluiu que o controle da espessura dos filmes é muito difícil. Pois nos processos de produção do tipo “casting” ocorre muita variação principalmente por dificuldades no controle da relação massa/área no suporte, problemas no controle da umidade relativa do ar de secagem e variações na viscosidade da solução filmogênica.



**Figura 30** – Gráfico de Pareto para espessura de filmes em função da concentração de galactomanana e glicerol

### 5.2.2 Elasticidade e Alongamento

A elasticidade e o alongamento são os testes mais comumente reportados para descrever as propriedades mecânicas de filmes.

Para manter a integridade e a propriedade de barreira, os filmes devem ser hábeis em resistir ao estresse normal encontrado durante sua aplicação subsequente. Normalmente, uma alta resistência é requerida, mas os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com a aplicação (HENRIQUE, 2002).

Os filmes e coberturas comestíveis devem apresentar adequada resistência à ruptura e serem flexíveis o suficiente para se adaptar a eventuais deformações dos alimentos (VICENTINI, 2003).

A elasticidade é a resistência à tração que o filme pode suportar e o alongamento mostra a habilidade de estiramento de um filme antes da ruptura total. A elasticidade e o alongamento dos filmes foram determinados e apresentados na Tabela 19. Como era esperado, a elasticidade diminuiu e o alongamento aumentou com o aumento da concentração de glicerol.

**Tabela 19** – Elasticidade e alongamento dos filmes em função da concentração de galactomanana e glicerol.

Formulação	Galactomanana (%)	Glicerol (%)	Elasticidade (Mpa)	Alongamento (%)
1	0,4	1,0	0,915 ± 0,013 <sup>a</sup>	72,223 ± 0,403 <sup>a</sup>
2	0,4	1,5	0,863 ± 0,026 <sup>b</sup>	85,920 ± 0,088 <sup>b</sup>
3	0,4	2,0	0,693 ± 0,015 <sup>c</sup>	89,823 ± 0,273 <sup>c</sup>
4	0,6	1,0	1,040 ± 0,032 <sup>d</sup>	69,995 ± 0,079 <sup>d</sup>
5	0,6	1,5	0,920 ± 0,014 <sup>a</sup>	81,870 ± 0,106 <sup>e</sup>
6	0,6	2,0	0,878 ± 0,022 <sup>ab</sup>	85,093 ± 0,099 <sup>f</sup>
7	0,8	1,0	1,470 ± 0,014 <sup>e</sup>	50,180 ± 0,106 <sup>g</sup>
8	0,8	1,5	1,313 ± 0,010 <sup>f</sup>	78,023 ± 0,046 <sup>h</sup>
9	0,8	2,0	1,105 ± 0,013 <sup>g</sup>	81,065 ± 0,082 <sup>i</sup>

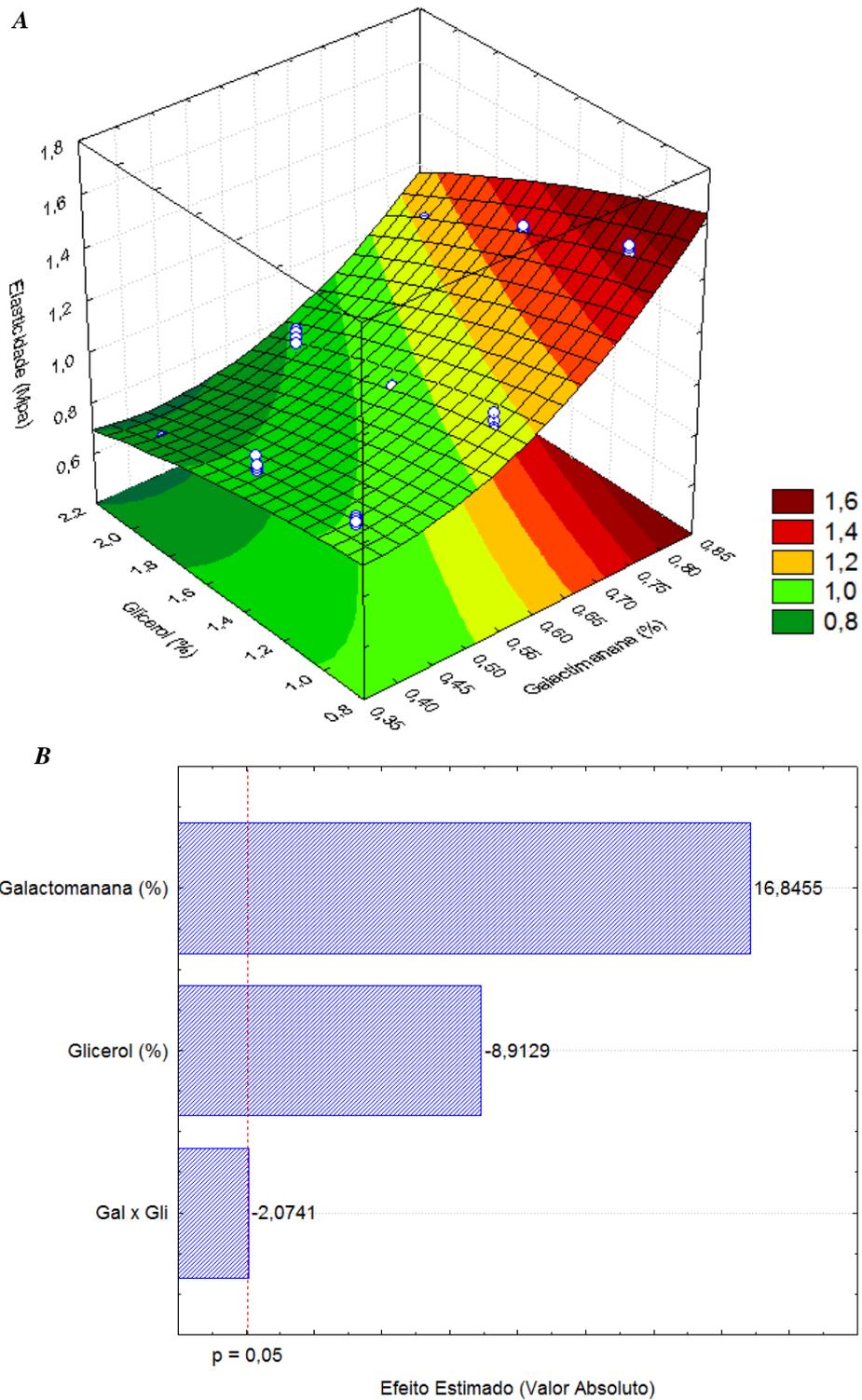
Os resultados indicaram que galactomanana e glicerol têm um efeito estatisticamente significante nos testes de elasticidade e alongamento, em um nível de confiança de 95%. Como pode ser observado na Figura 31, um aumento na concentração de galactomanana causou um aumento da elasticidade dos filmes e o glicerol provocou uma diminuição desta elasticidade. Um aumento na concentração de glicerol aumenta drasticamente o alongamento dos filmes ao contrário da galactomanana que reduz essas forças. A interação dos constituintes mostrou possuir efeito significativo negativo na elasticidade e positivo no alongamento dos filmes (Figuras 31 e 32).

Ryu e colaboradores, (2002) estudando filmes à base de amido de milho com alto teor de amilose e Mali e colaboradores, (2005) estudando filmes de amido de mandioca observaram o mesmo comportamento, onde o alongamento foi exclusivamente afetado pela concentração de glicerol, ou seja, o alongamento aumentou com o aumento da concentração de glicerol. Isso se deve ao fato de que ocorre uma modificação estrutural da rede polimérica quando o glicerol é adicionado, a matriz do filme se torna menos densa e sob tensão os movimentos das cadeias dos polímeros são facilitados (PARRIS *et al.*, 1995; MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 1999; SOBRAL, 2000; MALI, *et al.*, 2005).

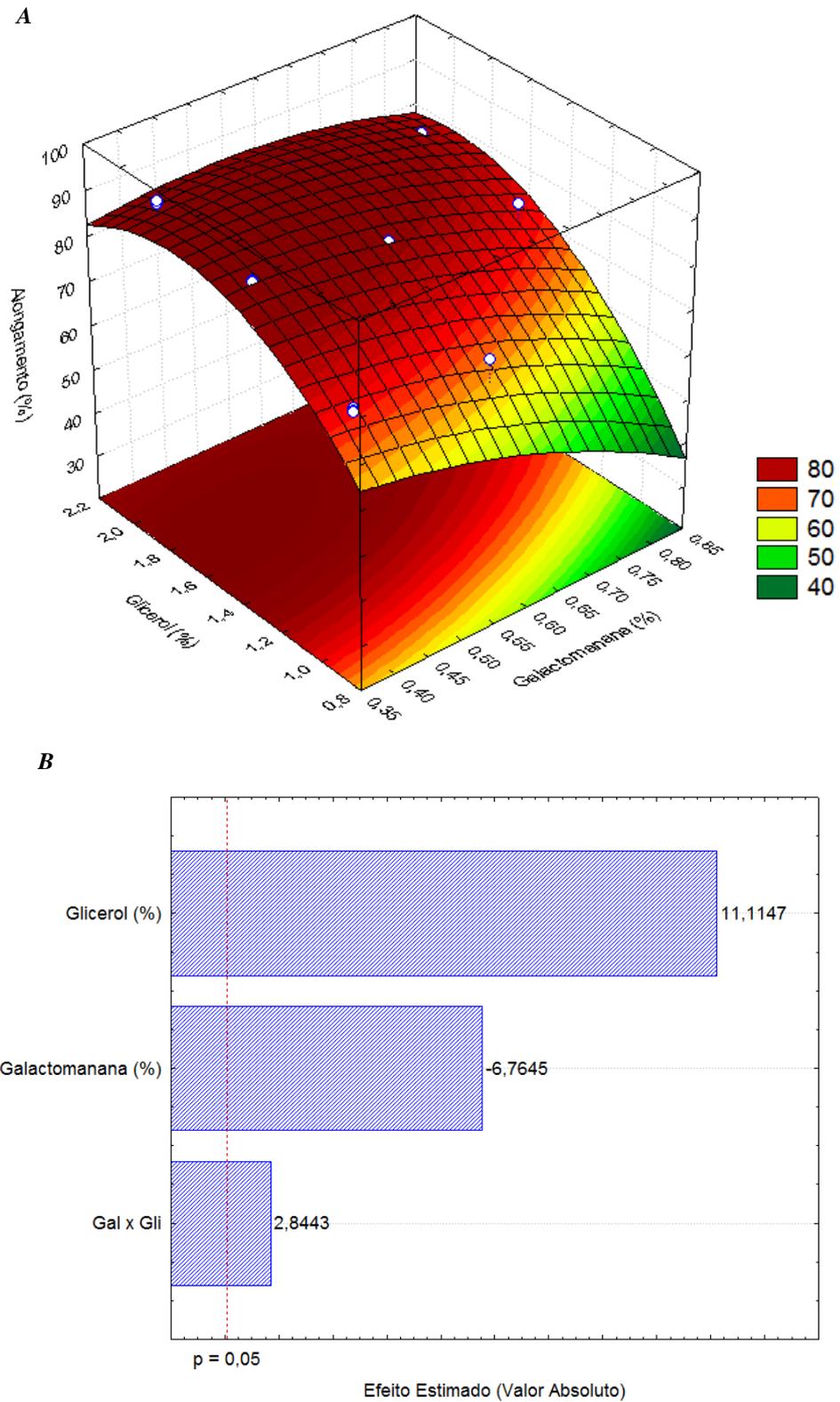
A redução da tensão na ruptura com o aumento da concentração de glicerol é um comportamento típico dos filmes à base de biopolímeros (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 1999), sendo que a presença do plastificante diminuiu as interações moleculares, aumentando, assim, a mobilidade das cadeias e tornando os filmes menos resistentes e mais elásticos.

A ação da galactomanana apresentou um efeito negativo sobre o alongamento dos filmes, de forma que com o aumento de sua concentração houve uma diminuição no alongamento. Isso pode ser explicado pelo fato de que a matriz dos filmes torna-se mais coesa e firme na presença de maiores concentrações de polissacarídeo e devido à maior quantidade de ligações intermoleculares na matriz polimérica.

Resultados similares também foram reportados por Ryu e colaboradores, (2002) com filmes de amido de milho com alto teor de amilose, Mali e colaboradores, (2005) estudando filmes de amido de mandioca e Rigo (2006) com filmes de amido de milho modificado onde observaram que o alongamento dos filmes diminuiu quando a concentração do polissacarídeo aumenta.



**Figura 31** – Superfície de Resposta (**A**) e Gráfico de Pareto (**B**) dos efeitos da concentração de galactomanana e glicerol na elasticidade dos filmes



**Figura 32** – Superfície de Resposta (**A**) e Gráfico de Pareto (**B**) dos efeitos da concentração de galactomanana e glicerol no alongamento dos filmes

### 5.2.3 Força de Perfuração e Força de Ruptura

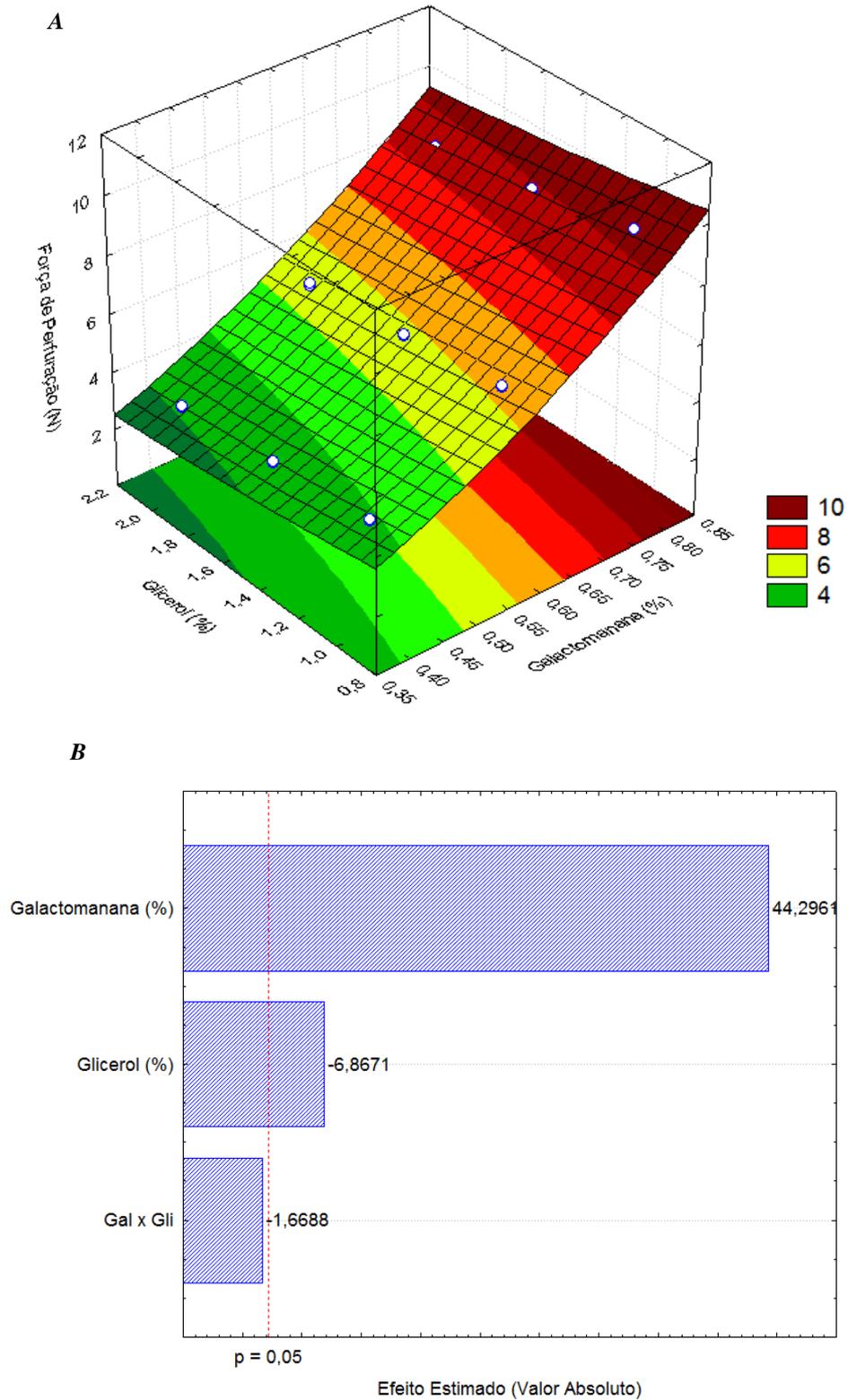
A força de perfuração é definida como a força necessária para perfurar o corpo de prova de um filme, o ideal é que tenhamos filmes que não sejam perfurados facilmente. Dessa forma os níveis variáveis ótimos deveriam proporcionar ao filme uma elevada força de perfuração. Com o aumento da concentração de glicerol há um ligeiro aumento na mobilidade das cadeias poliméricas, e, como resultado, a força de perfuração sofre uma pequena diminuição. Resultado inverso ocorre com a concentração de galactomanana que apresenta influência positiva na força necessária para perfurar o filme, a Figura 33 mostra esta tendência (Superfície de Resposta) e o Gráfico de Pareto confirma as variáveis mais significantes.

A força de ruptura é a força necessária para rasgar o filme. Foi observado que a concentração de galactomanana e glicerol foram estatisticamente significativas, com efeito positivo, ou seja, o aumento na concentração das variáveis provoca um aumento na força de ruptura dos filmes (Figura 34). Isso pode ser explicado pelo fato de que a matriz dos filmes torna-se mais coesa e firme na presença de maiores concentrações de galactomanana e devido à maior quantidade de ligações intermoleculares na matriz polimérica tornando os filmes mais resistentes.

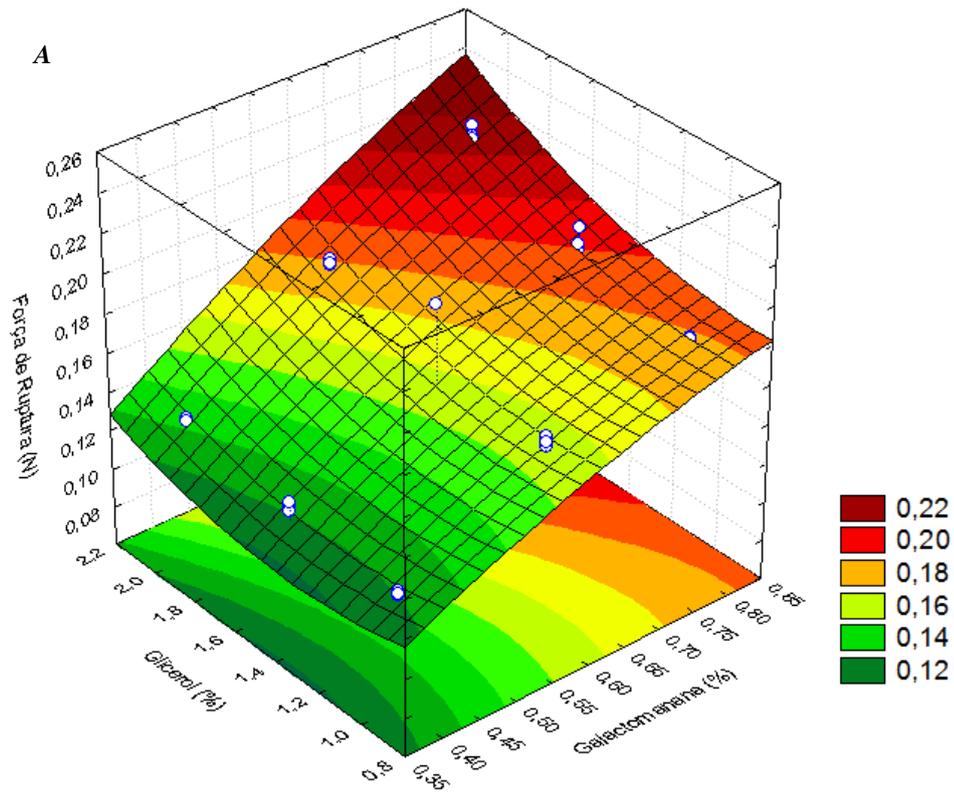
A diminuição da força de perfuração e o aumento da força de ruptura (Figuras 33 e 34) com conteúdo de glicerol aumentado em filmes hidrofílicos foram reportados previamente por Cuq, Gontard e Guilbert, (1995) e Parris e colaboradores, (1995).

O efeito negativo do glicerol sobre a força de ruptura foi observado em filmes de amido de mandioca estudados por Mali e colaboradores, (2005) e Mota (2009) estudando filmes de amido de lírio-do-brejo.

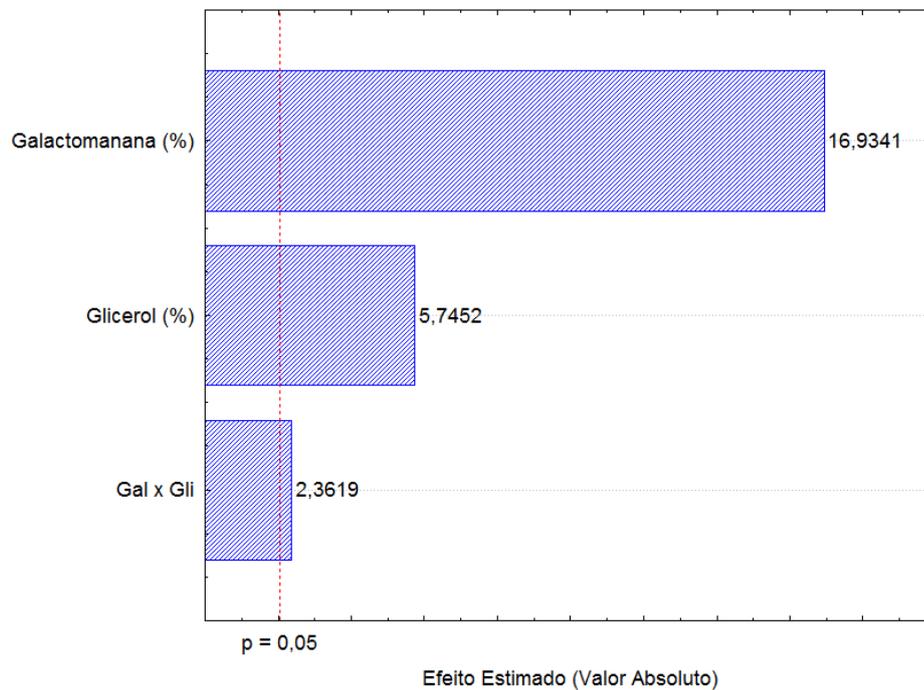
Este comportamento pode estar relacionado às modificações estruturais da cadeia do polissacarídeo quando glicerol é incorporado, a matriz dos filmes fica menos densa e o movimento das cadeias poliméricas é facilitado. A interação dos constituintes não mostrou efeito significativo na força de perfuração, no entanto foi observado efeito ligeiramente positivo na força de ruptura dos filmes (Gráfico de Pareto).



**Figura 33** – Superfície de Resposta (**A**) e Gráfico de Pareto (**B**) dos efeitos da concentração de galactomanana e glicerol na força de perfuração dos filmes



**B**



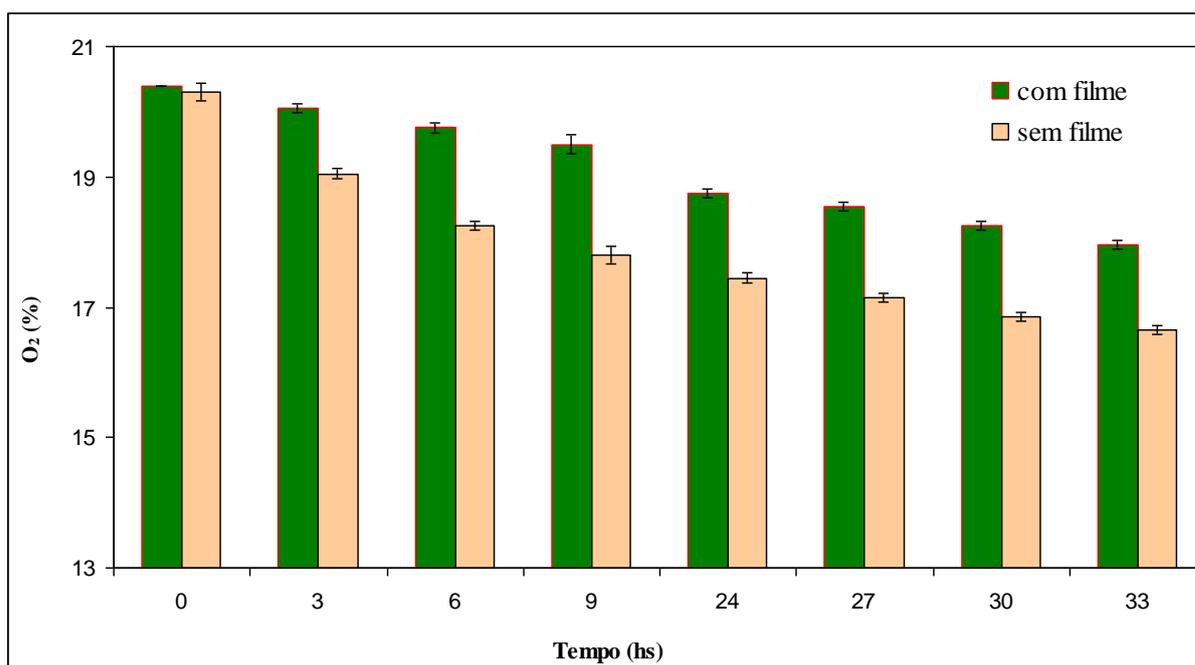
**Figura 34** – Superfície de Resposta (**A**) e Gráfico de Pareto (**B**) dos efeitos da concentração de galactomanana e glicerol na força de ruptura dos filmes

### 5.3 Análise do Desempenho dos Filmes no Prolongamento do Tempo de Prateleira de Maçãs Semi Processadas

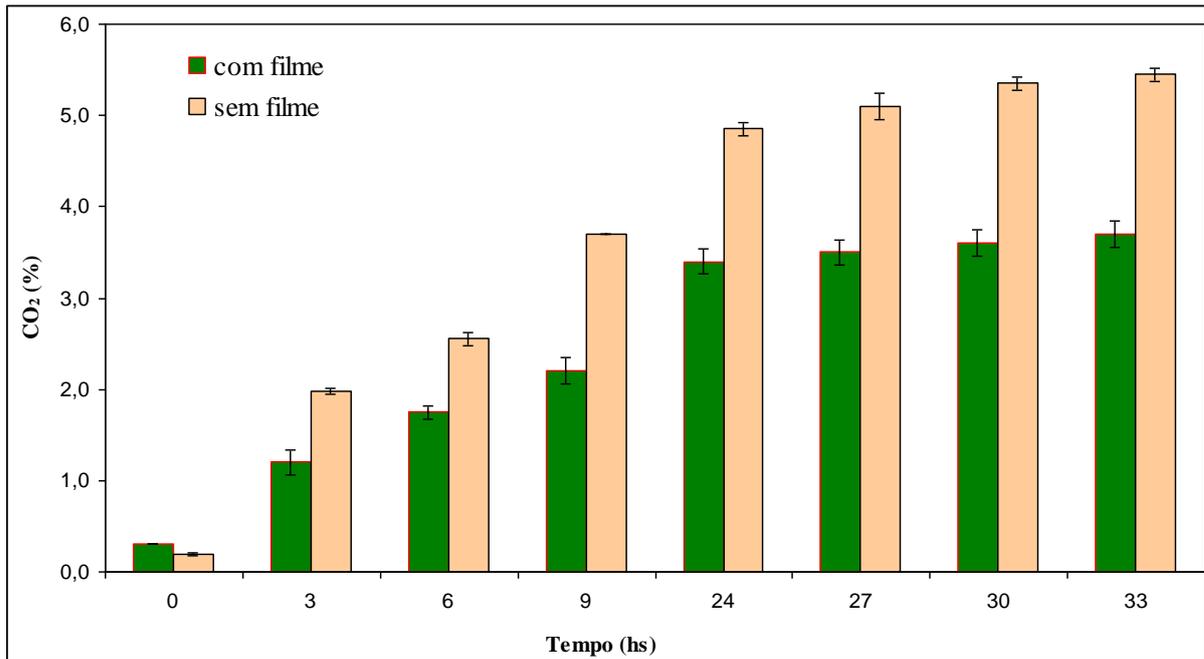
#### 5.3.1 Taxas de Transferência de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (Respiração dos Frutos)

As maçãs cortadas foram acondicionadas em recipientes cobertos com filmes de formulação (0,4:1,0) de galactomanana e glicerol respectivamente. As taxas de consumo de O<sub>2</sub> e produção de CO<sub>2</sub> foram comparadas com um grupo controle. Os gases foram monitorados por 33 horas (Figuras 35 e 36) e a taxa respiratória demonstrada na Figura 37.

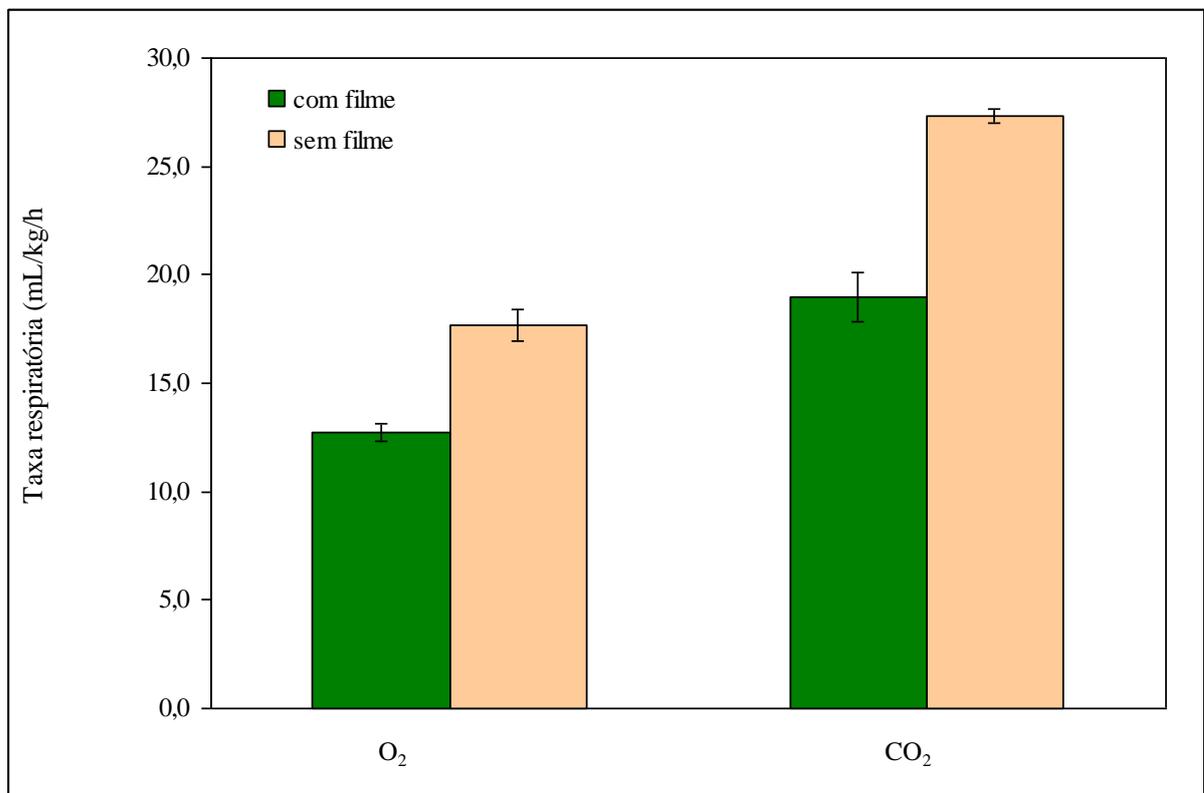
As maçãs embaladas com os filmes apresentaram uma menor troca gasosa. A taxa de consumo de O<sub>2</sub> foi de 28% menor em maçãs embaladas, quando comparadas as maçãs sem a embalagem. Steffens (2006) conseguiu reduzir a respiração de maçãs em média 14,3% em Atmosfera Modificada, e observou que a taxa de produção de CO<sub>2</sub> é maior que o consumo de O<sub>2</sub>, resultado semelhante observado neste trabalho.



**Figura 35** – Consumo de O<sub>2</sub> ao longo do tempo em maçãs embaladas com filmes de galactomanana/glicerol e sem embalagens



**Figura 36** – Produção de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo em maçãs embaladas com filmes de galactomanana/glicerol e sem embalagens



**Figura 37** – Taxa respiratória de maçãs embaladas com filmes de galactomanana/glicerol e sem embalagens

A respiração é um bom indicador das taxas metabólicas de frutas, sendo que seu controle pode ser um efetivo meio de regular todo o metabolismo vegetal e estender a vida pós-colheita destes produtos (MATHOOKO, 1996). A taxa respiratória depende da temperatura do ar e da composição da atmosfera em termos de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e etileno (MAHAJAN; GOSWAMI, 2001), sendo que frutos armazenados refrigerados e em atmosfera modificada ou controlada apresentam maior vida pós-colheita (PEPPELENBOS, 1996; SHIINA; YAMAUCHI; HARUENKIT, 1997; BRACKMANN; CHITARRA, 1998; CHITARRA, 1998; KADER, 2002; LIU *et al.*, 2004; THÉ; GONÇALVES; PINTO, 2005).

De acordo com Gürakan e Bayindirh (2005), a atmosfera modificada pode reduzir a atividade respiratória dos frutos armazenados. Isto ocorre devido à diminuição na atividade de enzimas, envolvidas na respiração, baixas concentrações de O<sub>2</sub> e altas de CO<sub>2</sub>, o que reduz, em geral, a taxa de utilização de substratos de reserva e aumenta a vida pós-colheita dos frutos (MAHAJAN; GOSWAMI, 2001).

De acordo com Fonseca, Oliveira e Brecht, (2002), existe uma grande importância no desenvolvimento de modelos matemáticos para prever a taxa respiratória de frutos com a finalidade de dimensionar os sistemas de armazenamento em atmosfera modificada ou controlada. Assim, estes modelos devem ser desenvolvidos para cada cultivar, levando em consideração a composição da atmosfera na qual os frutos ficarão expostos, mas principalmente a temperatura em que eles serão armazenados, pois é o fator que mais influencia a respiração.

Mahajan e Goswani (2001) estudaram a cinética enzimática da taxa respiratória de maçãs e encontraram para RO<sub>2</sub> = 19 mL. kg<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup> e RCO<sub>2</sub> = 22 mL. kg<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>. Neste estudo com a aplicação dos filmes de galactomanana como embalagem as taxas de respiração encontradas foram de RO<sub>2</sub> = 12,7 mL. kg<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup> e RCO<sub>2</sub> = 17,7 mL. kg<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>, mostrando uma redução de 33% na taxa de consumo de oxigênio e 20% na taxa de produção de dióxido de carbono, comprovando a eficácia desses filmes no controle da respiração de maçãs e tornando-se uma alternativa efetiva na regulação de todo o metabolismo vegetal e extensão da vida pós-colheita destes produtos.

### **5.3.2 Perda de Massa**

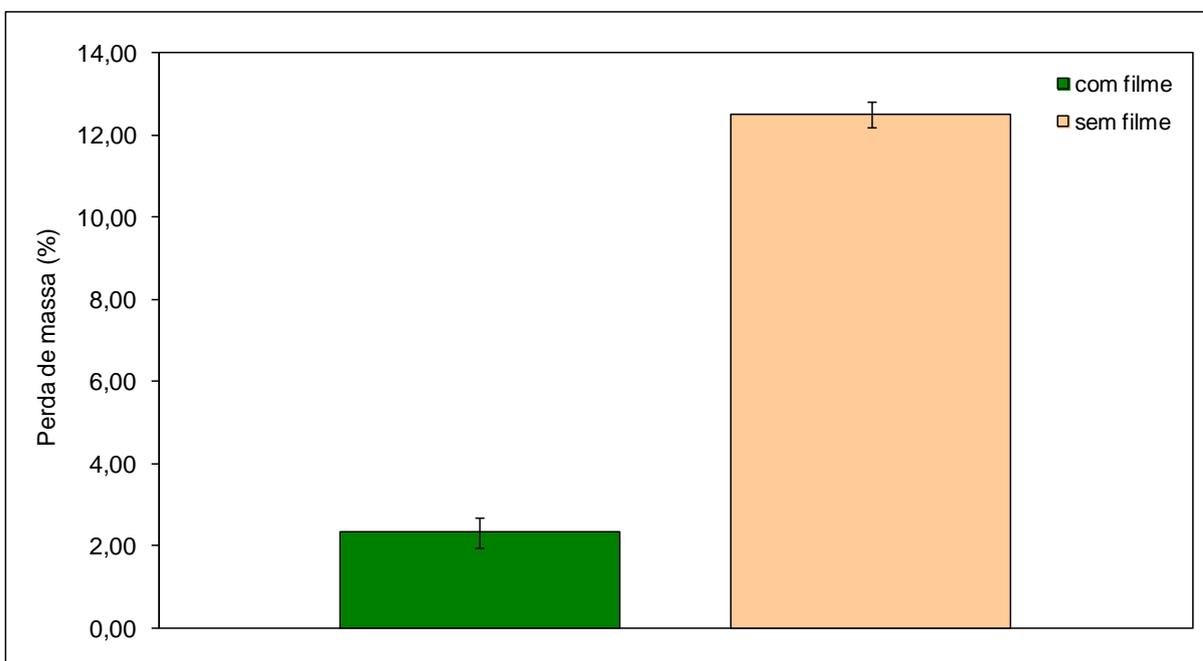
A perda de massa de frutas e hortaliças durante o armazenamento ocorre principalmente devido a dois fatores, a transpiração e a respiração.

A transpiração, que é a maior responsável pela perda de massa, é o mecanismo pelo qual a água é perdida devido à diferença de pressão de vapor d'água entre a atmosfera circundante e a superfície do fruto (BHOWMIK; PAN, 1992). De acordo com Chitarra e Chitarra (1990), quando essa perda de água é suficientemente alta, a aparência e aceitabilidade do produto como alimento, são alteradas.

A perda de água de produtos armazenados não só resulta em perda de massa, mas também em perda de qualidade, principalmente pelas alterações na textura. A perda de água resulta em enrugamento dos tecidos, amaciamento da polpa e perda de massa fresca. Desse modo, a perda de água é um importante fator econômico na comercialização feita com base na massa fresca (VILA, 2004).

Segundo Protzek (1997), o principal constituinte da maçã, baseado em sua quantidade, é a água (cerca de 85%).

Neste trabalho foi observada uma sensível redução na perda de massa nas maçãs embaladas com filme. Após 33 horas houve uma perda de 2,32% nas maçãs com filmes e 12,52% nas maçãs sem a película de proteção, (Figura 38). Provavelmente os filmes usados para o armazenamento da amostra criaram uma atmosfera saturada ou quase saturada de vapor de água, que minimizou a perda de água apesar da taxa de transpiração dos frutos.



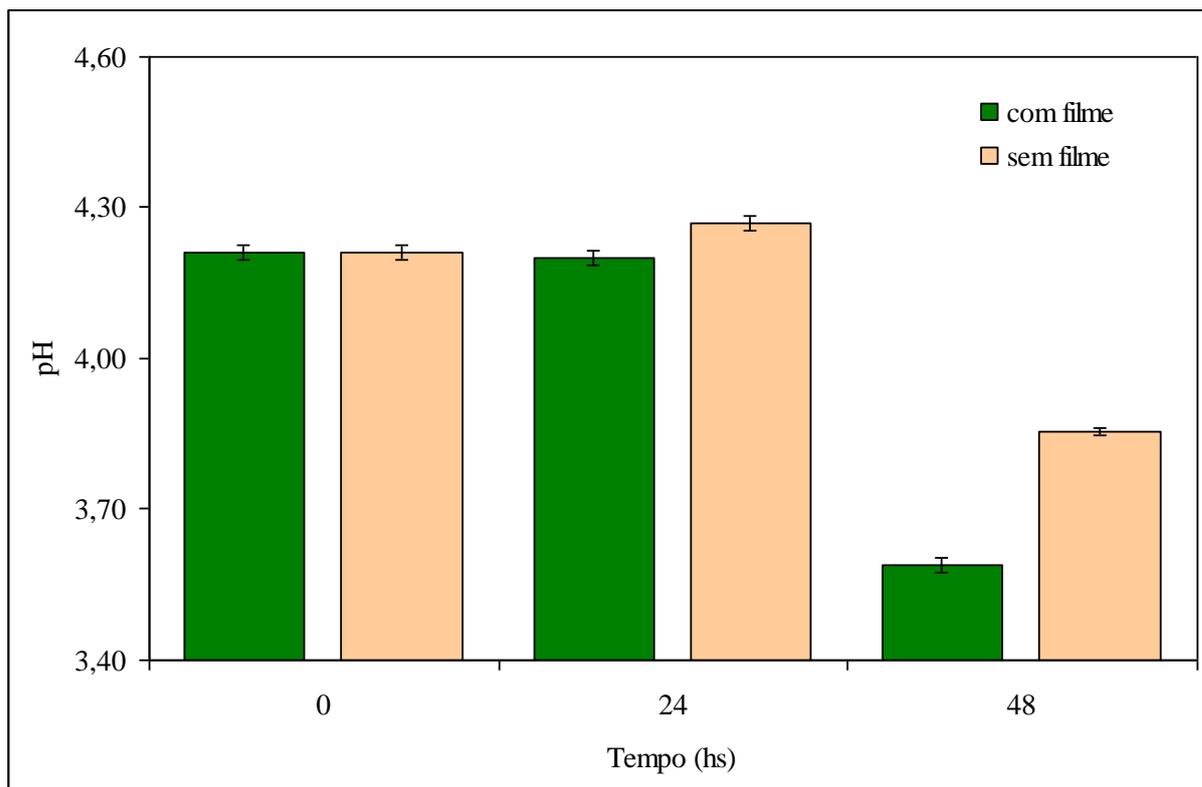
**Figura 38** – Perda de massa de maçãs cortadas com e sem embalagem de filmes de galactomanana e glicerol

### 5.3.3 Medidas de pH

O pH da maçã diminuiu com o tempo de armazenamento, (Figura 39). Embora esta queda não tenha sido significativa durante o armazenamento para ambas as amostras, provavelmente devido ao efeito da capacidade de tamponamento do tecido da maçã.

Segundo Fontes (2005), o valor de pH de um produto expressa apenas o ácido dissociado e tem o poder de tamponar a solução.

Esta estabilidade do pH pode ter várias implicações positivas: a baixa atividade das polifenoloxidasas nesta faixa de pH 3,5-3,7 (COSETENG; LEE, 1987), e redução no desenvolvimento microbológico, o que contribuiria para a preservação da maçã (FRAZIER; WESTHOFF, 1988). Também é desejável do ponto de vista sensorial, uma vez que uma variação no valor do pH iria certamente implicar uma variação negativa no sabor (HUXSOLL; BOLIN; KING JUNIOR, 1989).



**Figura 39** – pH de maçã cortada com e sem embalagem de filmes de galactomanana e glicerol

### 5.3.4 Mudança de Cor

A inevitável aceleração da deterioração nos produtos descascados e cortados resulta da ruptura celular e cifra-se em alterações fisiológicas e bioquímicas, no aumento da vulnerabilidade ao ataque microbiano e potencialização de processos oxidativos que, no seu conjunto, se traduzem na degradação da cor, da textura e do aroma, e na perda de massa e de valor nutricional (VAROQUAUX; WILEY, 1994; LAURILA; AHVENAINEN, 2002a, 2002b; TOIVONEN; DEELL, 2002; SALTVEIT, 1997; WATADA; KO; MINOTT, 1996). Sendo assim, a cor é um importante parâmetro que determina a aceitação do consumidor.

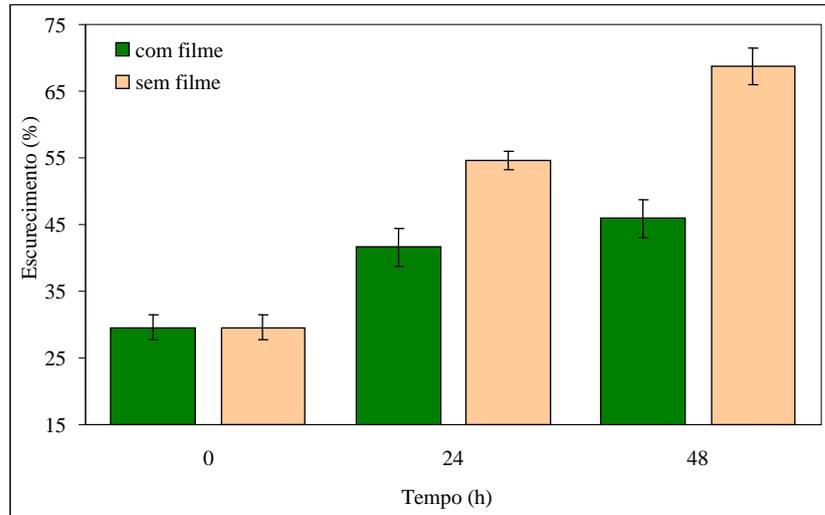
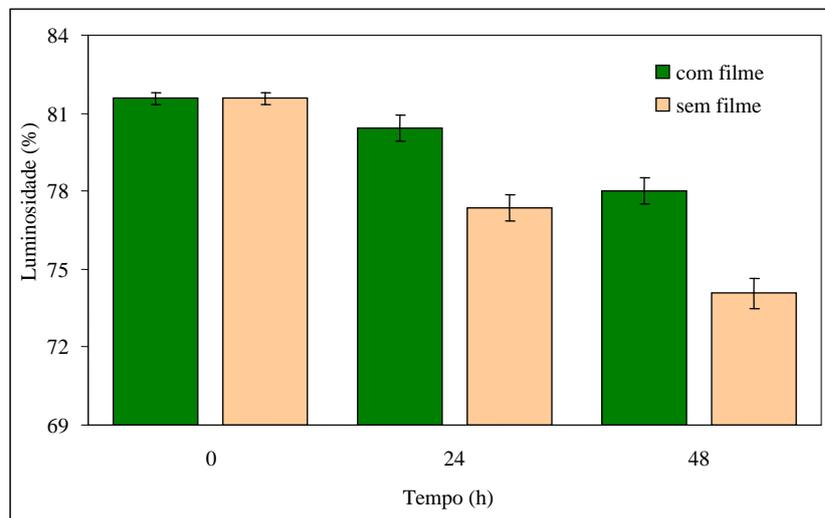
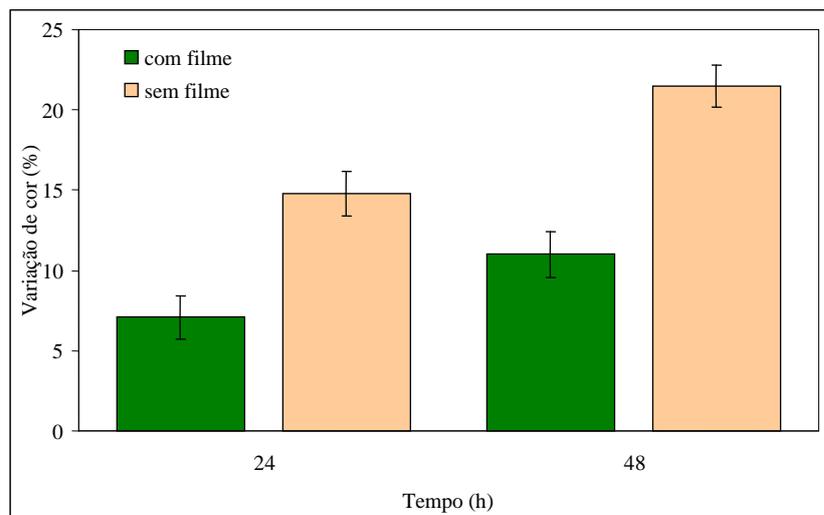
Foi observada uma diferença significativa no escurecimento, luminosidade e na variação de cor das maçãs embaladas com filme quando comparadas com as maçãs sem embalagem (Figura 40a e 40b). Além disso, as maçãs que não receberam a proteção do filme apresentaram aspecto visual opaco, ressecado e murchas em comparação com as frutas protegidas (Figuras 40a e 40b).

Todas as maçãs avaliadas apresentaram um aumento do índice de escurecimento em função do tempo de armazenamento. As maçãs que não receberam a embalagem com filme foram as que apresentaram maiores índices de escurecimento com 68,75% ao final de 48h de armazenamento, representando uma diferença de 22,84% com relação às frutas embaladas (Figura 40a).

A mesma tendência foi observada nos índices de variação de cor, em que as frutas embaladas foram as que apresentaram as menores médias em todos os intervalos de tempo de armazenamento (Figura 40c).

As maçãs embaladas com filme apresentaram os maiores índices de luminosidade, indicando uma tendência de colorações mais claras ao longo do armazenamento. Este fato pode estar associado ao menor pH da fruta o que acarreta um menor escurecimento e a redução nos processos oxidativos pela atmosfera modificada.

Kim, Smith e Lee, (1993) relataram um resultado similar com as alterações de cor, de 12 cultivares de maçãs, todas as cultivares mostraram uma rápida diminuição na luminosidade, e eles assumiram que as mudanças, se deveram a escurecimento enzimático causado pela lesão tecidual, como consequência maior contato entre enzimas e substratos, acelerando, dessa forma, processos oxidativos.

**A****B****C**

**Figura 40** – Escurecimento (**A**), luminosidade (**B**) e variação de cor (**C**) de maçãs cortadas com e sem embalagem de filmes de galactomanana e glicerol

*A**B*

**Figura 41** – Maçãs embaladas com (A) e sem (B) proteção do filme de galactomanana e glicerol após 48 h de armazenamento

## 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

A partir dos diversos resultados no presente estudo, envolvendo a utilização de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol na elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis para estender o tempo de prateleira de frutas, pode-se considerar que:

- Na metodologia de elaboração dos filmes, observou-se que a temperatura e o tempo de secagem influenciam positivamente nas suas propriedades de barreiras com relação ao vapor de água, ou seja, o aumento dessas variáveis provoca um aumento na permeabilidade ao vapor de água.
- No estudo da influência das variáveis galactomanana e glicerol nas propriedades físico-químicas dos filmes, observou-se que as variáveis foram estatisticamente significativas em todas as propriedades, com destaque para o glicerol que apresentou influência positiva em todos os testes, ou seja, o aumento na sua concentração proporciona um aumento na propriedade estudada.
- Nas propriedades de absorção, conteúdo de umidade e permeabilidade ao vapor de água o glicerol mostrou-se mais significativo do que a galactomanana, provavelmente devido ao seu caráter higroscópico.
- O aumento na concentração de galactomanana provoca uma diminuição na absorção, conteúdo de umidade e propriedades de barreira aos gases O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, sendo que, com relação à barreira aos gases, sua influência é mais significativa que o glicerol.
- No estudo do efeito da temperatura e umidade relativa nas propriedades de barreira dos filmes foi observado que as duas variáveis têm grande influência positiva nas permeabilidades ao vapor de água e ao oxigênio, ou seja, o aumento dessas variáveis provoca um aumento na permeabilidade.
- As variáveis galactomanana e glicerol apresentaram influência positiva e estatisticamente significativa na espessura dos filmes, ou seja, o aumento dessas variáveis provoca um aumento na espessura dos filmes.

- Os resultados indicaram que galactomanana e glicerol têm um efeito estatisticamente significativo na elasticidade e alongamento dos filmes, um aumento na concentração de galactomanana provoca um aumento na elasticidade dos filmes e o aumento de glicerol provoca uma diminuição desta elasticidade.
- Com o aumento da concentração de glicerol há uma diminuição na força necessária para perfurar o filme, devido um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas e redução das interações intermoleculares. O contrário ocorre com a concentração de galactomanana que provoca um aumento nessa força.
- Foi observado que a concentração de galactomanana e glicerol têm influência positiva na força necessária para rasgar o filme, ou seja, o aumento das variáveis provoca um aumento nessa força.
- Para avaliar o desempenho dos filmes no aumento do tempo de prateleira de frutos, foi montado um sistema de armazenamento com embalagens contendo maçãs fatiadas recobertas com filmes e comparadas com maçãs sem a proteção do filme. Dessa forma, foi observado que as maçãs que receberam a proteção dos filmes apresentaram a menor taxa de respiração, perda de massa 10% menor e baixos índices de escurecimento, luminosidade e variação de cor em comparação com aquelas que não foram recobertas nas condições testadas.

## 7 – CONCLUSÕES

---

- Os filmes de galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima* aditivados com glicerol, quando observadas às formulações otimizadas, metodologia de preparo e condições de armazenamento, apresentam boas propriedades físico-químicas, mecânicas e de barreira;
- A aplicação de uma película em maçãs fatiadas demonstrou eficiência na manutenção da qualidade dessas frutas, diminuindo a taxa respiratória, perda de peso, retardando a deterioração e incidência de alterações na cor e pH durante o armazenamento nas condições testadas;
- Dessa forma os filmes estudados neste trabalho possuem grande potencial para aplicação no setor de embalagens e contribuir para aumentar o período de conservação de frutos.

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AHVENAINEN, R. **Novel food packaging techniques**. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. Padstow, Cornwall, England. 2003.

AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: review. **LWT-Food Science and Technology**, **43**, 837-842, 2010.

AL-ATI, T.; HOTCHKIS, J. O. Application of Packaging and Modified Atmosphere to Fresh-cut Fruits and Vegetables - In **Fresh-cut Fruits and Vegetables: Science, Technology, and Market**, LAMIKANRA, (ed), CRC Press, EUA. 2002.

ALMEIDA, D. M.; **Biofilme de Blenda de Fécula de Batata e Celulose Bacteriana na Conservação de Fruta Minimamente Processada**. Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos Agroindustriais, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 283 pp. 2010.

ALMEIDA-SILVA, L. M.; **Galactomanana de *Caesalpinia pulcherrima*: Biossíntese, Estrutura e Aplicação em matrizes Cromatográficas**. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 154 pp. 2005.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polym. Int.**, **47**: 89, 1998.

ANDRADE, C. T.; AZERO, E. G.; LUCIANO, L.; GONÇALVES, M. P. Solutions properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, **26**: 181-185, 1999.

ANKER, M.; BERNTSEN, J.; HERMANSSON, A. M.; STADING, M. Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, **3 (1)**: 81-92, 2002

AOUADA, M. R. D. **Aplicação de Nanopartículas em Filmes Utilizados em Embalagens Para Alimentos**. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 119 pp. 2009.

ARRUDA, M. C. **Processamento mínimo de melão rendilhado: tipo de corte, temperatura de armazenamento e atmosfera modificada**. Dissertação de Mestrado apresentada a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 71p. 2002.

ARTÉS, F. Panorâmica actual de la Postcosecha Hortofrutícola y de los Productos Vegetales Mínimamente Procesados. In: **Curso Internacional de Tecnologia Postcosecha y Procesado Mínimo Hortofrutícola**, 2, Cartagena, Espanha, 2008.

ARVANITOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate Polymers** **36**: 105-119, 1998.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D.; FORATO, L. A. O Uso de Biopolímeros como Revestimentos Comestíveis Protetores Para Conservação de Frutas in natura e Minimamente Processadas. Embrapa Instrumentação Agropecuária. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento** - São Carlos, n.29, 23 p. 2009.

ASSIS, O. B. G.; FORATO, L. A.; BRITTO, D. Revestimentos Comestíveis Protetores em Frutos Minimamente Processados. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 22, n. 160, p. 99-106, 2008.

ASSIS, O. B. G.; LEONI, A. M. Filmes comestíveis de quitosana. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, 30: 33-38. 2003.

AYARANCY, E.; CETIN, E. The effect of protein isolate of *Pistacia terebinthus* L. on moisture transfer properties of cellulose-based edible films. **Lebensm.Wiss. u.-Technology**. vol. 28, n. 2. p. 241-244, 1995.

AYRANCI, E.; TUNC, S. The effect of edible coating on water and Vitamin C loss of apricots (*Armeniaca vulgaris* Lam.) and green peppers (*Capsicum annuum* L.) **Food Chemistry**, **87 (3)**: 339-342, 2004.

AZEREDO, H. M. C. Películas comestíveis em frutas conservadas por métodos combinados: potencial da aplicação. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**. Curitiba, 21: 267, 2003.

AZERO, E. G. R. **Galactomananas de fontes não-tradicionais e sua utilização em misturas**. Tese de Doutorado apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 216 pp. 1999.

AZERO, E. G.; ANDRADE, C. T. Testing procedures for galactomannan purification. **Polymer Testing**, 21: 551-556, 2002.

AZOUBEL, P. M.; EVANGELISTA, E. C. D. A.; OLIVEIRA, S. B.; SILVA, I. R. A.; ARAÚJO, A. J. Cinética de secagem da casca de manga 'Tommy Atkins'. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17. 2008, Recife. **Anais...** Recife: Universidade Federal de Pernambuco, p. 1-5, 2008.

BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O.; BAKER, R. A. Edible coatings for lightly processed fruits and vegetables. **HortScience**, 30 (1): 35-38. 1995.

BANKER, G. S. Film coating theory and practice. **J. Pharm. Sci.**, v. 55, p. 81-92, 1966.

BARROS, S. M.; GOES, Á.; MINAM, K. Condições de conservação pós-colheita de frutos de pimentão (*Capsicum annum* L.). **Scientia agrícola**, Piracicaba, v. 51, n. 2, p. 363-368, 1994.

BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. **Food Hydrocolloids**, 21, 1285-1289, 2007.

BHOWMIK, S. R.; PAN, J. C. Shelf life of mature green tomatoes stored in controlled atmosphere and high humidity. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 4, p. 948-953, 1992.

BIFANI, V.; RAMÍREZ, C.; IHL, M.; RUBILAR, M. GARCÍA, A.; ZARITZKY, N. Effects of of murta (*Ugni molinae* Turcz) extract on gas and water vapor permeability of carboxymethylcellulose-based edible films. **LWT**, 40: 1473-1481, 2007.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química de processamento de alimentos. ed. 3. São Paulo: Varela, cap.10, p.135-142: **Material de embalagem**. 2001.

BONILLA, J.; ATARÉS, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations. **Journal of Food Engineering** 2011, doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.05.034. 2011.

BOURBON, A. I.; PINHEIRO, A. C.; CERQUEIRA, M. A.; ROCHA, C. M. R.; AVIDES, M. C.; QUINTAS, M. A. C.; VICENTE, A. A. Physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight. **Journal of Food Engineering** 106, 111-118, 2011.

BRACKMANN, A.; CHITARRA, A. B. Atmosfera controlada e atmosfera modificada. In: BORÉN, F. M. (ed.). **Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas**. Lavras: UFLA/SBEA, p. 133-170, 1998.

BRAGA, R. C.; TEIXEIRA-SÁ, D. M. A.; RIBEIRO, A. F.; MIRANDA, R. L.; ALMEIDA, L. M.; HORTA, A. C. G.; MOREIRA, R. A. Evaluation of Caesalpinia Pulcherrima Endospermic Gum as Affinity Matrices for Galactose-Binding Lectins Interaction. **Braz. Arch. Biol. Technol.** v. 54 n. 2, 283-292, Mar/Apr 2011.

BRASIL, **Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior**. Apresenta dados referentes às exportações do setor da fruticultura do ano de 2010. Disponível em <<http://www.mdic.gov.br>>. Acesso em: 18 fev. de 2011.

BUREAU, G.; MULTON, J. L. **Embalaje de los alimentos de gran consumo**. Zaragoza (España): Editora Acríbia S.A., cap. 22. 331-371p. 1995.

BURG, S. P. **Postharvest Physiology and Hypobaric Storage of Fresh Produce**. Cambridge: Cabi Publishing, 670 p. 2004.

CANER, C.; VERGANO, P. J.; WILES, J. L. Chitosan films mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage. **Journal of Food Science**, 63 (6): 1049-1053, 1998.

CAO, N.; YANG, X.; FU, Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. **Food Hydrocolloid**, 23: 729, 2009.

CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, W. M. B.; SOUZA, M. P.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Physical properties of edible coatings and films made with a polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Journal of Food Engineering**, **95**, 379-385, 2009.

CARVALHO, J. S. **Caracterização de Filmes de Caseína e Caseína Acilada**. Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 1996.

CERQUEIRA, M. A.; PINHEIRO, A. C.; SOUZA, B. W.; LIMA, A. M. P.; RIBEIRO, C.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, J. A.; MOREIRA, R. A.; COIMBRA, M. A.; GONÇALVES, M. P.; VICENTE, A. A. Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. **Carbohydrate Polymers**, **75 (3)**: 404-414, 2009.

CERQUEIRA, M. A.; SOUSA-GALLAGHER, M. J.; MACEDO, I.; RODRIGUEZ-AGUILERA, R.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Use of galactomannan edible coating application and storage temperature for prolonging shelf-life of “Regional” cheese. **Journal of Food Engineering** **97**, 87-94, 2010.

CERVERA, M. F.; HEINÄMÄKI, J.; KROGARS, K.; JÖRGENSEN, A. C.; KARJALAINEN, M.; COLARTE, A. I.; YLIRUUSI, J. Solid-state and mechanical properties of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. **AAPS Pharm. Sci. Tech.** vol. 5 n. 1. Artigo 15. p. 1-6. 2003.

CHEN, H. Functional properties and application of edible films made of milk protein. **Journal of Dairy Science**, Savoy, v. 78, n.11, p. 2563-2583, 1995.

CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. **Cereal Chem.**, v.72, n. 1, p. 1-6, 1995.

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; CORTI, A.; KENAWY, E. R. Compositio filmes based on wast gelatin: Thermal-mechanical properties and biodegradation testing. **Polymer Defradation and Stability**, **73**: 549-555, 2001.

CHIEN, P.; SHEU, F.; YANG, F. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. **Journal of Food Engineering**, 78: 225-229. 2007.

CHILLO, S.; FLORES, S.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; GERSCHENSON, L.; DEL NOBILE, M. A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, 88: 159-168. 2008.

CHITARRA, M. I. F. Fisiologia e qualidade de produtos vegetais. In: BORÉN, F.M. (ed.). **Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas**. Lavras: UFLA/SBEA, p.1-57, 1998.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: ESAL/FAEFE, 320 pp. 1990.

CHOWDHURY, B.; CHATTERJEE, B. P. Purification of a galactomannan from seeds of *Poinciana pulcherrima* Linn. using jackfruit lectin immobilized affinity adsorbent & its structural characterization. **Indian Journal of Chemistry**, 26B: 637-641, 1987.

COSETENG, M. Y.; LEE, C. Y. Changes in apple polyphenoloxidase and polyphenol concentrations in relation to degree of browning. **Journal of Food Science**, 52, 985-989, 1987.

COUNTER, S. A. **Amazon mystery. A medicine man understood the secrets of this plant long before we did. How?** The Boston Globe, Boston, USA, 24/07/2006.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **J. Food Sci.**, v. 61, n. 3, p. 580-584, 1996.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. In: ROONEY, M.L. (Ed.). **Active food packaging**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, p. 111-142, 1995.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermal properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by moisture content. **Polymer**. vol. 38. n. 10. p. 2399-2405. 1997.

CUTTER, C. N. Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. **Meat Science**, 74: 131-142. 2006.

DANG, K. T. H; SINGH, Z. S.; WINNY, E. E. Edible coating influence ripening quality and aroma biosynthesis in mango fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **56(4)**: 1361-1370, 2008.

DE LA CRUZ, G. V.; TORRES J. A.; MARTÍN-POLO M. O. Temperature effect on the moisture sorption isotherms for methylcellulose and ethylcellulose films. **Journal of Food Engineering**. vol. 48, p. 91-94. 2001.

DEA, I. C. M.; MORRISON, A. Chemistry and interruptions of seed galactomannans. **Advance in Carbohydr. Chem. And Biochem.** **31**: 241-312, 1975.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J-A.; VOILLEY, A. Edible films and coatings: Tomorrow´s packagings: a review. **Crit. Rev. Food Sci.**, v. **38**, n. 4, p. 299-313, 1998.

DEVLIEGHIERE, A.; VERMEULEN, F.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interaction with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**, **21**, 703-714, 2004.

DEY, P. M. Biochemistry of Plant Galactomannans. **Adv. Carbohydrate Chemistry Biochemistry**, **35**: 341-376, 1978.

DIAB, T.; BILIADERIS, C. G.; GERASOPOULO, S.; SFAKIOTAKIS, E. Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **81**: 988-1000. 2001.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Anal. Chem.**, v. **28**, p. 350-356, 1956.

DURANGO, A.; SOARES, N.; ANDRADE, N. Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. **Food Control**, **17 (5)**: 336-341. 2006.

EL GHAOUTH, A.; ARUL, J.; PONNAMAPALAM, R.; BOULET, M. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. **Journal of Food Science**, **56**: 1618-1620, 1991.

EL-AOUAR, Â. A.; MURR, F. E. X. Estudo e modelagem da cinética de desidratação osmótica do mamão formosa (*Carica papaya* L.). **Ciência & Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 1, p. 69-75, 2003.

FAJARDO, P.; MARTINS, J. T.; FUCIÑOS, C.; PASTRANA, L.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. **Journal of Food Engineering** **101**, 349-356, 2010.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n.2, 2007.

FAMÁ, L.; ROJASB, A. M.; GOYANESA, S.; GERSCHENSONB, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **LWT**. v. 38, p. 631-639, 2005.

FARRIS, S.; SCHAICH, K. M.; LIU, L.; PIERGIOVANNI, L.; YAM, K. L. Development of polyioncomplex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. **Trends in Food Science and Technology**, **20**, 316-332, 2009.

FISZMAN, S.; SALVADOR, A. Recent developments I coating batters. **Trends in Food Science and Technology**, **14**: 399-407, 2003.

FONSECA, S. C.; OLIVEIRA, F. A. R.; BRECHT, J. K. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review, **Journal of Food Engineering**, **52**: 99-119, 2002.

FONTES, L. C. B. **Uso de solução conservadora e de películas comestíveis em maçãs da cultivar Royal Gala minimamente processadas: efeito na fisiologia e na conservação**. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 118 pp. 2005.

FORSYTHE, W. E. **Smithsonian Physical Tables** (9th Revised Edition). Knovel. 2003.

FOUNTOULAKIS, M. S.; MANIOS, T. Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. **Bioresource Technology**, **100** (12), 3043-3047, 2009.

FRAZIER, W. C.; WESTHOFF, D. C. Food-borne illness: Bacterial. In **E. Dollinger, Food Microbiology** **4**. p. 401-439. Singapore: McGraw-Hill. 1998.

FRAZIER, W. C.; WESTHOFF, D. C. In E. Dollinger (Ed.), **Food Microbiology** (p. 196). Singapore: McGraw-Hill Book Co. 1988.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid Addition to improve Barrier Properties of Edible starch-based films and coatings. **Journal of Food Science** **65** (6): 941-947, 2000.

GARROS-ROSA, I. **Galactomananas de *Parkinsonia aculeata* L.: Caracterização estrutural e aplicação no isolamento de lectinas ligantes de galactose**. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 114 pp. 2000.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydr. Polym.**, v. 43, p. 33-37, 2000.

GENNADIOS, A.; BRANDENBURG, A. H.; WELLER, C. I.; TESTIN, R. F. Effect of pH on wheat gluten and soy protein isolate films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 41. p. 1835-1839, 1993.

GENNADIOS, A.; HANNA, M. A.; KURTH, L. B. Application of Edible Films Coatings on Meats, Poltry and Seafoods: A Review. **Lebensmittel – Wissenschaft and Technologies**, **30** (4): 337-350. 1997.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. I.; TESTIN, R. F. Modification of edible wheat gluten based films. **Trans. ASAE**. vol. 36. p. 465-470, 1993.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; GOODING, C. H. Measurement errors in water vapour permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. **Journal of Food Engineering**, **21**: 395-409, 1992.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. **Food Technology**, **44**: 63, 1990.

GIL, M. I.; HOLCROFT, D. M.; KADER, A. A. Changes in strawberry anthocyanins and other polyphenols in response to carbon treatments. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, **45 (5)**: 1662-1667, 1997.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**. vol. 96. p. 380-386, 2006.

GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**. (Doctorat Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire/Sciences des Aliments), Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 174 pp. 1991.

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

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**. vol. 30, n.1, pp. 3-15, 1996.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 53, n. 1, p. 206-211, 1993.

GOUNGA, M. E.; XU, S.; WANG, Z. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. **Journal of Food Engineering**, **83**, 521-530, 2007.

GÜRAKAN, E. D. G. C.; BAYINDIRH, A. Effect of controlled atmosphere storage, modified atmosphere packaging and gaseous ozone treatment on the survival of *Salmonella enteritidis* on cherry tomatoes. **Food Microbiology**, Amsterdam, in press, 2005.

HARDENBURG, R. Wax and related coatings for horticultural products - A bibliography. **Agricultural Research Service Bulletin**; United States Department of Agriculture, 51-15. 1967.

HENRIQUE, C. M. **Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortícolas**. Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 139 pp. 2002.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. Utilização de biofilmes na conservação pós-colheita de morango (*Fragaria Anassa* Duch) cv IAC Campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, vol. 19, n. 2. Mai/Agos. 1999.

HERNANDEZ, R. J.; GIANCIN, J. R.; Factors affecting permeation, sorption, and migration processes in package-product systems. **Food Storage Stability**, Boca Raton, FL 269, 1998.

HERNANDEZ-MUNÓZ, P.; LÓPEZ-RUBIO, A.; DEL-VALLE, V.; ALMENAR, E.; GAVARA, R. Mechanical and water barrier properties of glutenin films influenced by storage time. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **52**, 79-83, 2004.

HOLCROFT, D. M.; KADER, A. A. Controlled atmosphere induced changes in pH and organic acid metabolism may affect color of stored strawberries. **Postharvest Biology and Technology**, **10**: 99-105, 1999.

HUXSOLL, C. C.; BOLIN, H. R.; KING JUNIOR, A. D. Physicochemical changes and treatments for lightly processed fruits and vegetables. In J. J. JEN (Ed.), Quality factors of fruits and vegetables, **ACS Symposium Series 405** (p. 203). Washington, DC: American Chemical Society. 1989.

IQBAL, T.; OLIVEIRA, F. A. R.; MAHAJAN, P. V.; KERRY, J. P.; GIL, L.; MANSO, M. C.; CUNHA, L. M. Modelling the influence of storage time on the respiration rate of shredded carrots at different temperatures under ambient atmosphere. **Acta Horticulturae (ISHS)**, **674**: 105-111, 2005a.

IQBAL, T.; OLIVEIRA, F. A. R.; MAHAJAN, P.; KERRY, J. P.; GIL, L.; MANSO, M. C.; CUNHA, L. M. Analysis of the effect of temperature, time and type of cut on the respiration rate of carrots. (P3.18), CD-Rom - **Actas do 7º Encontro de Química dos Alimentos**, Viseu, 13-16 Abril , 8 pp. 2005b.

KABIR, I. G. A.; PENHASI, A. B.; RUBINSTEIN, A. A. Characterization of crosslinked guar by thermal analysis. **Carbohydrate Research**, **316**: 6-13, 1999.

KADER, A. A. Modified Atmospheres during Transport and Storage. In: KADER, A. A. (ed.). **Postharvest technology of horticultural crops**. Oakland: University of California, p.135-144, 2002.

KADER, A. A.; ZAGORY, D.; KERBEL, E. L. Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, **28**: 1-30, 1989.

KE, D.; EL-SHEIKIN, T.; MATEOS, M.; KADER, A. A. Anaerobic metabolism of strawberries under elevated CO<sub>2</sub> and reduced O<sub>2</sub> atmospha. **Acta Horticulturae**, **343**: 93-99, 1993.

KECHICHIAN, V.; DITCHFIELD, C.; VEIGA-SANTOS, P.; TADINI, C. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT-Food Science and Technology**, **43** (7), 1088-1094, 2010.

KESTER, J.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review, **Food Technology**, **40** (12): 47-59. 1986.

KFURI, C. R. **Revestimento gastro-resistente em comprimidos de diclofenaco sódico pelo processo de leite de jorro fluidizado**. Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

KIM, D. M.; SMITH, N. L.; LEE, C. Y. Quality of minimally processed apple slices from selected cultivars. **Journal of Food Science**, **58**, 1115-1117, 1993.

KLAHORST, S. J. Applications: Credible Edible Films. **Food Product Design** **9** (1). p. 1-6. 1999.

KÖK, M. S.; HILL, S. E.; MITCHELL, J. R. Viscosity of galactomannans during high temperature processing: Influence of degradation and solubilization. **Food Hydrocolloids**, **13**: 535-542, 1999.

KRISTO, E.; KOUTSOUMANIS, K. P.; BILIADERIS, C. G. Thermal, mechanical and water vapor barrier properties of sodium caseinate films containing antimicrobials and their inhibitory action on *Listeria monocytogenes*. **Food Hydrocolloids** **22**: 373-386, 2008.

KROCHTA, J. M. Proteins as raw materials for films and coating: definitions, current status, and opportunities. **In: Gennadios, A. (Ed.) Protein-based films and coatings**. Boca raton: CRC Press, p. 1-32, 2002.

LABUZA, T. P.; CONTRERAS, M. R. Prediction of moisture protection requirements for foods. **Cereal Foods World**, **26**: 335, 1981.

LAURILA, E.; AHVENAINEN, R. Minimal processing in practice: fresh fruits and vegetables In - OHLSSO, T.; BENGTSSON, N. (eds), **Minimal processing technologies in the food industry**, CRC Press, EUA. 2002a

LAURILA, E.; AHVENAINEN, R. Minimal processing of fresh fruits and vegetables In - JONGEN, W. (ed), **Fruit and vegetable processing: Improving quality** (Part 3: New technologies to maximise quality), CRC Press, EUA. 2002b.

LE HELLAYE, M.; FORTIN, N.; GUILLOTEAU, J.; SOUM, A.; LECOMMANDOUX, S.; GUILLAUME, S. M. Biodegradable polycarbonate-b-polypeptide and polyester-b-polypeptide block copolymers: Synthesis and nanoparticle formation towards biomaterials. **Biomacromolecules**, **9**: 1924, 2008.

LENCKI, R. W.; ZHU, M.; CHU, C. Comparison of unsteady and steady state methods for produce respiration rate determination: 1. Model development and validation, **Postharvest Biology and Technology**, **31(3)**: 229-238, 2004.

LIEBERMAN, E. R.; GILBERT, S. G. Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content. **Journal of Polymer Science**, Symposium n. 41, 33-43. 1973.

LIM, L. T.; MINE, Y.; TUNG, M. A. Transglutaminase crosslinked egg white protein films: tensile properties and oxygen permeability. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **46**, 4022-4029, 1998.

LIMA, A. M. P. **Desenvolvimento de Filmes Comestíveis à Base de Galactomananas Vegetais para Conservação de Frutos**. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 114 pp. 2009.

LIMA, A. M. P.; CERQUEIRA, M. A.; B. SOUZA, W. S.; SANTOS, E. C. M.; TEIXEIRA, J. A.; MOREIRA, R. A.; VICENTE, A. A. New edible coatings composed of galactomannans and collagen blends to improve the postharvest quality of fruits – Influence on fruits gas transfer rate. **Journal of Food Engineering**, **97**: 101-109, 2010.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., v.3, 125-154p. 2001.

LIU, F.; DAI, R.; ZHU, J.; LI, X. Optimizing color and lipid stability of beef patties with a mixture design incorporating with tea catechins, carnosine and atocopherol. **Journal of Food Engineering** **98**, 170-177, 2010.

LIU, S.; YANG, Y.; MURAYAMA, H.; TAIRA, S.; FUKUSHIMA, T. Effects of CO<sub>2</sub> on respiratory metabolism in ripening banana fruit. **Postharvest Biology and Technology, Amsterdam**, n. 33, p. 27-34, 2004.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; TORRES, M. A. V.; BACHER, L. B. **Árvores exóticas no Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 368 p. 2003.

MACLEOD, G. S.; FELL, J. T.; COLLETT, J. H. Studies on the physical properties of mixed pectin/ethylcellulose films intended for colonic drug delivery. **Int. J. Pharm.**, **157**: 53, 1997.

MAHAJAN, P. V.; GOSWANI, T. K. Enzyme kinetics based modeling of respiration rate of apple. **Journal Agricultural Engineering Research**, Amsterdam, v.79, n.4, p.399-406, 2001.

MAHALIK, N. P.; NAMBIAR, A. N. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. *Trends in Food Science and Technology*, 21, 117-128, 2010.

MAHMOUD, J. I.; SAVELLO, P. Mechanical properties and water vapour transferability through whey proteins films. *Journal of Dairy Science*, **75 (4)**: 942-946, 1992.

MAIA, L. H.; PORTE, A.; SOUZA, V. F. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. *B. CEPPA*, v.18, n.1, p. 105-128, 2000.

MALI, S. GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, **50 (4)**: 379-386, 2002a.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. Tese de Doutorado em Ciência dos Alimentos apresentada ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 150 pp. 2002b.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. vol. 75. p. 453-460, 2006.

MALI, S.; KARAM, L. B. R.; RAMOS, L. P.; GROSSMANN, M. V. E. Relationships among and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. vol. 52. p. 7720-7725, 2004.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*. vol. 60, p. 283-289, 2005.

MARCOS, B.; AYMERICH, T.; MONFORT, J. M.; GARRIGA, M. Highpressure processing and antimicrobial biodegradable packaging to control *Listeria monocytogenes* during storage of cooked ham. *Food Microb.*, **25**: 177, 2008.

MARINIELLO, L.; DI PIERRO, P.; ESPOSITO, C.; SORRENTINO, A.; MAIS, P.; PORTA, R. Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. **Journal of Biotechnology**. vol. 102, 191-198. 2003.

MARK, A. M.; ROTH, W. B.; MEHLTRETTER, C. L.; RIST, C. E. Oxygen permeability of amylo maize starch films. **Food Technol.**, v. 20, n. 1, p.75-77, 1966.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P.; CORTEZ-ROCHA, M. O.; EZQUERRA-BRAUER, J. M.; GRACIANO-VERDUGO, A. Z.; RODRÍGUEZ-FÊLIX, F.; CASTILLO-ORTEGA, M. M.; YÉPIZ-GÓMEZA, M. S.; PLASCENCIA-JATOMEA, M. Chitosan composite films: thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, **82(2)**, 305-315, 2010.

MASKAN, M. Kinetics of color change of kiwifruits during hot air and microwave drying. **Journal of Food Engineering**, **48**: 169-175, 2001.

MATHOOKO, F. M. Regulation of respiratory metabolism in fruits and vegetables by carbon dioxide. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, n. 9, p. 247-264, 1996.

MATOS, V. C. **Gomas endospérmicas de *Delonix regia* e *Schizolobium parahybae***. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 113 pp. 2000.

MATVEEV, Y. I.; GRINBERG, V. Y.; TOLSTOGUZOV, V. B. The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures: Glassy state of biopolymers, food and seeds. **Food Hydrocolloids**, **14**, p. 425-437, 2000.

MAUER, L. J.; SMITH, D. E.; LABUZA, T. P.; Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible  $\beta$ -casein films. **International Dairy Journal**, **10 (5-6)**: 353-358, 2000.

McHUGH, T. H.; AUJARD, J. F.; KROCHTA, J. M. Plasticized whey protein edible films: water vapour permeability properties. **Journal of Food Science**, **59**, 416-419, 1994.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol -vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **J. Agric. Food Chem.**, v.42, n.4, p.841-845, 1994.

MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Trends in Food Science & Technology**, **8**: 228-237, 1997.

MONTANEZ, J.; OLIVEIRA, F. A. R.; PINELO, M.; MAHAJAN, P. ; CUNHA, L. M.; MANSO, M. C. Design of Perforation-Mediated Modified Atmosphere Packaging for Shredded Carrots: Mathematical Modelling and Experimental Validation. A refereed paper from the **Proceedings of the Florida State Horticultural Society**, **118**: 423-428, 2005.

MONTERREY-QUINTERO, E. S. SOBRAL, P. J. A. Preparo e Caracterização de Proteínas Miofibrilares de Tilápia-Do-Nilo para Elaboração de Biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, vol. 35, n. 1, p. 179-189. Jan. 2000.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. A. Caracterização de Propriedades Mecânicas e Óticas de Biofilmes à Base de Proteínas Miofibrilares de Tilápia do Nilo Usando uma Metodologia de Superfície-Resposta. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 19, n. 2, p. 294-301, 1999.

MORETTI, C. L. Processamento mínimo de hortaliças: alternativa viável para a redução de perdas pós-colheita e agregação de valor ao agronegócio brasileiro. **Horticultura Brasileira**, v.17, n.2, p.1, 1999.

MORILLON, V.; DEBEAUFORT, F.; BLOND, G.; VOILLEY, A. Temperature influence on moisture transfer through synthetic films. **Journal of Membrane Science** **168**: 223-231, 2000.

MOTA, R. D. P.; **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* st. hill)**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 100 pp. 2009.

NICOLI, M. C.; ANESE, M.; SEVERINI, C. Combined effects in preventing enzymatic browning reactions in minimally processed fruit. **Journal of Food Quality**, v.17, p.221-229, 1994.

NO, H. K.; PARK, N. Y.; LEE, S. H.; MEYERS, S. P. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. **International Journal of Food Microbiology**, **74**, 65-72, 2002.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, **27**: 87-133. 2002

OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G, V. Water vapor permeability of alginate films as affected by calcium treatment. In: **2004 IFT ANNUAL MEETING**, Las Vegas, p. 12-16. July 2004.

OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CANOVAS, G. V. Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. **LWT-Food Sci. Technol.**, **41**: 359, 2008.

OLIVEIRA, L. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E. C.; COLTRO, L. Ensaios para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Campinas: **Centro de tecnologia de embalagem – CETEA**. 219 pp. 1996.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P.; PARK, K. J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 181-189, 2006.

OSÉS, J.; PAN-FERNÁNDEZ, I.; MENDONZA, M.; MATÉ, J. I. Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. **Food Hydrocolloids**, doi:10.1016/j.foodhyd.2007.12.003. 2008.

PARK, H. Development of advanced edible coatings for fruits. **Trends in Food Science and Technology**. vol. 10, p. 254-260. 1999.

PARK, H. J.; WELLER, C. L.; VERGANO, P. J.; TESTIN, R. F. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. **Journal of Food Science**, **58** (6): 1361-1365, 1993.

PARK, S.; ZHAO, Y. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Oregon, vol. 52, p. 1933-1939, 2004.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, **58(4)**: 475-481. 2004.

PARRIS, N.; COFFIN, D. R.; JOUBRAN, R. F.; PESSEN, H. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol. 43. p. 1432-1435, 1995.

PAVLATH, A. E.; ROBERTSON, G. H. Biodegradable polymers vs recycling: What are the possibilities. **Critical Reviews in Analytical Chemistry** **29 (3)**: 231-241, 1999.

PEPPELENBOS, H. W. **The use of gas exchange characteristics to optimize CA storage and MA packaging of fruits and vegetables**,. Ph.D. thesis. Wageningen University. Nederland. 147pp. 1996.

PERESSINI, D.; BRAVIN, B.; LAPASIN R.; RIZZOTTI, CRISTIAN.; SENSIDONI, A. Starch methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions **Journal of Food Engineering**. vol. 59, p. 25–32. 2003.

PETERSSON, M.; STANDING, M. Water vapor permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloid**, **19 (1)**: 123-132, 2005.

PETKOWICZ, C. L. O.; SIERAKOWSKI, M.R.; GANTER, J.L.M.S.; REICHER, F. Galactomannans and arabinans from seeds of *Caesalpinaceae*. **Phytochemistry** **49(3)**: 737-743, 1998.

PRATES, M. F. O.; ASCHERI, D. P. R. Secagem de soluções filmogênicas de amido de fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum* st. hil.) e propriedades físicas dos filmes em função do plastificante e da temperatura. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 28, n. 2, p. 187-204, jul./dez. 2010.

PROTZEK, E. C. **Desenvolvimento de tecnologia para o aproveitamento do bagaço de maçã na elaboração de pães e biscoitos ricos em fibra alimentar.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Setor de Tecnologia Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 94 pp. 1997.

RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. **Polym.-Plast. Technology**, **34**: 41, 1995.

RAO, M. S.; KANATT, S. R.; CHAWLA, S. P.; SHARMA, A. Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties. **Carbohydrate Polymers** **82**, 1243-1247, 2010.

RHIM, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **Lebensm. Wiss. u.-Technology**. vol. 37, p. 323-330, 2004.

RIBEIRO, C.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A.; MIRANDA, C. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. **Postharvest Biology and Technology**, **44**: 63-70. 2007.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 130 pp. 2006.

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINNOTI, A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, **11** (2), 369-375, 2010.

ROCHA, A. M. C. N.; MORAIS, A. M. M. B. Influence of controlled atmosphere storage on polyphenoloxidase activity relation to color changes of minimally processed “Jonagored” apple. **International Journal of Food Science and Technology**, v.36, p.425-432, 2001.

ROLLE, R. S.; CHISM, III, G. W. Physiological consequences of minimally processed fruits and vegetables. **Journal of Food Quality**, v.10, n.3, p.157- 177, 1987.

ROMANAZZI, G.; NIGRO, F.; IPPOLITO, A.; DI VENERE, D.; SALERNO, M. Effects of pre- and postharvest chitosan treatments to control storage grey mold of table grapes. **Journal of Food Science**, **67(5)**, 1862-1866, 2002.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, **11**: 82, 2001.

RYU, S. Y.; RHIM, J. W.; ROB, H. J.; KIM, S. S. Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. **Lebensm. Wiss. u.-Technology**. vol. 35, p. 680-686, 2002.

SALAME, M. Barrier polymers. In M. Bakker (Ed.), **The Wiley encyclopedia of packaging technology** (pp. 48-54). New York: John Wiley & Sons. 1986.

SALTVEIT, M. Physical and physiological changes in the minimally processed fruits and vegetables - In ROBINS, T.- B. A. (ed.). **Phytochemistry of Fruit and Vegetables**, Oxford, Clarendon Press, England. 1997.

SANTOS, E. M. **Preparação e Caracterização Físico-química e Toxicológica de Filmes Comestíveis de Colágeno-Galactomanana Para Revestimento de Frutos Tropicais**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 112 pp. 2007.

SCHERBURKHIN, V. D.; ANULOV, O. V. Legume seed galactomannans. **Applied Biochemistry and Microbiology**, **35(3)**: 229-244, 1999.

SHIINA, T.; YAMAUCHI, H.; HARUENKIT, H. Effects of temperature and gas concentration on the respiration of fruits and vegetables. In: International Controlled Atmosphere Research Conference, 7, Davis, California, 1997. **Proceedings...** Davis, California, v.1, n.1, p.71-76, 1997.

SHRESTHA, A. K.; ARCOT, J.; PATERSON, J. L. Edible coating materials their properties and use in the fortification of rice with folic acid. **Food Research International**, **36**, 921-928, 2003.

SOARES, A. G. Perdas Pós-Colheita de Frutas e Hortaliças. In: **Fórum de Agronegócios da Unicamp**, maio 2009, Campinas. Qualidade e Segurança de Alimentos. Campinas: UNICAMP, 2009. Mesa Redonda: Qual o Tamanho do Desperdício.

SOARES, R. M. D.; LIMA, A. M. F.; OLIVEIRA, R. V. B.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. Thermal degradation of biodegradable edible films base don xanthan and starches from different sources. **Polym. Degrad. Stab.**, **90**: 449, 2005.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, vol. 35, n. 6, p. 1251-1259. Jun 2000.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, **15 (4-6)**: 423-432, 2001.

SOBRAL, P. J. A.; MONTERREY, E. S.; HABITANTE, A. M. Q. B. Glass transition study on Nilo Tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerol and water. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, **67**: 499-504, 2002.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, **50**, 149-155, 2001.

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen Permeability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, **40**, 365-370, 2007.

SOUZA, M. P.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A.; PORTO, A. L. F.; VICENTE, A. A.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. tree gum (Policaju) as a coating for Tommy Atkins mangoes. **Chemical Papers**, **64 (4)**, 475-481, 2010.

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; THARANATHAN, R. N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, **21**: 1113, 2007.

SRIVASTAVA, M.; KAPOOR, V. P. Seed galactomannans: An overview. **Chemistry & Biodiversity**, **2**: 295-317, 2005.

STEFFENS, C. A. **Respiração de frutos e permeabilidade de filmes poliméricos**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 88 pp. 2006.

STEPHEN, A. M.; PHILIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Food polysaccharides and their applications**. 2<sup>nd</sup> edition. Marcel Dekker, Inc. New York, p. 644, USA, 2006.

SUDHAKAR, M.; RAO, C. V.; RAO, P. M.; RAJU, D. B.; VENKATESWARLU, Y. Antimicrobial activity of *Caesalpinia pulcherrima*, *Euphorbia hirta* and *Asystasia gangeticum*. **Fitoterapia**, **77**: 378-380, 2006.

TAVARES, R. O. **Galactomanana de *Adenanthera pavonina* L.: Aplicação para o isolamento de lectinas galactose-específicas**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 85 pp. 1998.

THÉ, P. M. P.; GONÇALVES, N. B.; PINTO, N. A. V. D. Efeito da associação do cloreto de cálcio, atmosfera modificada e tratamento hidrotérmico sobre o escurecimento interno de abacaxi cv. Smooth Cayenne. **Revista Brasileira de Armazenamento**. Viçosa, v. 30, n. 1, p.1-7, 2005.

TOIVONEN, P. M. A.; DEELL, J. R. Physiology of fresh-cut fruits and vegetables - In Fresh-Cut Fruits and Vegetables: **Science, Technology, and Market**, LAMIKANRA, O. (ed.), CRC Press, EUA. pp. 91-123. 2002.

TOMASULA, P. M.; YEE, W. C.; PARRIS, N. Oxygen permeability of films made from CO<sub>2</sub>-precipitated casein and modified casein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **51**, 634-639, 2003.

TUNG, M. A.; BRITT, I. J.; YADA, S. **Packaging considerations in food shelf life stability: chemical, biochemical and microbiological changes** / edited by N. A. Michael Eskin and David S. Robinson: Boca Raton, FL: CRC Press, 2001.

TURHAN, K. N.; SAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. **Journal of Food Engineering**, **61 (3)**: 459-466, 2004.

UNRAU, A. M.; CHOI, Y. M. Identification of linkages of a galactomannan isolated from seed *Caesalpinia pulcherrima*. **Carbohydrate Research**, **14**: 157-158, 1970.

VARGAS, M.; PASTOR, C.; CHIRALT, A.; MCCLEMENTS, D. J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Recent Advances in Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 48, n. 6, p. 496-511, 2008.

VAROQUAUX, P.; WILEY, R. C. Biological and biochemical changes in minimally processed refrigerated fruits and vegetables - In WILEY, R. C. (ed.). **Minimally processed refrigerated fruits & vegetables**, Chapman & Hall, EUA, p. 226-268, 1994.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**. vol. 19, p. 341-349, 2005.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Ciências Agrônomicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 198 pp. 2003.

VIEIRA, I. G. P. V.; MENDES, F. N. P.; GALLÃO, M. I.; DE BRITO, E. S. NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). **Food Chemistry**, **101**: 70-73, 2007.

VILA, M. T. R. **Qualidade pós-colheita de goiaba ‘Pedro Sato’ armazenados sob refrigeração e atmosfera modificada por biofilme de fécula de mandioca**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, Lavras, 66 pp. 2004.

VILLADIEGO, A. M. D.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J.; PUSCHMANN, R.; MINIM, V. P. R.; CRUZ, R. Filmes e Revestimentos Comestíveis na Conservação de Produtos Alimentícios. **Revista Ceres**, **52 (300)**: 221-244. 2005.

VU, K. D.; HOLLINGSWORTH, R. G.; LEROUX, E.; SALMIERI S.; LACROIX, M. Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries. **Food Research International** **44**, 198-203, 2011.

WATADA, A. E.; KO, N. P.; MINOTT, D. A. Factors affecting quality of fresh-cut horticultural products, **Postharvest Biology and Technology**, **9**, 115-125, 1996.

WATADA, A. E.; QI, L. Quality of fresh-cut produce. **Postharvest Biology and Technology**, v.15, n. 3, p. 201-205, 1999.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. Starch. In: Saint Paul: AACC, Eagan Press. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. p. 117-151. 1997.

WHISTLER, R. L.; MILLER, J. N. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. The American Association of Cereal Chemists, Saint Paul. 1997.

WILEY, R. C. **Minimally processed refrigerated fruits & vegetables**. New York: Chapman & Hall, 368p. 1994.

WONG, D. W. S.; TILLIN, S. J.; HUDSON, J. S.; PAVLATH, A. E. Gas exchange in cut apples with bilayer coatings. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.42, n.10, p. 2278-2285, 1994.

YAKIMETS, I.; PAES, S. S.; WELLNER, N.; SMITH, A. C.; WILSON, R. H.; MITCHELL, J. R. Effect of water content on the structural reorganization and elastic properties of biopolymer films: a comparative study. **Biomacromolecules**, **8**: 1710, 2007.

YANG, L.; PAULSON, A. T.; Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan films. **Food Research International**, **33 (7)**: 563-570, 2000.

YILMAZ, G.; JONGBOMM, R. O. J.; FEIL, H.; DIJK, C. V. HENNINK, W. E. Permeation of volatile compounds through starch films. **Biomacromolécules**. vol. 5, p. 650-656, 2004.

# **ANEXOS**