



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS E NUTRIÇÃO**



**Desenvolvimento, Caracterização e Aplicações de Biofilmes a Base de
Pectina, Gelatina e Ácidos Graxos em Bananas e Sementes de
Brócolos.**

JULIANA ALVES BATISTA

Bacharel em Ciências Biológicas – modalidade médica

CARLOS RAIMUNDO FERREIRA GROSSO

Orientador

**Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos, da Universidade
Estadual de Campinas, para obtenção do
título de Mestre em Alimentos e Nutrição.**

Campinas – 2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

B32d Batista, Juliana Alves
Desenvolvimento, caracterização e aplicações de biofilmes a base de pectina, gelatina e ácidos graxos em bananas e sementes de brócolos / Juliana Alves Batista. – Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Biofilme. 2.Pectina. 3.Gelatina. 4.Banana.
5.Sementes. I.Grosso, Carlos Raimundo Ferreira.
II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

(Orientador)

Dr. Fábio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

(membro)

Dr. Francisco Antonio Passos
Instituto Agronômico de Campinas – Centro de Horticultura (IAC)

(membro)

Dra. Florência Cecília Menegalli
Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

(suplente)

Aos meus pais, avós e ao Edson,
pelos quais tenho total admiração!!!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo!

Aos meus pais por nunca terem negado uma ajuda, quando podiam, pelo eterno apoio em minha escolha profissional e pelo carinho. Aos meus avós, por cada gesto, palavra ou ato realizado!

Ao meu orientador Carlos pelo apoio, compreensão, pelas sugestões ao longo do trabalho, amizade e oportunidades oferecidas. Também, por não me deixar esquecer todo final de tarde do “horário do AVA” para que eu pudesse voltar para casa!

Aos professores Fábio e Florência pelas sugestões e críticas construtivas na escrita da dissertação.

Ao Francisco pela minuciosa correção do “boneco” da dissertação, pelas sugestões e auxílios práticos oferecidos no decorrer do trabalho realizado no IAC, pelo material fornecido e por sempre estar disposto a ajudar e discutir um trabalho, em busca de novas e melhores idéias.

Ao Edson pela paciência, carinho, por toda a ajuda oferecida no decorrer do trabalho e pelo constante incentivo na busca dos meus ideais.

Aos meus queridos irmãos pelos bons momentos de descontração e por terem tido paciência comigo (e eu com eles!) durante algumas etapas difíceis do trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À Fara pelo auxílio em meu estágio, por todo o ensinamento na área de biofilmes, pela alegria sempre presente, pelas sugestões, pelo trabalho que desejou compartilhar comigo, enfim, pela bondade e boa vontade ... sempre!

A todos do Laboratório de Controle de Qualidade: Larissa, por todas as vezes que pudemos discutir e compartilhar os esforços realizados para finalizar a dissertação, pelos momentos de descontração, por conhecer e dar sugestões em meu trabalho, enfim... sempre amiga; Patrícia, pelo auxílio oferecido durante a etapa de aplicação das coberturas nas sementes, pelas dicas laboratoriais, grande amizade e trabalhos realizados; Iza, por sempre estar disposta a ajudar as pessoas ao redor; Renata, Ana Sílvia, Taciana, Noemy, Maísa, Paula, Karina, Andréa, Gustavo pelos momentos de descontração e por, de alguma forma, auxiliar no trabalho. Às estagiárias Paula, Priscila e Greice.

Pelos bons momentos ao lado dos amigos, professores e funcionários do DEPAN: Patrícia T., Selma, Fábio, Lia, D. Nice, Paulo Sérgio, Aline, Dani, Suzy, Duda, Sônia, Vera, Beth, Janai, Helenice, Patrícia C., Luciano, Carol, Célio, Flávia, Helena, Débora, Carla, Suzana, Graça, Fátima, Cidinha, Chico (por auxiliar nas análises de cor e textura, em especial!), Magda, enfim, a todos.

Ao Honorato (DEA), Fer (DTA), Jú e Daniel (IB), a Érika (FEQ). À Kity e à Rose pela ajuda no início do trabalho.

Ao prof. Assis e à Alice por permitirem a realização das análises de permeabilidade ao oxigênio.

Ao Paulo T. (IAC – Centro de Horticultura), por conceder os materiais e auxiliar na etapa de plantio das sementes de brócolos, pela amizade e sugestões no decorrer do trabalho.

Ao Cláudio (SP), pelo auxílio computacional!

Ao Flávio e toda a equipe da CPKelco por fornecerem a pectina. À Leiner Davis e à Rhodia, por fornecerem a gelatina e a triacetina, respectivamente.

Ao Cláudio M., produtor de bananas do município de Sumaré (SP), por fornecer a fruta, pela bondade e disposição em ajudar e fornecer informações práticas do cultivo de bananas.

Aos srs. Gercel e Dirce por sempre fornecerem materiais escritos relacionados a meus estudos.

Aos pequeninos sobrinhos Pedro e Gabriel e ao priminho Matheus por me darem tanta alegria desde que vieram ao mundo.

A todos os amigos e companheiros diários das viagens de ida e volta da Unicamp e, claro..., ao grande amigo e motorista Reginaldo, pela boa vontade e alegria contagiante, pelo transporte e por sempre nos oferecer o melhor!!!

Aos amigos e professores da graduação, pelo incentivo e grande torcida!!!

Enfim, a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL	p.
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
RESUMO.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Biofilmes.....	3
2.2. Pectina.....	5
2.3. Gelatina.....	8
2.4. Ácidos graxos.....	10
2.5. Filmes compostos.....	12
2.6. Agente plastificante.....	12
2.7. Solvente e ajustadores de pH.....	14
2.8. Espessura.....	15
2.9. Características sensoriais.....	16
2.9.1. Aspectos tátil e visual.....	16
2.9.2. Aroma e sabor.....	16
2.10. Cor e opacidade.....	16
2.11. Propriedades de barreira.....	17
2.12. Solubilidade.....	19
2.13. Propriedades mecânicas.....	19
2.14. Microscopia.....	21
2.15. Aplicação dos biofilmes.....	21

2.16. Amadurecimento e transformações bioquímicas de bananas.....	25
2.16.1 Mecanismo respiratório.....	28
2.17. Brócolos.....	31
2.18. Germinação de sementes.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Materiais.....	35
3.2. Combinação de pectina (PEC) com cloreto de cálcio (CaCl ₂).....	35
3.3. Elaboração e caracterização da melhor combinação da solução de PEC adicionada de CaCl ₂	36
3.4. Fluxogramas do desenvolvimento e caracterização dos filmes.....	36
3.5. Elaboração de filmes compostos de PEC e ácido esteárico (AE) com variação do teor de triacetina.....	38
3.6. Procedimento para elaboração dos filmes compostos.....	39
3.6.1. Filmes compostos de pectina (PEC) e ácidos graxos.....	39
3.6.2. Filmes compostos de pectina adicionados da blenda de ácidos graxos.....	40
3.6.3. Elaboração dos filmes compostos de pectina/gelatina (PEC/GEL).....	40
3.6.4. Filmes compostos de pectina/gelatina e adicionados da blenda de ácidos graxos.....	41
3.7. Caracterização dos filmes.....	42
3.7.1. Análise visual.....	42
3.7.2. Espessura do filme.....	42
3.7.3. Permeabilidade ao vapor de água.....	42
3.7.4. Propriedades mecânicas.....	43
3.7.5. Solubilidade em água.....	44
3.7.6. Permeabilidade ao oxigênio.....	44
3.7.7. Opacidade dos filmes.....	45

3.7.8. Microestrutura dos filmes.....	45
3.8. Aplicação das soluções filmogênicas como coberturas para bananas.....	46
3.8.1. Coleta da fruta.....	46
3.8.2 Cobertura das bananas.....	46
3.8.3 Análises realizadas nas bananas.....	47
3.8.3.1. Perda de massa.....	47
3.8.3.2. Cor.....	48
3.8.3.2.1. Adaptação realizada no colorímetro.....	48
3.8.3.3. Dureza.....	49
3.9. Cobertura em sementes.....	51
3.9.1 Plantio das sementes.....	51
3.9.2. Velocidade de emergência.....	52
3.9.3. Massa das matérias fresca e seca das plantas.....	52
3.10. Análise estatística.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1. Ensaio preliminares.....	55
4.1.1. Combinação pectina (PEC) com cloreto de cálcio (CaCl ₂).....	55
4.1.2. Limite de compatibilidade da triacetina.....	57
4.1.2.1. Adição de triacetina nos filmes de pectina.....	57
4.1.2.2. Adição de triacetina nos filmes de pectina adicionados de ácidos graxos.....	58
4.2. Processo de secagem dos filmes.....	61
4.3. Espessura dos filmes.....	61
4.4. Aspecto visual dos filmes.....	62
4.5. Caracterização dos filmes a base de PEC adicionados de ácidos graxos.....	62
4.5.1. Permeabilidade ao vapor de água.....	62
4.5.2. Solubilidade em água.....	66

4.5.3. Propriedades mecânicas dos filmes.....	66
4.6. Caracterização dos filmes compostos de pectina/gelatina adicionados ou não de ácidos graxos.....	69
4.6.1. Permeabilidade ao vapor de água.....	70
4.6.2. Solubilidade.....	71
4.6.3. Propriedades mecânicas.....	73
4.7. Permeabilidade ao oxigênio.....	75
4.8. Opacidade dos filmes.....	76
4.9. Microestrutura dos filmes.....	79
4.10. Aplicação de coberturas em bananas.....	85
4.10.1. Perda de massa.....	85
4.10.2. Dureza.....	87
4.10.3. Cor.....	92
4.10.3.1 Adaptação do orifício de abertura do colorímetro.....	92
4.10.3.2 Efeito da cobertura na cor das frutas durante o armazenamento.....	93
4.10.4 Quantidade de solução filmogênica utilizada nas bananas.....	99
4.11. Aplicação de coberturas em sementes de brócolos.....	101
5. CONCLUSÕES.....	109
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
Anexos.....	133
Anexo 1.....	133
Anexo 2	137

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>p.</i>
Figura 1: Estrutura molecular da pectina	6
Figura 2: Estrutura química da gelatina	9
Figura 3: Fluxograma da elaboração e caracterização dos filmes compostos de pectina e ácidos graxos.....	37
Figura 4: Fluxograma da elaboração e caracterização dos filmes a base da mistura de pectina e gelatina.....	38
Figura 5: Obtenção da medida de dureza das bananas com o auxílio do aparelho Texturômetro TA-TX2.....	49
Figura 6: Diagrama de fases das diferentes combinações de PEC e CaCl ₂	56
Figura 7: Determinação da opacidade dos filmes (onde PVC=policloreto de vinila; Pec ou P=pectina; G=gelatina; AE=ác. Esteárico; AP=ác. Palmítico; AL=ác. Láurico).....	77
Figura 8: Imagens fotográficas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes: a, pectina com 6% de ácido láurico (300X); b, pectina com 6% de ácido palmítico (300X); c, pectina com 6% de ácido esteárico (300X); d, pectina com 6% da blenda (1:1:1) dos ácidos graxos (300X).....	81
Figura 9: Imagens fotográficas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes compostos: a, pectina/gelatina (1:1) (300X); b, pectina/gelatina (1:1) adicionado de 6% da blenda de ácidos graxos (1:1:1) (300X).....	83
Figura 10: Perda de massa da banana 'Nanica' ao longo do período de armazenamento.....	86
Figura 11: Dureza das bananas ao longo do período de armazenamento.....	88
Figura 12: Corte realizado nas bananas submetidas à análise de dureza no 6 ^o dia de armazenamento.....	89
Figura 13: Valores dos parâmetros L, a, b obtidos no colorímetro Hunterlab durante o período de armazenamento das bananas (20,6 a 23,5°C e 39 a 51% de umidade relativa	

do ambiente).....	94
Figura 14: Buquês de bananas fotografadas no 1 ^o (a), 2 ^o (b), 4 ^o (c), 6 ^o (d) e 8 ^o dia (e) de armazenamento (20,6 a 23,5°C e 39 a 51% de umidade relativa do ambiente) (onde, CONTROLE=bananas sem cobertura; PEC/AE=bananas com cobertura a base de pectina + 6% de ácido esteárico e PEC/GEL=bananas com cobertura a base de pectina/gelatina 1:1).....	95
Figura 15: Variação da cor (ΔE) das bananas durante o período de armazenamento (20,6 a 23,5°C e 39 a 51% de umidade relativa do ambiente).....	97
Figura 16: Aspecto da cobertura PEC/GEL quando deslocada da casca da banana.....	99
Figura 17: Emergência de plantas mantidas em casa-de-vegetação, durante 27 dias.....	103
Figura 18: aspecto visual das plantas emergidas no 23 ^o dia após o plantio de sementes de brócolos ((onde a =tratamento controle; b =pectina + 6% ácido esteárico; c =pectina + 6% ácido esteárico + nutrientes; d =pectina/gelatina 1:1; e =pectina/gelatina 1:1 + nutrientes).....	105

ÍNDICE DE TABELAS

p.

Tabela 1: Estágios de amadurecimento em relação a cor da casca de bananas.....	27
Tabela 2: Caracterização dos filmes de pectina (PEC) na presença ou não do cloreto de cálcio (CaCl ₂).....	57
Tabela 3: Caracterização dos filmes a base de pectina (PEC), a 25°C, variando o teor de triacetina (Tri) e ácido esteárico (AE), quanto a espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência à tração (RT) e alongação (E).....	60
Tabela 4: Espessura e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes compostos de PEC e ácidos graxos (a 25°C).....	64
Tabela 5: Resistência à tração (RT) e alongação (E) dos filmes compostos de PEC e ácidos graxos (a 25°C).....	68
Tabela 6: Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes compostos de pectina/gelatina (PEC/GEL) adicionados ou não da blenda (ble) de ácidos graxos.....	70
Tabela 7: Caracterização dos filmes (a 25°C) compostos de pectina/gelatina (PEC/GEL) adicionados ou não da blenda (ble) de ácidos graxos.....	72
Tabela 8: Resistência à tração (RT) e alongação (E) dos filmes compostos pectina/gelatina (PEC/GEL) e blenda (ble) de ácidos graxos.....	74
Tabela 9: Permeabilidade ao oxigênio dos filmes de pectina (PEC) adicionados de ácidos graxos e dos filmes compostos pectina/gelatina (PEC/GEL) com e sem adição da blenda (ble) de ácidos.....	76
Tabela 10: Média e desvio padrão dos parâmetros L, a e b das diferentes cores de azulejos utilizados para ensaio experimental no colorímetro com orifício de 1 e 0,25 polegada de diâmetro.....	93
Tabela 11: Caracterização dos diferentes tratamentos de sementes de brócolos.....	93

RESUMO

O desenvolvimento e a aplicação de filmes ou coberturas biodegradáveis são técnicas praticadas há vários anos que visam promover melhoria na qualidade do produto embalado ou revestido. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes a base de pectina e ácidos graxos e da mistura pectina/gelatina, adicionados ou não de ácidos graxos, e verificar sua eficiência como cobertura para bananas e sementes de brócolos. Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades de barreira à água e ao oxigênio, solubilidade em água, propriedades mecânicas, opacidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A adição crescente dos ácidos láurico, palmítico e esteárico e da mistura (blenda) desses ácidos (1:1:1) em todos os filmes elaborados promoveu um aumento da permeabilidade ao vapor de água, verificando-se através da MEV que não houve incorporação desse material lipídico na matriz filmogênica. Filmes compostos de pectina/gelatina apresentaram aumento da permeabilidade ao vapor de água e da opacidade, diminuição da resistência à tração e aumento da elongação, quando a blenda de ácidos graxos foi adicionada. Os filmes compostos com maior proporção de gelatina apresentaram a menor solubilidade em água. Todos os filmes caracterizados quanto à permeabilidade ao oxigênio apresentaram resultados semelhantes. A partir dos filmes obtidos com menor permeabilidade ao vapor de água e alta resistência à tração, as soluções filmogênicas foram elaboradas e aplicadas como cobertura para banana 'Nanica' e para sementes de brócolos 'Ramoso'. Durante o armazenamento das bananas foram realizadas análises de cor, perda de massa e textura a cada dois dias. A contagem e observação de sementes germinadas foi realizada em média a cada três dias e ao final do experimento as plantas foram submetidas a quantificação do teor de matéria fresca e seca. As bananas com aplicação de cobertura apresentaram menor perda de massa e menor índice de dureza em relação ao controle. A aplicação tornou-se inviável devido a perda acentuada da dureza da fruta. No caso das sementes de brócolos, as coberturas filmogênicas não afetaram a emergência das plantas.

Palavras-chave: biofilmes, pectina, gelatina, banana, sementes de brócolos.

SUMMARY

The development and application of edible films and coatings have been studied for a long time in order to improve the quality of a packed or coated product. The objective of this work was the development and characterization of pectin-based edible films with fatty acids and pectin/gelatin blend films with the addition of fatty acids or not and the application as coatings for bananas and broccoli seeds. Water vapor and oxygen permeability, solubility in water, mechanical properties, opacity and surface morphology were measured for the films. The addition of increasing concentrations of lauric, palmitic and stearic acid and their blend (1:1:1 v/v/v) increased water vapor permeability that was verified by the scanning electron microscopy that showed no incorporation of these lipids into the film matrix. Films with gelatin/pectin blend showed higher water vapor permeability, opacity and elongation and lower tensile strength when the fatty acids blend was added. Films with higher concentration of gelatin had lower solubility in water. There was no significant difference in oxygen permeability between all the films. Films with lower water vapor permeability and higher tensile strength were used as coatings for the application on 'Nanica' bananas and 'Ramoso' broccoli seeds. Weight loss, firmness retention and color were analyzed in each 2 days during the storage of bananas. For the seeds, counting and visual observation of the germinated seeds were effected in each 3 days, and the fresh and dried weight of the plants were determined in the end of the experiment. The coated bananas showed lower weight loss and also firmness retention than the control. The coating application is unfeasible due to the high loss of texture. The coated seeds showed no negative effect of the coating to the growing of the plants.

Key words: biofilms, pectin, gelatin, banana and broccoli seeds.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por alimentos de alta qualidade e durabilidade é crescente, o que requer de produtores e fornecedores uma maior atenção quanto à conservação dos mesmos. Além dos processos químicos e físicos o emprego de embalagens pode auxiliar na conservação dos produtos. No entanto, há uma crescente preocupação em relação ao descarte dos materiais sintéticos. Embora sejam resistentes mecanicamente e eficientes como barreira à água e a gases, não são biodegradáveis, representando assim um sério risco ao meio ambiente (THARANATHAN, 2003). Diante dessa situação, diversos trabalhos vêm sendo realizados buscando desenvolver e empregar materiais biodegradáveis no envolvimento de produtos alimentícios.

Como alternativa aos filmes de origem sintética, biofilmes ou filmes biodegradáveis, constituídos de materiais biológicos, como hidrocolóides e lipídios vem sendo empregados há alguns anos em produtos alimentícios. O desenvolvimento e a caracterização desses filmes vêm sendo fortemente estudados, pois podem atuar como barreira a elementos externos como água e gases e ainda promoverem melhorias na resistência de alguns produtos em relação ao manuseio ou transporte. Além disso, aos filmes podem ser incorporados aditivos alimentícios, agentes antimicrobianos e fármacos. Quando aplicados e secos diretamente na superfície de um produto esses materiais biodegradáveis recebem a denominação de coberturas.

Além de serem compostos normalmente utilizados como agentes espessantes em produtos alimentícios, a pectina e a gelatina podem ser constituintes de formulações filmogênicas aplicáveis em alimentos. Filmes e coberturas de polissacarídeos e proteínas apresentam alta permeabilidade ao vapor de água, baixa ao oxigênio e são resistentes mecanicamente. Em oposição, encontram-se os lipídios que são eficientes como barreira à água, mas são bastante quebradiços (KESTER; FENNEMA, 1986). Os filmes podem ainda apresentar alta ou baixa solubilidade em água, sendo importante estudar sua aplicação para conhecimento da eficiência.

Cada material utilizado na elaboração de filmes ou coberturas apresenta vantagens e desvantagens, sendo que a combinação deles pode promover melhoria nas características desejadas, em relação a utilização individual.

A aplicação de coberturas filmogênicas em frutas pode promover mudanças no aspecto visual, textura, composição de gases, perda de massa e prorrogar a vida útil das mesmas. Já em sementes de hortaliças as coberturas podem facilitar o manuseio e sua distribuição no plantio, retardar o processo de deterioração e ainda serem agentes carregadores de nutrientes ou agrotóxicos (DADLANI; SHENOY; SESHU, 1992).

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e caracterização de filmes a base de pectina, gelatina e ácidos graxos e a aplicação de coberturas em bananas e sementes de brócolos para avaliar a eficiência desses materiais na perda de massa, cor e dureza da fruta, bem como no vigor das sementes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biofilmes

O uso de embalagens é importante, pois favorece a preservação da qualidade de um alimento. Aquelas constituídas por materiais sintéticos apresentam um período de degradação no ambiente maior quando comparadas a embalagens constituídas por proteínas, polissacarídeos e/ou lipídios, denominadas biodegradáveis (CALLEGARIN et. al., 1997). Estas, também conhecidas como biofilme, ou filme comestível, constituem-se em uma embalagem alternativa.

A solução filmogênica quando aplicada e formada diretamente na superfície do produto recebe a denominação de cobertura, enquanto que os filmes são materiais aplicados ao produto após serem formados (secos) separadamente (THARANATHAN, 2003).

O uso dos filmes ou coberturas comestíveis data dos séculos XII e XIII, na China, onde laranjas e limões eram revestidos por uma camada de cera. Na Inglaterra, durante o século XVI, diversos produtos alimentares eram recobertos por gordura animal a qual funcionava como uma barreira de proteção à desidratação do alimento (HARDENBURG, 1967 citado por BALDWIN, 1994).

A utilização dos filmes visa controlar a migração de água de um sistema alimentício, a permeabilidade ao oxigênio, ao dióxido de carbono, a migração lipídica, manter qualidades desejáveis em um alimento relacionadas a cor, sabor, aroma, doçura, acidez e textura e, ainda, podem conter aditivos alimentícios como antioxidantes e antimicrobianos, os quais visam retardar a taxa de deterioração (McHUGH; KROCHTA, 1994a; KESTER; FENNEMA, 1986).

Para a elaboração de uma solução filmogênica são necessários constituintes básicos como: polímeros de alto peso molecular, denominados agentes formadores (lipídios, proteínas e polissacarídeos), solvente (água e etanol), agente plastificante (glicerol, sorbitol e triacetina) e agente ajustador de pH. Cada um desses materiais é utilizado buscando oferecer determinadas características para o biofilme.

A formação dos filmes geralmente envolve associações inter e intramoleculares ou ligações cruzadas de cadeias de polímeros formando uma rede tridimensional semi-rígida que retém o solvente (THARAHATHAN, 2003).

Dentre os principais mecanismos de formação de filmes mencionam-se a precipitação simples, a complexa e a geleificação térmica. Quando uma solução apresenta precipitação ou sofre mudança de fase, por evaporação do solvente, por adição de outro solvente cuja molécula é insolúvel ou por modificação estrutural, o processo é chamado precipitação simples. A precipitação composta baseia-se na combinação de duas soluções de macromoléculas de carga oposta, provocando interação e precipitação do complexo de polímeros. Na geleificação térmica ocorre uma transição sol-gel resultante do aquecimento de certas proteínas, as quais sofrem desnaturação e precipitação, ou ainda causada por resfriamento de uma dispersão de hidrocolóides (KESTER; FENNEMA, 1986).

Qualquer que seja o processo de produção, a transformação da solução filmogênica em filmes ou coberturas é consequência de interações intermoleculares, que se traduzem em forças estruturais (CARVALHO, 1997).

Dentre os biopolímeros utilizados na elaboração dos biofilmes há algumas fontes de proteínas, polissacarídeos e seus derivados, comumente encontrados na literatura: glúten (TANADA-PALMU; GROSSO, 2002; GONTARD et. al., 1994), gelatina (CARVALHO, 2002; FAKHOURI, 2002; SOBRAL, 1999), isolado proteico de soja (RHIM et. al., 1999), caseína (CHICK; HERNANDEZ, 2002), proteína do soro do leite

(GALIETTA et. al., 1998; McHUGH; KROCHTA, 1994a), celulose (AYRANCI; TUNC, 2001), alginato (CHA et. al., 2002), pectina (MARINIELLO et. al., 2003; FISHMAN; COFFIN, 1998), carragena (CHA et. al., 2002), quitosana (JEON; KAMIL; SHAHIDI 2002; BUTLER et. al. 1996; WONG et. al. 1992), gelana (YANG; PAULSON, 2000a, 2000b), entre outros.

Como fontes de componentes lipídicos constituintes de filmes ou coberturas podem ser utilizadas as ceras, monoglicerídeos e ácidos graxos, geralmente adicionados aos filmes em associação a proteínas ou polissacarídeos (MARTIN-POLO et. al., 1992).

Filmes constituídos de proteínas e polissacarídeos geralmente apresentam propriedades mecânicas adequadas a algumas aplicações, permeabilidade seletiva aos gases oxigênio e dióxido de carbono e aos aromas, porém não atuam como bons constituintes de barreira à umidade devido a suas características hidrofílicas. Por outro lado, filmes elaborados apenas com lipídios, devido à característica hidrofóbica, são resistentes a passagem de água o que denota uma permeabilidade ao vapor de água reduzida, porém apresentam-se muito quebradiços o que reflete em baixa resistência mecânica (PÉROVAL et.al., 2002; PARK et. al. 1994; GALLO et. al. 2000; YANG; PAULSON, 2000a; NISPEROS-CARRIEDO, 1994). Os filmes lipídicos apresentam-se ainda, opacos e podem promover sabores estranhos resultantes de processos oxidativos (GALLO et. al. 2000).

Dessa forma, para que haja uma melhora das características funcionais dos filmes geralmente são realizadas misturas de hidrocolóides (proteínas ou polissacarídeos) com substâncias hidrofóbicas (lipídios), originando assim filmes compostos. Quando os polímeros são combinados eles podem interagir física e quimicamente e resultar em filmes com melhores propriedades (SHIH, 1996).

2.2. Pectina

Pectina é um polissacarídeo solúvel em água, comumente utilizada como agente espessante em alimentos pelo fato de promover um aumento de viscosidade quando submetida à hidratação. Geralmente é obtida a partir da casca e polpa de frutas cítricas ou maçã, ou ainda, de sementes de girassol e polpa de beterraba (THAKUR; SINGH; HANDA, 1997). As pectinas contribuem para a firmeza e estrutura de tecidos de plantas atuando na parede celular de forma semelhante a observada em tecidos de origem animal, como por exemplo o colágeno (ASPINALL, 1970).

Quimicamente as pectinas são compostas por uma cadeia linear de ácido galacturônico ligado por associação $\alpha(1,4)$ em uma cadeia polissacarídea (LOOTENS et. al., 2003), conforme apresentado pela Figura 1. Muitas das unidades do ácido galacturônico são esterificadas com metanol e o grupo éster pode ser facilmente removido pela ação de enzimas (MAY, 1997).

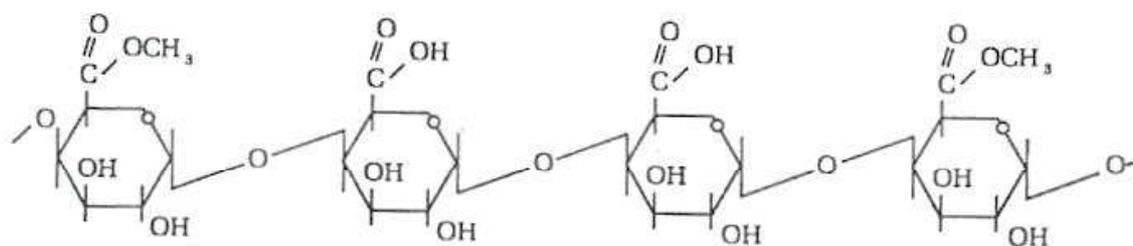


Figura 1: Estrutura molecular da pectina (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

Comercialmente há pectinas de alto teor de esterificação as quais contém acima de 50% de seus grupos carboxílicos esterificados e as de baixo teor de esterificação, com 50% ou menos dos grupos carboxílicos esterificados. O grau de esterificação é a porcentagem de unidades de ácidos galacturônicos que são metil esterificados (ROLIN; de VRIES, 1990). O grau de esterificação varia de acordo com a idade e localização dentro do tecido da planta, método de extração e conteúdo de açúcares neutros (MORRIS, 1986). Pectinas de baixo teor de esterificação são preparadas por

deesterificação controlada a partir da pectina de alto teor de esterificação, em meio alcoólico, com ácido ou amônia (AXELOS; THIBAULT, 1991). Quando a amônia é utilizada para deesterificação alguns dos grupos metil éster são substituídos pelos grupos amidas resultando na pectina denominada amidada. A uma determinada quantidade de ácido galacturônico amidado dá-se o nome de grau de amidação (ROLIN; de VRIES, 1990).

Em pectinas de baixo teor de esterificação a geleificação é provocada pela formação de ligações entre íons carboxílicos e íons de cálcio, ou outro metal bi ou trivalente, sem adição de ácido ou sacarose, como ocorre normalmente com a geleificação das pectinas de alto teor de esterificação (BOBBIO; BOBBIO, 1992; RINAUDO, 2001; THAKUR; SINGH; HANDA, 1997). A geleificação das pectinas de baixo teor de esterificação resulta da ligação iônica através de pontes com cálcio a dois grupos carboxílicos pertencentes a duas cadeias diferentes, próximas fisicamente (AXELOS; THIBAULT, 1991; GROSSO; BOBBIO; AIROLDI, 2000). Em um sistema geleificante, quando o nível ótimo de cálcio é excedido o gel pode tornar-se muito quebradiço e um estágio denominado sinerese pode ocorrer (MAY, 1997). Fatores como pH, temperatura, concentração do soluto, número e arranjo das cadeias laterais, tamanho molecular e grau de esterificação influenciam no processo de geleificação da pectina (CRANDALL; WICKER, 1986; THAKUR; SINGH; HANDA, 1997).

A sensibilidade do cálcio é mais efetiva para pectinas de baixo teor de esterificação do que para as de alto, mas o efeito pode ser diferente entre as pectinas de mesmo teor de esterificação originárias de diferentes fontes materiais (ROLIN; De VRIES, 1990). Pectinas comerciais apresentam diferentes distribuições na massa molecular e grau de esterificação, sendo que estas distribuições influenciam em suas propriedades funcionais bem como na sua caracterização (MAY, 1997).

A pectina é solúvel em água a 60°C e produz uma solução viscosa, porém, ao dispersar o pó rapidamente em água é necessário certo cuidado para evitar que se

formem grumos que são de difícil dissolução. Quando submetida a condições pouco ácidas (pH 5,0 ou acima) ou a temperaturas elevadas as pectinas podem ser facilmente degradadas (MAY, 1997; ROLIN; De VRIES, 1990).

Na interação entre pectina e gelatina pode ser importante um controle de pH e força iônica no sistema para prevenir que uma interação desfavorável venha a ocorrer promovendo assim uma separação de fases do sistema (MAY, 1997). Em alguns trabalhos encontrados na literatura foram associados diferentes polissacarídeos ou proteínas à pectina para o processo de formação de filmes, como por exemplo, o uso de amido (COFFIN; FISHMAN, 1994; FISHMAN et. al., 2000), quitosana (HOAGLAND; PARRIS, 1996), soja (MARINIELLO et. al., 2003). No entanto, não foram encontrados, na literatura pesquisada até o momento, estudos relatando a associação de pectina a lipídios no processo de elaboração de biofilmes.

2.3. Gelatina

A gelatina é uma proteína de origem animal comumente disponível no mercado brasileiro a baixo custo, sendo obtida de diversas fontes como bovina, suína, colágeno de tubarão azul e de peixes (YOSHIMURA et. al., 2000; JHONSTON-BANKS, 1990). É utilizada nas indústrias farmacêutica (cápsulas de gelatina e hidrogel para liberação de substâncias ativas), fotográfica e têxtil (adesivos) e também na alimentícia (agente geleificante, espessante, emulsificante e componente de filmes) (AKIN; HASIRCI, 1995; THARANATHAN, 2003).

Apresenta uma cadeia protéica simples, resultante da desnaturação térmica ou degradação química e física das fibras protéicas insolúveis do colágeno, envolvendo a ruptura das estruturas de tripla-hélices (VEIS, 1964). Em sua composição química estão presentes todos os aminoácidos com exceção do triptofano e da cisteína. O conteúdo e sequências dos aminoácidos variam de uma fonte a outra, no entanto, glicina, prolina e hidroxiprolina geralmente encontram-se em grande quantidade (GILSENAN; ROSS-

MURPHY, 2000). A Figura 2 representa a seqüência de aminoácidos na gelatina como Glicina-X-Y onde X e Y normalmente são os aminoácidos prolina e hidroxiprolina, respectivamente (POPPE, 1997).

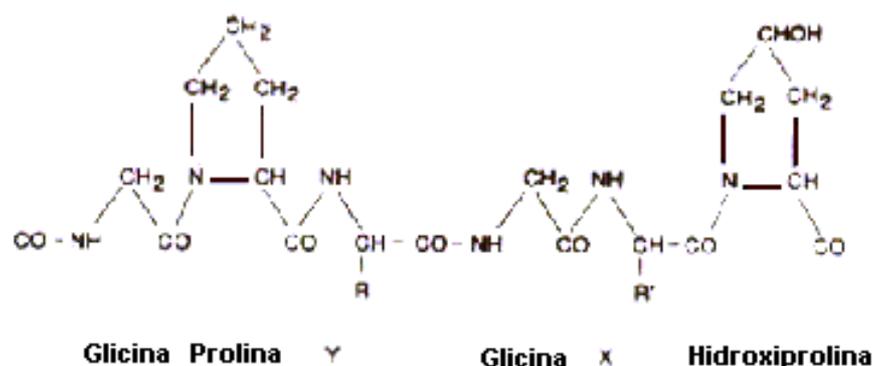


Figura 2: Estrutura química da gelatina (POPPE, 1997).

A gelatina é proveniente da degradação de estruturas longas o que resulta em uma variedade de espécies de cadeias peptídicas heterogêneas em relação a sua massa molecular (VEIS, 1964), podendo esta ser variável entre 300 e 200.000Da (GENNADIOS et. al., 1994). Seu poder de formação de gel e a viscosidade estão relacionados com a composição de aminoácidos, massa molecular média e grau de polimerização das cadeias dispersas em solução (JHONSTON-BANKS, 1990). Sua granulometria pode ser variável, sendo encontrada na forma de um pó e também em formas de grãos mais grossos.

Comercialmente existem dois tipos de gelatinas, as quais diferem no tipo de pré-tratamento utilizado para iniciar a hidrólise da matéria-prima: tipo A e tipo B. É considerada do tipo A quando o pré-tratamento é realizado com um ácido, sendo o ponto isoelétrico situado entre 7 e 9,4; enquanto que a do tipo B recebe um pré-tratamento alcalino, sendo neste caso o ponto isoelétrico está entre 4,5 e 5,3. O tipo do pré-tratamento influencia na variação da proporção de grupos carboxílicos e amídicos o que acaba sendo o fator responsável pelos diferentes pontos isoelétricos da gelatina (POPPE, 1997).

Na presença de água fria a gelatina é insolúvel, no entanto, apresenta como característica particular a capacidade de intumescer, ou seja, pode absorver em torno de cinco a dez vezes seu peso em água (JHONSTON-BANKS, 1990). Em temperaturas acima de 40°C solubiliza-se completamente em água (FERGUSON, 1991). Assim, sua solubilização pode ocorrer através do método indireto ou pelo método direto. No método indireto a gelatina é adicionada em água fria, de forma que todas as partículas sejam igualmente umedecidas, e mantida em repouso durante um certo tempo para que haja um entumescimento das mesmas. Em seguida esse material é aquecido a temperaturas na faixa de 50 a 60°C até completa solubilização. No método indireto de solubilização uma certa quantidade de água quente (60 a 80°C) é adicionada à gelatina sob forte agitação (JHONSTON-BANKS, 1990), porém, esse procedimento promove a formação de espuma o que pode inviabilizar a elaboração de filmes.

A gelatina apresenta a propriedade de formar géis termo-reversíveis após aquecimento, solubilização e resfriamento. Esse mecanismo de formação envolve ligações iônicas entre grupos amino e carboxil dos aminoácidos com a ajuda de pontes de hidrogênio (KESTER; FENNEMA, 1986). A conversão do estado sol para o estado gel é reversível e pode ser repetida, o que torna vantajosa a utilização da mesma em várias aplicações comestíveis (POPPE, 1997).

Na literatura existem vários trabalhos relatando propriedades de filmes elaborados a base de gelatina. SOBRAL (1999) estudou as propriedades funcionais da gelatina em função da espessura. CARVALHO (2002) verificou as mudanças provocadas nos filmes modificados enzimática e quimicamente em relação às propriedades funcionais dos mesmos. FAKHOURI (2002) e BERTAN (2003) estudaram a adição de substâncias hidrofóbicas nos filmes de gelatina.

2.4. Ácidos graxos

Dependendo da sua composição química, estrutura e massa molecular os lipídios apresentam diferentes estados físicos. À temperatura ambiente podem ser líquidos ou sólidos (MARTIN-POLO et. al., 1992).

São utilizados em filmes pelas suas características hidrofóbicas, por atuarem como barreira ao vapor de água. No entanto, a eficiência dos mesmos depende não apenas da estrutura química, grau de saturação e estado físico, mas também da sua homogeneidade no filme (CALLEGARIN et. al., 1997; MARTIN-POLO et. al., 1992). Os lipídios encontrados no estado líquido oferecem menor resistência à passagem de gases e vapor de água através dos filmes do que aqueles apresentados na forma sólida (McHUGH, 2000). A afinidade da proteína com o lipídio depende de vários fatores, podendo destacar-se estrutura e polaridade de ambos, proporção lipídio/proteína, força iônica, viscosidade e temperatura (CALLEGARIN et. al., 1997).

Os ácidos láurico, palmítico e esteárico são ácidos graxos saturados amplamente distribuídos na natureza. O ácido láurico é composto por uma cadeia de 12 carbonos, apresenta ponto de fusão 43,5^oC e de ebulição 225,8^oC. É encontrado no óleo de sementes das *Lauráceas*, das *Palmáceas* e no leite. O ácido palmítico tem cadeia com 16 carbonos, apresenta ponto de fusão 63^oC e ebulição 383^oC e é encontrado nas gorduras de todos os animais e vegetais conhecidos até hoje, em especial em óleos de sementes de algodão e de dendê. Já o ácido esteárico ocorre em menor quantidade na natureza do que o palmítico, sendo encontrado na maioria das gorduras de sementes e polpas de frutas, em óleos de animais marinhos e também na gordura do leite. É composto por cadeia de 18 carbonos, apresenta ponto de fusão 69,6^oC e de ebulição 383^oC (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

A adição de ácidos graxos em soluções filmogênicas visa melhorar a barreira de um filme em relação à permeabilidade ao vapor de água (McHUGH; KROCHTA,

1994a). A permeabilidade ao vapor de água depende da relação hidrofóbica/hidrofílica proporcionada pelos componentes do filme e da polaridade, grau de insaturação e de ramificação dos lipídios presentes no filme (GONTARD et. al., 1994). Ao adicionarem os ácidos esteárico, palmítico e láurico em filmes de metil celulose, AYRANCI; TUNC (2001) observaram uma redução da permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

2.5. Filmes compostos

Os filmes compostos podem ser elaborados na forma de emulsão (filmes emulsificados) na qual o lipídio é disperso na matriz filmogênica ou ainda como dupla camada (*bilayer*), onde a solução filmogênica lipídica pode formar uma camada sobre outra elaborada apenas com hidrocolóides na matriz (BALDWIN et. al., 1997; SHELLHAMMER; KROCHTA, 1997).

Os filmes emulsificados apresentam como vantagem, em relação aos filmes dupla camada, o fato de poderem ser retirados dos suportes com um único procedimento de secagem. Os filmes dupla camada requerem dois estágios de secagem, ou seja, uma camada de solução filmogênica é colocada sobre o suporte e após sua secagem uma segunda é depositada sobre ela (DEBEAUFORT; VOILLEY, 1995).

Sistemas emulsionados proteína-lipídio podem ser formados de soluções aquosas e aplicados em alimentos à temperatura ambiente (McHUGH; KROCHTA, 1994b). No entanto, alguns materiais podem apresentar limites em relação à quantidade de hidrocolóides ou ácidos graxos utilizados em sistemas emulsionados. Em filmes compostos de isolado protéico de soja adicionados de ácido oléico (20 e 30%), foi observada separação dos constituintes da emulsão o que, segundo RHIM et.al. (1999), acabou afetando as propriedades físicas dos filmes.

2.6. Agente plastificante

Após o processo de secagem alguns filmes podem apresentar aspecto quebradiço tornando o mesmo inviável para utilização. Assim, torna-se necessário o uso de agentes plastificantes definidos por KESTER; FENNEMA (1986) como compostos de baixa volatilidade e alto ponto de fusão capazes de reduzir as forças intermoleculares e aumentar a mobilidade de cadeias poliméricas. Com isso há uma melhora da flexibilidade e da extensibilidade do filme, evitando assim a ruptura do mesmo durante o manuseio e armazenagem (McHUGH; KROCHTA, 1994a; LIN; CHEN; RUN-CHU, 2000). Porém, um aumento do espaço entre as cadeias pode promover maior difusividade do vapor de água através do filme (YANG; PAULSON, 2000b).

Quando o plastificante é incorporado aos filmes poliméricos podem ocorrer mudanças nas propriedades de adesão, permeabilidade ao vapor de água (LIN; CHEN; RUN-CHU, 2000), ao oxigênio (IRISSIN-MANGATA et. al., 2001), e propriedades mecânicas e térmicas como resistência a tração e transição vítrea, respectivamente (BODMEIER; PAERATAKUL, 1997).

Tamanho molecular, configuração e número total de grupos hidroxilas dos plastificantes também são fatores que podem afetar as interações entre os plastificantes e os polímeros (YANG; PAULSON, 2000b).

O plastificante também deve ser compatível com o polímero de modo que o mesmo apresente-se totalmente disperso na solução filmogênica (IRISSIN-MANGATA et. al., 2001), evitando assim, que haja a formação de um filme com camadas distintas. O uso do plastificante apresenta um limite o qual, se ultrapassado, promove uma separação de fases e expulsão física do plastificante do filme, ou seja, há um limite de compatibilidade (POMMET et. al., 2003).

Sorbitol e glicerol são plastificantes comumente utilizados em diversos processos de elaboração de filmes, sendo o sorbitol cristalino a temperatura ambiente e o glicerol líquido (ANKER; STADING; HERMANSSON, 2000). A triacetina, triglicerídeo de cadeia curta parcialmente solúvel em água (CALLEGARIN et. al., 1997), também é um plastificante que vem sendo adicionado nas formulações de filmes (FAKHOURI, 2002; BERTAN, 2003).

2.7. Solvente e ajustadores de pH

A solubilidade de um polímero é um dos grandes interferentes e é considerada um aspecto determinante para formação de filmes (SGARBIERI, 1996). Por vezes pode tornar-se necessário um ajuste do pH da solução para que assim uma matriz homogênea possa vir a ser constituída, ou seja, uma maior solubilidade da macromolécula seja atingida. O pH do solvente, a força iônica e o tipo de solvente empregados na elaboração das soluções filmogênicas são parâmetros que podem ser modificados para alterar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (ARVANITTOYANNIS; NAKAYAMA; AIBA, 1998).

Ao se trabalhar com valores acima ou abaixo do ponto isoelétrico, tornando uma proteína carregada negativa ou positivamente, há uma maior interação da mesma com a água, aumentando assim sua solubilidade (CHEFT; CUQ; LORIENT, 1989). Segundo CHEN; LIN; YANG (1994), a mudança no pH promove uma alteração da repulsão eletrostática intra e intermolecular entre cadeias de proteína, permitindo assim, uma maior aproximação das mesmas, promovendo ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.

A formação de biofilmes requer a completa solubilização dos materiais utilizados como constituintes da solução (CUQ et. al., 1995) para que assim os filmes formados apresentem homogeneidade e uniformidade após o processo de secagem. Além desses, outros fatores importantes na formação dos filmes são: baixa viscosidade da

solução filmogênica, o que facilita sua distribuição em camadas sobre os suportes e retenção das bolhas de ar que podem ser formadas durante o preparo da solução.

Água e etanol, ou a combinação de ambos, são os solventes mais utilizados na elaboração de filmes comestíveis (KESTER; FENNEMA, 1986). Dentre os ajustadores de pH utilizados diversas são as citações encontradas na literatura: ácido acético glacial (SARMENTO, 1999), hidróxido de sódio (CARVALHO, 1997), hidróxido de amônia (PARK; CHINNAN, 1995).

2.8. Espessura

A espessura é um importante parâmetro de medida, pois é a base para várias propriedades dos filmes, incluindo as mecânicas e as de permeabilidade (XIE et. al., 2002).

Segundo GENNADIOS et. al. (1993) o controle da espessura dos filmes é importante para manter sua uniformidade, permitindo a repetitividade das propriedades analisadas e assim validar as comparações entre as propriedades dos filmes. Quando a alíquota da solução filmogênica é depositada em suporte para secagem, é importante controlar o nível do local onde o mesmo é mantido (por exemplo, estufas ou bancadas), para evitar diferenças na espessura dos filmes, provocadas pelo desnível do suporte.

PARK; CHINNAN (1995) observaram em seus estudos que a permeabilidade ao oxigênio e ao gás carbônico dos filmes protéicos (zeína e glúten) aumentava conforme a espessura dos filmes diminuía, enquanto que a permeabilidade ao vapor de água aumentava proporcionalmente a espessura dos filmes. Segundo esses autores, a permeabilidade pode variar com a espessura devido à mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz filmogênica, que afeta a estrutura dos filmes e provoca tensões internas que podem influenciar a permeação.

SOBRAL (1999) constatou que o aumento da espessura de biofilmes elaborados a partir de gelatina (uma do tipo bovina e outra do tipo suína) resultava em um aumento linear da força de ruptura do filme. O mesmo foi verificado por CUQ et. al. (1996) que atribuíram seus resultados ao aumento da quantidade de matéria seca por superfície, levando a um aumento superficial do número de cadeias de proteína e, conseqüentemente, a um aumento do número de interações intermoleculares.

2.9. Características sensoriais

2.9.1. Aspectos tátil e visual

Após o processo de secagem os biofilmes devem apresentar uma superfície homogênea e contínua, ou seja, com ausência de partículas insolúveis, rupturas e poros.

2.9.2. Aroma e sabor

Em certos casos pode haver interesse tecnológico em adicionar componentes que promovam sabor e/ou aroma nos biofilmes que são aplicados em alimentos. Ao contrário, se os filmes ou coberturas apresentarem sabor ou aroma que altere as características originais de um produto alimentício, pode tornar-se indesejável sua utilização.

2.10. Cor e opacidade

A avaliação da opacidade de um material demonstra sua maior ou menor transparência. A baixa transparência de um material é caracterizada pelo bloqueio da passagem de luz. Para a elaboração de biofilmes que visam ser utilizados como embalagens ou ainda como coberturas para alimentos, uma maior transparência tende a ser melhor (YANG; PAULSON, 2000a; GONTARD et. al. 1994) quando se deseja

manter as características originais do produto, como a cor, por exemplo. Em filmes a base de arabinosilana, PÉROVAL et. al. (2002) observaram que a aparência dos filmes tornou-se mais opaca com a adição de lipídios.

A coloração e a opacidade dos filmes não devem ser alteradas ao longo do armazenamento do material, uma vez que essa mudança de aspecto pode prejudicar a aceitação do produto que foi adicionado do filme (SAKANAKA, 2002).

O grau de opacidade depende do conteúdo e do tamanho das partículas de lipídio. PÉREZ-GAGO; KROCHTA (2001b) observaram que filmes a base de isolado protéico do soro do leite com baixo conteúdo de lipídio, de tamanho reduzido, foram translúcidos. Entretanto, conforme o tamanho e o conteúdo lipídico aumentaram, os filmes tornaram-se mais opacos.

2.11. Propriedades de barreira

Oxigênio e vapor de água são fatores responsáveis pela degradação organoléptica, modificações físico-químicas e deterioração microbológica de um alimento (CALLEGARIN et. al. 1997). O uso de biofilmes pode regular modificações indesejáveis em produtos alimentícios mantendo, assim, a qualidade dos produtos e estendendo sua vida de prateleira (McHUGH; KROCHTA, 1994b).

A permeabilidade dos filmes é a medida obtida através da passagem de um material permeante de um lado do filme para o outro quando ambos são expostos a diferentes concentrações desse permeante em um determinado tempo, sendo ainda importante o conhecimento da área do filme exposto e sua espessura (KROCHTA; DE MULDER-JOHNSTON, 1997). O ganho de peso de uma célula utilizada para a determinação da permeabilidade ao vapor de água é registrado a partir da passagem de vapor de água do meio onde a umidade relativa é maior para aquele onde a umidade é menor.

A propriedade de barreira ao vapor de água é um importante fator para a seleção de um filme comestível como material a ser aplicado em sistemas alimentícios (JEON; KAMIL; SHAHIDI, 2002).

A variação na concentração do biopolímero utilizado para a elaboração do biofilme apresenta grande efeito nas propriedades de barreira. ANKER; STADING; HERMANSSON (2000) observaram que o aumento da concentração de isolado protéico do soro do leite provocava um aumento na permeabilidade ao vapor de água e uma diminuição na permeabilidade ao oxigênio dos filmes. A microestrutura, a natureza do permeante, o plastificante utilizado, a densidade, a orientação e a massa molecular dos polímeros também são fatores que estão correlacionados com as propriedades de barreira (MILLER; KROCHTA, 1997).

SOBRAL et. al. (2001) verificaram que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de gelatina bovina e suína aumentou de forma linear com a concentração de sorbitol utilizado. Isso demonstrou que a característica higroscópica dos plastificantes promoveu um aumento do conteúdo de água no filme, conseqüentemente aumentando a mobilidade das moléculas.

PARK; CHINNAN (1995) compararam a permeabilidade ao oxigênio de alguns filmes comestíveis (a base de zeína, glúten, metilcelulose e hidroxipropilcelulose) com filmes plásticos. Observaram que a permeabilidade ao oxigênio dos filmes protéicos foi menor que aquela apresentada pelos filmes de polietileno de baixa densidade e policloreto de vinila. Em filmes a base da mistura de glúten e celulose (1:1), TANADA-PALMU; FAKHOURI; GROSSO (2002) observaram que a permeabilidade ao oxigênio foi menor que a dos filmes simples de glúten e maior que aqueles a base de celulose.

A adição de lipídios pode melhorar a propriedade de barreira à água dos filmes devido a apolaridade apresentada pelos mesmos, a qual interfere na habilidade de

absorção de água (McHUGH; KROCHTA, 1994b). BERTAN (2003) observou que a adição de ácidos graxos (esteárico, palmítico e a mistura de ambos) em filmes de gelatina provocou a redução da permeabilidade ao vapor de água devido ao aumento da hidrofobicidade dos filmes. O mesmo foi encontrado por TANADA-PALMU; GROSSO (2002) em filmes a base de glúten adicionados de ácidos graxos.

O efeito dos lipídios nas propriedades funcionais de filmes compostos também depende de suas características e interação com a matriz filmogênica (GONTARD et. al., 1994). Em filmes emulsionados o tamanho dos glóbulos lipídicos suspensos também afeta a permeabilidade ao vapor de água e aos gases (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000). Dentre alguns materiais lipídicos, ceras e ácidos graxos saturados de cadeia longa e álcool graxos apresentaram-se efetivos em melhorar a propriedade de barreira a umidade de filmes hidrofílicos em trabalhos realizados por YANG; PAULSON (2000a), BERTAN (2003), FAKHOURI (2002) e TANADA-PALMU (2003).

2.12. Solubilidade

A aplicação dos filmes pode exigir que os mesmos sejam pouco solúveis em água, aumentando assim a integridade do produto (PEREZ-GAGO; KROCHTA, 2001a), ou ainda, em alguns casos, a total solubilidade do filme em água antes do consumo do produto pode ser benéfica.

Filmes com alta solubilidade podem ser interessantes para a aplicação em alimentos desidratados que devam ser hidratados previamente ao consumo, como por exemplo, sopas instantâneas, arroz semi-pronto. No entanto, neste caso, necessariamente os filmes devem ser comestíveis (MONTERREY-QUINTERO, 1998).

Por outro lado, muitas aplicações dos filmes em alimentos têm por objetivo reduzir a transferência de água do meio externo para o produto, promovendo assim uma barreira. Assim, a solubilidade do material que compõe o filme está diretamente

relacionada a esta propriedade ficando implícito que se o filme apresentar-se altamente solúvel, sua propriedade de barreira à água estará comprometida (SAKANAKA, 2002).

2.13. Propriedades mecânicas

Para que o alimento adicionado de cobertura ou acondicionado em embalagens do tipo biofilmes não perca sua proteção pelo manuseio ou armazenamento é necessário que os filmes apresentem uma certa resistência à ruptura e à abrasão e também uma certa flexibilidade, que permita a deformação do filme sem a sua ruptura (VICENTINI, 2003).

Resistência à tração e alongação são propriedades mecânicas apresentadas por um biofilme. A resistência à tração é a máxima tensão suportada pelo filme até o momento de sua ruptura. A alongação é a 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, FELL, COLLETT, 1997).

A manutenção da umidade relativa e o estágio de equilíbrio obtido pelos filmes são fatores importantes para a realização das análises de resistência. Em estudos realizados por CARVALHO (1997) sobre o efeito da umidade relativa de condicionamento foi observada uma sensível diminuição da força na ruptura dos filmes de gelatina e um aumento da capacidade de deformação dos mesmos com o aumento da umidade relativa. SAKANAKA (2002) também concluiu em seu trabalho que a umidade foi o fator de maior influência nas propriedades mecânicas dos filmes de gelatina reticulada.

A resistência à tração dos filmes a base das misturas pectina-farinha de soja obtidos na presença da transglutaminase foi duas vezes maior do que aqueles preparados na ausência da enzima. Por outro lado, a alongação foi duas vezes menor,

o que significa que os filmes que receberam a enzima foram menos extensíveis do que os filmes sem o tratamento (MARINIELLO et. al. 2003).

Em filmes a base da mistura pectina e amido, na proporção 9:1, a adição de glicerina promoveu uma diminuição na resistência à tração e um aumento na sua alongação (COFFIN; FISHMAN, 1994), evidenciando-se assim as modificações promovidas pela adição de agentes plastificantes em filmes. A adição de ácidos graxos também promove um declínio da resistência à tração nos filmes, como foi observado por FAKHOURI (2002) e BERTAN (2003)

A adição de lipídios apresenta uma diminuição da força tensora do filme, pois há uma modificação na matriz filmogênica (CHEN, 1995) permitindo assim uma maior mobilidade das moléculas. YANG; PAULSON (2000a) constataram que o aumento da concentração da mistura (mistura) de ácidos esteárico e palmítico em filmes a base de gelana promoveu uma diminuição na força tensora e alongação dos filmes.

2.14. Microscopia

A caracterização microscópica dos filmes é importante quando se deseja uma melhor compreensão do seu comportamento. A visualização a partir da microscopia eletrônica de varredura permite a identificação da incorporação dos materiais formando uma estrutura homogênea ou, ainda, a separação dos mesmos originando uma estrutura heterogênea. YANG; PAULSON (2000a) verificaram um aumento da irregularidade da superfície dos filmes de gelana com a adição da mistura de ácidos esteárico e palmítico.

FRINAULT et. al. (1997) utilizando microscopia eletrônica de varredura e de transmissão em filmes a base de caseína verificaram que os filmes tinham uma estrutura mais porosa no centro do que nas proximidades das bordas.

FISHMAN et.al. (2000) ao estudarem a microestrutura de filmes extrusados a base de pectina, amido e glicerol verificaram a presença de cavidades na superfície dos mesmos. Os autores atribuíram o ocorrido a uma possível consequência do uso de altas temperaturas e baixos teores de água durante o processo de extrusão.

2.15. Aplicação dos biofilmes

A conservação dos alimentos, suas características nutricionais e sensoriais, dependem principalmente da embalagem e de sua propriedade de barreira em relação a ação do meio ambiente (CALLEGARIN et. al. 1997).

Filmes poliméricos sintetizados quimicamente, utilizados em embalagens na indústria de alimentos, são flexíveis e bastante duráveis, porém uma grande desvantagem é o fato de não serem biodegradáveis. Ao contrário, filmes constituídos por componentes comestíveis são biodegradáveis e também apresentam a possibilidade de aumentar a estabilidade dos alimentos (MARINIELLO et.al., 2003).

A aplicação de filmes em alimentos pode proteger mecanicamente um alimento, prevenir perda de sabores, retardar a taxa de deterioração por controle da transferência de umidade, oxigênio e agentes oxidantes e redutores, os quais podem causar mudanças indesejáveis em alimentos (KESTER; FENNEMA, 1986). Dentre as formas de aplicações dos materiais biodegradáveis como cobertura em alimentos tem-se as técnicas de imersão, aspersão, moldagem ou ainda a utilização de pincéis ou rolos para a aplicação de finas camadas da cobertura sobre o produto (GRANT; BURNS, 1994; BANKS, 1984).

O filme ao envolver um alimento pode se constituir em uma boa barreira à água, retardando assim a perda de umidade. O retardamento do movimento de água entre os componentes de um alimento ocorrerá quando a atividade de água (ou seja, o teor de

água livre presente nos alimentos) dos componentes for igual a da cobertura ou filme (FENNEMA; DONHOWE; KESTER, 1994).

Coberturas comerciais são utilizadas com o objetivo de reduzir a perda de água de frutas e hortaliças, mantendo assim o brilho dos mesmos durante um período de vida útil diferente daquele apresentado pelo produto sem cobertura. Alguns fatores podem afetar o funcionamento desse sistema de cobertura como, por exemplo, o tipo de fruta e sua superfície de recobrimento, espessura da cobertura e permeabilidade do material filmogênico (CISNEROS-ZEVALLOS; KROCHTA, 2002). De acordo com KITTUR et. al. (2001) diferenças entre período de maturação e cultivares de frutas também podem ser fatores interferentes no sistema cobertura/produto.

Dentre as coberturas comerciais conhecidas destaca-se a Tal-Prolong e a Semperfresh. A aplicação da Tal-Prolong (cobertura comercial a base de poliéster de sacarose e sódio carboximetilcelulose) mostrou-se eficiente no retardamento do amadurecimento de frutas como maçãs, laranjas e bananas (KITTUR, 2001; BALDWIN, 1994). BANKS (1984) atribuiu esse retardo à redução da concentração interna de oxigênio na banana, promovida pela aplicação da cobertura Tal- Prolong.

SÜMNÜ; BAYINDIRH (1995) estudaram o efeito da aplicação de diversas coberturas comerciais (Semperfresh, a base de poliéster de sacarose; Jonfresh e Fomesa, a base de cera de carnaúba) em maçãs, revelando que a aplicação de Semperfresh (15g/L) manteve a firmeza da fruta durante 25 dias, a 20°C. Contrariamente, BANARAS et. al. (1989) citado por KITTUR et. al. (2001), verificaram que as coberturas Semperfresh e Nutri-Save (esta última a base de carboximetil celulose) não estenderam a vida de prateleira de pimentões verdes armazenados a 21°C.

A aplicação de uma cobertura também depende da característica de cada alimento. Por exemplo, para um alimento rico em lipídios insaturados, uma cobertura

extremamente resistente ao transporte de oxigênio seria desejável. Já em frutas e hortaliças frescas um certo grau de permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono é necessário para evitar que ocorra respiração anaeróbica, resultando assim, em desordens fisiológicas e uma rápida perda de qualidade (KESTER; FENNEMA, 1986).

Diferente dos filmes sintéticos, as propriedades dos filmes biodegradáveis são fortemente dependentes das condições ambientais como temperatura e umidade relativa devido ao caráter higroscópico dos biopolímeros e dos plastificantes utilizados (SOBRAL, 2000; CHEN, 1995).

Inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos com a utilização de coberturas para prorrogar a qualidade e a vida útil de produtos frescos, contribuindo para a redução do uso das embalagens descartáveis não-biodegradáveis. Como exemplo de produtos frescos submetidos ao recobrimento com materiais biodegradáveis podem ser mencionadas as goiabas (FAKHOURI; GROSSO, 2003), morangos (TANADA-PALMU, 2003), bananas (BANKS, 1984), maçãs (SÜMNÜ; BAYINDIRH, 1995), mangas (CARRILO-LOPEZ et. al., 2000), tomates (EL GHAOUTH et.al., 1992) e pepinos (VICENTINI; CEREDA, 1999).

Embalagens poliméricas de filmes com incorporação de agentes antimicrobianos também tem sido objeto de estudos nos últimos anos, por promoverem uma melhora na preservação dos alimentos (CHA et. al., 2002). Coberturas a base de proteínas têm a vantagem de aumentar a resistência da casca de ovos e prevenir assim a penetração de bactérias (XIE et. al., 2002).

As coberturas aplicadas em sementes podem fornecer proteção mecânica contra abrasão, microrganismos e insetos. Também podem regular a entrada de água e oxigênio necessários à germinação das sementes (MENEZES, 2003). Consistem na deposição de uma fina e uniforme camada sobre a superfície da semente para minimizar a perda de partículas (*dust-off*) do produto (DUAN; BURRIS, 1997). Em casos

de aplicação de pesticidas em sementes, o uso da cobertura faz-se importante uma vez que pode reduzir o contato da pele humana com o produto químico. O uso de pesticidas, quando adicionados juntos aos materiais de cobertura, também diminui o risco de contaminação do meio ambiente, incluindo lençóis freáticos e destruição de insetos benéficos à lavoura (TAYLOR; ECKENRODE; STRAUB, 2001).

Uma cobertura com aspecto contínuo, ou seja, sem rupturas ou regiões quebradiças, ao ser aplicada sobre sementes pode agir como barreira protetora reduzindo os prejuízos físicos ocorridos durante o manuseio e os procedimentos de plantio (WEST et. al., 1985). Estes autores recobriram sementes de soja com diversos tipos de polímeros e observaram a influência do recobrimento em situação de alta concentração de vapor de água, com o objetivo de manter a qualidade da semente. A proteção durante a estocagem foi confirmada para as sementes recobertas com cloreto de polivinilideno. Após 24hs de exposição das sementes de soja em condições de saturação, a umidade da semente recoberta com esse polímero aumentou apenas 9%, enquanto que nas sementes não-recobertas o aumento da umidade foi de 17%. Também foi observado, pelos mesmos autores, que a disponibilidade de água livre para a germinação em condições de campo não foi afetada.

A utilização de ceras para o recobrimento de sementes, em múltiplas camadas, origina sementes resistentes à absorção de água, atrasando, assim, a emergência das plântulas. No entanto, os polímeros altamente higroscópicos não afetam esse caráter (PORTER; KAERWER, 1974 citado por ALMEIDA, 2002). A secagem da cobertura aplicada nas sementes também é um parâmetro importante a ser considerado para evitar aglomerações das mesmas (TAYLOR; ECKENRODE; STRAUB, 2001).

2.16. Amadurecimento e transformações bioquímicas em bananas

O armazenamento de alimentos em atmosferas controlada ou modificada têm sido utilizado para preservar frutas (PARK, 1999).

Mudanças da cor e dureza são parâmetros qualitativos muito importantes para algumas frutas. A perda de água das frutas frescas e hortaliças leva a uma diminuição na turgescência e massa dos produtos com a conseqüente perda econômica e qualitativa durante a comercialização (AVENAS-BUSTILLOS et. al., 1994).

A banana é uma fruta tropical bastante apreciada e produzida no Brasil, inclusive com grande volume de exportações. Em 2002 a produção no mercado brasileiro foi de 6.369.000 toneladas, ficando atrás apenas do mercado produtor da Índia e China. De janeiro a agosto desse mesmo ano o volume de exportação da banana chegou a 146.506.051Kg (IBRAF, 2003). Comumente encontrada nos centros de venda de todo o país, a banana necessita de cuidados especiais durante a colheita e transporte para que danos em sua estrutura não venham a acelerar o processo de maturação ou mesmo prejudicar sua comercialização.

É uma fruta de padrão respiratório climatérico, sendo o início de seu amadurecimento marcado por um rápido aumento da taxa respiratória, desencadeado pelo aumento na síntese endógena do hormônio etileno. Essa taxa aumenta até um certo nível (pico climatérico) e posteriormente declina, com o avanço do amadurecimento. A respiração no período pós-colheita, a 20^oC, aumenta de 20 para aproximadamente 125mgCO₂/Kg/h no pico climatérico, diminuindo para valores em torno de 100mgCO₂/Kg/h no decorrer do amadurecimento. Durante esse processo várias modificações ocorrem na fruta como o amaciamento da polpa, conversão do amido em açúcar, destruição da clorofila e síntese de carotenóides, perda de adstringência e desenvolvimento do sabor e aroma característicos (PALMER, 1971; CHITARRA; CHITARRA, 1990). Os frutos que não apresentam esse padrão respiratório são denominados não-climatéricos, como por exemplo, uva, limão, laranja e figo.

A banana possui um pigmento verde (clorofila) e um amarelo (caroteno). Dessa forma, durante o processo de maturação da fruta, a clorofila é destruída por enzimas o

que torna o caroteno cada vez mais evidente (BLEINROTH, 1978). Na banana verde há um alto teor de amido (20%) que é transformado em sacarose, glicose e frutose, devido a ação de amilases durante o amadurecimento (BLEINROTH, 1978; KITTUR et. al., 2001). A protopectina, presente na membrana das células de bananas verdes é transformada, por ação enzimática, em pectina solúvel, o que torna a textura da fruta mais macia com o decorrer do amadurecimento (CARVALHO, 1984).

Quanto à perda de umidade, na casca da banana há estômatos que permitem a transpiração da fruta após a colheita. Dessa forma, há uma certa perda de vapor de água que se reflete na perda de massa dos frutos (BANKS, 1984).

A determinação do ponto de colheita da banana é uma fase que antecede o ato de retirar o cacho da planta. O período entre a emissão da inflorescência e o estágio de colheita da banana é de 80-150 dias (para temperatura média do Estado de São Paulo em torno de 19°C), considerando para isto uma cultura em boas condições de vegetação e clima (MOREIRA, 1987). O principal critério para colheita é o grau de engrossamento do fruto, sendo na banana este aspecto relacionado com o seu calibre durante o desenvolvimento. As variações de calibres são representadas pelos estágios das bananas a serem colhidas: magra, $\frac{3}{4}$ magra, $\frac{3}{4}$ gorda e gorda. Bananas no estágio $\frac{3}{4}$ gordas apresentam as quininas da sua estrutura mais arredondadas (BLEINROTH, 1978).

A partir da colheita, os estágios de amadurecimento das bananas podem ser determinados através do sistema de coloração (TABELA 1) da United Brands Company (GOUS; VAN-WYK; MCGILL, 1987).

Tabela 1: Estágios de amadurecimento em relação a cor da casca de bananas.

Estágio de amadurecimento	Coloração da casca da banana
1	Verde
2	Verde com um traço amarelo
3	Mais verde que amarelo
4	Mais amarelo que verde
5	Amarelo com extremidades verdes
6	Completamente amarelo
7	Amarelo com manchas pretas
8	Amarelo extensivamente manchado de preto

Fonte: GOUS; VAN-WYK; MCGILL (1987).

O grau de maturação interfere no período de conservação dessas frutas climatéricas. Segundo CHITARRA; CHITARRA (1990) se as bananas do cultivar Cavendish estiverem verdes poderão ser conservadas de 21 a 28 dias, porém se estiverem maduras esse período poderá ser reduzido para 10 dias (armazenamento a 85-90% de umidade relativa e temperatura de aproximadamente 13⁰C).

A banana é uma fruta que não pode ser acondicionada a temperaturas mais baixas que 12 ou 13⁰C, devido às injúrias que pode apresentar quando submetida ao frio (*chilling injury*) (SALUNKHE; DESAI, 1986).

Bananas amadurecem rapidamente a temperaturas elevadas e apresentam tendência a ter uma curta vida útil. No entanto, se houver um abaixamento da temperatura de armazenamento, haverá um retardo no pico climatérico (CHITARRA; CHITARRA, 1990), o que poderá estender a durabilidade dessa fruta.

Controlar o transporte de gases e diminuir o transporte de água também são fatores que podem prorrogar a vida útil de uma fruta. Esses fatores têm sido estudados

com a aplicação de coberturas a base de lipídios em frutas (SHELLHAMMER; KROCHTA, 1997).

2.16.1 Mecanismo respiratório

O metabolismo de frutas e hortaliças continua após a colheita. Na respiração o oxigênio (O₂) do ar é absorvido e o gás carbônico (CO₂) é liberado, sendo que em baixas concentrações de O₂ e altas concentrações de CO₂ (o qual é um inibidor competitivo do etileno) a síntese de etileno é reduzida, o que promove a diminuição deste no metabolismo dos frutos. Tal mecanismo pode ser encontrado em ambientes com atmosfera controlada ou modificada. Essas altas e baixas concentrações dos gases CO₂ e O₂, respectivamente, também atuam diretamente na atividade das enzimas envolvidas na maturação dos frutos, como a clorofilase, a poligacturonase e a pectinesterase (CHITARRA; PRADO, 2000).

A diminuição do nível de oxigênio nas frutas e hortaliças frescas diminui a taxa de respiração destes produtos, no entanto, essa diminuição não pode ser tão acentuada de forma a provocar uma mudança de respiração das frutas de aeróbica para anaeróbica, levando a formação de sabor não característico (*off-flavor*) e conseqüente deterioração dos produtos (KADER, 1986; BALDWIN et. al., 1997).

O uso de filmes biodegradáveis como embalagem ou material de cobertura para frutas e vegetais também promove uma alteração da composição de gases da atmosfera interna (NUSSINOVITCH, 1997).

A redução de O₂ e a adição de CO₂ em condições de armazenamento (13-14⁰C) sob atmosfera controlada, onde os níveis desses gases podem variar de 3-4% e 5-8%, respectivamente, permitem a preservação desta fruta por 3 a 4 semanas em boas condições de distribuição para venda e consumo (CARVALHO, 1984; CHITARRA; CHITARRA, 1990).

No caso de armazenamento sob atmosfera modificada, alguns tipos de barreira, como a utilização de sacos de polietileno (CARVALHO, 1984) e coberturas (BANKS, 1984; AMARANTE; BANKS, 2001) são utilizados para que haja uma redução do O₂ e aumento de CO₂ no processo respiratório de uma fruta (CHITARRA; CHITARRA, 1990).

De acordo com CARVALHO (1984), o uso de sacos de polietileno pode propiciar um período de pré-climatérico mais longo e assim, prorrogar a conservação de bananas.

A cobertura de bananas com Tal-Prolong apresentou uma redução do nível de oxigênio interno da fruta de 14 para aproximadamente 6%, enquanto que a taxa de CO₂ não foi significativamente afetada, ficando em torno de 5%, no primeiro dia de armazenamento dessas frutas a 20⁰C (BANKS, 1984).

A taxa de respiração é um dos fatores que afeta a vida de prateleira da banana, assim como os cuidados na colheita, transporte e armazenamento também podem interferir nesse aspecto (SALUNKE; DESAI, 1986). O tempo de conservação em câmara de refrigeração está relacionado com o estágio de desenvolvimento que essa fruta foi colhida e com as condições de temperatura e umidade relativa do ar. Bananas armazenadas a temperaturas por volta de 13⁰C e umidade relativa de aproximadamente 90% na câmara podem ser conservadas até 20 dias (BLEINROTH, 1978). Se a temperatura da câmara for superior a 20⁰C, a mesma ficará com a polpa cozida e não haverá conservação após seu amadurecimento. Em relação à umidade relativa, quando a mesma estiver em torno de 95% ou superior poderá ocorrer problema de desenvolvimento de fungos nessas frutas (MOREIRA, 1987).

Após o período de refrigeração na câmara, a banana é submetida à climatização. A qualidade alimentícia e comercial da banana é influenciada pelas condições de amadurecimento e armazenamento, sendo necessária a indução do amadurecimento em câmaras de maturação controlada, também denominadas de climatização (CAMPOS; VALENTE; PEREIRA, 2003). Assim, o amido é convertido em açúcar e a

casca passa da coloração verde para amarelada. O gás ativador da maturação normalmente é o etileno, sendo injetado na câmara nas primeiras 24h acarretando na aceleração do processo respiratório. A fruta passa a absorver maior quantidade de oxigênio e aumenta o desprendimento de gás carbônico. Em seguida é realizada uma exaustão dos gases, injetando-se ar dentro da câmara, para que então mais um procedimento de ativação da maturação venha a ocorrer por mais 24h (MOREIRA, 1987; BLEINROTH, 1978).

Naturalmente, a maturação da banana é desuniforme em vista da formação do fruto em pencas. Assim, a utilização dessas câmaras de maturação com condições controladas de temperatura, umidade, ar atmosférico, gás ativador da maturação, circulação de ar e exaustão, proporcionará uma maturação uniforme, o que facilitará a comercialização e a industrialização do produto. Normalmente a temperatura e umidade dessas câmaras são mantidos em torno de 14⁰C e 80-85%, o teor do gás ativador da maturação (etileno, azetil, etil ou acetileno) é de 0,001ppm e o CO₂ é mantido em concentração abaixo de 1% (BLEINROTH, 1978).

Em ambientes com altas concentrações de CO₂ (15% ou mais), as bananas podem apresentar sabor estranho em decorrência do acúmulo de álcool e aldeído, bem como escurecimento da casca (CARVALHO, 1984).

Geralmente a banana leva de 84 a 96h para completa maturação, na câmara, ou seja, apresentação da casca bem amarela, polpa consistente e bom paladar (BLEINROTH, 1991). À temperatura ambiente, a conservação da fruta poderá ser de até oito dias após ter sido retirada da câmara de climatização (MOREIRA, 1987).

2.17. Brócolos

Os brócolos são classificados pelos botânicos como uma planta pertencente ao ramo Phanerogamae (plantas que produzem sementes), sub-ramo Angiospermae

(óvulos encerrados em um ovário, que originam as sementes), na classe das Dicotiledoneae (sementes com dois cotilédones), família botânica Cruciferae, espécie denominada *Brassica oleracea* e variedade italiana (CAMARGO, 1981). Atualmente a família Cruciferae denomina-se Brassicaceae (CAMARGO, 1992).

No Brasil, a hortaliça denominada brócolos refere-se ao tipo italiano de brotos verdes. Popularmente é conhecida como brócoli, devido a sua origem italiana (“brocco”, que significa broto). Comparada à couve-flor apresenta-se cinco vezes mais rica em cálcio e com 120 vezes mais vitamina A (MURAYAMA, 1985).

Os brócolos (*Brassica oleracea* L. var. italiana Plenck) são uma hortaliça anual, de porte arbustivo. Produz inflorescência com haste carnosa e grossa, apresentando nas extremidades tufo de botões florais de cor verde-azulada e comprimentos diversos, segundo a cultivar. Os brotos e botões constituem a parte comestível. Sua propagação é realizada por sementes, sendo o ciclo entre a semeadura e a colheita de 90 a 100 dias. Apresentam bons teores de proteína (3,3%), fósforo (70mg/100g de produto cozido), riboflavina (150mg/100g de produto cozido), altos teores de cálcio (400mg/100g de produto cozido) e vitamina C (74mg ácido ascórbico/100g de produto cozido). Dentre as cultivares existentes no mercado brasileiro mencionam-se: Ramoso Piracicaba, Ramoso Brasília, Piracicaba Precoce de Verão, Calabresa e Condor (TRANI; PASSOS, 1998).

De acordo com BIONDO (2001) a couve brócolos é exigente nos microelementos boro e molibdênio e no macronutriente cálcio. Os micronutrientes são de difícil distribuição em campos de plantio devido a reduzida quantidade necessária. Desse modo, a aplicação desses nutrientes em soluções filmogênicas pode ser uma alternativa viável para a solução desse problema. Em relação à temperatura ótima para germinação das sementes, essa hortaliça requer de 15,5 a 21⁰C durante o dia e 10 a 15,5⁰C durante a noite (LORENZ; MAYNARD, 1988).

2.18. Germinação de sementes

A germinação é um fenômeno pelo qual, sob condições apropriadas, o eixo embrionário dá prosseguimento ao seu desenvolvimento (CARVALHO; NAKAGAWA, 1988). O fator essencial para que esse fenômeno ocorra é a disponibilidade de água para a sua reidratação, sendo que diferentes partes da semente absorvem água a velocidades diferentes, e o teor mínimo de umidade que a semente deve atingir varia conforme a espécie (POPINIGIS, 1977).

A porcentagem de germinação é a porcentagem de sementes que produz plântulas normais, sob condições padronizadas de temperatura e de outros fatores ambientais. A fase subsequente de plântula é o intervalo durante o qual a planta jovem passa a ser dependente dos seus próprios órgãos de elaboração de alimentos (JANICK, 1968; ISTA, 1985).

Dentre os fatores que podem influenciar a germinação das sementes tem-se, segundo CARVALHO; NAKAGAWA (1988):

- condições climáticas: o regime hídrico pode exercer grande influência sobre o período de viabilidade das sementes. Quando estas encontram-se em um estágio de acúmulo de matéria seca é fundamental que haja disponibilidade de água no solo para a planta. Já no caso de a semente encontrar-se em estado de desidratação, o ideal é que não haja chuva neste período.
- injúria mecânica: pode ocasionar tanto a morte da semente como provocar rachaduras na casca, o que facilita o acesso de microrganismos patogênicos ao seu interior.
- condições de armazenamento inadequadas e tratamentos químicos excessivos, também podem promover a morte ou deterioração de sementes.

- da absorção de água resulta a reidratação dos tecidos, o que intensifica a respiração e demais atividades metabólicas e promove o fornecimento de energia e nutrientes necessários para o crescimento das sementes.
- a temperatura influencia a velocidade de germinação, havendo determinados limites superiores e inferiores que variam conforme as espécies de sementes. O aumento da temperatura provoca um aumento da velocidade de absorção de água até um certo limite.
- O oxigênio é necessário para o aumento da atividade respiratória exigida no processo de germinação e, subsequente, crescimento e desenvolvimento da planta.

JETT; WELBAUM (1996) estudaram o período de germinação de sementes de brócolos e verificaram que 42 dias após a polinização das sementes 75% delas já estavam prontas para germinar, enquanto que, 56 dias após a polinização, 90% apresentaram germinação normal.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Pectina de baixo teor de esterificação (30%), amidada (18%), não padronizada (sem adição de açúcar) e obtida a partir de frutas cítricas foi cedida pela CPKelco Brasil S/A; gelatina tipo A cedida pela Leiner Davis (caracterizada pelo produtor como: bloom 240 e granulometria 6 mesh); triacetina cedida pela Rhodia; ácidos láurico, esteárico e palmítico (Vetec); bananas nanicas (*Musa cavendish*), cedidas por produtor do município de Sumaré e sementes de brócolos, cultivar Ramoso, cedidas pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC).

3.2. Combinação de pectina com cloreto de cálcio

Alguns ensaios foram realizados com pectina (PEC) visando conhecer o comportamento da mesma diante de diferentes concentrações de cloreto de cálcio (CaCl_2). As concentrações de PEC utilizadas neste ensaio variaram de 1 a 5% (p/v), enquanto os teores de CaCl_2 de 0,02 a 0,16% (p/v).

Para a elaboração da solução PEC adicionada de CaCl_2 o seguinte procedimento foi realizado: 1% de PEC foi mantida sob aquecimento a 60°C com agitação magnética moderada até completa solubilização do material. Em seguida, a solução de cloreto de cálcio, respectiva a cada concentração a ser estudada, foi homogeneizada e adicionada à solução de pectina, mantendo a temperatura de 60°C e a agitação durante 5 min. Então, uma alíquota de 55mL da solução preparada foi pipetada e distribuída pela superfície de uma placa de plaxiglass de 14cm de diâmetro. Esse material foi mantido a temperatura ambiente (25°C) durante 38h para secagem, originando assim os filmes, os quais foram retirados das placas e armazenados em um dessecador à 25°C e $52 \pm 2\%$ de umidade relativa (UR), em nitrato de magnésio saturado, durante 48h. O mesmo procedimento foi realizado com todas as outras concentrações de PEC.

Os filmes obtidos foram avaliados quanto à facilidade de dispersão nas placas, aspecto visual e resistência ao manuseio após a secagem.

3.3. Elaboração e caracterização da melhor combinação da solução de PEC adicionada de CaCl₂

A combinação de 4% PEC com 0,06% CaCl₂ foi elaborada, conforme o procedimento anterior, e a solução obtida foi distribuída (55mL) em placas plaxiglass. Esta combinação apresentou melhor aspecto dos filmes em relação ao manuseio quando comparados aos demais. As mesmas condições citadas anteriormente foram utilizadas para secagem e armazenamento desses filmes.

Um outro filme de pectina foi elaborado a partir de uma solução 2% PEC (p/v), seguindo todas as condições citadas inicialmente. Porém, nesta elaboração não houve o acréscimo de CaCl₂. Após 38h de secagem a temperatura ambiente, esses filmes de PEC também foram retirados das placas e armazenados durante 48h em dessecadores, contendo nitrato de magnésio saturado, seguindo as condições já relatadas. Os filmes de PEC adicionados ou não de CaCl₂ foram então caracterizados quanto as propriedades de permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade (SOL) em água e resistência mecânica, sendo os resultados comparados entre si.

3.4. Fluxogramas do desenvolvimento e caracterização dos filmes

Os fluxogramas representados pelas Figuras 3 e 4 retratam o procedimento realizado para o desenvolvimento e caraterização dos filmes.

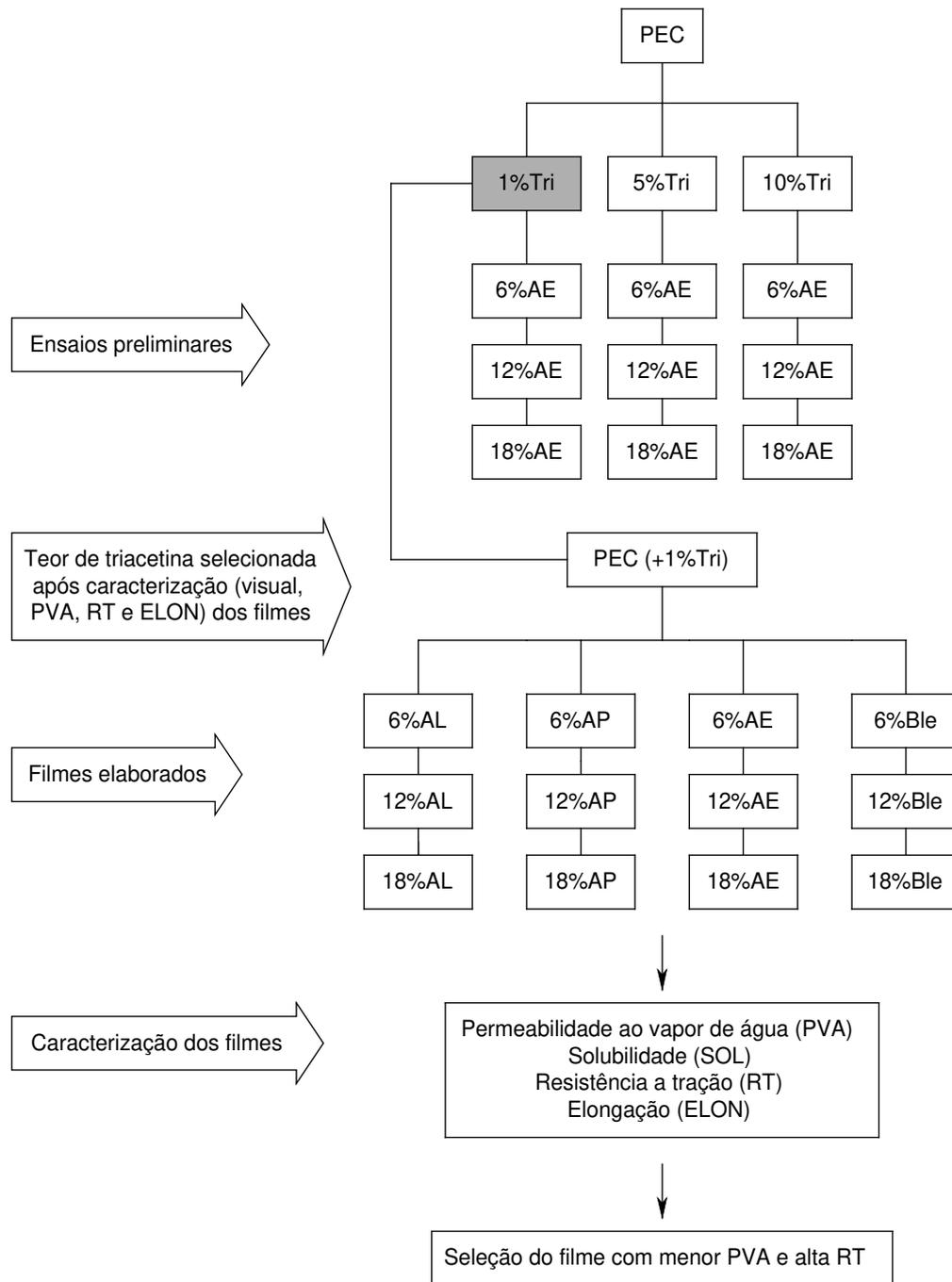


Figura 3: Fluxograma da elaboração e caracterização dos filmes compostos de pectina e ácidos graxos.

NOTA: PEC=pectina; Tri=triacetina; AL=ácido láurico; AP=ácido palmítico; AE=ácido esteárico; Ble= blenda (mistura) dos ácidos AL/AP/AE em 1:1:1.

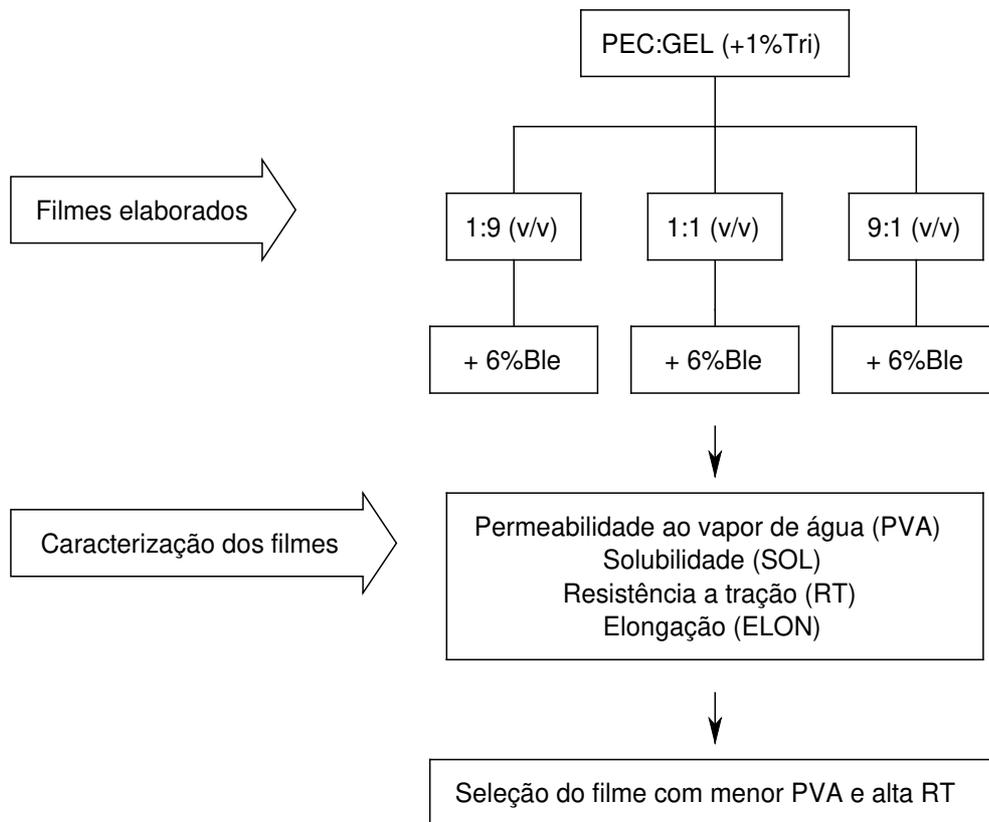


Figura 4: Fluxograma da elaboração e caracterização dos filmes a base da mistura de pectina e gelatina.

NOTA: PEC:GEL=mistura pectina/gelatina contendo 1% de triacetina; Tri=triacetina; Ble=blenda (mistura) dos ácidos graxos láurico/palmítico/esteárico em 1:1:1.

3.5. Elaboração de filmes compostos de PEC e ácido esteárico (AE) com variação do teor de triacetina

Uma solução de PEC a 2% (p/v) foi mantida em chapa com aquecimento a 60⁰C e agitação magnética moderada até completa solubilização do material. Em seguida um teor de 6% (p/p) de ácido esteárico (AE) e 1% de triacetina (ambos em relação ao peso de pectina) foram aquecidos em placa com aquecimento a 80⁰C, onde foi adicionada a

solução de PEC. Essa solução filmogênica PEC/AE e 1% triacetina foi mantida sob agitação moderada durante 5min sendo em seguida espalhada em volume de 38mL sobre placas plaxiglass de diâmetro de 14cm para secagem a temperatura ambiente durante 33h. O mesmo procedimento foi repetido para os filmes com adição de 12 ou 18% de AE.

Soluções filmogênicas com teores de 5 e 10% de triacetina (em relação ao peso de PEC) também foram elaboradas seguindo o mesmo procedimento relatado anteriormente (Figura 3). O teor de AE nestes filmes também se manteve em 6, 12 e 18%.

Após a secagem todos esses filmes foram retirados das placas e armazenados em dessecadores, contendo nitrato de magnésio, a 25°C e 52 ± 2% UR durante 48hs antes das análises.

3.6. Procedimento para elaboração dos filmes compostos

3.6.1. Filmes compostos de pectina (PEC) e ácidos graxos

Três tipos de filmes de pectina/ácido graxo foram elaborados utilizando ácido láurico (AL), esteárico (AE) e palmítico (AP). Para cada um desses filmes três concentrações de cada lipídio (6, 12 e 18% em relação ao peso de pectina) foram utilizados (Figura 3).

Previamente uma solução de PEC 2%(p/v) foi mantida sob aquecimento a 60⁰C com agitação magnética moderada até que a completa solubilização do material fosse obtida. Um teor de 1%(p/p) de triacetina, em relação ao peso da pectina, foi adicionado a solução mantendo-se o aquecimento e agitação magnética durante 5min.

Em seguida cada ácido utilizado no filme foi solubilizado (separadamente) em placa aquecedora a 80°C. A solução de PEC previamente elaborada, mantida sob pH natural, foi então adicionada ao ácido solubilizado mantendo-se o aquecimento a 60°C da solução e agitação forte até completa incorporação do lipídio na solução de pectina. Alíquotas de 38mL foram pipetadas e distribuídas em placas plaxiglass de 14cm de diâmetro. Os filmes contidos nas placas foram mantidos a temperatura ambiente (25°C) e sobre superfícies niveladas durante 33h para secagem. Posteriormente foram retirados das placas e armazenados em dessecadores, a 25°C e 52 ± 2% UR, durante 48h antes das análises.

3.6.2. Filmes compostos de pectina adicionados da blenda de ácidos graxos

A solução de PEC 2% (m/v) foi solubilizada e adicionada de 1% de triacetina conforme procedimento relatado em 3.6.1. Em seguida, 6% (p/p) de uma blenda (ble) (também em relação ao teor de matéria seca) de ácidos láurico, palmítico e esteárico na proporção 1:1:1 foi solubilizada em placa com aquecimento a 80°C sendo após a solubilização adicionada da solução de PEC mantendo agitação forte e aquecimento de 60°C. Alíquotas de 38mL foram pipetadas em placas plaxiglass de 14cm e deixadas à temperatura ambiente para secagem durante 33h. O mesmo procedimento foi realizado quando a blenda de 12 e de 18% foram adicionadas ao sistema, sendo a triacetina sempre mantida a 1% (Figura 3). Os filmes foram então armazenados em dessecadores, a 25°C e 52 ± 2% UR durante 48h antes do início das análises.

3.6.3. Elaboração dos filmes compostos de pectina/gelatina (PEC/GEL)

Para a elaboração desses filmes compostos foi elaborada uma solução de gelatina (GEL) 10% (p/v) e uma outra de PEC 2% (p/v).

Inicialmente a solução de 10g de GEL em 100mL de água foi deixada em

repouso à temperatura ambiente (25⁰C) durante 1h para hidratar. Em seguida a solução foi aquecida em banho-maria a 90⁰C durante 10min. Paralelamente, a solução de PEC foi mantida em aquecimento e agitação até que todo o material se solubilizasse, seguindo os procedimentos relatados inicialmente em 3.6.1.

Após o preparo, quantidades proporcionais dessas soluções como 10mL, 50mL e 90mL da solução de PEC foram misturadas respectivamente com 90mL, 50mL e 10mL de solução de gelatina (Figura 4). A cada solução misturada foi adicionado 1% (p/p) de triacetina, em relação ao peso total de matéria seca de cada solução. Cada uma dessas soluções (PEC:GEL) foi mantida durante 3min sob agitação magnética moderada e aquecimento de 60⁰C. Alíquotas de 16, 28 e 38mL, para as proporções 1:9 (v/v), 1:1 (v/v) e 9:1 (v/v), respectivamente, foram pipetadas e distribuídas em placas plaxiglass de 14cm de diâmetro. Após a secagem dos filmes a temperatura ambiente e sobre superfícies niveladas (22h para os filmes de combinação 1:9, 30h para os de 1:1 e 38h para os de 9:1) os mesmos foram retirados das placas e armazenados em dessecadores, a 25⁰C e 52 ± 2% UR, durante 48h antes do início das análises.

3.6.4. Filmes compostos de pectina/gelatina e adicionados da blenda de ácidos graxos

A preparação das soluções de PEC (2%) e GEL 10% procedeu-se da mesma forma que a citada em 3.6.1 e 3.6.3, respectivamente. Em seguida, um teor de 6% (p/p) da blenda de ácidos láurico, palmítico e esteárico (1:1:1, p/p/p), em relação à quantidade total de matéria seca de cada solução, foi mantido em placa com aquecimento a 80⁰C para solubilização dos ácidos aos quais foram então adicionadas às soluções 1:9, 1:1 e 9:1 (v/v) de PEC/GEL (Figura 4). A todas essas soluções também foi adicionada triacetina 1%, seguindo procedimentos já relatados em itens anteriores.

Todas essas soluções contendo PEC/GEL e blenda de ácidos foram mantidas

sob aquecimento a 60°C e agitação moderada durante 3min. A alíquota de cada solução distribuída nas placas plaxiglass foi de 16, 28 e 38mL para as respectivas proporções citadas acima. Após um período de 22, 30 e 38h para secagem dos filmes, respectivamente para as proporções 1:9, 1:1 e 9:1, os mesmos foram armazenados em dessecadores da mesma forma citada nos itens anteriores.

3.7. Caracterização dos filmes

3.7.1. Análise visual

Após a secagem dos filmes elaborados, foram realizadas análises considerando os aspectos táteis e visuais para escolha dos melhores. Os filmes que não apresentaram coloração e espessura uniforme e aqueles com presença de partículas visíveis a olho nu de pectina, gelatina ou lipídios e rupturas ou regiões quebradiças foram descartados uma vez que poderiam comprometer os resultados das análises.

3.7.2. Espessura do filme

A espessura dos filmes foi obtida pela média aritmética dos valores de dez pontos aleatórios em diferentes segmentos do filme, utilizando-se um micrômetro digital (modelo MDC-25M, Mitutoyo, MFG, Japão, resolução 0,001mm).

3.7.3. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada gravimetricamente a 25⁰C utilizando-se o método padrão E-96 da ASTM (ASTM, 1995a) modificado. As amostras de cada filme foram seladas com parafina em células de permeação de alumínio, contendo cloreto de cálcio. Essas células foram acondicionadas em dessecadores a 25⁰C e 75% UR. A partir do ganho de peso do cloreto de cálcio, medido em intervalos de 24h, durante 7 dias, foi possível determinar o

vapor de água transferido através do filme. As análises foram realizadas em triplicata. O cálculo dos valores de PVA foi obtido utilizando-se da seguinte fórmula:

$$PVA = \frac{m \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta p}$$

onde,

m= diferença de peso (quantidade de permeante que atravessa o filme) (g)

e= espessura do filme (mm)

t= tempo (dia)

A= área exposta do filme (mm²)

Δp= diferença de pressão de vapor de água a 75% UR e 0% UR, ambos a 25⁰C (Pa)

3.7.4. Propriedades mecânicas

As análises de resistência à tração e porcentagem de alongação à ruptura foram realizadas com o texturômetro TA-XT2 (Stamis Micro System, Surrey, UK), seguindo o método padrão ASTM D 882 (ASTM 1995b), com separação inicial das garras de 50mm e velocidade do probe de 1mm/s. Seis a dez amostras de cada filme foram recortadas (100mm de comprimento e 25mm de largura) e fixadas, uma a cada vez, no texturômetro. A resistência à tração (RT) e a porcentagem de alongação (E) foram calculadas de acordo com o método da ASTM citado anteriormente. O cálculo da resistência à tração e alongação do filme foi realizado utilizando-se das equações abaixo:

$$RT = \frac{F}{e \cdot 0,001 \cdot A} ; E = \frac{d}{do} \cdot 100$$

onde,

F: força máxima no momento da ruptura do filme(N)

e: espessura do filme (mm)

A: área do filme em estudo (mm²)

d: distância percorrida para ruptura do filme (mm)

do: distância inicial entre as garras (mm)

3.7.5. Solubilidade em água

A análise de solubilidade (SOL) em água dos filmes foi realizada em triplicata seguindo o método proposto por GONTARD et. al. (1994). Inicialmente, os discos dos filmes foram cortados (2cm de diâmetro), secos em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal, TE394/2) a 105°C por 24h, pesados e então imersos em 50mL de água destilada, mantidos sob agitação lenta e periódica por 24h à temperatura ambiente (25°C) em banho-maria (Tecnal, TE057). Os fragmentos de filme restante foram então retirados do banho e secos em estufa (105°C, 24hs) para determinação da massa seca final dos mesmos. O cálculo para solubilidade foi realizado da seguinte forma:

$$SOL = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100$$

onde,

m_i : massa seca inicial do filme (g)

m_f : massa seca final do filme (g)

3.7.6. Permeabilidade ao oxigênio

A taxa de transmissão de oxigênio (TTO) foi determinada utilizando um aparelho OX-TRAN 2/20 (Mocon, Inc) a 25°C a partir do método padrão ASTM D 3985-81 modificado (ASTM 1980). A área exposta dos filmes destinada à passagem dos gases foi fixada em máscaras de alumínio e a permeabilidade ao oxigênio (PO) foi determinada a partir de análises realizadas em duplicatas, a temperatura de 25°C, e calculada através da equação:

$$PO = \frac{TTO \cdot e}{\Delta p}$$

onde,

PO = permeabilidade ao oxigênio ($\text{cm}^3\mu\text{m}/\text{m}^2 \text{ d.kPa}$)

TTO = taxa de transmissão de oxigênio ($\text{mL}/\text{m}^2 \text{ dia}$)

e = espessura (μm)

Δp = diferença de pressão parcial entre os dois lados do filme (KPa)

A diferença de pressão através do filme corresponde à pressão atmosférica (101,3 KPa). As amostras do filme, no instrumento de medida, foram sujeitadas a 100% de gás oxigênio de um lado e de um gás de arraste contendo 98% de nitrogênio e 2% de hidrogênio do outro lado.

3.7.7. Opacidade dos filmes

A opacidade dos filmes foi determinada utilizando-se o colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Faifax, USA), seguindo o método HUNTERLAB (1997). Assim, a opacidade (Y) foi calculada como a relação entre a opacidade do filme colocado sobre o padrão preto (Y_p) e a opacidade do filme colocado sobre o padrão branco (Y_b), de acordo com a equação:

$$Y = \frac{Y_p}{Y_b} \cdot 100$$

O cálculo da opacidade foi realizado automaticamente no computador associado ao colorímetro pelo programa Universal Software 3.2 (HUNTERLAB, 1997).

3.7.8. Microestrutura dos filmes

A microestrutura dos filmes foi avaliada utilizando microscopia eletrônica de varredura. Os filmes foram mantidos em dessecadores contendo sílica gel (25°C) durante sete dias, anteriores a análise. Após, os filmes foram fragmentados e as amostras de cada um deles fixadas em suporte de alumínio ("stubs"), com fita condutiva

de cobre. As amostras foram recobertas com ouro (SPUTTER COATER BALZERS–SCD 050, Baltec, Lichtenstein, Áustria), a 25^oC e pressão de 2 x 10⁵ Torr por 180s e, em seguida, observadas em microscópio eletrônico de varredura (JEOL SCANNING MICROSCOPE -JMS-5800LV) a 10 kV.

3.8. Aplicação das soluções filmogênicas como coberturas em bananas

3.8.1. Coleta da fruta

As bananas utilizadas no experimento foram da cultivar Nanica (*Musa cavendish*) colhidas em uma propriedade situada no município de Sumaré (SP), no mês de julho.

As bananas foram colhidas no estágio de maturação $\frac{3}{4}$ gordas, sendo logo após submetidas ao processo de higienização com solução de água e detergente, segundo informações fornecidas pelo produtor. Em seguida, foram armazenadas durante 72h em uma câmara climatizada (situada na mesma propriedade de coleta das bananas) com liberação de gás etileno, à temperatura de $18 \pm 1^{\circ}\text{C}$ sendo então transportadas para o laboratório de Controle de Qualidade, da Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Unicamp, onde as análises foram realizadas.

A classificação das bananas quanto ao estágio de amadurecimento seguiu a escala apresentada por GOUS; VAN-WYK; MCGILL (1987), na qual o estágio mais verde que amarelo (n^o3) foi o apresentado pelas frutas no dia em que foram recobertas.

O comprimento e diâmetro das bananas utilizadas no experimento foram de 18-22cm e 28-29mm, respectivamente. Esses dados foram obtidos a partir da média aritmética de 45 bananas submetidas às análises de textura.

3.8.2 Cobertura das bananas

As soluções filmogênicas utilizadas para o recobrimento das bananas foram PEC/AE (com 1% triacetina e 6%AE) e PEC/GEL (com 1% triacetina) na proporção de 1:1 (v/v), seguindo a mesma metodologia do procedimento de elaboração das soluções relatada em 3.6.1 e 3.6.3, respectivamente.

Três tratamentos foram selecionados para o experimento: controle (sem aplicação de cobertura), PEC/AE e PEC/GEL. Cada tratamento foi composto por 24 bananas, distribuídas na forma de buquês (ANEXO 1), sendo 15 destinadas à análise de dureza (5 buquês), 6 a de perda de massa (2 buquês) e 3 submetidas a análise da cor (1 buquê).

As bananas foram utilizadas na forma de buquês para a imersão na solução. Sendo assim, cada buquê foi imerso manualmente na respectiva solução filmogênica durante 1 minuto e, em seguida, suspenso pelo pedúnculo para secagem durante 20h a temperatura ambiente. Após a secagem as bananas foram mantidas em bandejas de plástico, em ambiente onde a temperatura variou de 20,6 a 23,5⁰C e umidade relativa de 39 a 51%, durante 8 dias. As análises foram realizadas no 1^o, 2^o, 4^o, 6^o e 8^o dia de armazenamento.

Todas as bananas utilizadas nos experimentos foram provenientes de um mesmo cacho, garantindo assim uma maior homogeneidade do tamanho e cor das mesmas.

3.8.3 Análises realizadas

3.8.3.1. Perda de massa

Os frutos pertencentes a cada tratamento foram pesados, na forma de buquês, em balança semi-analítica no 1^o, 2^o, 4^o, 6^o e 8^o dia de armazenamento. O cálculo da perda de massa foi realizado a partir da relação entre a massa das bananas em um determinado dia de análise e a massa inicial, expresso em porcentagem. Durante o período de estocagem as bananas submetidas a essa análise foram sempre as mesmas, garantindo assim que a alteração da massa estivesse relacionada exatamente a cada tratamento.

3.8.3.2. Cor

As análises de cor da fruta foram realizadas diretamente sobre a sua casca utilizando-se o colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Fairfax, VA, USA), Rsin, D65⁰ (luz do dia), para a determinação dos parâmetros L, a e b durante a estocagem. Para cada tratamento foram utilizadas as três bananas do buquê, com medidas de cor realizadas em três diferentes pontos de cada banana (porções superior – localizada próxima ao pedúnculo da fruta, mediana e inferior). Foi obtida a média para cada tratamento, em cada tempo de armazenamento. Em todas as análises buscou-se realizar a leitura da cor sempre no mesmo local. O buquê de bananas utilizado para as medidas de cor foi o mesmo durante toda a estocagem, sendo o mesmo manuseado com cuidado para não provocar lesões que viessem a alterar o estado da fruta.

A variação de cor (ΔE) das bananas de cada tratamento foi calculada através da fórmula $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0,5}$, em intervalos de dois dias, sendo os valores iniciais dos parâmetros L, a e b aqueles obtidos no primeiro dia de armazenamento.

3.8.3.2.1. Adaptação realizada no colorímetro

Ao colorímetro Hunterlab com abertura de diâmetro de uma polegada (2,54cm) foi realizada uma adaptação visando reduzir tal diâmetro para que assim as análises de

cor das bananas pudessem ser efetuadas.

Um recorte de papel preto de 4cm² foi perfurado na região central, apresentando então um orifício de 0,25 polegada (0,635cm), e adaptado ao colorímetro, reduzindo assim a abertura do mesmo. A calibração do aparelho foi realizada de acordo com o tamanho do orifício utilizado para as medidas de cores na fruta (0,25 polegadas).

Foram realizados testes preliminares com azulejos de cores azul, verde, amarelo e rosa para comparação de resultados obtidos utilizando-se as aberturas de 1 e 0,25 polegada.

3.8.3.3. Dureza

Para a análise de dureza das bananas foi utilizado o texturômetro TA-XT2 (Stamis Micro System, Surrey, UK) através da medida da força de compressão, utilizando um probe cônico de acrílico com 45^o de ângulo. A distância de separação do probe e sua velocidade foram, respectivamente, de 35mm e 1mm/s. Fatias transversais de 3cm foram obtidas a partir da porção mediana de cada banana para os ensaios realizados no 1^o, 2^o, 4^o, 6^o e 8^o dias de armazenamento. A distância percorrida para penetração da fruta foi de 75% da altura da amostra (3cm) disposta no aparelho. Para cada grupo de bananas foi obtida uma média dos resultados a partir das análises realizadas em triplicatas.

A medida de dureza das bananas, descascadas, foi realizada com o texturômetro da forma como é apresentada na Figura 5.



Figura 5: Obtenção da medida de dureza das bananas com o auxílio do aparelho Texturômetro TA-XT2.

3.9. Cobertura em sementes

As soluções filmogênicas utilizadas para o recobrimento das sementes de brócolos 'Ramoso' foram PEC/AE (com 1% triacetina e 6%AE) e PEC/GEL (na proporção 1:1 de pectina/gelatina, com 1% triacetina), também elaboradas seguindo a metodologia do procedimento de elaboração das soluções relatadas em 3.6.1 e 3.6.3, respectivamente. A essas duas soluções foram adicionados os fertilizantes molibdato de sódio (0,2mg/L) e ácido bórico (1mg/L), para constituição de outros dois tratamentos. Dessa forma, cinco tratamentos foram utilizados para este experimento, sendo um deles o controle (sementes sem cobertura), dois outros recobertos pelas respectivas soluções filmogênicas citadas, sem a adição de nutrientes e outros dois com a adição de nutrientes às soluções filmogênicas (PEC/AE e PEC/GEL).

As sementes foram recobertas com as soluções por uma drageadeira ("pan coating"), no Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) de Campinas, aparelho este utilizado para cobertura de confeitos de chocolate, balas e doces em geral, com

velocidade de 25rpm e jato de ar frio. A drageadeira consiste de um recipiente preso em um eixo horizontal ou levemente inclinado, que permite a rotação do equipamento.

Cerca de 10g de sementes foram colocadas neste aparelho e, em seguida, 1g da solução filmogênica foi adicionada às sementes, aguardando-se 4min para uma nova adição da solução. Em seguida, mais 1g da solução foi adicionada às sementes contidas no aparelho, e, assim, sucessivamente até que um total de 5 camadas (cada uma elaborada a partir de 1g de solução filmogênica) fosse atingido.

3.9.1. Plantio das sementes

As sementes utilizadas foram de brócolos (*Brassica oleracea* L. var. *italica*) 'Ramoso', provenientes do IAC e totalmente isentas de agrotóxicos de armazenamento.

Os experimentos foram realizados em casa-de-vegetação do Centro de Horticultura do IAC, com delineamento estatístico inteiramente casualizado e quatro repetições. Cada parcela experimental correspondeu a um vaso de alumínio, de 18cm de diâmetro por 15cm de altura, onde foram distribuídas 18 sementes em 3 fileiras (6 sementes/fileira).

Cerca de 4 dias antes do plantio das sementes os vasos foram lavados com solução de Super Cândida® (hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio, cloreto de sódio e água) contendo de 2 a 2,5% de cloro ativo (p/p). Foram diluídos 150mL do produto em 10 litros de água. No dia anterior ao plantio os vasos foram preenchidos com terra peneirada proveniente de local não cultivado (Anexo 2), sendo esta, a seguir, tratada com solução Mancozeb, eficaz para o controle fúngico (20 g do produto por 10 litros de água).

As sementes com tamanhos semelhantes foram selecionadas para o plantio,

visando assim uma maior uniformidade do material. Após a colocação das sementes, $55 \pm 5\text{mL}$ de terra foram colocados sobre as sementes distribuídas nos vasos.

Os vasos (distribuídos aleatoriamente) foram colocados em bandejas plásticas e a umidade do solo foi mantida próxima à saturação.

3.9.2. Velocidade de emergência

Três dias após o plantio foi iniciada a contagem do número de plântulas emergidas em cada tratamento. Tal procedimento foi repetido no 7^o, 10^o, 13^o, 16^o, 20^o, 23^o e 27^o dia.

3.9.3. Massa das matérias fresca e seca das plantas

Após 27 dias as plantas emergidas foram cortadas no colo e pesadas logo em seguida em balança semi-analítica para a determinação da massa da matéria fresca de cada parcela. Posteriormente as plantas foram mantidas 24h em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal, TE394/2) a 65°C , sendo a seguir determinada a massa da matéria seca.

3.10. Análise estatística

A análise estatística dos dados foi efetuada por meio de análises de variância (ANOVA) e do teste de Tukey, o qual foi utilizado para determinar as diferenças significativas das médias das propriedades dos filmes e das análises realizadas nas bananas e sementes de brócolos, com intervalo de 95% de confiança. O programa computacional Statistica® 5.5 (Stasoft, USA) foi utilizado para esses cálculos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio preliminares

4.1.1. Combinação pectina (PEC) com cloreto de cálcio (CaCl₂)

No processo de formação de filmes é necessário elaborar soluções que sejam facilmente distribuídas em superfícies para secagem, pois caso contrário não se poderia manter uma espessura uniforme. A adição de cloreto de cálcio (CaCl₂) nas soluções de pectina (PEC) foi realizada com o objetivo de conhecer o comportamento da PEC diante do íon cálcio e verificar as propriedades dos filmes formados.

As variações de teores de PEC e CaCl₂ quando combinados resultaram em soluções no estado sol, gel e promoveram ainda sinerese em determinados pontos, conforme apresentado na Figura 6. Observou-se que o CaCl₂ na concentração 0,06% quando adicionado a soluções de PEC nas concentrações entre 1 e 4% resultou em soluções no estado sol, o que facilitou a dispersão da alíquota desejada nas placas plaxiglass para posterior secagem dos filmes.

As soluções de PEC 3, 4 e 5% contendo 0,08% de CaCl₂ também apresentaram-se solúveis, porém mais viscosas que aquelas contendo 0,06%, o que dificultou a distribuição da mesma nas placas. A solução de PEC 5% apresentou-se altamente viscosa quando adicionada de concentrações entre 0,02 e 0,08% de CaCl₂, inviabilizando o estudo para elaboração de filmes, pois a etapa de pipetagem do material na placa tornou-se difícil.

As concentrações de CaCl₂ e PEC que promoveram a formação de solução no estado gel ou interação do tipo sinerese (Figura 6) não foram interessantes para o presente estudo, uma vez que também não foi possível distribuí-las uniformemente nas

placas plaxiglass.

Os filmes formados com teores de PEC abaixo de 4% (adicionados de CaCl_2 0,02 a 0,06%) foram descartados, pois não se apresentaram adequados quando avaliados em relação ao critério manuseio. Os mesmos apresentaram-se muito frágeis, difíceis de serem retirados das placas plaxiglass e finos quando comparados aos filmes elaborados, a partir da mesma alíquota (55mL), com 4% PEC e 0,06% CaCl_2 . A elaboração dos filmes com teores de PEC abaixo de 4% foi realizada apenas para aferição dos parâmetros táctil e visual.

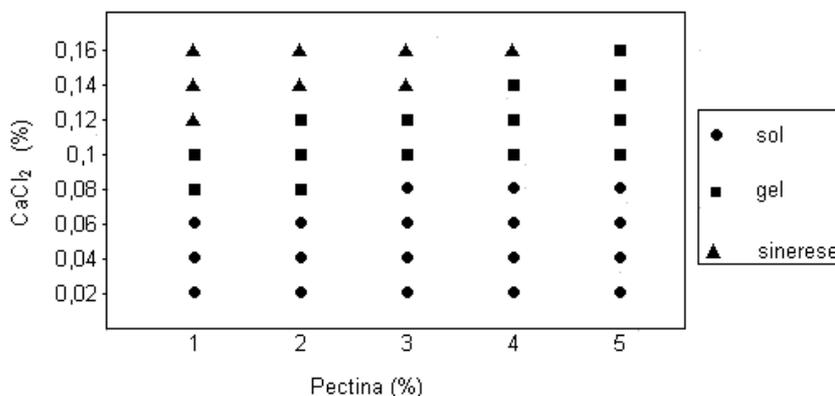


Figura 6: Diagrama de fases das diferentes combinações de pectina (PEC) e cloreto de cálcio (CaCl_2).

A caracterização dos filmes adicionados ou não de cloreto de cálcio foi realizada buscando assim, validar a utilização ou não de CaCl_2 na formulação dos filmes. A Tabela 2 revela que a presença de CaCl_2 nos filmes não influenciou significativamente nas propriedades de barreira à água (PVA) e resistência mecânica (RT e E). GALIETTA et. al. (1998) também verificaram que a adição de baixa concentração CaCl_2 (0,05/100g de matéria seca) na formulação dos filmes de proteína do soro não afetou significativamente as propriedades funcionais dos mesmos. A formação de ligações iônicas nos filmes adicionados de CaCl_2 provavelmente não foi suficiente para promover

um aumento da propriedade mecânica dos filmes (GALIETTA et. al., 1998). A solubilidade em água desses filmes foi de 100%.

Tabela 2: Caracterização dos filmes de pectina (PEC), a 25⁰C, na presença ou não do cloreto de cálcio (CaCl₂) quanto a espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência a tração (RT) e alongação (E).

Filmes	Espessura (mm)	PVA (g.mm/m²d.KPa)*	RT (MPa)*	E (%)*
PEC com CaCl ₂	0,066 ± 0,004	7,21 ± 0,64 ^a	91,11 ± 2,67 ^a	2,93 ± 0,41 ^a
PEC sem CaCl ₂	0,065 ± 0,003	6,80 ± 0,12 ^a	90,54 ± 2,64 ^a	2,90 ± 1,20 ^a

*média e desvio padrão de repetições. ^a Médias na mesma coluna com letras sobrescritas iguais não diferem significativamente ao nível de P<0,05, de acordo o teste de Tukey (filmes condicionados a 25⁰C e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

4.1.2. Limite de compatibilidade da triacetina

4.1.2.1. Adição de triacetina nos filmes de pectina

Filmes a base de pectina com adição de 1% de triacetina foram elaborados em ensaios preliminares visando o uso dos mesmos como controle comparativo a aqueles adicionados de ácidos graxos. Porém foi observado que após a secagem desses filmes, o plastificante não se incorporava na solução filmogênica formando assim uma fina camada oleosa sobre o filme seco. Ocorrência semelhante foi observada por RHIM et. al. (1999) quando ao filme a base de isolado protéico de soja foi adicionado um teor de 20 e 30% de ácido oléico. Os mesmos autores relataram que a separação ocorrida na emulsão afetou as propriedades físicas dos filmes. ANKER; STADING; HERMANSSON (2001) também verificaram em seus estudos com filmes a base de proteína do soro do leite adicionados de sorbitol ou glicerol que a migração dos plastificantes afetava as propriedades mecânicas dos filmes. Dessa forma, filmes de pectina adicionados apenas de triacetina foram excluídos do presente trabalho.

4.1.2.2. Adição de triacetina nos filmes de pectina adicionados de ácidos graxos

Inicialmente a triacetina foi adicionada à formulação dos filmes de PEC adicionados de ácidos graxos devido ao fato da mesma ter originado filmes com melhor aspecto visual e homogeneidade.

Segundo McHUGH; KROCHTA (1994d) em filmes de polissacarídeos, devido a natureza hidrofílica dos mesmos, pode não ser necessária a adição de plastificantes. No entanto, sem a triacetina (Tri) os filmes de PEC apresentavam regiões com opacidades diferenciadas, indicando que a triacetina promoveu uma melhor distribuição dos lipídios na matriz filmogênica.

Diversos trabalhos relatam que a adição de plastificantes promove aumento da permeabilidade ao vapor de água e uma redução da resistência à tração e aumento da elongação (CUQ et. al., 1997; IRISSIN-MANGATA et.al., 2001; TOMASULA et. al., 1998; GENNADIOS et. al., 1996; McHUGH; KROCHTA, 1994c). Dessa forma, optou-se por variar o teor de triacetina (1, 5 e 10%) nos filmes a base de PEC e ácido esteárico (AE) para identificar a concentração ideal deste plastificante a ser utilizado nas demais formulações. Essas concentrações foram definidas com base na verificação visual e caracterização quanto à permeabilidade ao vapor de água e resistência mecânica dos filmes de PEC adicionados de ácidos graxos após a secagem.

Acima de 10% todos os filmes (PEC com ácido láurico,AL; PEC com ácido palmítico,AP; PEC com ácido esteárico,AE) apresentaram aspecto oleoso após a secagem e abaixo de 1% os filmes apresentaram coloração não uniforme após secos. YANG; PAULSON (2000b) relataram que a adição de plastificantes aos filmes pode apresentar um limite de compatibilidade com o material utilizado como componente da matriz filmogênica e este limite é alcançado quando o plastificante começa a migrar do filme promovendo uma separação de fases e expulsão física do mesmo do interior da matriz.

O filme de PEC contendo AE foi o escolhido para ser caracterizado quanto às propriedades de barreira e resistência mecânica nos ensaios preliminares, pois dentre os ácidos graxos em estudo este foi o que apresentou, na prática laboratorial, maior facilidade para incorporação.

Na Tabela 3 verifica-se que a adição de 5 e 10% de triacetina promoveu um aumento da PVA do filme de PEC 6%AE quando comparado ao mesmo filme com 1% de triacetina. No filme de PEC 12%AE apenas a concentração de 10% de triacetina apresentou aumento da PVA. Esse aumento da permeabilidade em relação à adição de triacetina também foi verificado por FAKHOURI, BATISTA e GROSSO (2003) em filmes a base de gelatina (aumentando de 5 para 10% de triacetina a PVA variou de 3,5 para 4,4 g.mm/m²d.KPa).

O aumento de triacetina (1 para 5%) nos filmes a base de PEC adicionados de 6 e 18% de AE promoveu um aumento da resistência à tração dos mesmos. Em relação a propriedade de alongação, esses mesmos filmes apresentaram uma diminuição conforme a triacetina foi aumentada de 1 para 10% (Tabela 3). Contrariamente McHUGH; KROCHTA (1994c) e TOMASULA et. al. (1998) observaram uma diminuição da resistência à tração e aumento da alongação ao adicionarem plastificante (sorbitol e glicerol) nos filmes a base de proteína do soro do leite e caseinato de cálcio, respectivamente. Em filmes a base de gelatina elaborados por FAKHOURI (2002) a adição de triacetina (de 5 para 15%) não promoveu diferença significativa ($p < 0,05$) nas propriedades de resistência à tração e alongação.

Segundo KESTER; FENNEMA (1986) os plastificantes são capazes de reduzir as forças intermoleculares e aumentar a mobilidade de cadeias poliméricas. Com isso há uma melhora da flexibilidade e da extensibilidade do filme, evitando assim a ruptura do mesmo durante o manuseio e o armazenamento (McHUGH; KROCHTA, 1994a; LIN; CHEN; RUN-CHU, 2000). No entanto, no presente trabalho, a triacetina, ainda que

tenha promovido uma melhor distribuição dos ácidos graxos, não apresentou efeito plastificante quando observados os resultados de RT e E (Tabela 3). Provavelmente, a disposição física das moléculas de triacetina, junto aos ácidos graxos, pode ter contribuído para tal efeito.

Tabela 3: Caracterização dos filmes a base de pectina (PEC), a 25⁰C, variando o teor de triacetina (Tri) e ácido esteárico (AE), quanto a espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência à tração (RT) e alongação (E).

Filmes	Espessura (mm)	PVA* (g.mm/m ² .d.KPa)	RT (MPa)*	E (%)*	
PEC+6%AE	1%Tri	0,065 ± 0,004	5,03 ± 0,64 ^d	51,07 ± 3,38 ^{bc}	3,50 ± 0,49 ^{bc}
	5%Tri	0,059 ± 0,006	6,50 ± 0,33 ^{bc}	59,99 ± 2,28 ^a	3,95 ± 0,85 ^b
	10%Tri	0,060 ± 0,004	7,68 ± 0,43 ^b	48,96 ± 2,61 ^c	2,21 ± 0,45 ^d
PEC+12%AE	1%Tri	0,069 ± 0,008	5,89 ± 0,56 ^{cd}	47,34 ± 1,35 ^{cd}	2,96 ± 0,36 ^{bcd}
	5%Tri	0,064 ± 0,005	7,00 ± 0,21 ^{bc}	47,70 ± 2,57 ^c	2,96 ± 1,02 ^{bcd}
	10%Tri	0,068 ± 0,006	9,42 ± 0,07 ^a	42,05 ± 3,81 ^d	2,71 ± 0,61 ^{cd}
PEC+18%AE	1%Tri	0,070 ± 0,004	6,91 ± 0,40 ^{bc}	46,62 ± 0,70 ^{cd}	5,99 ± 0,01 ^a
	5%Tri	0,067 ± 0,010	7,68 ± 0,47 ^b	54,17 ± 2,74 ^b	3,95 ± 0,53 ^b
	10%Tri	0,066 ± 0,005	6,55 ± 0,31 ^{bc}	47,40 ± 1,38 ^c	2,87 ± 0,48 ^{cd}

*média e desvio padrão de repetições. ^{a-d} Médias na mesma coluna com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey (P<0,05) (filmes condicionados a 25⁰C e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

O filme de PEC com 6% AE e 5% Tri apresentou a maior RT (59,99 MPa), sendo este valor superior ao encontrado por KIM; KO; PARK (2002) em filmes a base de pululan adicionados de xilitol (15,7MPa), com espessura média de 0,059mm (a 25⁰C). Por outro lado, FAKHOURI; BATISTA; GROSSO (2003) encontraram valores de resistência à tração e alongação (25⁰C), de filmes a base de gelatina e triacetina, em torno de 92MPa e 7%, respectivamente (com espessuras médias de 0,034mm).

Em relação à propriedade de solubilidade em água, todos os filmes de PEC adicionados de AE e Tri apresentaram-se 100% solúveis. Em filmes de caseinato de cálcio adicionados de 30% de glicerol, TOMASULA et. al. (1998) também constataram uma solubilidade de 100% dos filmes quando imersos em água (25⁰C).

4.2. Processo de secagem dos filmes

Todos os filmes de PEC elaborados com ácidos graxos (mesmo tendo apresentado uma boa emulsão) quando secos em estufa a 30⁰C apresentaram regiões com diferentes colorações esbranquiçadas o que pode ter sido um indicativo de que os lipídios apresentavam certa tendência de migração para alguns locais da placa plaxiglass. Aquecimento e evaporação do solvente durante a secagem de um filme emulsificado induzem a mudanças na estrutura da emulsão devido ao fenômeno da desestabilização (PHAN THE et. al., 2002).

Em filmes a base de isolado protéico do soro do leite, PÉREZ-GAGO; KROCHTA (2001b) atribuíram a distribuição não uniforme dos lipídios no filme ao fato de que os filmes começavam a secar das bordas para o centro, o que promovia a migração dos lipídios ao redor da área mais hidrofóbica.

Dessa forma, buscando homogeneidade durante o procedimento de secagem dos filmes, os mesmos foram secos a temperatura ambiente, o que favoreceu a formação de filmes com coloração uniforme.

4.3. Espessura dos filmes

Os filmes foram elaborados a partir de alíquotas que os tornaram com espessuras semelhantes entre si (Tabelas 4 e 6). O controle da espessura foi importante para assegurar uniformidade dos filmes e validar as comparações realizadas entre suas diversas propriedades. Em estudos realizados com biofilmes de gelatina de

couro bovino e também gelatina de pele suína, SOBRAL (1999) constatou que a força na ruptura, a permeabilidade ao vapor de água e a cor desses filmes aumentaram linearmente com o aumento da espessura.

Diferentes resultados de permeabilidade a gases e à água foram encontrados por PARK; CHINNAN (1995) quando a espessura dos filmes de zeína e glúten era aumentada ou diminuída, revelando assim que as propriedades do filme também estavam correlacionadas com a espessura dos mesmos.

FAKHOURI (2002) observou que a adição de ácidos graxos em filmes de gelatina e triacetina aumentou a espessura dos filmes quando esses foram distribuídos na mesma alíquota em placas plaxiglass.

4.4. Aspecto visual dos filmes

Todos os filmes selecionados para a posterior caracterização de permeabilidade ao vapor de água, ao gás oxigênio, solubilidade em água, propriedades mecânicas, opacidade e microscopia eletrônica de varredura apresentaram aspecto visual homogêneo (livre de partículas insolúveis), espessura uniforme e uma certa maleabilidade, que os tornavam fáceis ao manuseio. Os filmes com características diferentes dessas foram excluídos.

4.5. Caracterização dos filmes a base de PEC adicionados de ácidos graxos

As análises realizadas com os filmes compostos de PEC e ácidos graxos foram referentes à permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas e solubilidade em água. As análises de permeabilidade ao gás oxigênio, opacidade dos filmes e microscopia eletrônica foram realizadas apenas com os melhores filmes em relação ao tipo (AL, AP, AE ou blenda) e a concentração de ácido graxo (6, 12 ou 18%). Todos

esses filmes caracterizados foram adicionados de 1% de triacetina no processo de elaboração.

4.5.1. Permeabilidade ao vapor de água

Os filmes a base de polissacarídeos são altamente hidrofílicos, o que resulta em pobre barreira ao vapor de água e justifica a adição de componentes hidrofóbicos, visando a redução do teor de água que possa vir a atravessar o filme. Os ácidos graxos freqüentemente são hidrofóbicos e geralmente agem como boas barreiras à umidade (McHUGH, 2000). No entanto, contém grupos carboxílicos altamente polares que podem interagir com moléculas de água e, conseqüentemente, facilitar a transferência de umidade através do filme (YANG; PAULSON, 2000a).

Os filmes de PEC adicionados dos ácidos graxos palmítico (AP), esteárico (AE) ou ainda a blenda (mistura) destes (1AL: 1AP: 1AE) apresentaram um aumento da permeabilidade ao vapor de água (Tabela 4) quando o teor de ácidos graxos foi aumentado de 6 para 18%. Em filmes a base de amido, a adição de lipídios também promoveu um aumento da permeabilidade ao vapor de água (GARCIA; MARTINO; ZARITZKI, 2000).

GONTARD et. al. (1994) constataram aumento da permeabilidade ao vapor de água dos filmes de glúten quando se adicionaram componentes lipídicos. Os mesmos autores relataram que se os componentes lipídicos, geralmente esféricos, não forem capazes de se associar com a cadeia de proteína, a estrutura da matriz de proteína pode estar rompida, resultando em uma perda global das propriedades de barreira à umidade do filme. A organização do complexo proteína-lipídios e a interação entre esses dois componentes parece ser um fator crítico na permeabilidade dos filmes (GONTARD et. al. 1994).

Dessa forma, possivelmente a matriz filmogênica de PEC, com o aumento da concentração de ácidos graxos, apresentou descontinuidades permitindo assim que, facilmente, houvesse a migração de vapor de água pelo filme.

RHIM et. al (1999) atribuíram o aumento da permeabilidade nos filmes a base de isolado protéico de soja com 10% de ácido esteárico e ácido oléico à parte hidrofílica do lipídio.

Tabela 4: Espessura e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes compostos de pectina (PEC) e ácidos graxos (a 25⁰C).

Filmes*	Espessura (mm)	PVA (gmm/m ² d.KPa)**
PEC/AL	6%	0,061 ± 0,006
	12%	0,061 ± 0,006
	18%	0,064 ± 0,008
PEC/AP	6%	0,062 ± 0,005
	12%	0,070 ± 0,006
	18%	0,065 ± 0,004
PEC/AE	6%	0,065 ± 0,004
	12%	0,069 ± 0,008
	18%	0,070 ± 0,004
PEC/ble	6%	0,066 ± 0,002
	12%	0,069 ± 0,005
	18%	0,069 ± 0,004

*AL=ácido láurido; AP=ácido palmítico; AE= ácido esteárico; ble=blenda dos ácidos graxos. **média e desvio padrão de repetições. ^{a-f} Médias na mesma coluna com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey (P<0,05) (filmes condicionados a 25⁰C e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

A adição da blenda de ácidos graxos nos filmes de pectina apresentou um

aumento significativo da permeabilidade em comparação aos filmes com ácidos graxos estudados separadamente (exceto quando comparado ao filme de PEC adicionado de 12% de AL) (Tabela 4), revelando assim que a associação dos ácidos graxos promoveu uma maior passagem de água. Contrariamente YANG; PAULSON (2000a) verificaram que os filmes de gelana elaborados com a blenda de ácido esteárico e palmítico (1:1) apresentaram-se efetivos na redução da PVA. Em filmes a base de glúten, a adição de 30% da mistura ácido esteárico/palmítico e cera de abelha resultou em uma PVA menor (1,65 gmm/m²d.KPa) que a apresentada pelos filmes de PEC adicionados da blenda de ácidos (TANADA-PALMU; GROSSO, 2002).

Em relação ao tipo de ácido graxo utilizado nos filmes os resultados revelaram que o aumento da cadeia carbônica dos ácidos graxos (AL-12 carbonos; AP-16 carbonos e AE-18 carbonos) promoveu uma diminuição da permeabilidade, sendo neste caso, o ácido esteárico (18C), a 6%, o que menor PVA apresentou (não diferindo estatisticamente apenas do AP 12%). Embora sejam sólidos a 25⁰C os ácidos graxos de cadeia menor apresentam maior mobilidade e conseqüentemente facilitam a passagem de água (KAMPER; FENNEMA, 1984).

Com o aumento do tamanho das cadeias de ácidos graxos a porção apolar de cada molécula também aumenta, resultando em menor PVA aos filmes emulsionados (compostos) (McHUGH; KROCHTA, 1994b).

De acordo com AYRANCI; TUNC (2001), o teor de ácido esteárico acrescentado aos filmes de metilcelulose (MC) (5g AE/100g MC) promoveu uma redução da permeabilidade ao vapor de água de 40% quando comparado com os filmes sem a presença de ácido. Por outro lado, os mesmos autores observaram que a adição de ácido palmítico ou de ácido láurico em filmes de metilcelulose não apresentou diferença significativa, exceto no estudo com adição de 40% de ácido palmítico, o qual apresentou menor permeabilidade ao vapor d'água que o ácido láurico. Os autores

justificaram a menor permeabilidade ao vapor d'água do ácido esteárico devido ao aumento do conteúdo de grupos hidrofóbicos com o aumento do tamanho da cadeia.

PÉROVAL et. al. (2002) também constataram que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de arabinosilana com ácido esteárico foi menor que a dos filmes com a adição de ácido palmítico.

Ao contrário desses resultados WONG et. al. (1992) verificaram que nos filmes de quitosana a adição de ácido láurico foi mais eficiente como barreira à água que nos filmes contendo ácido palmítico.

4.5.2. Solubilidade em água

A pectina é um polissacarídeo bastante hidrofílico e a adição de 6 a 18% de ácidos graxos na formulação desses filmes não revelou diferença dos mesmos quanto à solubilidade em água. Todos os filmes caracterizados apresentaram-se 100% solúveis em água. Normalmente os polissacarídeos são altamente higroscópicos e se desintegram rapidamente em água (SHIH, 1996).

BERTAN (2003) observou que a adição de ácidos graxos em filmes de gelatina e triacetina promoveu um aumento significativo da solubilidade dos filmes em todas as faixas de concentração estudadas. Similar a permeabilidade ao vapor de água, a solubilidade é um indicativo da hidroflicidade do filme. Como a natureza dos ácidos graxos é hidrofóbica, eles poderiam diminuir a solubilidade. No entanto, a não incorporação na matriz filmogênica pode estar facilitando a solubilização.

Em determinadas aplicações essa alta solubilidade pode ser altamente desejável. Por exemplo, em produtos semi-prontos destinados ao preparo sob cozimento torna-se importante o uso de um material comestível que se desintegre

totalmente ao entrar em contato com água (GUILBERT; BIQUET, 1989).

4.5.3. Propriedades mecânicas dos filmes

As propriedades mecânicas dos filmes em estudo foram afetadas pelo aumento do teor de ácidos graxos. Os resultados indicaram (Tabela 5) que o aumento de 6 para 18% de ácidos graxos nos filmes provocou uma redução da resistência à tração.

A adição de lipídios pode ter promovido uma modificação na matriz filmogênica, resultando na diminuição da força tensora do filme, conforme verificado por CHEN (1995). Esse efeito talvez tenha sido resultado da substituição parcial dos polímeros por lipídios na matriz do filme, assim como o ocorrido em filmes compostos de gelatina e lipídios (YANG; PAULSON, 2000a).

Em relação à propriedade de alongação, ou seja, a capacidade de um filme em se estender, cada filme estudado apresentou um determinado comportamento frente à concentração e ao tipo de ácido graxo adicionado ao filme. A adição de ácido láurico (AL) nos filmes promoveu um aumento da alongação, sendo o mesmo resultado verificado nos filmes com ácido esteárico (AE). Em oposição a esses resultados, o filme contendo ácido palmítico (AP) apresentou uma redução da alongação conforme o teor de ácido foi aumentado (de 6 para 18%).

SHELLHAMMER e KROCHTA (1997) observaram um aumento na alongação dos filmes de proteína do soro do leite com o aumento da concentração de lipídios, o que, segundo os autores, foi causado pelo efeito plastificante do lipídio. Em contraposição, PÉROVAL et al. (2002) observaram uma diminuição da alongação ao incorporar ácidos graxos aos filmes de arabinóxilana. Os mesmos autores relataram que alguns lipídios são incapazes de formar uma matriz contínua e coesa, causando assim, uma menor alongação.

A adição da blenda de 6% de ácidos graxos resultou em um aumento da

resistência a tração dos filmes quando comparados aos filmes com adição de tipos separados de ácidos. Contrariamente a esse comportamento observado, YANG, PAULSON (2000a) observaram uma redução da resistência à tração e da alongação ao aumentarem a concentração da blenda de AE/AP nos filmes de gelana.

No entanto, a adição de 12 e 18% da blenda de ácidos graxos nos filmes de PEC promoveu uma redução significativa da resistência à tração em comparação aos filmes com apenas 6% da blenda.

Tabela 5: Resistência à tração (RT) e alongação (E) dos filmes compostos de pectina (PEC) e ácidos graxos (25⁰C).

Filmes*	RT (MPa)**	E (%)**
PEC/AL 6%	54,94 ± 1,16 ^{cd}	1,85 ± 0,29 ^{fg}
12%	56,82 ± 1,97 ^c	3,71 ± 0,36 ^{bcde}
18%	49,55 ± 3,83 ^{efg}	3,70 ± 0,78 ^{bcde}
PEC/AP 6%	61,27 ± 0,52 ^b	2,82 ± 0,23 ^{ef}
12%	54,22 ± 0,28 ^{cd}	2,87 ± 0,25 ^{ef}
18%	56,06 ± 0,40 ^c	1,77 ± 0,31 ^g
PEC/AE 6%	51,07 ± 3,38 ^{def}	3,50 ± 0,49 ^{cde}
12%	47,34 ± 1,35 ^{fg}	2,96 ± 0,36 ^{de}
18%	46,62 ± 0,70 ^g	5,99 ± 0,01 ^a
PEC/ble 6%	75,89 ± 3,06 ^a	4,49 ± 0,72 ^b
12%	62,91 ± 3,18 ^b	4,07 ± 0,84 ^{bc}
18%	51,72 ± 2,39 ^{de}	3,90 ± 0,44 ^{bcd}

*AL=ácido láurido; AP=ácido palmítico; AE= ácido esteárico; ble=blenda dos ácidos graxos. **média e desvio padrão de repetições. ^{a-g} Médias na mesma coluna com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey (P<0,05) (filmes condicionados a 25⁰C e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

Esses filmes de PEC apresentaram maior resistência e menor alongação que os

filmes de gelatina adicionados de 25% da blenda de ácido esteárico e palmítico, caracterizados por YANG; PAULSON (2000a) (13MPa e 24%, respectivamente). Em relação ao filme comercial cloreto de polivinilideno, os filmes de PEC apresentaram uma elongação cerca de 10 vezes menor e resistência semelhante (BRISTON, 1988).

CHICK; HERNANDEZ (2002) encontraram uma resistência de 8,3MPa e elongação de 37% nos filmes a base de caseína adicionados de cera de carnaúba e sorbitol.

4.6. Caracterização dos filmes compostos de pectina/gelatina adicionados ou não de ácidos graxos

A caracterização dos filmes compostos de PEC e ácidos graxos relatada anteriormente demonstrou que o teor de 6% de ácidos graxos apresentou uma barreira mais efetiva à passagem de água e maior resistência à tração, atendendo assim o objetivo inicial do trabalho o qual visava a escolha de filmes com essas características para que, posteriormente uma aplicação em fruta fosse realizada. Dessa forma, ao estudar as propriedades dos filmes combinados a base de PEC e GEL, esse mesmo teor de 6% foi escolhido devido aos resultados apresentados anteriormente nos filmes elaborados apenas com PEC (e ácidos graxos).

No entanto, ao se elaborar os filmes da mistura PEC/GEL com adição de 6% de ácidos graxos verificou-se que não havia incorporação dos AL, AP e AE quando estudados separadamente. Os filmes apresentaram-se com partículas insolúveis desses ácidos, o que os eliminava de uma posterior caracterização devido ao aspecto visual indesejado.

Diferentes maneiras de incorporação dos lipídios foram testadas buscando uma melhor forma de incorporá-los ao filme combinado de PEC/GEL: foram solubilizados em

placas aquecidas a 60°C, incorporados à solução de pectina e depois à gelatina; juntamente com a solução de gelatina em banho-maria e depois adicionados à pectina. Porém, nenhuma das tentativas apresentou formação de filmes com aspecto homogêneo. Apenas quando a blenda de 6% de ácidos graxos (1:1:1 de AL:AP:AE) foi adicionada verificou-se uma boa incorporação dos mesmos na matriz filmogênica, originando filmes com aspecto homogêneo, visualmente.

Em todas as combinações de PEC/GEL estudadas não foi verificada, visualmente, separação de fases entre pectina e gelatina, mesmo após o processo de secagem dos filmes.

4.6.1. Permeabilidade ao vapor de água

Dentre as três combinações dos filmes de PEC/GEL, a mistura 1:1 apresentou a menor permeabilidade ao vapor de água (Tabela 6), sendo seu valor aumentado em mais de 2 vezes quando foi adicionada uma blenda de 6% de ácidos graxos (1:1:1 de AL/AP/AE) ao filme. A natureza hidrofílica das proteínas formadoras de filmes comestíveis induz a interação com a água, promovendo assim um aumento da PVA (AVENA-BUSTILLOS; KROCHTA, 1993; CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1998).

Tabela 6: Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes compostos de pectina/gelatina (PEC/GEL) adicionados ou não da blenda (ble) de ácidos graxos (25⁰C).

Filmes	Espessura (mm)	PVA (g.mm/m ² d.KPa)*
1PEC:9GEL	0,067 ± 0,008	5,38 ± 0,35 ^b
1PEC:1GEL	0,066 ± 0,005	4,35 ± 0,82 ^c
9PEC:1GEL	0,069 ± 0,004	5,65 ± 0,52 ^b
1PEC:9GEL 6%ble	0,065 ± 0,008	9,26 ± 0,49 ^a
1PEC:1GEL 6%ble	0,068 ± 0,009	9,02 ± 0,14 ^a
9PEC:1GEL 6%ble	0,065 ± 0,004	9,02 ± 0,11 ^a

* ^{a-c} Médias na mesma coluna com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey (P<0,05) (filmes condicionados a 25⁰C e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

A adição da blenda (ble) de ácidos graxos promoveu um aumento da PVA nos filmes combinados quando comparados aos filmes sem a adição da blenda (Tabela 6). Esse efeito pode ser atribuído a uma possível desestruturação da cadeia polimérica, facilitando assim a passagem de vapor de água pelo filme.

Essa passagem de vapor de água usualmente ocorre através da parte hidrofílica dos filmes. Então a relação de porções hidrofílicas/hidrofóbicas é importante para determinar a PVA, a qual tende a aumentar com o aumento da polaridade dos lipídios (GONTARD et. al., 1994).

Os valores de PVA, obtidos neste trabalho, para os filmes PEC/GEL sem adição da blenda de ácidos graxos foram menores que o observado por TAYLOR (1986) para o filme de celofane (7,27gmm/m²d. KPa,) e por BERTAN (2003) em filmes de gelatina com 15% de triacetina (27gmm/m²d. KPa), e maiores que os observados por SMITH (1986) para filmes de polietileno de alta densidade (0,02 gmm/m²d. KPa,).

Em filmes da mistura pectina/etilcelulose foi observado por MACLEOD, FELL, COLLET (1997) que a adição de pectina não afetou a permeabilidade dos filmes de etilcelulose. A pectina, a qual apresenta capacidade para ligações através de pontes de hidrogênio, pode interagir com a etilcelulose e, conseqüentemente, diminuir os locais disponíveis para a interação da etilcelulose com a água. Então, o esperado aumento da permeabilidade à água não ocorre.

4.6.2. Solubilidade

Os filmes de PEC combinados com GEL apresentaram diferentes solubilidades em água. Quando a solução de PEC foi igual ou nove vezes maior que a de GEL utilizada para a formação do filme, a solubilidade em água foi maior que nos filmes elaborados com uma parte de solução PEC para nove de GEL (Tabela 7).

Os filmes elaborados a partir de soluções 1:9 e 1:1 PEC/GEL apresentaram-se íntegros quando, após 24hs, foram retirados da imersão em água, enquanto os filmes provenientes da elaboração com 9PEC:1GEL apresentaram-se totalmente solúveis (100%) em água.

Segundo BERTAN (2003), a solubilidade dos filmes de gelatina elaborados com 15% de triacetina (espessura média de 0,07mm) foi de aproximadamente 30%. Assim, no presente estudo ficou demonstrado que a pectina atuou como regulador da solubilidade dos filmes.

TANADA-PALMU; FAKHOURI e GROSSO (2002) ao caracterizarem filmes de celulose e glúten de trigo quanto à solubilidade em água verificaram que o filme elaborado apenas com glúten apresentava-se 22,7% solúvel. Por outro lado, ao ser combinado com celulose, em proporções 1:4, 1:1 e 4:1 (respectivamente Celulose/Glúten) essa porcentagem era aumentada para 100%. Os mesmos autores,

ao caracterizarem filmes de gelatina (10% p/v) adicionados de 0,5g de glicerol encontraram uma solubilidade em água de 18%.

A adição de 6% da blenda (1:1:1) de ácidos graxos nos filmes PEC/GEL promoveu um aumento significativo da solubilidade, em comparação aos filmes sem a blenda, apenas nos filmes elaborados a partir de soluções 1PEC:9GEL. RHIM, et. al. (1999) também verificaram um aumento da solubilidade de filmes a base de isolado proteico de soja adicionados de ácido láurico.

Tabela 7: Caracterização dos filmes (a 25⁰C) compostos pectina/gelatina (PEC/GEL) adicionados ou não da blenda (ble) de ácidos graxos.

Filmes		SOL (%)*
1PEC:9GEL		15,03 ± 0,23 ^c
1PEC:1GEL		18,33 ± 0,51 ^b
9PEC:1GEL		100 ^a
1PEC:9GEL	6%ble	18,28 ± 1,08 ^b
1PEC:1GEL	6%ble	18,54 ± 0,37 ^b
9PEC:1GEL	6%ble	100 ^a

* ^{a-c} Médias na mesma coluna com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey (P<0,05) (filmes condicionados a 25⁰C e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

FISHMAN e COFFIN (1998) ao estudarem a solubilidade dos filmes a base da mistura de pectina e polivinil álcool verificaram que a 30 e 50⁰C apenas os filmes contendo 30% ou menos de polivinil álcool na mistura foram solúveis em água.

4.6.3. Propriedades mecânicas

De um modo geral, os biofilmes produzidos a partir de proteínas apresentam propriedades mecânicas melhores que os filmes a base de polissacarídeos (CHEN, 1995). Um aumento da resistência à tração dos filmes geralmente é desejável quando o mesmo tende a ser aplicado como proteção a certos alimentos, mas pode variar de acordo com o interesse da aplicação do filme (GONTARD, et. al., 1994). Quando os polímeros são combinados eles podem interagir física e quimicamente e resultar em filmes com melhores propriedades (SHIH, 1996).

O aumento do teor de GEL (1:9 PEC/GEL) na elaboração dos filmes compostos resultou em filmes com maior resistência à tração que aqueles com teor reduzido de GEL (9:1 PEC/GEL). BERTAN (2003) ao caracterizar filmes de gelatina (também do tipo A) adicionados de 15% de triacetina encontrou um valor de $115,1 \pm 1,1$ MPa para a resistência mecânica, valor este um pouco acima daquele apresentado pelos filmes combinados de PEC/GEL 1:9 ($101,4 \pm 1,4$ MPa) (Tabela 8), provavelmente devido a presença do teor de pectina no filme da mistura.

Os filmes com maior teor de PEC (9PEC:1GEL) apresentaram menor alongação comparados aos filmes contendo menor teor de PEC (1PEC:9GEL). MACLEOD; FELL; COLLETT (1997) também observaram que aumentando a concentração de pectina no filme de etilcelulose havia uma diminuição da alongação do filme.

A adição da blenda (ble) de 6% de ácidos graxos (1:1:1 de AL/AP/AE) nos filmes de PEC/GEL promoveu uma redução significativa da resistência à tração nos filmes combinados 1:9 e 1:1 e um aumento da alongação em todas as misturas (1:9; 1:1; 9:1).

A resistência à tração de todos esses filmes foi maior que a resistência apresentada pelos filmes de polietileno de alta densidade (17,3 – 34,6MPa, BRISTON,

1988) e de policloreto de vinila (27,6 à 34,5MPa, BRISTON, 1988).

Tabela 8: Resistência à tração (RT) e alongação (E) dos filmes compostos pectina/gelatina (PEC/GEL) e blenda (ble) de ácidos graxos.

Filmes	RT (MPa)*	E (%)*
1PEC:9GEL	101,45 ± 1,40 ^a	4,04 ± 0,13 ^c
1PEC:1GEL	75,63 ± 2,41 ^b	1,64 ± 0,22 ^e
9PEC:1GEL	60,01 ± 2,68 ^d	2,36 ± 0,60 ^d
1PEC:9GEL 6%ble	66,37 ± 3,19 ^c	5,92 ± 0,83 ^b
1PEC:1GEL 6%ble	62,95 ± 1,08 ^d	7,47 ± 0,92 ^a
9PEC:1GEL 6%ble	62,73 ± 2,79 ^d	3,74 ± 0,49 ^c

* ^{a-e} Médias na mesma coluna com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey (P<0,05) (filmes condicionados a 25^oC e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

4.7. Permeabilidade ao oxigênio

A permeabilidade do material de embalagem ao gás oxigênio é de grande importância para a preservação dos alimentos. Os filmes de PEC adicionados de ácidos graxos utilizados para a caracterização quanto à permeabilidade ao oxigênio foram selecionados quanto a menor permeabilidade ao vapor de água e maior resistência à tração.

Em todos os filmes caracterizados quanto à permeabilidade ao oxigênio observou-se que não houve uma diferença significativa nos resultados obtidos. Os filmes apresentaram uma permeabilidade média de 11,9cm³µm/m²d.kPa. Nos filmes a base de gelatina, adicionados de 15% de triacetina, elaborados por BERTAN (2003) verificou-se uma permeabilidade ao oxigênio (a 25^oC, 52%UR) em torno de 15,3 cm³µm/m²d.kPa. McHUGH; KROCHTA (1994c) ao caracterizarem filmes a base de

isolado protéico do soro do leite adicionados de sorbitol (1:1) obtiveram uma permeabilidade ao oxigênio em torno de $8 \text{ cm}^3\mu\text{m}/\text{m}^2\text{d.kPa}$, enquanto os mesmos filmes acrescidos de cera de abelha apresentaram aproximadamente $12 \text{ cm}^3\mu\text{m}/\text{m}^2\text{d.kPa}$ (a 23°C , 50%UR).

Embora não tenha sido significativa a diferença dos valores obtidos para a permeabilidade ao oxigênio dos filmes combinados (PEC/GEL) foi observado que com o aumento do teor de PEC utilizada na formulação dos filmes houve um ligeiro aumento nos valores obtidos (Tabela 9).

Quando os filmes apresentam uma estrutura protéica compacta a permeabilidade ao oxigênio (O_2) é reduzida devido ao aumento de obstáculos à passagem de moléculas de oxigênio através da rede mais fechada de proteínas (ANKER; STADING; HERMANSSON, 2000).

Tabela 9: Permeabilidade ao oxigênio, a 25⁰C, dos filmes de pectina (PEC) adicionados de ácidos graxos e dos filmes compostos pectina/gelatina (PEC/GEL) com e sem adição da blenda (ble) de ácidos.

Filmes*	Permeabilidade ao O ₂ (cm ³ μm/m ² d.kPa)**
PEC/AL 6%	9,98 ± 1,55 ^a
PEC/AP 6%	10,89 ± 1,33 ^a
PEC/AE 6%	11,49 ± 0,38 ^a
PEC/ble 6%	11,52 ± 1,51 ^a
10Pec:90Gel	10,35 ± 1,31 ^a
50Pec:50Gel	12,99 ± 1,78 ^a
90Pec:10Gel	12,17 ± 1,10 ^a
10Pec:90Gel 6%ble	12,87 ± 1,34 ^a
50Pec:50Gel 6%ble	12,56 ± 1,05 ^a
90Pec:10Gel 6%ble	13,17 ± 0,58 ^a

*AL=ácido láurico; AP=ácido palmítico; AE= ácido esteárico; ble=blenda dos ácidos graxos. **média e desvio padrão de repetições. ^a Médias com letras sobrescritas distintas são significativamente diferentes (P<0,05), de acordo com a ANOVA e teste de Tukey (filmes condicionados a 25⁰C e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

Os resultados encontrados para os filmes estudados no presente trabalho, foram superiores ao cloreto de polivinilideno (PVDC) (5,1 cm³μm/m²dkPa, McHUGH; KROCHTA, 1994c), próximos ao poliéster (15,6 cm³μm/m²dkPa, McHUGH; KROCHTA, 1994c) e inferiores ao polietileno de baixa densidade (PEBD) (1870 cm³μm/m²dkPa, McHUGH; KROCHTA, 1994c), na mesma umidade relativa e temperatura.

4.8. Opacidade dos filmes

Todos os filmes selecionados para a realização da análise de opacidade foram comparados com o filme comercial de policloreto de vinila (PVC). O filme de PVC é comumente utilizado como embalagem para diversos produtos (BRISTON, 1988), sendo, portanto, de fácil comparação identificar se os filmes em estudo foram mais transparentes ou não que o PVC.

A partir da análise de opacidade realizada verificou-se que os filmes combinados de PEC/GEL sem a adição de lipídios foram os mais transparentes quando comparados com os demais em estudo (Figura 7). O índice de opacidade desses filmes foi semelhante ao filme de PVC (11,97%), o que demonstra que os mesmos apresentaram-se visualmente transparentes, um fator importante para aplicação dos mesmos como embalagens para alimentos.

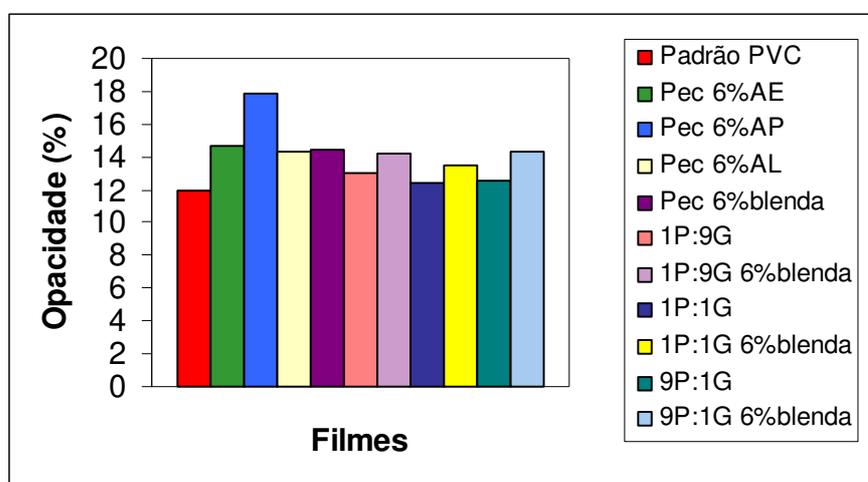


Figura 7: Determinação da opacidade dos filmes (onde PVC=policloreto de vinila; Pec ou P=pectina; G=gelatina; AE=ác. Esteárico; AP=ác. Palmítico; AL=ác. Láurico) (filmes condicionados a 25⁰C e 52 ± 2%UR durante 48h antes das análises).

A adição da blenda de lipídios a esses filmes combinados de PEC/GEL promoveu um ligeiro aumento da opacidade. YANG; PAULSON (2000a) também observaram um aumento na opacidade dos filmes à base de gelatina proporcional à concentração da blenda AE/AP adicionada, revelando assim que a adição de lipídio a um filme o torna mais opaco, com coloração esbranquiçada.

O filme de PEC adicionado de 6% de AP apresentou um aumento da opacidade de 49,37% em relação ao filme de PVC (Figura 7), o maior dentre os filmes selecionados para a análise. RHIM et. al. (1999) também obtiveram filmes compostos de isolado proteico de soja e AP com opacidade elevada, sendo que a aparência dos mesmos, quando adicionada de 30 ou 40% de AP, assemelhava-se ao aspecto de cera.

Em filmes elaborados a partir do isolado protéico do soro do leite sem a adição de cera candelilla foi observada uma maior transparência, enquanto que aqueles adicionados dessa cera foram opacos (KIM; USTUNOL, 2001).

4.9. Microestrutura dos filmes

Com a microscopia eletrônica de varredura torna-se possível a visualização de possíveis imperfeições, a presença de poros, a separação dos componentes utilizados na formulação dos filmes e a estrutura da superfície do material.

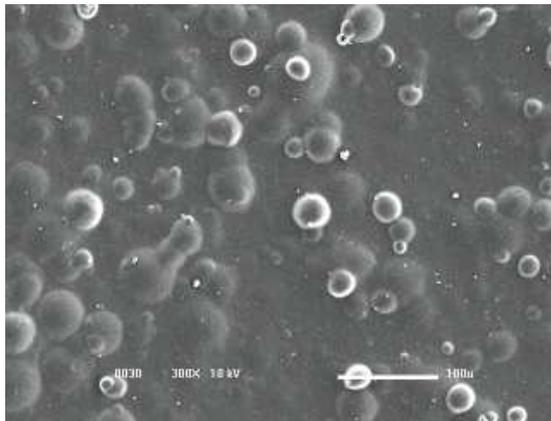
Os filmes analisados pela microscopia eletrônica de varredura foram: pectina e ácidos graxos (láurico, palmítico, esteárico e blenda, todos a 6%), representados na figura 8 e os filmes da mistura pectina/gelatina (1:1) com e sem a adição da blenda de ácidos graxos (Figura 9).

A superfície dos filmes de PEC adicionados de ácidos graxos, separadamente ou na forma de uma blenda, mostrou que não houve a formação de uma camada contínua

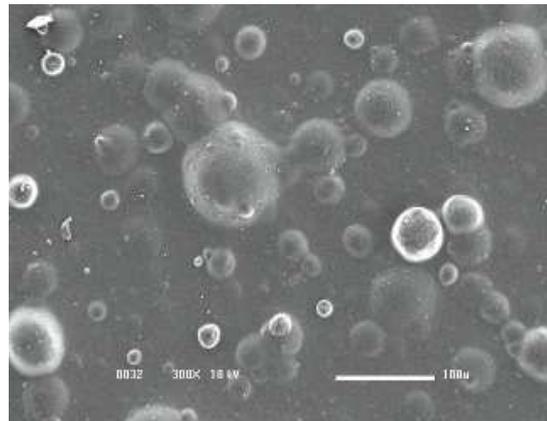
da matriz filmogênica, ou seja, os lipídios, representados pelas estruturas arredondadas nas Figuras 8(a, b, c, d) e 9(b) não se incorporaram à matriz, originando assim uma estrutura irregular. YANG e PAULSON (2000a) também observaram uma estrutura irregular dos filmes de gelatina adicionados da blenda de ácidos esteárico e palmítico. FAKHOURI (2002), entretanto, observou que o AL estava fortemente ligado à matriz filmogênica de gelatina.

Em relação aos filmes combinados de PEC/GEL a observação das micrografias revelou que este filme apresentou uma matriz filmogênica bastante contínua, compacta (Figura 9a), diferenciando-se da estrutura desse mesmo filme adicionado da blenda de ácidos, o qual, microscopicamente, apresenta glóbulos de lipídios que também não foram incorporados a matriz de PEC/GEL (Figura 9b). Provavelmente, essa organização descontínua pode ter favorecido o aumento da PVA e a diminuição da resistência à tração dos filmes de PEC/GEL ao serem adicionados de ácidos graxos. WONG et. al. (1992) verificaram que a adição de ácido palmítico ao filme de quitosana resultou em uma matriz com morfologia heterogênea e de barreira ineficiente à água.

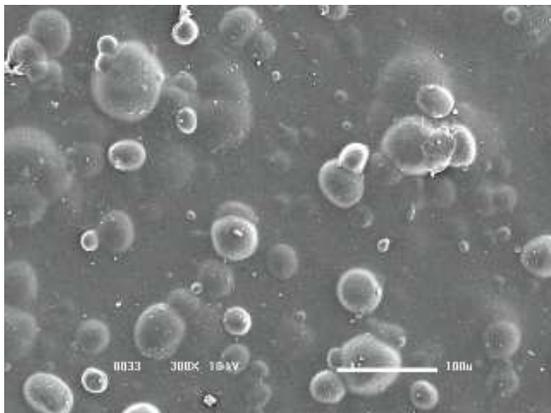
TANADA-PALMU; FAKHOURI e GROSSO (2002) ao investigarem a morfologia dos filmes a base de celulose acetato fitalato observaram uma organização descontínua da matriz filmogênica, o que, segundo os autores, poderia ser a justificativa da menor resistência mecânica observada nos ensaios realizados com esses filmes. CALLEGARIN et. al. (1997) observou que o arranjo morfológico das cadeias de ácidos graxos, em relação aos polímeros, afetava as propriedades funcionais de barreira dos filmes contendo ácidos graxos na formulação.



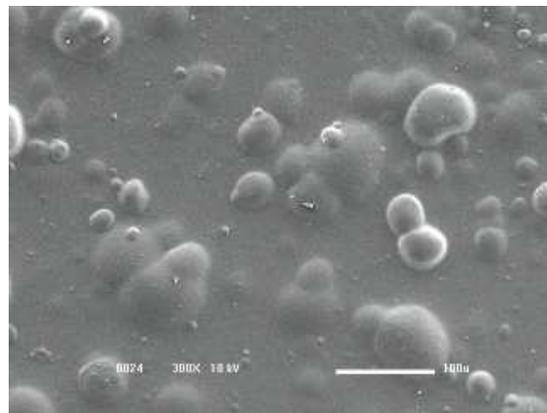
a



b



c



d

Figura 8: Imagens fotográficas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes: **a**, pectina com 6% de ácido láurico (300X); **b**, pectina com 6% de ácido palmítico (300X); **c**, pectina com 6% de ácido esteárico (300X); **d**, pectina com 6% da blenda (1:1:1) dos ácidos graxos (300X) (filmes condicionados a 25^oC e 0%UR durante 7 dias antes das análises).

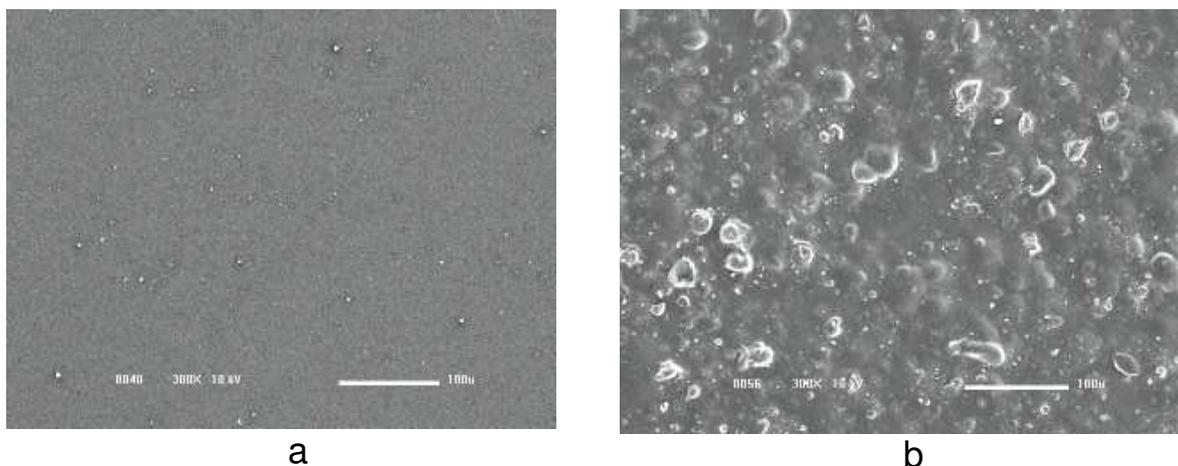


Figura 9: Imagens fotográficas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes compostos: **a**, pectina/gelatina (1:1) (300X); **b**, pectina/gelatina (1:1) adicionado de 6% da blenda de ácidos graxos (1:1:1) (300X) (filmes condicionados a 25⁰C e 0%UR durante 7 dias antes das análises).

A não incorporação dos lipídios nos filmes, observada claramente a partir da MEV, pode estar relacionada ao fato dos filmes não terem apresentado uma redução da permeabilidade ao vapor de água. A formação da estrutura descontínua deixou exposta a matriz de PEC, altamente hidrofílica, e acabou prejudicando a barreira à água. No entanto, essa exposição pode ter sido responsável por reduzir a passagem do oxigênio pelos filmes, uma vez que os gases apresentam caráter apolar e assim tiveram pouca afinidade pela matriz.

A baixa resistência e alongação dos filmes caracterizados também podem estar relacionadas à incapacidade dos lipídios terem formado uma matriz contínua. Dessa forma, novos agentes precisam ser utilizados buscando melhorar a interação dos lipídios com a pectina.

4.10. Aplicação de coberturas em bananas

Para aplicação de coberturas em bananas foram selecionados os filmes que apresentaram menor taxa de permeabilidade ao vapor de água e alta resistência mecânica. A propriedade de barreira ao oxigênio não pode ser aplicada à seleção dos filmes, pois os valores obtidos não diferiram estatisticamente entre si.

Esses parâmetros foram escolhidos com o objetivo de reduzir a perda de água ao longo do amadurecimento da fruta e garantir uma melhor integridade física durante seu manuseio e transporte.

4.10.1. Perda de massa

A aplicação das coberturas do tipo pectina adicionada de 6% de ácido esteárico (PEC/AE) e pectina/gelatina (1:1) (PEC/GEL) nas bananas proporcionou uma retenção de água ligeiramente maior do que nas bananas mantidas como controle no 8º dia de armazenamento. Nesse dia, as bananas recobertas com PEC/AE e PEC/GEL apresentaram em torno de 12,8% de perda de massa, enquanto que nas bananas controle ela foi de 14% (Figura 10).

A perda de massa das frutas está correlacionada com a permeabilidade ao vapor de água dos filmes (FAKHOURI, 2002). Nos filmes PEC 6%AE e PEC/GEL (1:1) os valores de permeabilidade ao vapor de água obtidos foram em torno de 4,3 e 5 gmm/m²d.KPa, respectivamente, ou seja, houve uma semelhança entre os resultados. Conseqüentemente, as bananas com cobertura apresentaram perda de massa semelhante entre si durante todo o período de armazenamento.

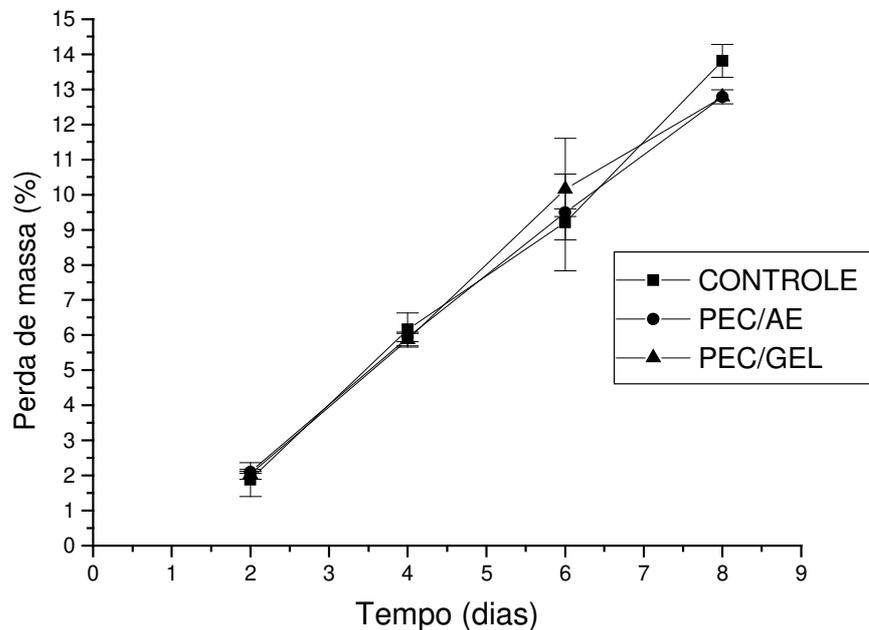


Figura 10: Perda de massa da banana 'Nanica' ao longo do período de armazenamento (20,6 a 23,5^oC e 39 a 51% de umidade relativa do ambiente).

A natureza química do material constituinte da cobertura aplicada nas bananas pode ser responsável em produzir alterações ou não na perda de água da fruta (KITUR et. al., 2001). Coberturas a base de polissacarídeos, devido a sua hidrofiliabilidade, podem ser pouco eficientes como barreira à água (KESTER; FENNEMA, 1986).

AYRANCI; TUNC (2003) constataram que a aplicação de coberturas de metilcelulose sem a adição de ácido esteárico em cogumelos e couve-flor foi menos eficiente em reduzir a perda de água do que quando o ácido esteárico foi adicionado na formulação da cobertura.

KITTUR et. al. (2001) ao estudarem bananas com coberturas a base de quitosana, verificaram uma redução da perda de massa de cerca de 30-35% menor que o valor encontrado para as bananas do grupo controle, enquanto que BEN-YEHOSHUA (1966), ao aplicar a cobertura a base da emulsão de polietileno e cera em bananas nanicas, observou uma redução de 25 a 50%. Em contraposição, BANKS (1984) observou que a cobertura comercial TAL Pro-long utilizada em banana (variedade Cavendish) foi ineficiente para reduzir a perda de massa, sugerindo que houve pouco efeito da cobertura na transpiração.

Em estudos com o acondicionamento de bananas nanicas em sacos de polietileno, em temperatura variável de 14 a 24⁰C, SILVIS et. al. (1976) obtiveram perda de massa entre 1 e 5% contra 10 a 32% das frutas mantidas como controle (sem acondicionamento em sacos de polietileno).

4.10.2. Dureza

As substâncias pécticas são responsáveis pelas mudanças na textura das frutas e hortaliças. O amolecimento de tecidos vegetais geralmente é acompanhado da quebra e solubilização de materiais pécticos e pelo catabolismo dos polissacarídeos da parede celular (CHITARRA; CHITARRA, 1990).

Ensaio preliminares foram realizados com diversos tipos de probes fixados no texturômetro. Foi avaliada a utilização dos probes de alumínio e de acrílico que promoviam compressão total ou apenas da região central da fruta, cortes por cisalhamento e ainda um probe cônico, de acrílico, com ângulo de 60⁰. Porém todos eles apresentaram resultados visuais indesejáveis. O probe cônico de acrílico com ângulo de 45⁰ apresentou-se favorável para a análise da dureza da banana, uma vez que com esta ferramenta não houve deslizamento da fruta no aparelho e a perfuração

da mesma sempre ocorreu de forma semelhante entre as repetições.

Entre o 2^o e 4^o dias de armazenamento o nível de dureza das bananas com cobertura (aproximadamente 2,6N) foi semelhante ao grupo de bananas sem cobertura (aproximadamente 3,0N). No 6^o dia a medida de dureza das bananas controle (sem cobertura) manteve-se próxima a 3N, enquanto a dureza das bananas recobertas com PEC/GEL foi reduzida para 1,9N (Figura 11), ou seja, ao longo do amadurecimento as bananas recobertas apresentaram uma diminuição da dureza maior que as bananas controle. Na Figura 12 observa-se a diferença visual no aspecto das bananas após serem descascadas e submetidas à análise de dureza. A polpa da banana que havia sido recoberta (na casca) com PEC/GEL apresentou uma tonalidade de cor diferente em relação às demais, assemelhando-se ao aspecto apresentado por uma banana cozida, com a polpa opaca. Foi constatada também, visualmente, uma perda de firmeza nessa fruta, em relação as demais.

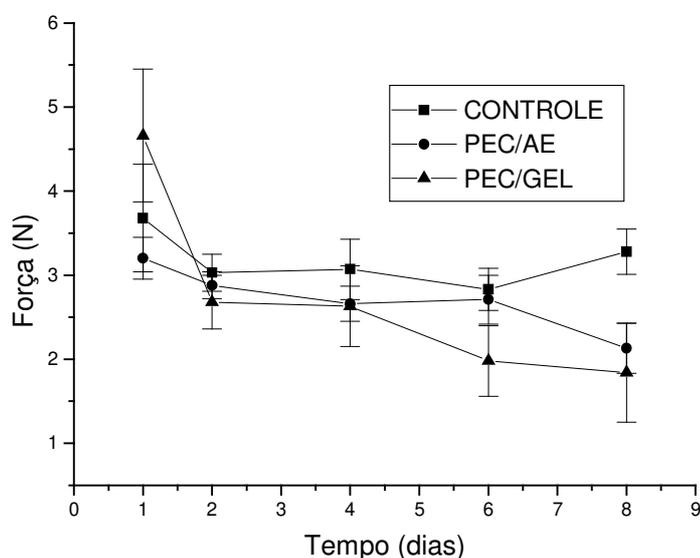


Figura 11: Dureza das bananas ao longo do período de armazenamento (20,6 a 23,5^oC e 39 a 51% de umidade relativa do ambiente).



Figura 12: Corte realizado nas bananas submetidas à análise de dureza no 6º dia de armazenamento.

A firmeza de kiwis não recobertos apresentou uma diminuição de 68N para 31N após 12 dias de análise de vida de prateleira. Essas mesmas frutas, quando recobertas com solução filmogênica a base de pululana/poliéster de sacarose, apresentaram uma diminuição mais acentuada chegando a 24N, no mesmo período e mesmas condições de armazenamento que as frutas não recobertas (DIAB et. al. 2001).

DIAB et. al. (2001) concluíram que a aplicação de coberturas a base do polissacarídeo pululana em morangos e kiwis promoveu uma diminuição da taxa de O₂ e aumento do CO₂, ocasionando assim um aumento vida de prateleira das frutas.

A utilização da cobertura comercial TAL-Prolong (poliéster de sacarose/sódio carboximetilcelulose) em bananas também promoveu uma mudança da atmosfera interna dessas frutas. Houve uma diminuição do nível de oxigênio sem o concomitante aumento de CO₂ no interior das frutas, retardando assim o aparecimento da coloração amarela da casca das frutas (BANKS, 1983).

A firmeza de frutas varia conforme o nível de permeabilidade ao oxigênio das mesmas (AMARANTE; BANKS; GANESH, 2001). No presente trabalho, a firmeza das

bananas que receberam a aplicação de uma cobertura foi inferior à encontrada para a banana controle. Provavelmente, a baixa permeabilidade ao oxigênio dessas coberturas causou essa injúria fisiológica.

Segundo BAI et. al., (2003), coberturas com baixa permeabilidade a gases promovem uma mudança entre a atmosfera interna e a externa da fruta, resultando em um atmosfera modificada. SILVA; SOARES; GERALDINE (2003) ao embalar mandiocas minimamente processadas com filmes de poliolefina multicamadas atribuíram as injúrias fisiológicas ocorridas à baixa permeabilidade das embalagens a gases em relação à intensa respiração do produto.

CARRILLO-LOPEZ et. al. (2000) ao estudarem o efeito da cobertura comercial 'Semperfresh' em mangas verificaram que a dureza das frutas recobertas foi maior que a das frutas sem recobrimento, sendo este fato, segundo esses autores, provavelmente, devido ao desenvolvimento de uma atmosfera interna adequada nas frutas.

A aplicação da cobertura recobre a cutícula das frutas podendo bloquear os poros de sua superfície (BANKS, 1984), sendo assim, as trocas gasosas entre o interior da fruta e a atmosfera externa ocorrem por permeação através da cutícula e por difusão através dos poros (BANKS; DADZIE; CLELAND, 1993). A cobertura exerce efeitos principalmente na resistência da casca à difusão dos gases, por bloquear, em maior ou menor proporção, os poros na superfície das frutas (BANKS; DADZIE; CLELAND, 1993). Quando a permeabilidade ao oxigênio é reduzida abaixo do seu menor limite, a fruta inicia o processo de fermentação (AMARANTE; BANKS; GANESH, 2001).

BAI et. al. (2003) ao recobrirem maçãs com coberturas a base de zeína relataram que a adição de 8-15% de polietilenoglicol na formulação tendia a bloquear

os poros na casca. Então as trocas gasosas eram mais dependentes da permeação que da difusão. No entanto, quando o teor de polietilenoglicol foi de 4% nessas coberturas, as trocas gasosas através dos poros, na casca das frutas, aumentaram.

A aplicação das coberturas PEC/AE e de PEC/GEL nas bananas pode ter promovido a redução da difusão e permeação de gases, o que alterou o metabolismo da fruta causando uma injúria fisiológica e afetando a textura do produto. Assim, essas bananas com coberturas apresentaram-se visualmente impróprias para consumo a partir do 5º dia de armazenamento.

OLORUNDA (1976) citado por ROSSIGNOLI (1983) ao armazenar bananas em temperatura ambiente (23-27°C), acondicionadas em sacos de polietileno lacrados de 0,04mm de espessura, conseguiu um máximo de conservação de 18 dias, enquanto as frutas controle armazenadas naturalmente atingiram o mesmo grau de maturação em 4 dias.

4.10.3. Cor

4.10.3.1 Adaptação do orifício de abertura do colorímetro

Nos ensaios realizados com os azulejos de cores verde, azul, amarelo e rosa observou-se que não houve diferença entre os resultados obtidos com o orifício de 1 ou 0,25 polegadas de diâmetro (Tabela 10). Dessa forma verificou-se a viabilidade em utilizar a adaptação no colorímetro para prosseguimento das análises.

Tabela 10: Média e desvio padrão dos parâmetro L, a e b das diferentes cores de azulejos utilizados para ensaio experimental no colorímetro com orifício de 1 e 0,25(*) polegada de diâmetro.

Cor	Parâmetros:		
	L	a	b
Verde	68,87 ± 0,02 ^a	-11,77 ± 0,03 ^a	5,75 ± 0,06 ^a
Verde*	68,88 ± 0,01 ^a	-11,74 ± 0,04 ^a	5,70 ± 0,07 ^a
Rosa	69,31 ± 0,08 ^a	22,08 ± 0,12 ^a	7,11 ± 0,10 ^a
Rosa*	69,20 ± 0,21 ^a	22,02 ± 0,10 ^a	7,01 ± 0,09 ^a
Azul	68,19 ± 0,10 ^a	9,04 ± 0,01 ^a	10,03 ± 0,11 ^a
Azul*	68,24 ± 0,07 ^a	9,03 ± 0,01 ^a	9,95 ± 0,09 ^a
Amarelo	79,38 ± 0,23 ^a	2,65 ± 0,06 ^a	20,03 ± 0,12 ^a
Amarelo*	79,53 ± 0,27 ^a	2,65 ± 0,06 ^a	19,98 ± 0,13 ^a

*medida de cor realizada com a adaptação de um orifício de 0,25 polegadas no colorímetro. ^a Médias com letras sobrescritas iguais, entre cores iguais, não diferem significativamente (P<0,05), de acordo com o teste de Tukey.

4.10.3.2 Efeito da cobertura na cor das frutas durante o armazenamento

A modificação da cor da fruta durante o processo de maturação corresponde a um dos critérios de julgamento do consumidor para identificar um fruto como amadurecido ou não (CHITARRA; CHITARRA, 1990).

O valor de L de um produto alimentício é a medida do grau de escurecimento de um produto, determinado pelo colorímetro (AYRANCI; TUNC, 2003). Já os índices de croma com as coordenadas a e b representam as mudanças de cor de verde (-a) para vermelho (+a) e de azul (-b) para amarelo (+b), respectivamente (YOSHIDA, 2002).

Ao longo de 8 dias de armazenamento as bananas apresentaram diminuição do parâmetro L e b, enquanto o parâmetro a apresentou um ligeiro aumento (Figura 13), indicativo da alteração de cores da casca da banana durante seu amadurecimento.

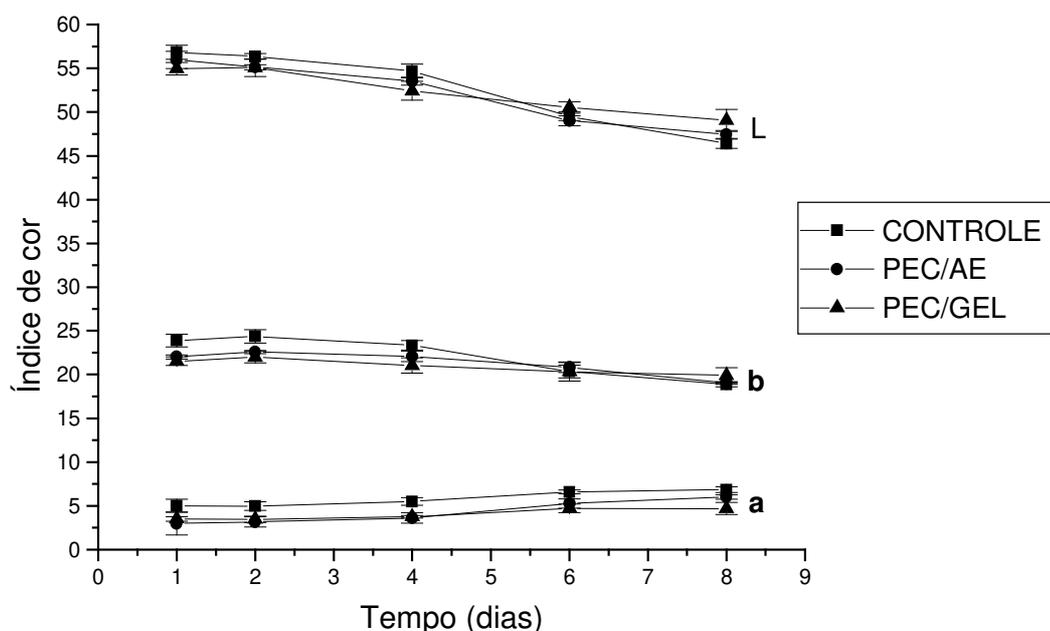


Figura 13: Valores dos parâmetros L, a, b obtidos no colorímetro Hunterlab durante o período de armazenamento das bananas (20,6 a 23,5^oC e 39 a 51% de umidade relativa do ambiente).

Na Figura 14 é possível observar a cor dos grupos de bananas ao longo do estudo. No 1^o dia de armazenamento (Figura 14a) o grupo de bananas com a cobertura do tipo PEC/GEL apresentou um ligeiro brilho, possivelmente característico da gelatina utilizada no tratamento, o que não foi apresentado pelos outros dois grupos de bananas. No 4^o dia de armazenamento (Figura 14c) as bananas dos grupos controle e PEC/AE apresentaram algumas manchas pretas, que se acentuam, em quantidade, no 8^o dia (Figura 14e), principalmente nas bananas recobertas com PEC/AE. Já o buquê

de bananas recobertas com PEC/GEL apresentou poucas regiões com presença dessas manchas pretas, em relação aos outros dois grupos, revelando que este tipo de cobertura contribuiu com a manutenção da cor das bananas durante 8 dias de armazenamento.

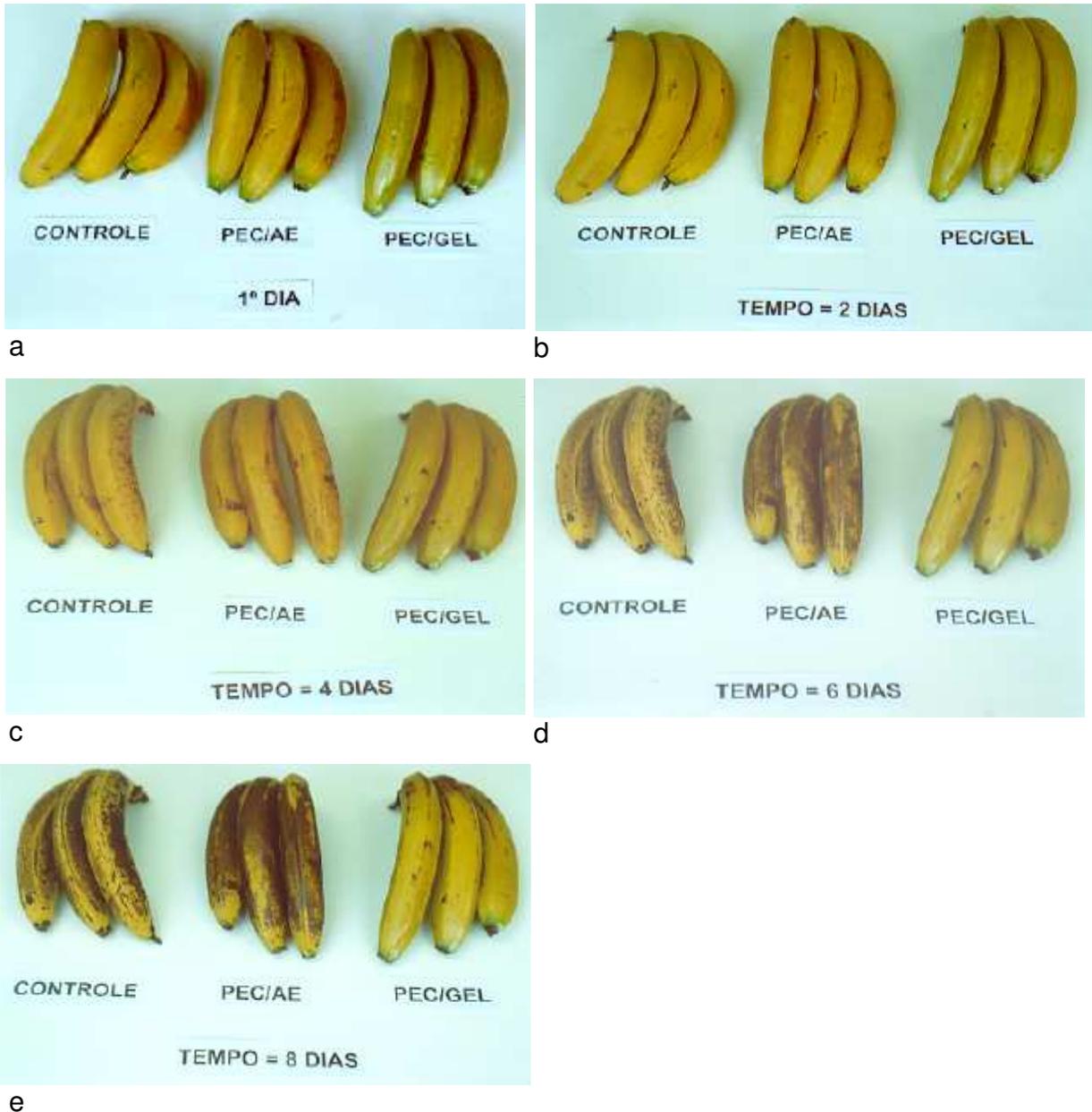


Figura 14: Buquês de bananas fotografadas no 1^o (a), 2^o (b), 4^o (c), 6^o (d) e 8^o dia (e) de armazenamento (20,6 a 23,5^oC e 39 a 51% de UR ambiente) (onde, CONTROLE=bananas sem cobertura; PEC/AE=bananas com cobertura de pectina + 6% de ácido esteárico e PEC/GEL=bananas com cobertura de pectina/gelatina 1:1).

Durante todo o intervalo de tempo estudado, a variação de cor (ΔE) das bananas foi avaliada sempre em relação aos valores obtidos no primeiro dia de estocagem. Assim, verificou-se que os valores de ΔE aumentaram com o tempo para todos os tratamentos (Figura 15), indicando o amadurecimento das bananas ao longo do período de armazenamento.

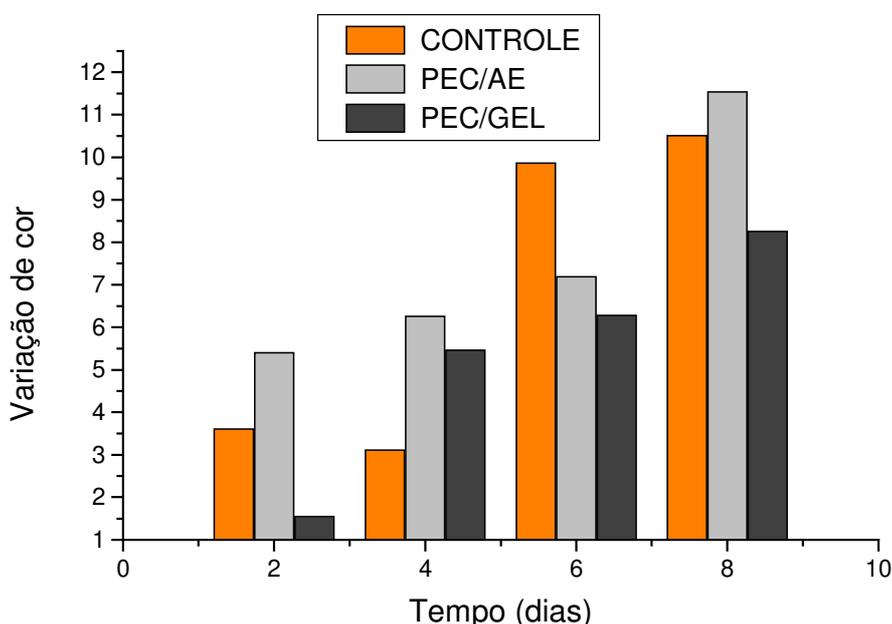


Figura 15: Variação da cor (ΔE) das bananas durante o período de armazenamento (20,6 a 23,5⁰C e 39 a 51% de umidade relativa do ambiente).

Embora a qualidade visual das bananas pertencentes ao tratamento com PEC/GEL tenha sido superior aos demais, provavelmente a textura das mesmas seria um fator de desvantagem dessas frutas destinadas ao mercado.

4.10.4 Quantidade de solução filmogênica utilizada nas bananas

As soluções filmogênicas PEC/AE e PEC/GEL foram pesadas antes e após a aplicação nas bananas para conhecimento do teor utilizado. Assim, nas bananas com

aplicação da cobertura PEC/AE foram gastos em torno de 6g da solução/buquê (ou seja, a cada grupo de três bananas), enquanto nas bananas com cobertura de PEC/GEL foram utilizados por volta de 3,4g da solução/ buquê.

A Figura 16 apresenta o aspecto da cobertura ocasionalmente deslocada da casca, quando a fruta foi submetida ao processo de retirada da casca para análise. Essa cobertura foi do tipo PEC/GEL e apresentou uma espessura média de $0,023\pm 0,004\text{mm}$ quando medida em 10 diferentes pontos.

Em relação à cobertura com PEC/AE não houve deslocamento natural da cobertura. Propositalmente, foi realizada a tentativa de “desgrudar” uma parte da cobertura em contato com a casca, porém não foi possível obter resultado.



Figura 16: Aspecto da cobertura PEC/GEL quando deslocada da casca da banana.

4.11. Aplicação de coberturas em sementes de brócolos

As coberturas utilizadas no recobrimento das sementes de brócolos foram as mesmas selecionadas para a aplicação como cobertura para bananas. Essas coberturas apresentaram diferentes teores de solubilidade em água, sendo a cobertura a base de PEC adicionada de 6% de AE totalmente solúvel e a cobertura composta pela mistura de pectina/gelatina (1:1) em torno de 18% solúvel em água. Assim, com essa diferença na solubilidade dos materiais buscou-se verificar o seu efeito no vigor das sementes de brócolos.

O processo de recobrimento de sementes envolve um acúmulo gradual de sucessivas camadas do material de cobertura nas sementes (SCOTT, 1989). No presente trabalho foram realizados ensaios preliminares com aplicação de coberturas em sementes de brócolos variando o número de camadas de cobertura aplicada. A solução filmogênica a base da mistura PEC/GEL (1:1) não pôde ser aplicada em quantidade superior a 5 camadas, devido a aderência inadequada do material nas sementes. Acima dessa quantidade a solução filmogênica acabava envolvendo inúmeras sementes de uma única vez, formando assim um aglomerado de sementes. A aplicação da solução de pectina adicionada de 6% de ácido esteárico não apresentou tal problema. Assim, ficou padronizado que o número de camadas para todos os tratamentos seria de 5.

A cobertura promove um aumento no peso das sementes, uniformiza o tamanho e formato das mesmas (SCOTT, 1989). Esse aumento de peso foi verificado, no presente trabalho, após o procedimento de aplicação das coberturas, onde todos os tratamentos de sementes apresentaram um ganho de peso em torno de 2% em relação ao peso inicial.

O uso de coberturas hidrofílicas em sementes tem apresentado oportunidades de promover uma rápida e completa germinação de sementes (SCOTT, 1989). No 3º dia após o plantio, o tratamento controle apresentou em torno de 26% de plântulas

emergidas, enquanto os demais tratamentos em estudo apresentaram de 41 e 57% (Figura 17). A maior capacidade de emergência na fase inicial encontrada nos tratamentos com aplicação de coberturas pode ter sido decorrente da hidrofiliabilidade do material utilizado como cobertura.

A partir do 7º dia do plantio todos os tratamentos apresentaram valores relacionados ao vigor das sementes em torno de 90%. Estes foram ligeiramente reduzidos a partir do 23º dia, acentuando-se no 27º dia, onde foi constatado que algumas plantas encontravam-se mortas (Figura 17), provavelmente devido ao efeito de competição dentro da parcela e/ou incidência de fungos de solo.

O solo utilizado para o plantio das sementes foi caracterizado pelo Instituto Agrônomo de Campinas (Anexo 2). As condições de fertilidade desse solo, o fornecimento constante de umidade ao mesmo e o ambiente protegido da casa-de-vegetação propiciaram condições ideais para o desenvolvimento de plantas provenientes das sementes de brócolos.

WEST et. al., (1985), verificaram que a aplicação da cobertura a base de PVDC em sementes de soja promoveu uma germinação mais rápida do que nas sementes sem a cobertura. Em condições limitadas de umidade, como freqüentemente ocorre no campo, a cobertura de sementes pode agir como um coletor de água por capilaridade ou aumentar a tensão superficial e beneficiar a capacidade de germinação (WEST et. al., 1985).

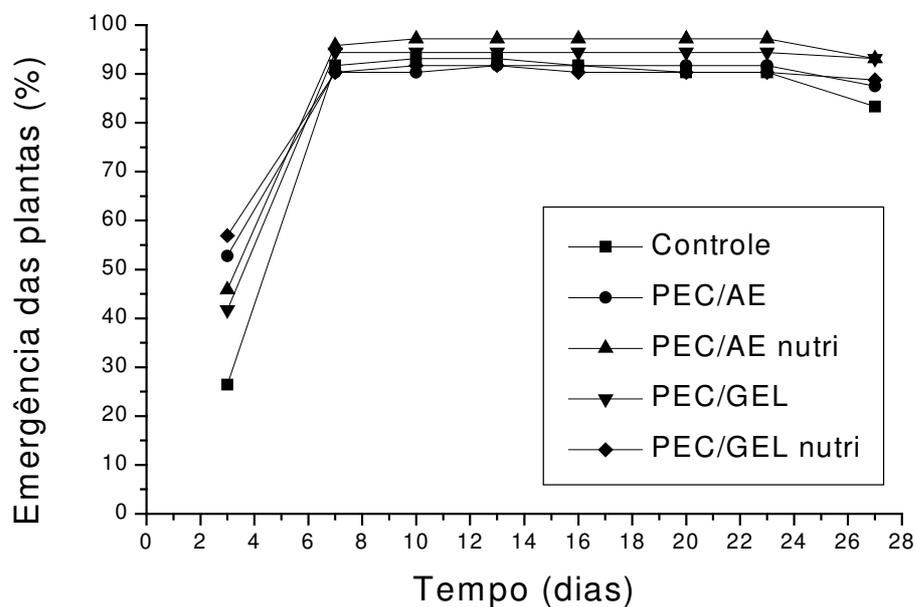


Figura 17: Emergência de plantas, mantidas em casa-de-vegetação, durante 27 dias.

Decorridos 27 dias do plantio das sementes foi realizada a contagem de plantas emergidas. Não foi detectada diferença estatística entre os tratamentos (Tabela 11), revelando, assim, que o tratamento aplicado nas sementes não interferiu na emergência das plantas.

Tabela 11: Caracterização dos diferentes tratamentos de sementes de brócolos.

Tratamento das sementes	Nº de plantas/parcela	Matéria fresca/parcela (g)	Matéria seca/parcela (g)	Matéria fresca/planta (g)	Matéria seca/planta (g)
Controle	15,00 ± 2,71 ^a	11,61 ± 1,49 ^a	1,61 ± 0,24 ^a	0,78 ± 0,05 ^a	0,11 ± 0,00 ^a
PEC/AE	15,75 ± 2,36 ^a	10,24 ± 1,68 ^a	1,35 ± 0,25 ^a	0,66 ± 0,11 ^a	0,09 ± 0,02 ^a
PEC/AE nutri	16,75 ± 0,50 ^a	10,77 ± 0,78 ^a	1,53 ± 0,11 ^a	0,64 ± 0,03 ^a	0,09 ± 0,01 ^a
PEC/GEL	16,75 ± 2,06 ^a	11,55 ± 0,67 ^a	1,50 ± 0,09 ^a	0,70 ± 0,07 ^a	0,09 ± 0,01 ^a
PEC/GEL nutri	16,00 ± 1,41 ^a	10,71 ± 1,53 ^a	1,48 ± 0,33 ^a	0,60 ± 0,12 ^a	0,08 ± 0,02 ^a

^a Médias na mesma coluna com letras sobrescritas iguais não diferem significativamente ao nível de P<0,05, de acordo o teste de Tukey.

As análises realizadas quanto ao teor de matéria seca e fresca das plantas de brócolos do presente estudo, também não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos. O peso da matéria seca é uma forma mais precisa para comparação do que o peso da matéria fresca, o qual pode ter influência da perda de água para o ambiente.

Os fertilizantes, ácido bórico e molibdato de sódio, adicionados à solução de cobertura, são necessários para o crescimento das plantas e de difícil distribuição uniforme em campos de plantio, devido a quantidade necessária ser muito reduzida. Essa aplicação de nutrientes adicionados em soluções filmogênicas pode funcionar como uma alternativa para uma distribuição uniforme dos micronutrientes próximos a semente, de fácil incorporação e de baixo custo de implementação. A quantidade de nutrientes adicionada nas formulações de PEC/AE e PEC/GEL não promoveu interferência na emergência e no desenvolvimento das plantas ao final do experimento (Figura 18). Como as coberturas não se mostraram tóxicas, podem ser recomendadas no caso de deficiência temporária ou não de boro e molibdênio.

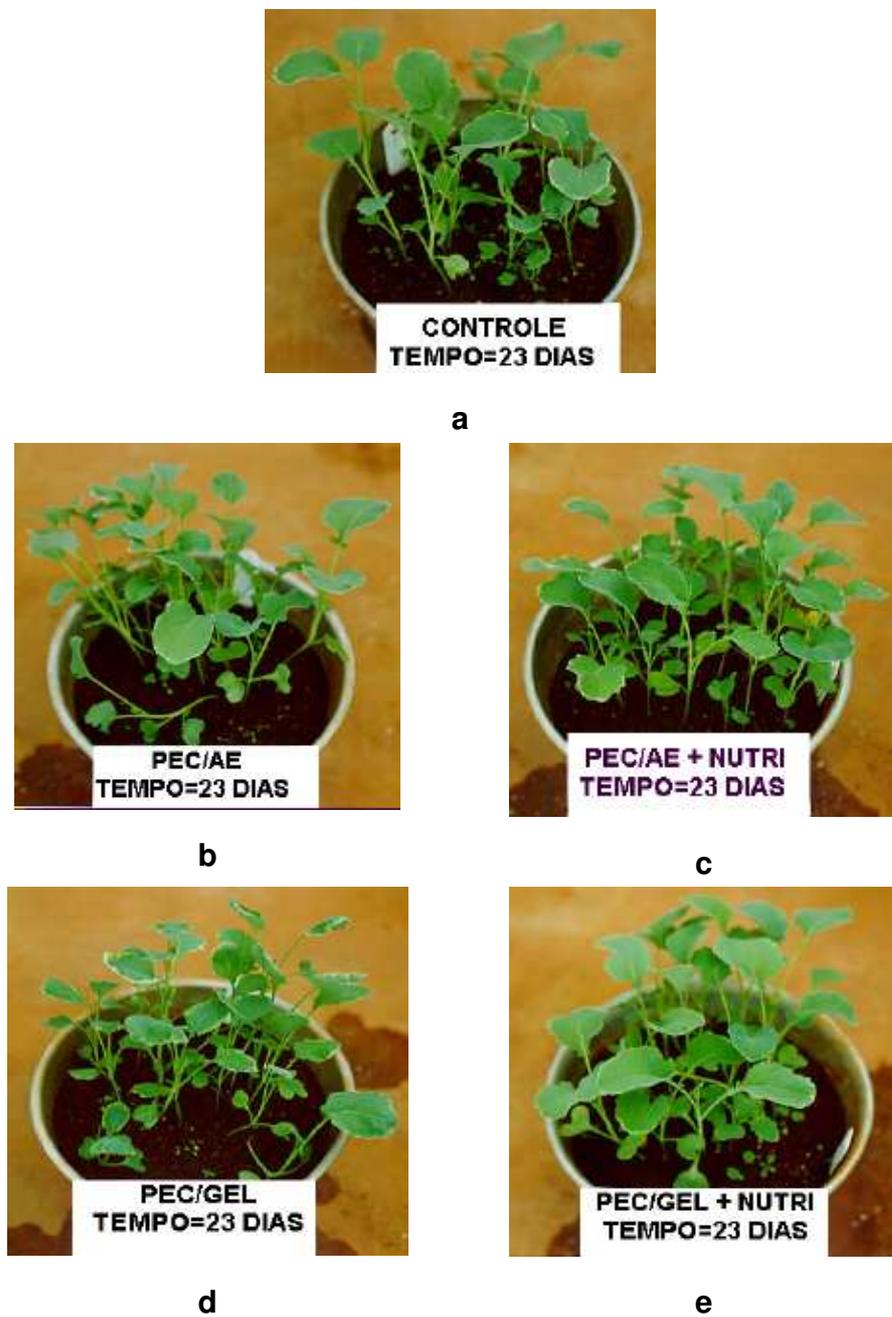


Figura 18: Aspecto visual das plantas emergidas no 23^o dia após o plantio de sementes de brócolos (onde a=tratamento controle; b=pectina + 6% ácido esteárico; c=pectina + 6% ácido esteárico + nutrientes; d=pectina/gelatina 1:1; e=pectina/gelatina 1:1 + nutrientes).

A busca por novas alternativas para a agricultura trazendo benefícios ao homem tem sido alvo de inúmeros investimentos no campo da pesquisa científica. Assim, junto à cobertura filmogênica produtos agroquímicos como inseticidas, pesticidas e herbicidas, por exemplo, podem ser adicionados com o objetivo de reduzir a aplicação posterior desses produtos nas plantas emergidas (ESTER; VAN DE STEENE; DRIEGHE, 1997; ESTER; de VOGEL; BOUMA, 1997). Outros fatores, que também podem trazer benefícios com a aplicação de coberturas em sementes é a redução do contato manual e tempo de exposição de trabalhadores aos pesticidas e do índice de contaminação do ambiente, bem como redução da perda de insetos benéficos (TAYLOR; ECKENRODE; STRAUB, 2001). A aplicação de coberturas, que proporcionem a garantia de uma maior taxa de germinação, também pode contribuir positivamente no âmbito do agronegócio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIN, H.; HASIRCI, N. Preparation and characterization of crosslinked gelatin microspheres. **Journal of Applied Polymer Science**. New York, v.58, n.1, p.95-100, 1995.

ALMEIDA, C de. Recobrimento de sementes de brócolos em leite de jorro e leite fluidizado. **Tese de Doutorado**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 148p., 2002.

AMARANTE, C.; BANKS, N. H. Postharvest physiology and quality of coated fruits and vegetables. In: JANICK, J. **Horticultural Reviews**. New York: John Wiley & Sons. v.26, p.161-238, 2001.

AMARANTE, C.; BANKS, N. H.; GANESH, S. Characterizing ripening behaviour of coated pears in relation to fruit internal atmosphere. **Postharvest Biology and Technology**. Amsterdam, v.23, n.1, p.51-59, 2001.

ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. Relationship between the microstructure and the mechanical and barrier properties of whey protein films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.48, n.9, p.3806-3816, 2000.

ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. Aging of whey protein films and the effect on mechanical and barrier properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.49, n.2, p.989-995, 2001.

ARVANITOYANNIS, I. S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v.37, n.4, p.371-382, 1998.

ASPINALL, G. O. **Polyssacharides**. Oxford: Pergamon Press. 228p., 1970.

ASTM. Standard test methods for gas transmission rate of plastic film and sheeting. Method D 3985-81. In: **Annual Book of ASTM Standards**. American Society for Testing and Materials. Conshohocken, PA, 1980

ASTM. Standard test methods of water vapor transmission of materials. **Annual Book of ASTM Standards**, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-95, 1995a.

ASTM. Tensile properties of thin plastic sheeting. **Annual Book of ASTM Standards**, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, D 882, 1995b.

AVENA-BUSTILLOS, R. J.; KROCHTA, J. M. Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. **Journal of Food Science**. Chicago, v.58, n.4, p.904-907, 1993.

AVENA-BUSTILLOS, R. J.; KROCHTA, J. M.; SALTVEIT, M. E.; ROJAS-VILLEGAS, R. J.; SAUCEDA-PÉREZ, J. A. Optimization of edible coating formulations on zucchini to reduce water loss. **Journal of Food Engineering**. Oxford, v.21, n.2, p.197-214, 1994.

AXELOS, M. A. V.; THIBAUT, J. F. The chemistry of low methoxyl pectin. In: WALTER, R. H. **The chemistry and technology of pectin**. New York: Academic Press. p.109-118, 1991.

AYRANCI, E.; TUNC, S. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. **Food Chemistry**. Oxford, v.72, n.2, p.231-236, 2001.

AYRANCI, E.; TUNC, S. A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. **Food Chemistry**. Oxford, v.80, n.2, p.423-431, 2003.

BAI, J.; ALLEYNE, V.; HAGENMAIER, R. D.; MATTHEIS, J. P.; BALDWIN, E. A. Formulation of zein coatings for apples (*Malus domestica Borkh*). **Postharvest Biology and Technology**. Amsterdam, v.28, n.2, p.259-268, 2003.

BALDWIN, E. A. Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present, and future. IN: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. **Edible coatings and films to improve food quality**. Publishing Company. Lancaster, Pennsylvania. p.25-64, 1994.

BALDWIN, E. A.; NISPEROS, M. O.; HAGENMAIER, R. D.; BAKER, R. A. Use of lipids in coatings for food products. **Food Technology**. Chicago, v.51, n.6, p.56-63, 1997.

BANKS, N. H. Evaluation of methods for determining internal gases in banana fruit. **Journal of Experimental Botany**. Oxford, v.34, n.144, p.871-879, 1983.

BANKS, N. H. Some effects of TAL pro-long coating on ripening bananas. **Journal of Experimental Botany**. Oxford, v.35, n.150, p.127-137, 1984.

BANKS, N. H.; DADZIE, B. K.; CLELAND, D. J. Reducing gas exchange of fruits with surface coatings. **Postharvest Biology and Technology**. Amsterdam, v.3, p.269-284, 1993.

BEN-YEHOSHUA, S. Some effects of plastic skin coating on banana fruit. **Tropical Agriculture**. Trinidad, v.43, n.3, p.219-232. 1966.

BERTAN, L. C. Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 148p. 2003.

BIONDO, C. J. **Manual técnico de cultivo de hortaliças**. Associação Brasileira do Comércio de Sementes e Mudas (ABCSM). São Paulo: 58p, 2000/2001.

BLEINROTH, E. W. Matéria-prima. In: MEDINA, J. C.; BLEINROTH, E. W.; De MARTIN, Z. J.; TRAVAGLINI, D. A.; OKADA, M.; QUAIST, D. G.; HASHIZUME, T.; RENESTO, O. V.; MORETTI, V. **A. Banana – da cultura ao processamento e comercialização**. Série frutas tropicais. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos. p.63-88, 1978.

BLEINROTH, E. W. Determinação do ponto de colheita, maturação e conservação das frutas. In: SOLER, M. P.; BLEINROTH, E. W.; IADEROZA, M. et. al. **Industrialização de frutas**. Campinas: ITAL/Rede de Informação de Tecnologia Industrial Básica. Manual técnico, 8, 206p., 1991.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2ed. São Paulo: Varela. p.66-69, 1992.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Introdução à química de alimentos**. 3ed. São Paulo: Varela. Cap. IV, p.139-174, 2003.

BODMEIER, R.; PAERATAKUL, O. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**. Amsterdam, v.152, p.17-26, 1997.

BRISTON, J. H. **Plastic films**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. p. 349, 407, 1988.

BUTLER, B. L.; VERGANO, P. J., TESTIN, R. F., BUNN J. M., WILES J. L. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. **Journal of Food Science**. Chicago, v.61, n.5, p.953-961, 1996.

CALLEGARIN, F.; GALLO, J. Q.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipids and biopackaging. **Journal of the American Oil Chemists Society**. Chicago, v.74, n.10, p.1183-1192, 1997.

CAMARGO, L. S. **As hortaliças e seu cultivo**. Campinas: Fundação Cargil. 321p., 1981.

CAMARGO, L. S. **As hortaliças e seu cultivo**. Campinas: Fundação Cargill. 3^a ed., 252p., 1992.

CAMPOS, R. P.; VALENTE, J. P.; PEREIRA, W. E. Conservação pós-colheita de banana cv. Nanicão climatizada e comercializada em Cuiabá-MT e região. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal, v.25, n.1, p.172-174, 2003.

CARRILO-LOPEZ, A.; RAMIREZ-BUSTAMANTE, F.; VALDEZ-TORRES, J. B.; ROJAS-VILLEGAS, R. Ripening and quality changes in mango fruit as affected by coating with an edible film. **Journal of Food Quality**. Westport, v.23, n.5, p.479-486, 2000.

CARVALHO, H. A. de. Qualidade de banana 'prata' previamente armazenada em saco de polietileno, amadurecida em ambiente com elevada umidade relativa. **Tese de Doutorado**. Lavras, Escola Superior de Agronomia de Lavras, 92p., 1984.

CARVALHO R.A. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de alimentos, Campinas, 128p., 1997.

CARVALHO, R. A. de. Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente. **Tese de Doutorado**. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 2002.

CARVALHO, N. M. de; NAKAGAWA, J. **Sementes: ciência, tecnologia e produção**. Campinas: Fundação Cargill, 424p., 1988.

CHA, D. S.; CHOI, J. H.; CHINNAN, M. S.; PARK, H. J. Antimicrobial films based on Na-alginate and K-carrageenan. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**. London, v.35, n.8, p.715-719, 2002.

CHEFT, J. C.; CUQ, J. L.; LORIENT, D. Las racciones químicas e interacciones de los aminoácidos y las proteínas. In: **Proteínas Alimentarias**. Zaragoza, ed. Acribia, p.27-36, 1989.

CHEN, P. H.; LIN, J. H.; YANG, M. H. Relationships between the chains flexibilities of chitosan molecules and the physical properties of their casted films. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v.24, n.1, p.41-46, 1994.

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

CHICK, J.; HERNANDEZ, R. J. Physical, thermal and barrier characterization of casein-wax-based edible films. **Journal of Food Science**. Chicago: v.67, n.3, 1073-1079, 2002.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças – fisiologia e manuseio**. Lavras: UFLA/FAEPE. 293p., 1990.

CHITARRA, A. B.; PRADO, M. E. T. **Utilização de atmosfera modificada e controlada em frutos e hortaliças**. Lavras: UFLA/FAEPE. 62p., 2000.

CISNEROS-ZEVALLOS, L.; KROCHTA, J. M. Internal modified atmospheres of coated fresh fruits and vegetables: understanding relative humidity effects. **Journal of Food Science**. Chicago, v.67, n.6, p.1990-1995, 2002.

COFFIN, D. R., FISHMAN, M. Physical and mechanical properties of highly plasticized pectin/starch films. **Journal of Applied Polymer Science**. New York, v.54, n.9, p.1311-1320, 1994.

CRANDALL, P. G.; WICKER, L. Pectin internal gel strength: theory, measurement and methodology. IN: FISHMAN, M. L.; JEN, J. J. **Chemistry and Functions of Pectin**. Washington, D. C.: American Chemical Society, p.88, 1986.

CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science**. Chicago, v.60, n.6, p.1369-1374, 1995.

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

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.45, n.3, p.622-626, 1997.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**. St. Paul , v.75, n.1, p. 1-9, 1998.

DADLANI, M.; SHENOY, V. V.; SESHU, D. V. Seed coating to improve stand establishment in rice. **Seed Science and Technology**. Switzerland, v.20, 307-313, 1992.

DEBEAUFORT, F., VOILLEY, A. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. **International Journal of Food Science and Technology**. Oxford, v.30, n.2, p.183-190, 1995.

DIAB, T.; BILIADERIS, C. G.; GERASOPOULOS, D.; SFAKIOTAKIS, E. Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation. **Journal of the Science of Food Agriculture**. London, v.81, n. 10, p.988-1000, 2001.

DUAN, X.; BURRIS, J. S. Seed physiology, production & technology. **Crop Science**. Madison: v.37, n.2, 515-520. 1997.

EL GHAOUTH, A.; PONNAMPALAM, R.; CASTAIGNE, F.; ARUL, J. Chitosan coating to extend the storage life of tomatoes. **HortScience**. Alexandria, v.27, n.9, p.1016-1018, 1992.

ESTER, A.; de VOGEL, R.; BOUMA, E. Controlling *Thrips tabaci* (Lind.) in leek by film-coating seeds with insecticides. **Crop Protection**. Guildford: v.16, n.7, 673-677, 1997.

ESTER, A.; VAN DE STEENE, F.; DRIEGHE, S. Effects of filmcoating Brussels sprouts seeds with various insecticides on the transport into the seedlings and on the control of cabbage root fly, *Delia radicum* (B.). **Journal of Plant Diseases and Protection**. v.104, n.1, 47-53, 1997.

FAKHOURI, F. M.; GROSSO, C. Efeito de coberturas comestíveis na vida útil de goiabas *in natura* (*Psidium guajava* L.). mantidas sob refrigeração. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.6, n.2, p.203-211, 2003.

FAKHOURI, F. M.; BATISTA, J. A.; GROSSO, C. Efeito de coberturas comestíveis aplicadas em goiabas *in natura* (*Psidium Guajava* L.) I. Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis de gelatina, triacetina e ácidos graxos. **Brazilian Journal of Food Technology**.v.6, n.2, p.301-308. 2003.

FAKHOURI, F. M. Coberturas comestíveis aplicadas na preservação de goiabas *in natura* (*Psidium guajava* L.). **Dissertação de Mestrado**. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 126p., 2002.

FENNEMA, O.; DONHOWE, I. G.; KESTER, J. J. Lipid type and location of the relative humidity gradient influence on the barrier properties of lipids to water vapor. **Journal of food Engineering**. Oxford, v.22, n.1-4, p.225-239, 1994.

FERGUSON, J. **Applied fluid rheology**. New York: Elsevier Science Publishers. p.245. 1991.

FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R. Mechanical, microstructural and solubility properties of pectin/poly (vinyl alcohol) blends. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v.35, n.3-4, p.195-203, 1998.

FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R.; KONSTANCE, R. P.; ONWULATA, C. I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, v.41, n.4, p.317-325, 2000.

FRINAULT, A.; GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; DUMONT, J. P. Preparation of casein films by a modified wet spinning process. **Journal of Food Science**. Chicago, v.62, n.4, p.744-747, 1997.

FRUTISÉRIES. Disponível em www.irrigar.org.br/publicacoes/frutiseries/frutiseries06mgbanana.pdf. Acesso 12 jan 2004.

GALIETTA, G.; DI GIOIA, L.; GUILBERT, S.; CUQ, B. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents. **Journal of Dairy Science**. Savoy, v.81, n.12, p.3123-3130, 1998.

GALLO, J. A. Q.; DEBEAUFORT, F.; CALLEGARIN, F.; VOILLEY, A. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. **Journal of Membrane Science**. Amsterdam, v.180, p.37-46, 2000.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKI, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. **Journal of Food Science**. Chicago, v.65, n.6, p.941-947, 2000.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. **Cereal Chemistry**. St. Paul, v.70, p.426-429. 1993.

GENNADIOS, A.; McHUGH, T. H.; WELLER, C. L.; KROCHTA, J. M. Edible coating and films based on proteins. IN: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. **Edible coatings and to improve food quality**. Technomic Publishing Company, ch. 9, p.201-277, 1994.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A.; FRONING, G. W. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. **Journal of Food Science**. Chicago, v.61, n.3, p.585-589. 1996.

GILSENAN, P. M.; ROSS-MURPHY, S. B. Rheological characterization of gelatins from mammalian and marine sources. **Food Hydrocolloids**. Oxford, v.14, n.3, p.191-195, 2000.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**. Chicago, v.58, n.1, p.206-221, 1993.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties.

International Journal of Food Science and Technology. Oxford, v.29, n.1, p.39-50, 1994.

GOUS, F.; VAN-WYK, P. J.; MCGILL, A. E. J. The use of commercial enzymes in the processing of bananas. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie.** London, v.20, n.5, p.229-232, 1987.

GRANT, L. A.; BURNS, J. Application of coatings. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. **Edible coatings and films to improve food quality.** Lancaster: Technomic. p.189-200. 1994.

GROSSO, C. R. F.; BOBBIO, P. A.; AIROLDI, C. Effect of sugar and sorbitol on the formation of low methoxyl pectin gels. **Carbohydrate Polymers.** Oxford. v.41, n.4, p.421-424, 2000.

GUILBERT, S.; BIQUET, B. Les films et enrobage comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. **L'EMBALLAGE des denrées alimentaires de grande consommation.** Technique et documentation. France, Lavoisier, Apria, p.320, 1989.

HOAGLAND, P. D.; PARRIS, N. Chitosan/pectin laminated films. **Journal of Agriculture and Food Chemistry.** Whashington, v.44, n.7, p.1915-1919, 1996.

HUNTERLAB. **The color management company.** Universal software, version 3.2. Reston, 1997.

INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS (IBRAF). Disponível em: <www.ibraf.org.br>
Acesso em: 30 out. 2003.

INTERNATIONAL SEED TESTING ASSOCIATION (ISTA). International rules for seed testing. Seed Science and Technology. v.13, p.322-326, 1985.

IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European Polymer Journal**. v.37, p.1533-1541, 2001.

JEON, Y.; KAMIL, J. Y. V. A.; SHAHIDI, F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and atlantic cod. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Whashington, v.50, n.18, p.5167-5178, 2002.

JETT, L. W.; WELBAUM, G. E. Changes in broccoli (*Brassica oleracea* L.) seed weight, viability, and vigour during development and following drying and priming. **Seed Science & Technology**. Switzerland, v.24, p.127-137, 1996.

JOHNSTON-BANKS, F. A. Gelatin. In: **Food Gels**. London, Peter Harris. Elsevier Applied Science. Ch. 7, p.233-289, 1990.

KADER, A. A. Biochemical and physiological bases for effects of controlled and modified atmospheres on fruits and vegetables. **Food Technology**. Chicago, v.40, n.12, p.99-104, 1986.

KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. **Journal of Food Science**. Chicago, v.49, n.6, p.1482-1485, 1984.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**. Chicago, v.42, p.47-59, 1986.

KIM, K. W.; KO, C. J.; PARK, H. J. Mechanical properties, water vapor permeabilities and solubilities of highly carboxymethylated starch-based edible films. **Journal of Food Science**. Chicago, v.67, n.1, p.218-222. 2002.

KIM, S.J.; USTUNOL, Z. Sensory atributes of whey protein isolate and candelilla wax emulson edible films. **Journal of Food Science**. Chicago, v.66, n.6, p.909-911, 2001.

KITTUR, F. S.; SAROJA, N.; HABIBUNNI; THARANATHAN, R. N. Polysaccharide-based composite coating formulation for shelf-life extension of fresh banana and mango. **European Food Research and Technology**. Berlin, v.213, n.4, p.306-311, 2001.

KROCHTA, J. M.; DE MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**. Chicago. v.51, n.2, p.61-74, 1997.

LIN, S-Y; CHEN, K-S; RUN-CHU, L. Organic esters of plasticizers affecting the water absorption, adhesive property, glass transition temperature and plasticizer permanence of Eudragit acrylic films. **Journal of Controlled Release**. Amsterdam, v.68, p.343-350, 2000.

LOOTENS, D.; CAPEL, F.; DURAND, D.; NICOLAI, T.; BOULENGUER, P.; LANGENDORFF, V. Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin. **Food Hydrocolloids**. Oxford, v.17, n.3, p.237-244, 2003.

LORENZ, O. A.; MAYNARD, D. N. **Handbook for vegetable growers**. New York: 3^aed. 455p. 1988.

MACLEOD, G. S.; FELL, J. T.; COLLETT, J. H. Studies on the physical properties of mixed pectin/ethylcellulose films intended for colonic drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**. Amsterdam, v.157, p.53-60, 1997.

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

MARTIN-POLO, M.; VOILLEY, A.; BLOND, G.; COLAS, B.; MESNIER, M.; FLOQUET, N. Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer. 2. Influence of the physical state. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. Washington, v.40, n.3, p.413-418, 1992.

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

McHUGH, T. H. Protein-lipid interactions in edible films and coatings. **Nahrung**. Weinheim, v.44, n.3, p.148-151, 2000.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Milk-protein-based edible films and coating. **Food Technology**. Chicago, v.48, n.1, p.97-103, 1994a.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films. **Journal of the American Oil Chemists Society**. Chicago, v.71, n.3, p.307-312, 1994b.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J.M. Sorbitol-vs Glycerol-Plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**., Washington, v.42, n.4, p.841-845, 1994c.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J.M. Permeability properties of edible films. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. **Edible coatings and films to improve food quality**. Lancaster: Technomic. p.177. 1994d.

MENEZES, N. L. de. **A semente e sua germinação**. Disponível em: www.ufsm.br/sementes/textos/semeger.shtml>. Acesso 11 ago 2003.

MILLER; K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Trends in Food Science & Technology**. London, v.8, n.7, p.228-237, 1997.

MONTERREY-QUINTERO, E. S. Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP, Pirassununga. 1998.

MOREIRA, P. S. **Banana**: teoria e prática de cultivo. Campinas: Fundação Cargill. p.173-197. 1987.

MORRIS, V. J. Gelation of polysaccharides. IN: MITCHELL, J. R.; LEDWARD, D. A. Functional Properties of Food Macromolecules. London, Elsevier Applied Science, Ch. 3, p. 121-127, 1986.

MURAYAMA, S. **Horticultura**. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola. 2ed. p.128-135. 1985.

NISPEROS-CARRIEDO, M. O. Edible coatings and films based on polysaccharides. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. **Edible coatings and films to improve food quality**. Publishing Company. Lancaster, Pennsylvania. 305-335, 1994.

NUSSINOVITCH, A. **Hidrocolloid applications** – gum technology in the food and other industries. London: Blackie Academic & professional. p.169-189, 1997.

PALMER, J. K. The banana. In: HULME, A. C. **The biochemistry of fruits and their products**. London, Academic Press. v.2, p.65-101, 1971.

PARK, H. J. Development of advanced edible coatings for fruits. **Trends in Food Science & Technology**. Cambridge, v.10, n.8, p.254-260, 1999.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engineering**. Oxford, v.25, n.4, p.497-507, 1995.

PARK, J.M.; TESTIN, R.F.; PARK, H.J.; VERGANO, P.J.; WELLER, C. L. Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation, and water permeability of laminated edible films. **Journal of Food Science**. Chicago, v.59, n.4, p.916-919, 1994.

PEREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Journal of Food Science**. Chicago, 66, n.5, p.705-710, 2001a.

PEREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Lipid particle size effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein/beeswax emulsion films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.49, n.2, p.996-1002, 2001b.

PÉROVAL, C.; DEBEAUFORT, F.; DESPRÉ, D.; VOILLEY, A. Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure and other physical characteristics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.50, n.14, p.3977-3983, 2002.

PHAN THE, D.; DEBEAUFORT, F.; PÉROVAL, C.; DESPRÉ, D.; COURTHAUDON, J. L.; VOILLEY, A. Arabinoxylan-lipid-based edible films and coatings. 3. Influence of drying temperature on film structure and functional properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.50, n.8, p.2423-2428, 2002.

POMMET, M.; REDL, A.; MOREL, M. H.; GUILBERT, S. Study of wheat gluten plasticization with fatty acids. **Polymer**. v.44, p.115-122. 2003.

POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente**. Ministério da Agricultura. Brasília: AGIPLAN. 289p., 1977.

POPPE, J. Gelatin. In: **Thickening and gelling agents for food**. New York: Ed. Alan Imenson, Blackie Academic & Professional, Ch. 7, p. 144-168, 1997.

RHIM, J. W.; WU, Y.; WELLER, C. L.; SCHNEPE, M. Physical characteristics of emulsified soy protein-fatty acid composite films. **Sciences des aliments**. Paris, v.19, n.1, p.57-71, 1999.

RINAUDO, M. Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. **Food Hydrocolloids**. Oxford, v.15, n.4-6, p.433-440, 2001.

ROLIN, C.; De VRIES, S. J. Pectin. In: HARRIS, P. **Food Gels**. Elsevier Applied Science. Ch 10, p.401-434. 1990.

ROSSIGNOLI, P. A. Atmosfera modificada por filmes de polietileno de baixa densidade com diferentes espessuras para conservação de banana prata em condições ambiente. **Dissertação de Mestrado**. Escola de Agronomia de Lavras, Lavras, 81p. 1983.

SARMENTO, A L.S.C. Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada. **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 149p.,1999.

SAKANAKA, L. S. Estudo das condições de armazenamento sobre as propriedades mecânicas e de barreira de filmes de gelatina reticulada. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 175p. 2002.

SALUNKE, D. K.; DESAI, B. Banana and plantain. In: **Postharvest Biotechnology of Fruits**. Vol I. 2ed. Flórida: Boca Raton, p.43-57, 1986.

SCOTT, J. M. Seed coating and treatments and their effects on plant establishment. In: BRADY, N. C. **Advances in Agronomy**. California, Academic Press, v.42, 1989.

SGARBIERI, V. **Proteínas em Alimentos Proteicos: Propriedades, Degradação e Modificação**. São Paulo, Ed. Varela, 517p., 1996.

SHELLHAMMER, T. H.; KROCHTA, J. M. Edible coatings and film barriers. In: **Lipids technologies and applications**. Gunstone, F. D.; Padley, F. B. Ch 17, p.453-479, 1997.

SHIH, F. F. Edible films from rice protein concentrate and pullulan. **Cereal Chemistry**. St. Paul, v.73, n.3, p.406-409. 1996.

SILVA, V. V. da; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M. Efeito da embalagem e temperatura de estocagem na conservação de mandioca minimamente processada. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.6, n.2, p.197-202, 2003.

SILVIS, H.; THOMPSON, A. K.; MUSA, S. K.; SALIH, O. M. ABDULLA, Y. M. Reduction of wastage during post-harvest handling of bananas in the Sudan. **Tropical Agriculture**. Trinidad, v.53. n.1, p.89-94, 1976.

SMITH, S. A. Modelling of gas and vapour transport through hydrophilic films. In: **The wiley encyclopedia of packaging technology**. Bakker, M. New York: John Wiley & Sons, p.514-523, 1986.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**. Uberlândia, v.8, n.1, p.60-67, 1999.

SOBRAL, P. J. A. Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes. **Tese de Livre docência**. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 158p. 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**. Oxford, v.15, p.423-432, 2001.

SÜMNÜ, G.; BAYINDIRH, L. Effects of coatings on fruit quality of amasya apples. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**. London, v.28, n.5, p.501-505, 1995.

TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Wheat gluten composite and bilayer edible films: effect of lipid addition. **Res. Adv. In Agricultural & Food Chemistry**. v.3, p.53-60, 2002.

TANADA-PALMU, P. S.; FAKHOURI, F. M.; GROSSO, C. R. F. Filmes biodegradáveis. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. Brasília, n.26, p.12-17, 2002.

TANADA-PALMU, P. S. Preparação, propriedades e aplicação de biofilmes comestíveis à base de glúten de trigo. **Tese de Doutorado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 244p., 2003.

TAYLOR, A. G.; ECKENRODE, C. J.; STRAUB, R. W. Seed coating technologies and treatments for onion: challenges and progress. **HortScience**. Virgínia, v.36, n.2, p.199-205, 2001.

TAYLOR, C. C. Cellophane. In: **The wiley encyclopedia of packaging technology**. Bakker, M. New York, John Wiley & Sons, p.159-163, 1986.

THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and uses of pectin – a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.37, n.1, p.47-73, 1997.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**. Boca Raton, v.14, p.71-78, 2003.

TOMASULA, P. M.; NICHOLAS, P.; YEE, W.; COFFIN, D. Properties of films made from CO₂-precipitated casein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.46, n.11, p.4470-4474. 1998.

TRANI, P. E.; PASSOS, F. A. Brócolos. In: **Instruções agrícolas para as principais culturas econômicas**. FAHL, J. I.; CAMARGO, M.B.P. de; PIZZINATTO, M.A.; BETTI, J.A.; MELO, A.M.T. de; DEMARIA, I.C.; FURLANI, A.M.C. 6^a ed. Campinas, p.186-187, 1998. (Boletim 200).

VEIS, A. The conversion of collagen to gelatin. In: **The Macromolecular Chemistry of Gelatin**. New York-London, Academic Press, Ch.III, p.127-221. 1964.

VICENTINI, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. **Tese de doutorado**. Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 198 p. 2003.

VICENTINI, N. M.; CEREDA, M. P. Uso de fécula de mandioca em pós-colheita de pepino (*Cucumis sativus* L.). **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v.2, n.1-2, p.87-90, 1999

WEST, S. H.; LOFTIN, S. K.; WAHL, M.; BATICH, C. D.; BEATTY, C. L. Polymers as moisture barriers to maintain seed quality. **Crop Science**. Madison, v.25, p.941-944, 1985.

WONG, D. W. S.; GASTINEAU, F. A.; GREGORSKI, K. S.; TILLIN, S. J.; PAVLATH, A. E. Chitosan-lipid films: microstructure and surface energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.40, n.4, p.540-544, 1992.

XIE, L.; HETTIARACHCHY, N. S.; JU, Z. Y.; MEULLENET, J.; WANG, H.; SLAVIK, M. F.; JANES, M. E. Edible film coating to minimize eggshell breakage and reduce post-

wash bacterial contamination measured by dye penetration in eggs. **Journal of Food Science**. Chicago, v.67, n.1, p.280-284, 2002.

YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**. Inglaterra, v.33, n.7, p.571-578, 2000a.

YANG, L.; PAULSON, A. T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food Research International**. Inglaterra, v.33, n.7, p.563-570, 2000b.

YOSHIDA, C. M. P. Aplicação de concentrado protéico de soro de leite bovino na elaboração de filmes comestíveis. **Tese de Doutorado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 227p. 2002.

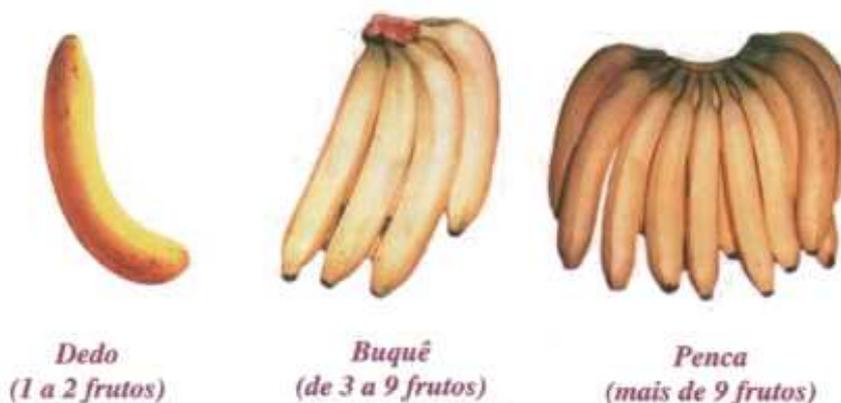
YOSHIMURA, K.; TERASHI, A. M.; HOZAN, D.; EBATO, T.; NOMURA, Y.; ISHII, Y.; SHIRAI, K. Physical properties of shark gelatin compared with pig gelatin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.48, n.6, p.2023-2027, 2000.

5. CONCLUSÕES

- todos os filmes selecionados para o trabalho apresentaram facilidade quanto ao manuseio e mostraram-se visualmente homogêneos.
- a triacetina utilizada na formulação dos filmes não funcionou como plastificante, mas foi responsável em promover uma melhor distribuição visual dos lipídios na matriz filmogênica, provavelmente devido ao caráter mais hidrofóbico que hidrofílico.
- a alta hidrofiliabilidade da pectina mostrou que a mesma atuou como um regulador da solubilidade dos filmes da mistura de PEC/GEL.
- a microscopia eletrônica de varredura mostrou que os ácidos graxos adicionados nos filmes de PEC e de PEC/GEL foram incapazes de formar uma matriz coesa e contínua devido à alta hidrofiliabilidade da matriz. Por esse mesmo motivo a permeabilidade ao vapor de água foi aumentada e a permeabilidade ao gás oxigênio foi mantida baixa na presença dos ácidos.
- diferentes comportamentos foram observados para as propriedades de resistência à tração e alongação, possivelmente devido a matriz heterogênea formada ser incapaz de formar ligações entre a matriz de PEC e os ácidos graxos.
- o aumento de opacidade encontrado nos filmes foi devido a adição dos ácidos graxos nos filmes de PEC e PEC/GEL.
- bananas com cobertura a base de PEC/AE e de PEC/GEL apresentaram uma perda de firmeza da polpa superior a aquelas sem cobertura, provavelmente devido a baixa permeabilidade a gases das coberturas, o que levou a uma injúria fisiológica nas frutas.
- a aplicação das coberturas filmogênicas PEC/AE e PEC/GEL, e seu enriquecimento com nutrientes, em sementes de brócolos apresentou potencialidade de uso comercial.

Anexo 1

1) Classificação das bananas segundo sua forma de apresentação (FRUTISÉRIES, 2004):



Fonte: CEAGESP

2) Classificação das bananas segundo seu comprimento e diâmetro (FRUTISÉRIES, 2004):



Fonte: CEAGESP

3) Local da medida do diâmetro e do comprimento das bananas (FRUTISÉRIES, 2004):



Fonte: CEAGESP

Anexo 2

O solo utilizado no experimento de avaliação de sementes de brócolos foi analisado pelo IAC e os resultados são relatados a seguir (TRANI¹).

1) Classificação do solo: Latossolo Vermelho Escuro distrófico.

2) Características químicas do solo (resultados expressos por volume de terra fina seca ao ar):

Matéria orgânica: 28g/dm³ ou 2,8%

pH (em CaCl₂): 6,0

Fósforo: 31mg/dm³

Potássio: 5,3mmol_c/dm³

Hidrogênio + alumínio: 25mmol_c/dm³

Capacidade de troca de cátions (CTC): 64mmol_c/dm³

Porcentagem de saturação por bases (V): 61%

Enxofre: 9mg/dm³

Sódio: 3mg/dm³

Ferro: 97mg/dm³

Manganês: 80mg/dm³

Cobre: 6mg/dm³

Zinco: 5mg/dm³

Boro: 0,2mg/dm³

¹ TRANI, P. E. (IAC, Centro de Horticultura, Campinas). Comunicação pessoal, 2003.